

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MENTOURI DE CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

N° d'ordre :
Série :

MEMOIRE

PRESENTE EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE

MAGISTER EN CHIMIE

**ELIMINATION DU 2-MERCAPTOBENZOTHIAZOLE
PAR VOIE PHOTOCHIMIQUE ET PAR ADSORPTION SUR
LA BENTONITE ET LE CHARBON ACTIF EN POUDRE**

OPTION : CHIMIE ANALYTIQUE, PHYSIQUE ET ENVIRONNEMENT

PAR

Melle Nouzha BOUZIANE

Ingénieur d'Etat en chimie pharmaceutique
Diplômée de l'Institut National des hydrocarbures (INH), Boumerdes

Devant le jury :

Président	: M. M. BOUHLASSA	Maître de conférences	Univ. Mentouri Constantine
Rapporteur	: M. A. ZERTAL	Maître de conférences	Univ. Mentouri Constantine
Examineur	: Mme. O. KAABAR	Maître de conférences	Univ. Mentouri Constantine
Examineur	: M. A. BOULKAMH	Maître de conférences	Univ. Mentouri Constantine
Examineur	: M. M.A. MALOUKI	Maître de conférences	Univ. Mentouri Constantine

Soutenance prévue le 30 mai 2007

Remerciements

Cette étude a été réalisée dans le Laboratoire des Sciences et Technologie de l'Environnement (LSTE) de l'Université Mentouri de Constantine.

Je souhaite exprimer ma sincère reconnaissance à Monsieur le professeur T. Sehili directeur du LSTE pour m'avoir accueilli au laboratoire et pour la confiance qu'il m'a accordée.

Merci à Monsieur A. ZERTAL, Maître de conférences au département de chimie, faculté des sciences exactes et chef d'équipe au LSTE, mon directeur de thèse, qui a dirigé et suivi mes travaux et qui a toujours su me faire confiance et m'apporter l'aide nécessaire, tant sur le plan scientifique que moral.

Je remercie vivement Monsieur M. BOUHLASSA, Maître de conférences au département de chimie Industrielle, faculté des Ingénieurs, qui me fait l'honneur de présider ce jury et en étant examinateur de ce mémoire.

Je tiens à témoigner ici ma respectueuse reconnaissance à Monsieur A. BOULKAMH, Maître de Conférences à l'Université de Constantine, pour avoir bien voulu examiner ce travail, et pour la gentillesse et l'aide qu'il m'a toujours prodiguées.

Je remercie également Madame O. KAABAR, Maître de Conférences à l'Université de Constantine pour l'intérêt qu'elle a porté à mon travail et d'avoir accepté de juger ce mémoire.

Je suis également très honorée de la présence de Monsieur M.A. MALOUKI, Maître de conférences à l'Université de Constantine. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde gratitude pour son aide précieuse en chromatographie liquide couplée à la spectroscopie de masse (LC-MS).

Merci du fond du cœur aux membres du Labo LSTE, ainsi que mes amies S. Belaidi, R. Tafer, N. Seraghni et S. Aliouche, pour leur aide, leur amitié, leur gentillesse et leur soutien moral.

SOMMAIRE

CHAPITRE I

Etude bibliographique

Partie A : ADSORPTION 03

I. THEORIE D'ADSORPTION 03

I.1. Définition 03

I.1.1 Adsorption physique 03

I.1.2 Adsorption chimique 04

I.2. Mécanismes d'adsorption 04

I.2.1 Adsorption par liaison ionique ou échange d'ions 04

I.2.2 Adsorption par liaisons hydrogène 05

I.2.3 Adsorption par les forces de Van der Waals 05

I.2.4 Rétention hydrophobe 05

I.3. Paramètres affectant l'adsorption 05

I.3.1 Caractéristiques de la molécule 06

a) Taille des molécules adsorbé 06

b) Solubilité 06

c) pKa 06

d) Polarité et polarisabilité de la molécule adsorbée 06

I.3.2. Structure de l'adsorbant 07

I.4. Différents types d'isothermes d'adsorption 08

I.4.1. Capacité d'adsorption 08

I.4.2. Concept d'isotherme d'adsorption 08

a) Isotherme de Langmuir 09

b) Isotherme de Freundlich 10

I.5. Cinétique d'adsorption 13

II. GRANDS TYPES D'ADSORBANTS 14

II.1. Principaux adsorbants 15

II.1.1 Charbons actifs 15

a) Généralité 15

b) Principales applications 16

c) Production et activation du charbon 17

d) Structure du charbon actif 17

e) Texture du charbon actif 18

f) Propriétés superficielles du charbon actif 19

g) Fonctions de surface 19

II.1.2. Argiles 20

a) Généralités 20

b) Définition	20
c) Les principaux adsorbants argileux	22
d) Propriétés et rôle des minéraux argileux	24
e) Barrières argileuses	26
II.1.3 Autres adsorbants	
a) Les zéolithes	27
b) Adsorbants minéraux	27
c) Adsorbants organiques	27
Partie B : GENERALITE SUR LA PHOTODEGRADATION	28
I. INTRODUCTION	28
II. PRINCIPE DE LA PHOTOCHEMIE	28
II.1. Spectre lumineux	28
II.2. Réactions photochimiques	29
II.3. Lois fondamentales de la photochimie	29
II.4. Lumière et énergie d'excitation	29
II.4.1 Absorption de la lumière	29
II.4.2 Spectre d'absorption	30
II.4.3 Excitation de la molécule	31
II.5 Processus de désactivation	32
II.5.1 Processus photochimiques	32
II.5.2 Processus photophysiques	33
III. TYPES DE TRANSFORMATIONS PHOTOCHEMIQUES DE POLLUANTS ORGANIQUES	33
III.1. Photodégradation directe	33
III.1.1 Influence des conditions opératoires sur la photodégradation	34
a) Source lumineuse	34
b) Rendement quantique	35
c) Influence du milieu	35
III.2. Transformation photoinduite	36
IV. PROCÉDES D'OXYDATION AVANCÉS (POAs)	36
IV.1. La photocatalyse	37
IV.1.1. Photocatalyse en milieu hétérogène	38
a) Catalyse	38
b) Dioxyde de titane	39
c) Principe de la photocatalyse	41
d) Facteurs affectant la photocatalyse hétérogène	44
e) Avantages de la photocatalyse hétérogène	45

IV.1.2. Photocatalyse en milieu homogène	45
a) Dégradation en présence du peroxyde d'hydrogène	45
b) Action de H ₂ O ₂ sur les thiols (composés soufrés)	47
c) Dégradation des composés organiques par H ₂ O ₂ /UV	48

PARTIE C : Le 2-MERCAPTOBENZOTHIAZOLE (MBT) 48

I. STRUCTURE CHIMIQUE ET PRINCIPALES UTILISATIONS 48

II. ELIMINATION DU 2-MERCAPTOBENZOTHIAZOLE 49

CHAPITRE II

METHODES EXPERIMENTALES

II.1. Produits utilisés	54
II.1.1. Substrat	54
II.1.2. Supports inorganiques (Adsorbants)	54
II.1.3. Semi-conducteurs	54
II.1.4. Réactifs, additifs et solvants	54
II.2. Dispositifs expérimentaux	55
II.2.1. Dispositif d'adsorption	
II.2.2. Dispositif d'irradiation	55
a) Irradiation monochromatique à 365 nm	55
b) Irradiation polychromatique (300 nm < λ < 450 nm)	55
c) Irradiation en lumière solaire	56
	57
II.3. Méthodes d'analyse	57
II.3.1. Chromatographie liquide à haute performance (HPLC)	58
a) HPLC couplée à un détecteur d'absorption UV-visible	58
b) HPLC couplée à un détecteur de spectrométrie de masse (LC/MS)	58
II.3.2. Spectrophotométrie d'absorption UV visible	59
II.3.3. pH métrie	59
II.4. Démarche expérimentale	59
II.4.1. Préparation des solutions	59
II.4.2. Processus d'adsorption	59
II.4.3. Processus Photochimique	60
II.4.4. Etalonnage	60

CHAPITRE III

ADSORPTION DE MBT SUR LES CHARBONS ACTIFS ET LES ARGILES

III.1. Introduction	61
III.2. Caractérisation des supports	61
III.2.1. Les charbons actifs	61
III.2.2. Les argiles	62
III.3. Cinétique d'adsorption	64
III.3.1. Effet de quelques paramètres sur la rétention de MBT	64
a) Effet du temps de contact	65
b) Effet de la vitesse d'agitation	68
c) Effet de la température	71
d) Effet du pH	73
e) Effet de la dose d'adsorbant	76
f) Effet de la concentration initial du substrat	78
III.3.2. Etude des isothermes d'adsorption	80
III.3.3. Etude de la cinétique de rétention	84
III.4. Détermination de la surface spécifique (S_L)	90
III.5. Calcul des paramètres thermodynamiques	91
III.6. Adsorption de MBT dans le réacteur utilisé en photocatalyse	94
III.7. Conclusion	96

CHAPITRE IV

PHOTOTRANSFORMATION DU 2-MERCAPTOBENZOTHIAZOLE EN SOLUTION AQUEUSE

IV.1. Introduction	98
IV.2. Caractéristiques physico-chimiques de MBT	98
IV.2.1. Spectre d'absorption UV-Visible	98
IV.2.2. Détermination du pKa	100
IV.3. Phototransformation directe de MBT	100
IV.3.1. A pH libre	100
a) Irradiation monochromatique ($\lambda = 365 \text{ nm}$)	100
b) Irradiation polychromatiques ($300 \text{ nm} < \lambda_{\text{irr}} < 450 \text{ nm}$)	102

c) Irradiation en lumière solaire	103
IV.3.2. A pH acide	104
a) Irradiation monochromatique ($\lambda = 365 \text{ nm}$)	104
b) Irradiation en lumière solaire	105
IV.3.3. A pH basique	106
a) Irradiation monochromatique ($\lambda = 365 \text{ nm}$)	106
b) Irradiation en lumière solaire	107
IV.4. Photodégradation de MBT par le procédé H₂O₂/UV	108
IV.4.1. Caractéristiques spectrophotométriques du peroxyde d'hydrogène	108
IV.4.2. Oxydation directe de MBT par H ₂ O ₂	109
IV.4.3. Dégradation de MBT par le processus H ₂ O ₂ /UV	113
IV.5. Conclusion	114

CHAPITRE V

TRANSFORMATION PHOTOCATALYTIQUE DU 2-MERCAPTOBENZOTHIAZOLE

V.1. Introduction	116
V.2. Adsorption sur le bioxyde de titane	117
V.2.1. Equilibre d'adsorption	117
V.2.2. Cinétique d'adsorption de MBT	119
V.2.3. Isotherme d'adsorption de MBT	121
V.2.4. Influence de la masse de TiO ₂ sur le taux d'adsorption	123
V.2.5. Taux de recouvrement de la surface du catalyseur	124
V.3. Transformation photocatalytique de BMT	126
V.3.1. Etude préliminaire	126
V.3.2. Photolyse directe	127
V.3.3. Etude spectrophotométrique	128
V.3.4. Etude analytique	129
a) Identification des intermédiaires	130
V.3.5. Etude cinétique	134
a) Evolution du substrat de départ	134
b) Evolution des photoproduits	136
V.3.6. Mécanisme réactionnel	136
V.4. Paramètres affectant la dégradation photocatalytique de MBT	139
V.4.1. Effet de la concentration initiale de TiO ₂	139
V.4.2. Effet de la concentration initiale de MBT	141
a) Taux de recouvrement (θ)	145
V.4.3. Effet du pH initial de la solution	146
V.4.4. Effet de l'alcool	149
V.4.5. Effet de la présence des anions inorganiques	151

a) Influence des chlorures	151
b) Influence des nitrates	153
V.4.6. Effet de la nature du semiconducteur	154
V.4.7. Effet de l'intensité lumineuse	155
V.4.8. Effet de l'addition d'un accepteur d'électron	157
a) - Addition du peroxyde d'hydrogène (H ₂ O ₂)	158
b) - Addition du bromate de potassium (KBrO ₃)	162
V.5. Combinaison TiO₂/Charbon actif en poudre (CAP V₁)	164
V.5.1. En absence de la lumière	166
V.5.2. En présence de la lumière	166
V.6. Conclusion	167
CONCLUSION GENERALE	169
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	173
ANNEXE	182
RESUMES	187

Nomenclature

Symbole	Signification	Unité
MBT	2-Mercaptobenzothiazole	-
OBT	2-Hydroxybenzothiazol	-
BT	Benzothiazol	-
BTSO ₂	Acide 2- benzothiazolysulfonique	-
BTSO ₃	Acide 2- benzothiazolysulfonique	-
TCMBT	2-(Thiocyanométhylthione)benzothiazole	
CAP V ₁	Charbon actif en poudre d'origine végétal type 1	-
CAP V ₂	Charbon actif en poudre d'origine végétal type 2	-
CAP A	Charbon actif en poudre d'origine animale	
m	Masse de l'adsorbant	g
C _{lim}	Valeur limite de la diffusion	Mg. g ⁻¹
C _o	Concentration initiale en substrat	ppm
C _e	Concentration à l'équilibre	ppm
C _t	Concentration à l'instant t	ppm
a	Coefficient d'adsorption de LANGMUIR	L. mg ⁻¹
n	Constante de FREUNDLICH	-
k _f	Constante d'adsorption de FREUNDLICH	mg. g ⁻¹
k _{ad}	Constante de vitesse d'adsorption	min ⁻¹
k _{pl}	Constante de diffusion intraparticulaire	mg. g ⁻¹ . min ⁻¹
Q	Capacité d'adsorption	mg. g ⁻¹
Q _e	Capacité d'adsorption à l'équilibre	mg. g ⁻¹
Q _o	Capacité d'adsorption à saturation obtenue par régression	mg. g ⁻¹
r	Concentration massique du support	g. L ⁻¹
D.O	Densité optique	cm ⁻¹
I _o	Intensité d'émission	cm ⁻³ . s ⁻¹
φ	Rendement quantique	mol ⁻¹ .L ⁻¹ .Ein ⁻¹
ε	Coefficient d'absorption molaire	L. mol ⁻¹ . cm ⁻¹
I _a	Intensité absorbée	-
V _o	Vitesse initiale	mg.L ⁻¹ .min ⁻¹
A	absorbance	cm ⁻¹
t	temps	min, s et heures
M	Molarité	mol. L ⁻¹
V	Volume	L ou cm ³
pH	Potentiel d'hydrogène	-
T	Température	°C
R ²	Facteur de corrélation	-
L	Trajet ou chemin optique	cm
tpm	Tour par minute	
C.E.C	Capacité d'échange cationique	

INTRODUCTION

INTRODUCTION GENERALE

L'application du charbon actif en poudre dans le domaine de la production d'eau potable a commencé à se développer après la seconde guerre mondiale. Utilisé initialement durant la première moitié du siècle pour assurer la déchloration des eaux, le charbon actif a ensuite été employé pour ses propriétés adsorbantes dans le but d'éliminer les substances organiques dissoutes.

A partir des années 1960, l'accroissement de la consommation d'eau a rendu nécessaire l'utilisation plus massive d'eau de surface directement disponible pour la production d'eau potable. Compte tenu de la qualité variable de ces eaux et de la prise en compte d'autres paramètres comme la concentration en matières organiques, la réduction de la micropollution organique a constitué durant ces trente dernières années un autre objectif de l'application du charbon actif.

La remise en cause de la préoxydation chimique ainsi que la mise en évidence de la formation des produits toxiques ont conduit, depuis 1975, à promouvoir de nouvelles méthodes de traitement afin d'obtenir des qualités d'eau traitée répondant à des normes devenues de plus en plus sévères.

C'est ainsi que ce sont développés, durant ces dernières années, des procédés de dégradation oxydante de composés organiques en milieu aqueux, grâce à l'application de méthodes catalytiques et photochimiques. Ces méthodes, appelées procédés avancés d'oxydation, sont basées sur la formation d'entités radicalaires très réactives et non sélectives tels que les radicaux $\bullet\text{OH}$, qui possèdent un pouvoir oxydant très élevé ($E_0=2,8 \text{ V}$). Ces entités radicalaires peuvent être générées en milieu aqueux soit par un couplage d'oxydants avec la lumière ultraviolette (O_3/UV , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$) soit par photocatalyse (TiO_2/UV). Cette dernière consiste en l'absorption, par un semiconducteur, d'un photon d'énergie au moins égale à la largeur de la bande interdite provoquant l'éjection d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction et formation d'une lacune (ou trou) dans la bande de valence. La présence d'un couple d'oxydo-réduction approprié entraîne des réactions entre l'électron photogénéré et des espèces adsorbées réductibles, et entre le trou et des espèces adsorbées oxydables.

Par ce principe, l'activité photocatalytique présente un grand intérêt pour le stockage de l'énergie solaire et pour la décomposition de polluants des eaux.

Ce travail de recherche a eu pour but d'étudier l'élimination par adsorption sur un charbon actif et par transformation photocatalytique du 2-mercaptobenzothiazole (MBT).

Le MBT est largement utilisé dans la fabrication de gommages, en particulier de pneumatiques, où il agit en tant que catalyseur de vulcanisation. Sa fabrication génère des sous produits de synthèse, retrouvés en quantités importantes dans les stations de traitement des eaux. Ces xénobiotiques sont également relargués dans l'environnement à partir des produits manufacturés (stocks de pneus par exemple).

Par ailleurs, des études de toxicité ont montré que le MBT est allergène chez l'homme, mutagène et cancérigène chez le rat.

La première partie de cette recherche (Chapitre I) comporte une synthèse bibliographique sur les :

- propriétés texturales et superficielles du charbon actif et des argiles ainsi que les principes de l'adsorption et de ses modalités dans le domaine du traitement des eaux (partie A),
- principes de la photocatalyse et la réactivité des radicaux hydroxyle et leur mode d'action (Partie B).
- données bibliographiques concernant la photo et la biodégradation de MBT (Partie C).

Après une brève présentation des modes opératoires et du matériel expérimentale utilisé (chapitre II), nous discuterons dans ce mémoire les résultats obtenus lors de l'étude :

- des propriétés adsorbantes de cinq supports inorganiques, trois charbons actifs et deux argiles, vis-à-vis de MBT et de l'influence de certains paramètres sur les capacités d'adsorption (Chapitre III),
- de la dégradation de MBT par irradiation UV, en absence et en présence de H₂O₂ et en lumière solaire (Chapitre IV),
- de la transformation photocatalytique du substrat (Chapitre V).

Une conclusion générale ainsi que quelques perspectives seront présentées en fin de ce manuscrit.

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Partie A : ADSORPTION

I. THEORIE D'ADSORPTION

I.1. Définition

L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air. Au cours de ce processus les molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. Ce procédé définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.) d'une manière plus ou moins réversible []. Au cours de ce processus, il y aura donc un transfert de matière de la phase aqueuse ou gazeuse vers la surface solide. Le solide acquiert alors des propriétés superficielles (hydrophobie ou hydrophilie) susceptibles de modifier l'état d'équilibre du milieu (dispersion, floculation) [Desjardins., 1990 ; El Azzouzi., 1999 ; Arias *et coll.*, 2002]

La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption : adsorption physique et adsorption chimique [El Azzouzi., 1999 ; Rachidi., 1994; Mechrafi, 2002].

1.1.1 Adsorption physique

Ce type d'adsorption résulte de l'établissement d'un échange de forces de faible énergie entre la surface d'un solide et des molécules à proximité de cette surface. Dans ce cas, la rétention est le résultat des liaisons de nature électrostatique de type Van Der Waals [Desjardins, 1990].

Du point de vue énergétique, la physisorption se produit aux basses températures avec des énergies de l'ordre de 10 Kcal.mol^{-1} tout au plus. Elle correspond à un processus réversible (équilibre dynamique d'adsorption et de désorption) et ne conduit pas à une modification de l'identité chimique de la molécule adsorbée.

Dans le cas d'une telle adsorption, le temps de rétention de la substance adsorbée est court et la surface adsorbante peut être recouverte de multiples couches moléculaires de produit adsorbé [El Azzouzi, 1999 ; El Madani, 2004].

1.1.2 Adsorption chimique

Dans ce cas, l'adsorption est due à la formation d'une liaison chimique, covalente plus permanente, entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. Par rapport au premier, l'adsorption chimique se distingue par des énergies d'adsorption plus élevées (2 à 100 Kcal mol⁻¹ contre quelques Kcal mol⁻¹) et par une fixation irréversible de l'adsorbat sur des sites d'adsorption très spécifiques. Elle est aussi favorisée à température élevée [Rachidi, 1994 ; Mekaoui, 2001].

Dans ce type d'adsorption, le temps de rétention est long et seule la première couche liée à la surface adsorbante est chimiquement adsorbée, les autres couches, dans le cas où elles existent, sont retenues par physisorption.

Il est à noter également que le phénomène d'adsorption constitue la première étape des réactions nécessitant l'emploi d'un catalyseur solide. Ce phénomène peut alors jouer un rôle prédominant dans la cinétique de réaction chimique.

1.2. Mécanismes d'adsorption

Pour mieux qualifier et quantifier la rétention, il convient de s'intéresser aux phénomènes se produisant à l'échelle moléculaire, c'est-à-dire aux mécanismes d'adsorption. Les liaisons composés/adsorbant sont de deux types :

- ✓ liaisons de fortes énergies (> 80 kJ. mol⁻¹) : liaisons ioniques et échanges de ligands ;
- ✓ liaisons de faibles énergies (< 80 kJ. mol⁻¹) : interactions dipôle-dipôle, liaisons hydrogène, interactions hydrophobes.

Sur la base de ces liaisons, quatre mécanismes principaux peuvent être distingués [Montacer, 1999] :

1.2.1 Adsorption par liaison ionique ou échange d'ions

Ce mécanisme ne concerne que les produits sous forme cationique ou ceux qui peuvent le devenir, comme les bases faibles. Il s'agit d'une interaction entre la molécule et les groupements ionisés ou facilement ionisables de l'adsorbant, tels que les groupements phénoliques et carboxyliques présents dans la structure des charbons. Ces liaisons sont le plus souvent peu réactives.

1.2.2 Adsorption par liaison hydrogène

Certains supports peuvent présenter à leur surface de nombreuses fonctions (oxygénées, hydroxyles...) qui peuvent interagir par liaisons hydrogène avec les groupes complémentaires des molécules adsorbées, bien qu'il y ait une forte compétition avec les molécules d'eau pour ces sites d'adsorption.

1.2.3 Adsorption par les forces de Van der Waals

Les forces de Van der Waals sont des attractions dipolaires de faible intensité qui agissent à courte distance. Leur action s'additionne à d'autres types d'interactions plus fortes. Dans le cas de molécules non-ioniques et apolaires, leur participation à la rétention n'est pas négligeable. Si la molécule est assez volumineuse et qu'elle peut s'adapter à la surface de l'adsorbant, ces forces sont alors additives et leur rôle peut devenir important.

1.2.4 Rétention hydrophobe

Ce type de mécanisme concerne en particulier les composés non-ioniques et apolaires. Deux approches peuvent être distinguées :

- Certains auteurs proposent un mécanisme d'adsorption hydrophobe indépendant du pH [Senesi, 1992]. Les molécules des produits phytosanitaires apolaires interagissent avec les sites hydrophobes du support comme les chaînes aliphatiques, les fractions lipidiques, les dérivés de la lignine (riches en carbone avec peu de groupes fonctionnels). Ces sites sont relativement accessibles car il n'y a quasiment aucune compétition avec les molécules d'eau.
- D'autres auteurs préfèrent ne pas parler d'adsorption mais plutôt d'une partition [Chiou *et coll.*, 1979 ; Karickhoff *et coll.*, 1979]. Ils assimilent la surface de l'adsorbant à un solvant liquide non-miscible à l'eau.

1.3. Paramètres affectant l'adsorption

Un grand nombre de paramètres et de propriétés, du support et du substrat, peuvent influencer le processus d'adsorption et notamment la capacité et la cinétique de rétention d'une substance sur un support [Perrat, 2001 ; Mekaoui, 2001]. Il s'agit des paramètres suivants :

1.3.1 Caractéristiques de la molécule

a) Taille des molécules adsorbés : la disposition des molécules sur la surface du matériau peut fortement affecter le processus d'adsorption. Nous citons comme exemple la fixation, sur un support et à la verticale, des acides et des alcools à longue chaîne carbonée par l'intermédiaire de leur groupement carboxylique (-COOH) et hydroxyle (-OH) respectivement dans le cas d'un recouvrement élevé (forte concentration du substrat). Ceci conduit à une fixation forte du substrat [Bekouche, 2003].

En effet, d'un point de vue purement mécanique, il faut que la taille de la molécule soit inférieure au diamètre du pore d'adsorbant pour que celle-ci puisse diffuser rapidement dans le volume poreux et atteindre le site d'adsorption.

b) Solubilité : plusieurs chercheurs ont montré que les constantes d'adsorption ont tendance à être plus importants quand la solubilité du composé diminue. D'autres chercheurs, présentent un certain nombre de relations entre la constante d'adsorption et diverses propriétés de la molécule organique.

c) pKa : un certain nombre de produits organiques sont caractérisés par des propriétés d'acides faibles ou de bases faibles. Le pH conditionne donc la forme sous laquelle se trouve la molécule (ionisée ou neutre). Ainsi, ce ne sont pas les mêmes éléments de la matrice qui interviendront dans le mécanisme d'adsorption. La majorité des études, montrent que la rétention est maximale lorsque le pH est égal au pKa [Gao *et coll.*, 1998 ; Chiou *et coll.*, 1979 ; Karickhoff *et coll.*, 1979 ; Pussemier, 1978]. Toutefois, il ne faut pas confondre le pH de l'eau et le pH à la surface des sédiments. En général, ce dernier est inférieur d'environ deux unités, car il dépend de la qualité de groupements carboxyliques et phénoliques [Senesi, 1992]. Le pH reste cependant un facteur limitant du milieu puisqu'il ne peut pas être facilement modifié.

d) Polarité et polarisabilité de la molécule adsorbée : l'adsorption va être fortement influencée par les dimensions du composé à piéger (surface, volume), mais aussi par les groupements fonctionnels de la molécule (alcools, aldéhydes, cétones, acides carboxyliques, amines, soufre, halogène...) induisant des effets de polarisabilité plus ou moins marqués.

Des études importantes ont été entreprises afin de déterminer des relations quantitatives entre la structure moléculaire et les paramètres d'adsorption (capacité

d'adsorption, énergie d'interaction) [El M'rabet, 2002 ; Seiber, 1987]. La forte réactivité de certaines molécules peut donner lieu à des réactions d'oxydation à la surface de l'adsorbant qui joue alors le rôle de catalyseur. Un mélange de composés impliquera donc une compétition d'adsorption entre les divers composés et réduire les capacités unitaires d'adsorption.

1.3.2. Structure de l'adsorbant

Elle joue un rôle déterminant dans la fixation du substrat, par la taille de ses particules. En effet plus la taille est petite, plus la surface de contact sera grande. Ce qui va alors augmenter son pouvoir de rétention. En outre, cette surface s'accroît lorsque le support est poreux.

Les solides dans les milieux naturels (argiles, silice..) possèdent des surfaces spécifiques variables avec l'état physico-chimique du milieu aqueux (pH, nature des cations liés, saturation de la surface par les molécules organiques...). Ainsi certaines argiles comme les bentonites (Montmorillonite par exemple) ont une surface, accessible à la plupart des molécules, variant de 40 à 800 m².g⁻¹. Leur capacité d'adsorption est très variable mais constitue le paramètre essentiel de la régulation des échanges et de la mobilité des éléments dans le milieu naturel [Bois *et coll.*, 2003].

Les adsorbants industriels (essentiellement les charbons actifs) développent des surfaces spécifiques énormes (600 à environ 1200 m².g⁻¹) caractéristiques d'une très forte microporosité [Houas *et coll.*, 1996]. D'autres adsorbants comme les hydroxydes métalliques formés au cours de la coagulation-floculation développent eux aussi de très grandes surfaces dont l'extension est étroitement dépendante du pH [Memento technique, 1989]. Dans ce cas la capacité d'adsorption de la molécule à éliminer est proportionnelle à la surface spécifique de l'adsorbant. Plus la surface est importante, plus grande sera la quantité de molécules adsorbées. Il convient d'utiliser un adsorbant majoritairement microporeux (diamètre de pore < 2 nm) pour la plupart des applications en traitement de l'air afin d'obtenir une bonne adsorption.

Les caractéristiques de la molécule et la structure de l'adsorbant peuvent affecter directement:

- La nature de la liaison adsorbat-adsorbant, c'est-à-dire de l'énergie libre d'interaction G entre les sites d'adsorption et la partie de la molécule en contact avec la surface.

- La capacité d'échange cationique (CEC) : Il n'existe pas de règle générale qui lie la nature du cation à son pouvoir adsorbant mais il est à noter que l'adsorption dépend de l'électronégativité du cation compensateur.

D'autres facteurs, comme la température qui définit la nature de l'adsorption, peuvent également influencer la capacité d'adsorption [Bellir, 2002 ; Slejko et Dekker, 1985]. Du fait de l'exothermicité de la réaction d'adsorption, celle-ci est moins efficace lorsque la température augmente. Il est toujours intéressant d'effectuer l'opération d'adsorption à une température la plus basse possible, ce qui permet d'augmenter les capacités d'adsorption. Le travail à des températures inférieures à 40 °C est préconisé.

I.4. Différents types d'isothermes d'adsorption

I.4.1. Capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption d'un adsorbant est définie comme étant la quantité de substrat (masse ou volume) adsorbée par unité de poids d'adsorbant pour une température donnée. Elle nécessite la prise en compte de nombreux paramètres aussi bien pour l'adsorbat (taille des molécules, solubilité dans l'eau, etc...) que pour l'adsorbant (surface spécifique, structure et type de particules, le constituant etc...).

Elle peut être généralement exprimée par la relation suivante [Bellir, 2002 ; Monarrez, 2004] :

$$Q = \frac{(C_o - C_t) \cdot V}{m} \quad (A-1)$$

Sachant que :

Q : Capacité d'adsorption du support (mg.g⁻¹).

C_o : Concentration initiale du substrat (mg.L⁻¹) à t = 0.

C_t : Concentration du substrat (mg.L⁻¹) à l'instant t du processus d'adsorption.

V : Volume de la solution (litre).

m : Masse du support (g).

I.4.2. Concept d'isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont des courbes expérimentales qui représentent les variations (masse ou volume) du substrat adsorbé (gaz ou liquide) par poids d'adsorbant en fonction de la concentration (en phase liquide) ou de la pression (en phase gazeuse). Elles

sont exprimées généralement sous formes d'équations mathématiques, non cinétiques, lesquelles sont obtenues à partir d'expériences réalisées en réacteur statique [Bellir, 2002 ; Slejko et Dekker, 1985]. Elles permettent essentiellement :

- ✓ de déterminer le taux de recouvrement de la surface d'un support par un substrat,
- ✓ d'identifier le type d'adsorption pouvant se produire,
- ✓ de choisir l'adsorbant qui conviendrait le mieux à la rétention de l'adsorbat.

Cependant, il convient de mentionner que les isothermes d'adsorption n'expliquent pas les mécanismes d'adsorption. Ils conduisent seulement à une comparaison de différents systèmes entre eux [Bellir, 2002].

a) Isotherme de Langmuir

La théorie de Langmuir (1918) a permis l'étude de l'adsorption de molécules de gaz sur des surfaces métalliques. Elle repose sur les hypothèses suivantes [Weber *et coll*, 1991] :

- l'adsorption se produit sur des sites localisés d'égale énergie;
- l'adsorption se produit en monocouche;
- Il n'y a pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbées à la surface;
- La réaction est réversible (c'est-à-dire qu'il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption);
- le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité.

L'isotherme de Langmuir est difficilement utilisable pour des systèmes naturels où l'adsorption en couche simple sur un seul type de site est rarement rencontrée.

L'isotherme est représentée par l'équation suivante [Dipa *et coll.*, 2002 ; Avom *et coll.*, 2001]:

$$Q_e = \frac{a \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (A-2)$$

Avec :

Q_e : Quantité de substance adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant « capacité d'adsorption » ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) ;

C_e : Concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) ;

a : Capacité d'adsorption à la saturation ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) et qui correspond à la formation d'une monocouche (c'est aussi le nombre de sites actifs par unité de masse de la phase solide);

b : coefficient d'adsorption ($L.mg^{-1}$), c'est également la constant d'adsorption spécifique de l'adsorbat sur l'adsorbant. Cette constante est liée à la température et au système adsorbant-adsorbat.

$a.b = K_L$: constante d'équilibre de Langmuir ($L.g^{-1}$) ;

La linéarisation de l'équation (A-2) conduit à l'équation suivante [Demirbas *et coll.*, 2006 ; Gilles *et coll.*, 1960] :

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{a.b.C_e} + \frac{1}{a} \quad (A-3)$$

Le schéma ci-dessous illustre l'isotherme de Langmuir (figure A.1). Les valeurs des constantes a et b peuvent être calculés par la méthode des moindres carrés ou graphiquement comme le montre la courbe (B) de cette figure.

La valeur de a peut également être déduite de la courbe expérimentale (courbe a) représentée par $Q_e = f(C_e)$ qui n'est rien d'autre que l'adsorption maximale. Cependant celle-ci est moins précise que la méthode basée sur la linéarisation (courbe b).

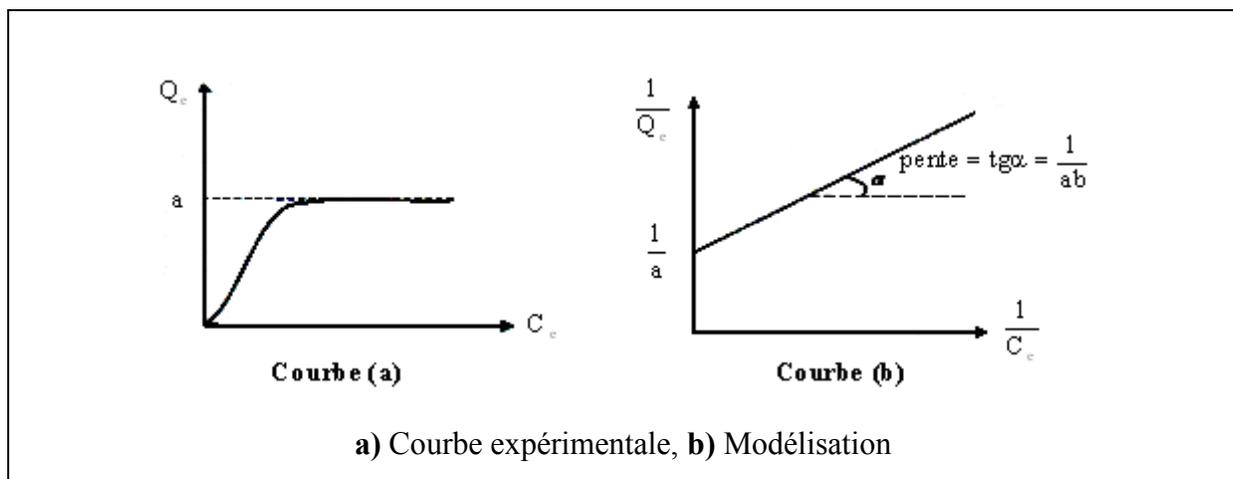


Figure A.1 : Isotherme d'adsorption : modèle de Langmuir

b) Isotherme de Freundlich

En 1962, Freundlich a proposé un autre modèle pour décrire l'adsorption en milieu gazeux ou liquide (figure A.2). Ce modèle est représenté par une équation à deux paramètres (K_f et n) et consiste en une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption à la surface du support et se caractérise par une adsorption en sites localisés. Il convient de mentionner aussi, que celui-ci s'applique dans le cas des solutions diluées. Il peut être décrit par l'équation

suivante [Demirbas *et coll.*, 2006 ; Monarrez, 2004 ; Arias *et coll.*, 2002 ; Avom *et coll.*, 2001 ; Gilles *et coll.*, 1960] :

$$Q_e = K_f \cdot C_e^n \quad (A-4)$$

Q_e et C_e étant la capacité d'adsorption en mg. g⁻¹ et la concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre (L⁻¹.mg) respectivement.

k_f et n , constantes de Freundlich, sont indicatives de l'intensité et de la capacité d'adsorption.

Les deux paramètres de Freundlich K_f et n peuvent être déterminés expérimentalement par le passage au logarithmique de l'expression (A-4) pour donner :

$$\ln Q_e = \ln k_f + n \ln C_e \quad (A-5)$$

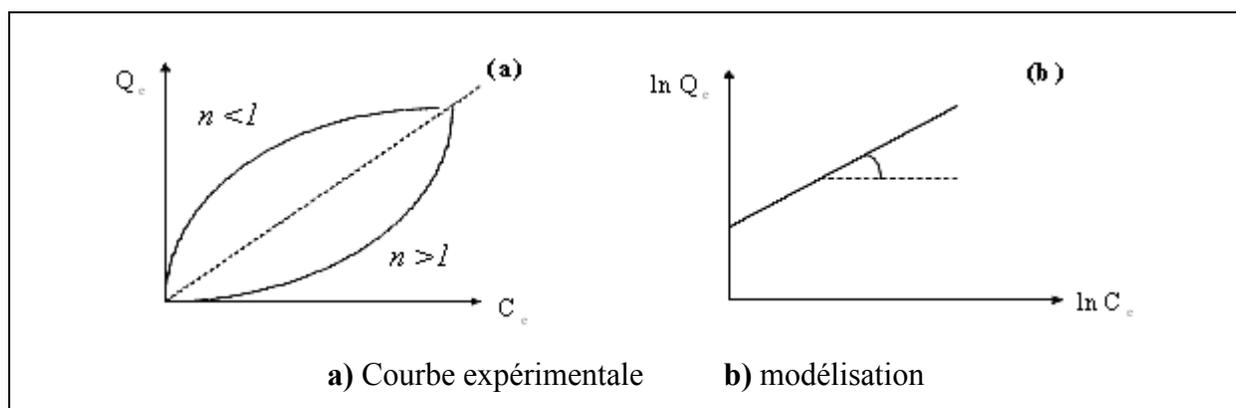
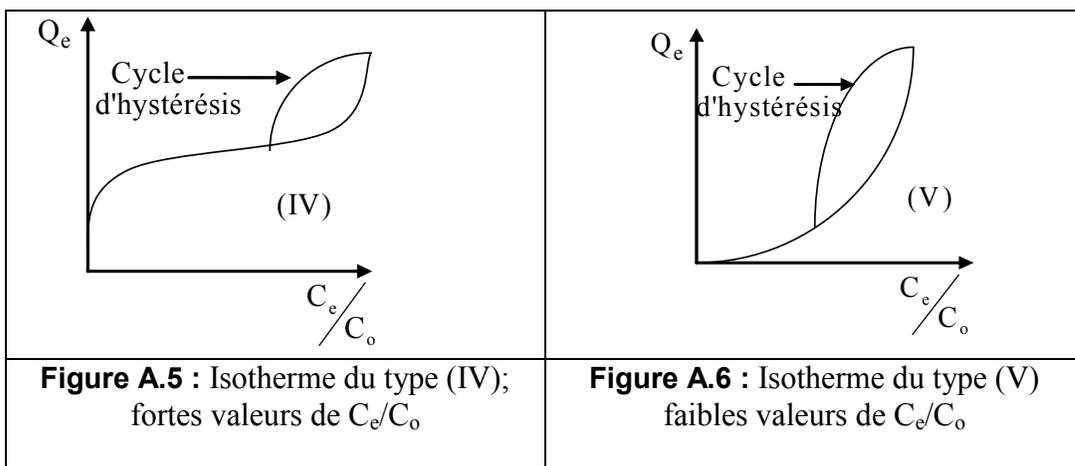
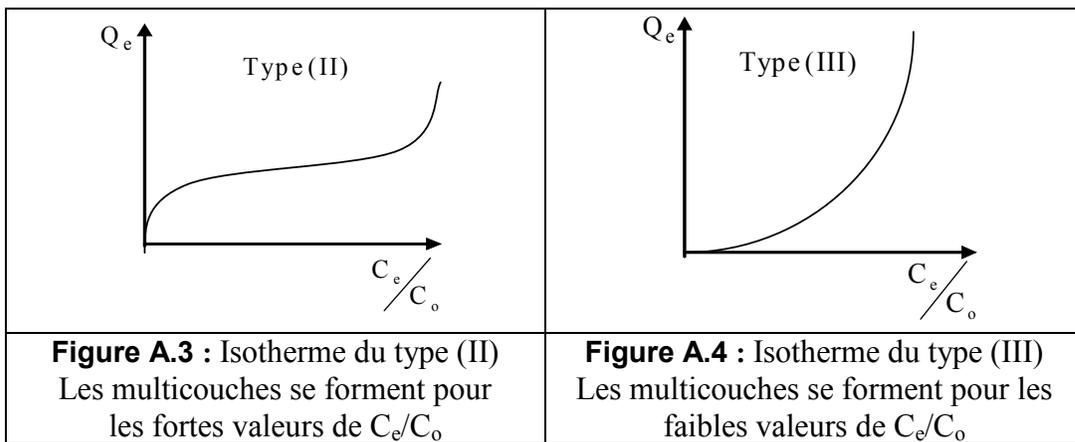


Figure A.2 : Isotherme d'adsorption : modèle de Freundlich

D'autres types d'isotherme d'adsorption sont aussi utilisés pour décrire le processus d'adsorption notamment dans les cas complexes : formation de multicouches, influence de la porosité et du solvant ...[Destriau *et coll.*, 1981].

- L'isotherme du type (II) et (III) représente la formation de multicouches pour les valeurs fortes et faibles de (C_e/C_0) respectivement (Figures A.3 et A.4).
- Les isothermes du type IV et V correspondent à la formation de multicouches également, pour les mêmes conditions du rapport C_e/C_0 mais en tenant compte de la porosité (Figures A.5 et A.6).



Par ailleurs, en tenant compte de la compétitivité du solvant (H_2O par exemple) lors du processus d'adsorption, d'autres isothermes ont été suggérées pour décrire ce phénomène. Il s'agit d'isothermes du type **L**, **S**, **C** et **H** (figure A.7) :

- ✓ type L, montre l'affinité relativement élevée entre l'adsorbat et l'adsorbant,
- ✓ type S, indique une croissance de l'adsorption avec la concentration de l'adsorbat,
- ✓ type C, est signe d'une partition constante entre l'adsorbat et l'adsorbant. L'adsorption est proportionnelle à la concentration.
- ✓ type H, indique une très grande affinité entre le substrat et le support.

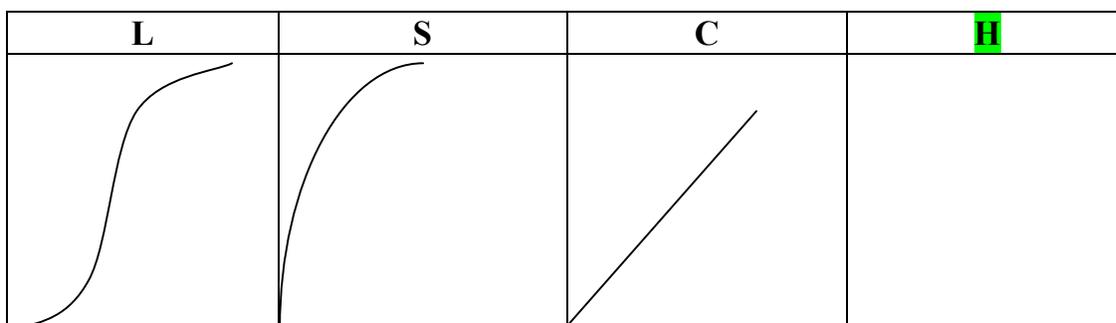


Figure A.7 : Allures des isothermes d'adsorption selon Gilles *et coll.*, 1960

I.5. Cinétique d'adsorption

La connaissance des paramètres de l'équilibre d'adsorption permet de déduire les capacités d'adsorption d'un support. La détermination des paramètres cinétique doit en plus être réalisée pour la prévision de l'allure des courbes. Le transfert d'un adsorbat de la phase liquide vers un site d'adsorption, représenté par la Figure A.8, fait intervenir les étapes suivantes :

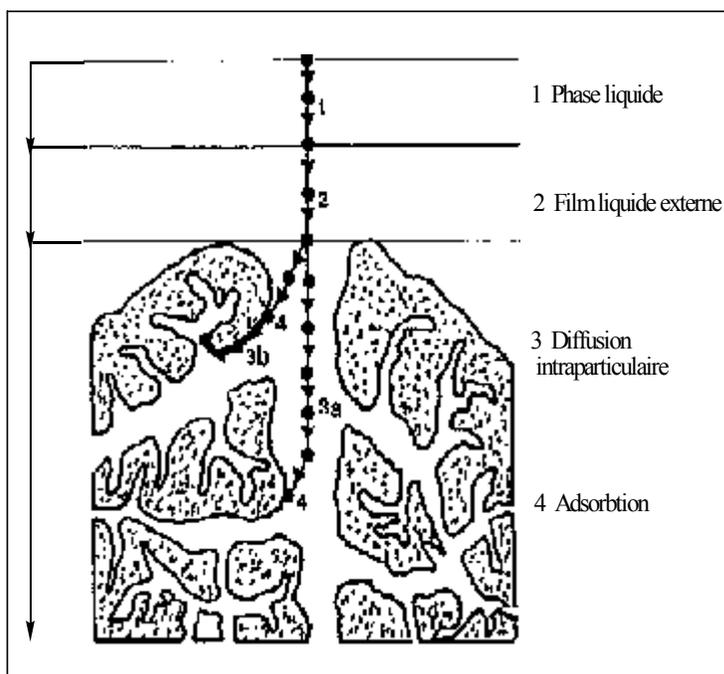


Figure A.8 : Différentes étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption sur un matériau microporeux; d'après WEBER et SMITH [in De Laat, 1988]

- × **1^{ère} étape** (la diffusion externe) : le transfert des molécules de soluté de la phase liquide externe vers la phase liquide liée à la particule solide (par diffusion et par convection).
- × **2^{ème} étape** (la diffusion interne) : le transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant (caractérisé par le coefficient de transfert K_f).
- × **3^{ème} étape** : la diffusion de l'adsorbat à l'intérieur de la particule de l'adsorbant sous l'effet du gradient de concentration. La molécule adsorbat peut diffuser d'un site d'adsorption à un autre soit à l'état libre (après désorption) dans la phase liquide intraparticulaire (migration caractérisée par un coefficient de diffusion D_f), soit à l'état adsorbé, d'un site d'adsorption vers un site adjacent (migration de surface caractérisée par un coefficient de diffusion D_s).
- × **4^{ème} étape** : l'adsorption.

Le calcul de la constante d'adsorption (k_{ad}) est obtenu à partir d'un modèle cinétique simple, celui de Lagergren :

$$\frac{dQ}{dt} = k_{ad}(Q_e - Q_t)^\alpha \quad (A-6)$$

Avec :

Q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre.

Q_t : Capacité D'adsorption à l'instant t.

k_{ads} : Constante de vitesse d'adsorption du substrat.

α : Ordre de la réaction.

Dans le cas où $\alpha = 1$ (cas le plus fréquent) une linéarisation peut conduire à la détermination de la constante K_{ad} à condition que les valeurs expérimentales soient vérifiées. Après intégration l'équation A-6 devient :

$$\frac{dQ_e}{Q_e - Q_t} = K_{ad} \cdot dt \Rightarrow \ln(Q_e - Q_t) = -K_{ad} \cdot t + \ln Q_e \quad (A-7)$$

k_{ads} est déterminée graphiquement en représentant $\ln(Q_e - Q_t)$ en fonction du temps.

II. GRANDS TYPES D'ADSORBANTS

On distingue cinq grands types d'adsorbants « physiques » : les charbons actifs, les zéolithes, les alumines, les gels de silice et les argiles activées.

Il se fabrique environ 150 000 t.an⁻¹ de zéolithes pour adsorption, 400 000 t.an⁻¹ de charbons actifs, 75 000 t.an⁻¹ d'alumines activées, 400 000 t.an⁻¹ d'argiles et 25 000 t.an⁻¹ de gels de silice.

Grâce à leur structure cristalline en feuillets, les argiles et les zéolites sont de bons adsorbants naturels. Le charbon actif est un excellent adsorbant : sa capacité d'adsorption des molécules organiques et des gaz est remarquable, d'où son utilisation dans des domaines très variables.

Tous les adsorbants sont caractérisés par un certain nombre de propriétés physiques :

- Porosité interne;
- Fraction de vide externe correspondant à un garnissage en vrac;
- Masse volumique de la particule;
- Masse volumique réelle;

- Surface spécifique des pores;
- Rayon moyen des pores.

II.1 Principaux adsorbants

II.1.1 Charbons actifs

a) Généralité

Le principal adsorbant utilisé en pratique est le charbon actif. Il est obtenu à partir de matières organiques (bois, tourbe) carbonisées, puis activées (dégagement des cavités remplies de goudron lors de la carbonisation). Le charbon actif peut être obtenu soit sous forme de poudre avec des pores de quelques μm de dimension, soit sous forme de grain. Il peut être régénéré selon trois procédés de désorption : à la vapeur, thermique et chimique.

Tableau A.1 : Principales caractéristiques du charbon activé [Benefield *et coll.*, 1982].

Caractéristique	Description
Diamètre Effectif	Poudre : 8-9 ; granules : 0,55 -1,05. Augmentation du taux d'adsorption et des pertes de charge lorsque la grosseur des grains diminue.
Surface d'adsorption	De 850 à 1500 m^2/g . Plus cette surface est grande plus le charbon activé est efficace.
Nombre de mélasse	Il est associé à la capacité du charbon activé d'absorber les impuretés de masses moléculaires élevées.
Densité brute	Evolution du volume de charbon activé utilisé.

L'expérience montre que les charbons actifs sont des adsorbants à très large spectre : la plupart des molécules organiques se fixent à leur surface, les moins retenues étant les molécules les plus polaires et celles linéaires, de très faible masse molaire (alcools simple, premiers acides organiques...). En revanche, les molécules peu polaires, génératrices de goût et d'odeur, et les molécules à haute masse molaire sont, pour des raisons différentes, bien adsorbées sur les charbons.

Outre ces propriétés adsorbantes, les charbons actifs sont également des supports de bactéries capables de dégrader une fraction de la phase adsorbée. Ainsi une partie du support

est continuellement régénérée et susceptible de libérer des sites permettant de fixer des nouvelles molécules. Les charbons actifs sont disponibles sous deux formes : charbon actif en poudre (CAP) et le charbon actif en grains (CAG). Le CAG est, la plupart du temps, employé dans le traitement de l'eau.

Sur le tableau A.1 sont regroupés quelques caractéristiques des charbons activés.

b) Principales applications

Les charbons actifs sont utilisés dans plusieurs domaines [Memento technique, 1989] :

- Le traitement des eaux potables ou des eaux industrielles qui sont produites à partir des eaux de surface. Le charbon actif fixe alors les composés organiques dissous qui n'ont pas été éliminés par autoépuration (ou élimination biologique naturelle). Nous citons en exemple les substances qui donnent le goût et la saveur à l'eau. Ces adsorbants retiennent également certains métaux lourds à l'état de traces.
- Le traitement tertiaire des eaux résiduaires ou industrielles. Dans ce cas le charbon actif peut être considéré comme un complément au traité biologique. Ce procédé est utilisé au niveau de la station d'épuration de l'unité Couvertex de Aïn-Djasser, Wilaya de Batan, pour l'élimination des colorants.
- Le traitement des eaux résiduaires industrielles : ce traitement est employé lorsque l'utilisation des techniques biologiques n'est pas permise. Le but du charbon actif est donc d'éliminer les composés toxiques non biodégradables.
- La purification industrielle des produits pharmaceutiques, chimiques ou alimentaires (sucre, huiles végétales...).
- l'action catalytique en tant que support de catalyseur.

Le charbon exerce un effet catalytique lors de la réaction d'oxydation de l'eau par le chlore libre :



Ainsi, on effectue la déchloration d'une eau ayant subi un traitement de chloration par excès.

Enfin, Il est à noter que les traitements avec le charbon actif en poudre ou en grains sont d'un intérêt croissant car ils se caractérisent essentiellement par :

- Un faible coût dynamique.
- Une mise en œuvre simple.

- Une meilleure compétitivité par rapport à d'autres procédés de traitement telle que la biodégradation.

c) Production et activation du charbon

Le charbon actif se rapporte à l'ensemble des substances carbonées présentant une surface spécifique élevée (700-1500 m²/g) et une porosité également très élevée. Cela explique pourquoi ce matériau est très utilisé dans le traitement des eaux potables, des eaux résiduaires tertiaires (urbaines) et enfin des eaux résiduaires industrielles. Nous rappelons de façon très brève les étapes de production de cet adsorbant [Smisek, 1970 ; Jelly, 1977 ; De Laat, 1988] :

- × Le séchage de la matière première : tourbe, bois, noix de coco, charbon bitumeux etc. ...
- × La carbonisation sous atmosphère contrôlée (absence d'air) à une température de 400 à 600 °C. Celle-ci permet l'élimination de toutes les matières organiques volatiles.
- × L'activation obtenue par une oxydation ménagée à une température de 400 °C environ. Elle peut être également obtenue avec le gaz carbonique (CO₂) et la vapeur d'eau (H₂O) à des températures élevées. Le produit final possèdera un ensemble de paramètres, au niveau de sa texture (surface spécifique et porosité) et également au niveau des groupements fonctionnels (types de fonctions organiques présents à la surface, essentiels dans le processus d'adsorption).

d) Structure du charbon actif

La structure du charbon actif est semblable à celle du graphite. En effet la structure cristalline de ce dernier consiste en un ensemble de couches planes d'atomes de carbone, ordonnés en hexagone réguliers, comparables aux cycles aromatiques (Figure A.9). L'analyse de diffraction aux rayons X, révèle que sa structure est graphitique, mais avec quelques différences, notamment par la disposition des ces couches planes d'atomes de carbone en un agencement désordonné et par la formation de groupements fonctionnels, dus à la présence d'hétéroatomes (oxygène, métaux, hydrogène...) dans le réseau cristallin [Smisek, 1970 ; De Laat 1988 ; Cookson, 1978]. Ces modifications de structure pourront engendrer des interactions spécifiques (groupements fonctionnels) et des interactions non spécifiques (hétérogénéité du réseau) pour cet adsorbant [Snoyink, 1967 ; Matson, 1971].

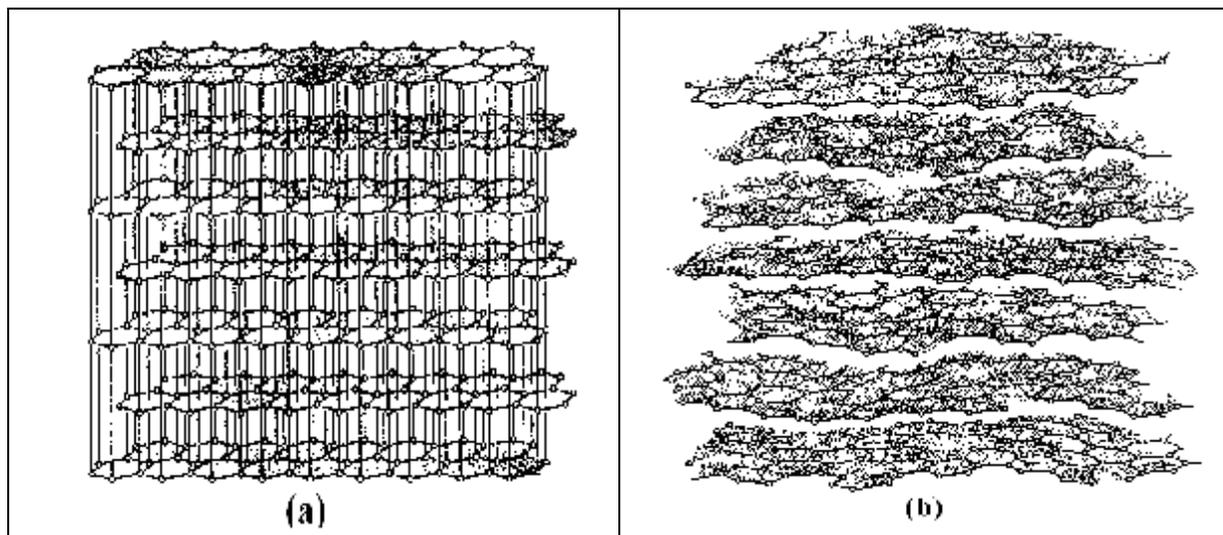


Figure A.9 : Structure cristalline: **(a)** graphite ; **(b)** charbon actif [De Laat, 1988].

e) Texture du charbon actif

La texture du charbon actif se caractérise essentiellement par deux paramètres qui sont l'aire spécifique et la porosité. Ils sont essentiels pour la détermination des capacités et des cinétiques d'adsorption. Une classification simple permet de distinguer trois sortes de pores [Dubinin, 1955 ; Atkins, 1978 ; De Laat, 1988]. Il s'agit des :

- **Macropores** : ils possèdent un rayon moyen compris entre 500 et 1000 Å et peut atteindre jusqu'à 20000 Å. L'ordre de grandeur de leurs aires massiques (0,5 à 2 m²/g) montre qu'ils influencent faiblement la capacité d'adsorption.
- **Mésopores** : ils ont un rayon compris entre 18-20 Å et 500-1000 Å. Leurs surfaces spécifiques (25 à 75 m². g⁻¹) montrent qu'ils peuvent influencer moyennement la capacité d'adsorption. En effet, les phénomènes de condensation capillaire ne peuvent se dérouler qu'à l'intérieur de ces mésopores. Ils sont considérés comme des pores de transition en contrôlant le passage des adsorbats vers les micropores.
- **Micropores** : ils constituent pratiquement l'essentiel de la surface spécifique totale (95 %). Leur rayon qui est inférieur à 18-20 Å (de l'ordre de la taille des molécules simples) leur confère un très grand rôle dans le processus d'adsorption.

Concernant le pouvoir adsorbant du charbon actif, il a été clairement établi que la porosité peut limiter les capacités de ce matériau vis-à-vis des molécules complexes, principalement

celles à haut poids moléculaire. Ce qui va contrôler la vitesse de diffusion des substrats à l'intérieur des particules du charbon actif.

f) Propriétés superficielles du charbon actif

Comme il a été suggéré précédemment, l'existence d'hétéroatomes dans la structure cristalline a engendré la formation de divers groupements fonctionnels à la surface de ce matériau. Leur identification et leur caractérisation sont liées à la nature de l'adsorbant et des procédés d'activation [Cookson, 1978 ; De Laat, 1988]. Ce sont donc ces groupements qui feront apparaître soit les propriétés acides du charbon (type L), soit les propriétés basiques (type H). Les techniques spectrales (IR), polarographiques et titrimétriques ont permis de caractériser les fonctions acides les plus courantes comme les groupements carboxyliques, phénoliques, carbonyles et les lactones [Cookson, 1978 ; De Laat, 1988].

g) Fonctions de surface

Les fonctions de surface sont introduites lors de l'étape d'activation, mais ils dépendent de la composition du précurseur et du mode d'activation. Lors de l'activation, des fonctions oxydées, appelées également sites actifs, se forment à la surface de charbon. Ces fonctions peuvent être de trois types : acides, basiques, ou neutres.

Néanmoins, il y a une majorité de groupements acides qui prédominent à la surface des pores : ce sont surtout des fonctions acide carboxylique, lactone, phénol, et carbonyle. Pendant leur fabrication, puis leur stockage, les charbons actifs sont en contact avec l'air ambiant. Les éléments hydrogène et oxygène sont alors fixés en surface, ce qui conduit à la formation de fonctions oxygénées. Les fonctions oxygénées de surface sont donc susceptibles d'être formées spontanément par contact avec l'air.

Les charbons actifs peuvent présenter des valeurs de pH basique ou acide en solution aqueuse, ceux possédant des groupements acides de surface ont des propriétés d'échange de cations, tandis que ceux possédant un caractère basique ont un pouvoir d'échange anionique. Plusieurs structures de groupements fonctionnels oxygénés acides présents à la surface de ces fibres ont été mises en présence de molécules organiques, il y a deux grands types d'interactions qui rentrent en jeu : les interactions électroniques (interactions π - π ,...) et les interactions avec les fonctions de surface présentes sur la fibre. La réactivité de surface peut être modifiée après synthèse en utilisant des réactifs chimiques tels que l'ammoniac, l'hydrogène, le chlore, des agents oxydants,...[Cookson, 1978 ; De Laat, 1988].

II.1.2. Argiles

a) Généralités

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeabilité des cations interfoliaires. Ces derniers, appelés aussi cations compensateurs, sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité et de la thixotropie. Ils confèrent ainsi aux argiles des propriétés hydrophiles.

b) Définition

En tant que matière première brute, l'argile est un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse. Le comportement des argiles dépend d'une manière générale de leur minéralogie, granulométrie et de leur histoire géologique. Une argile peut être définie en fonction de critères minéralogiques et granulométriques :

1. Du point de vue minéralogique, les argiles sont des roches sédimentaires, silico-alumineuses, constituées de variétés de minéraux très fins. Les constituants fondamentaux de cette roche sont les phyllosilicates en plus de divers autres composés tels que le quartz, les carbonates, les oxydes, ... [Scrano, 1997 ; Perrat, 2001].

Les éléments Si-O des argiles se disposent selon une géométrie hexagonale typique qui donne lieu à une séquence appelée tétraédrique (Te). Dans cette séquence, chaque tétraèdre partage trois de ses sommets avec trois autres tétraèdres. De la même manière, les éléments Al-O forment d'autres séquences qui se disposent en forme de petits feuillets octaédriques (Oc) (Figure A.10).

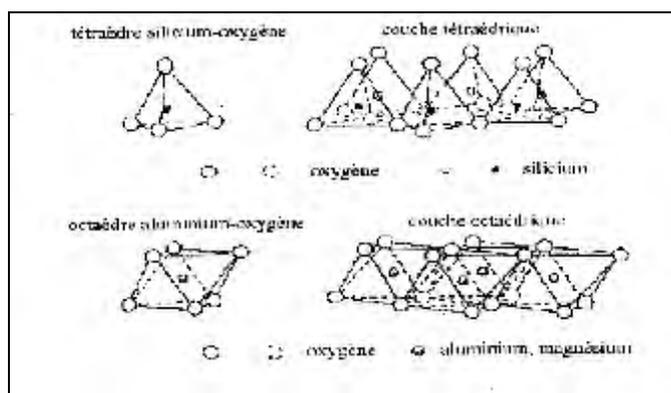


Figure A.10 : Représentation des tétraèdres de silicium et des octaèdres d'aluminium et de magnésium ainsi que leur agencement en couche

L'union de ces deux types de feuillets par des liaisons Si-O-Al conduit à la formation de structures complexes appelées couches [Scrano, 1997 ; El M'rabet, 2001]. Ainsi, la structure des argiles est formée généralement d'un empilement de feuillets séparés les uns des autres par des espaces interfoliaires. L'association d'un feuillet et d'un espace interfoliaire forme l'unité structurale du minéral [El M'rabet, 2001].

Selon la disposition des feuillets, deux types d'empilements peuvent être distingués (Figure A.11). Le cas le plus simple est celui où la couche est formée de deux feuillets, l'un Te et l'autre Oc, c'est le type 1:1. L'autre cas est celui où les feuillets sont disposés de la manière suivant Te-Oc-Te, ce type est noté 2 :1 [Scrano, 1997 ; El M'rabet, 2001].

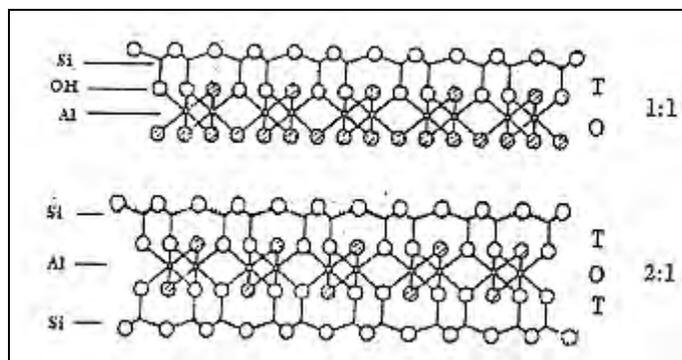


Figure A.11 : Représentation schématique des minéraux argileux

2- Du point de vue granulométrique, en pédologie et mécanique des sols, une argile (ou fraction argileuse d'un sol) est définie comme étant la fraction inférieure à 2 microns. Cependant, dans tout matériau argileux, les fractions granulométriques supérieures (de 2 à 20 microns) contiennent également des minéraux argileux (phyllosilicates : mica, chlorite, vermiculite)

Dans un minéral argileux, deux feuillets successifs sont séparés les uns des autres par un espace interfoliaire. Cet espace peut être vide (talc, pyrophyllite) ou être occupé par des cations secs (micas), par des cations plus ou moins hydratés (vermiculites et smectites) ou par une couche complémentaire (chlorite).

L'ensemble, feuillet plus espace interfoliaire, constitue l'unité structurale dont l'épaisseur est mesurée en Angstrom ; cette distance fondamentale est comprise entre 7 et 17 Å° dans le cas des minéraux argileux simples. Dans le cas d'interstratifiés, la composition, l'organisation et le nombre de feuillets ainsi que l'épaisseur fondamentale sont variables.

Les liaisons existantes entre les feuillets sont considérées de type ionique et sont par conséquent très fortes, contrairement aux liaisons qui agissent entre les couches et qui sont

assimilées à des liaisons hydrogénées ou de Van Der Waals [Scrano, 1997]. Ces liaisons permettent de distinguer entre les différents types d'argiles et conditionnent leurs propriétés chimiques et physiques [El M'rabet, 2001]. En effet, elles permettent de déterminer la distance de base (distance entre la base d'une couche et celle de la couche suivante). Ainsi, plus les forces unissant les couches sont faibles, plus l'argile tend à se cliver présentant l'aspect typique en « écailles » [Scrano, 1997]. Aussi, ces liaisons influencent la tendance de la structure des argiles à se dilater en présence de certains liquides, notamment l'eau, qui par infiltration entre les couches, conduit au phénomène de gonflement, phénomène propre aux argiles [Scrano, 1997].

On distingue deux classes d'argiles en fonction de leur capacité d'adsorption [El M'rabet, 2001] :

- Les argiles gonflables : cette classe se scinde en deux groupes, les smectites (montmorillonite, saponite, hectorite et beidillite) et la vermiculite.
- Les non gonflables : dans cette classe, on distingue trois types d'argiles qui sont l'illite, la chlorite et la kaolinite.

Les argiles gonflables présentent un grand pouvoir adsorbant, et accueillent un volume d'eau beaucoup plus important lors de leur hydratation par comparaison aux argiles non gonflables [El M'rabet, 2001].

c) Les principaux adsorbants argileux

Les argiles les plus fréquemment étudiés en tant qu'adsorbant sont la montmorillonite, la kaolinite, l'illite et la bentonite [Scrano, 1997 ; Perrat, 2001].

• **La montmorillonite** : argile de type (2:1) et de structure $(M(Al_{1,67}Mg_{0,33}OH_2)Si_4O_{10})$ avec «M = Na, K ou Ca », elle se caractérise par d'importants phénomènes de dilatations et de substitutions isomorphes et est très répandue dans les sols [Scrano, 1997]. La montmorillonite est une smectite dioctraédrique où l'ion Na^+ joue le rôle de cation neutralisant de la charge induite par les phénomènes de substitution partielle soit de l' Al^{3+} octaédrique par Mg^{2+} ou Fe^{2+} soit du Si^{4+} tétraédrique par Al^{3+} [Scrano, 1997 ; Bois *et coll.*, 2003].

Les propriétés particulières de ce type d'argile sont les suivantes [El M'rabet, 2001] :

- Les cohésions entre les feuillets sont faibles. Le clivage est aisé et spontané dans l'eau et par conséquent, il se produit une grande dispersion.

- Quand il n'y a pas de clivage, l'eau et ses électrolytes se placent entre les feuillets et les éloignent les uns des autres en causant le gonflement des argiles.
- La surface spécifique de la montmorillonite peut aller jusqu'à $800 \text{ m}^2/\text{g}$, ce qui explique sa tendance à fixer des cations échangeables.
- La surface de la montmorillonite présente une grande dispersion et une importante réactivité, notamment vis-à-vis de l'ion OH^- .

☛ **La kaolinite** : argile de type (1:1) et de structure $(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5)$. Le feuillet de kaolinite résulte de la liaison d'une couche tétraédrique avec une couche octaédrique, la liaison se faisant par les atomes d'oxygène. La particule de kaolinite est formée d'un empilement de ces feuillets, de l'ordre d'une centaine. Les feuillets sont liés les uns aux autres par des liaisons hydrogène relativement fortes qui empêchent le phénomène de dilatation et font de sorte que la distance de base ait une valeur faible de l'ordre de $7,2 \text{ \AA}$. Par conséquent il en résulte que :

- l'empilement est difficile à dissocier
- Le minéral est stable et l'eau ne peut ni circuler entre les feuillets ni provoquer un gonflement ou un retrait des particules.

Cette argile est particulièrement répandue dans les sols provenant de régions à climat chaud et humide [Scrano, 1997].

☛ **L'illite** : cette argile est une phyllosilicates de type (2:1). C'est un matériau de transition entre les micas muscovitiques et la montmorillonite. L'illite est une argile très répandue dans les sols et est un précurseur des minéraux tel que la vermiculite et les smectites. Elle se transforme dans la couche intermédiaire par substitution des cations non échangeables avec des cations hydratés échangeables [Scrano, 1997].

☛ **La bentonite** : c'est une argile en partie amorphe avec une composition variable. Elle contient plus de 75 % de montmorillonite, mais d'autres minerais d'argile telles que l'illite et la kaolinite peuvent être présents, aussi bien qu'une quantité variable de minerais détritiques non-argileux. Bien que certaines bentonites semblent relativement pures, la teneur des minerais non argileux est très rarement en dessous de dix pour cent. La cristobalite est fréquemment présente en bentonite. La composition de la montmorillonite elle-même change d'une bentonite à l'autre, dans son treillis ou en forme d'ions échangeables. En conséquence, les caractéristiques de la bentonite peuvent changer d'un produit à l'autre [Scrano, 1997].

Les bentonites comme l'argile ont la propriété d'adsorber certains cations et anions à leurs surfaces et de la maintenir à un état échangeable [Demirbas *et coll.*, 2006], la réaction d'échange étant stoechiométrique.

Les bentonites se caractérisent par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement, ainsi que par des propriétés rhéologiques particulières (thixotropie). Elles ont de ce fait de larges applications, toujours plus nombreuses et dans différents domaines (forage, fonderie, céramique, peinture, pharmacie, terres décolorantes,..., etc.) [Alemdaroğlu *et coll.*, 2003]. La majeure partie de la bentonite exploitée dans le monde est utilisée comme liant du sable de moulage, dans l'industrie de la fonderie et aussi pour épaissir les fluides de forage [Akçay *et coll.*, 1999].

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

L'activation avec des acides comme l'acide chlorhydrique augmente la porosité par dissolution périphérique des smectites. Il en résulte un produit de haute capacité d'adsorption. Les principaux pays producteurs sont les Etats-Unis (environ 4 millions de tonnes par an) la Grèce et l'Allemagne. En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'Oranie (ouest algérien). On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes [Abdelouhab *et coll.*, 1988].

d) Propriétés et rôle des minéraux argileux

Les propriétés bien particulières des minéraux argileux sont dues à la petite taille, la structure en feuillets et la charge négative des particules (tableau A.2). Elles forment avec l'eau des solutions colloïdales qui flocculent lorsque les charges de surfaces des particules sont neutralisées par des ions. Ce phénomène est réversible : les particules retrouvent l'état dispersé lorsque les ions sont éliminés par rinçage. Les argiles fixent l'eau par adsorption à leur surface et augmentent de volume par gonflement. Elles constituent ainsi une réserve d'eau. L'argile sèche développe une tension de succion importante pour l'eau qui peut s'opposer à celle des racines des plantes. Avec adjonction croissante d'eau, la tension de succion diminue, l'ensemble eau- argile devient plastique, puis visqueux et finalement les

particules d'argiles se dispersent dans l'eau en formant une solution colloïdale. L'argile imprégnée d'eau qui se dessèche se rétracte et se casse par des fentes de retrait.

Tableau A.2 : Surface spécifique et C.E.C de quelques minéraux argileux [Morel, 1996]

Minéral	Surface interne (m ² .g ⁻¹)	Surface externe (m ² .g ⁻¹)	Surface totale (m ² .g ⁻¹)	C.E.C (m éq /100g)
Kaolinite	0	10-30	10-30	5-15
Illite	20-55	80-120	100-175	10-40
Smectites	600-700	80	700-800	80-150
Vermiculite	700	40-70	760	100-150
Chlorite	-	100-175	100-175	10-40

D'après les données de ce tableau, la surface spécifique semble être un paramètre important dans la caractérisation précise d'une famille d'argiles. En effet, plus le sol est fin plus la surface spécifique est élevé.

Par ailleurs, les argiles confèrent au sol sa structure et ses propriétés mécaniques. Elles sont associées aux autres composants et constituent les complexes argilo-humiques (ou organo-minérales) ; leur teneur peut atteindre 50 %. Elles sont généralement à l'état floculé, généralement par l'action des ions Ca⁺² et H⁺, ce qui donne au sol ses qualités agronomiques : bonne aération entre les agrégats, retrait modéré à la dessiccation, bonne perméabilité à l'air et l'eau. En revanche, les sols dont les argiles sont dispersées, et non floculées, présentent des caractères défavorables à la culture : mauvais état structural, mauvaise circulation de l'air et de l'eau, retrait important à la dessiccation, forte adhérence aux outils travaillant le sol. Les mêmes inconvénients se trouvent dans les sols saturés par l'ion sodium, comme dans les polders; leur mise en culture exige au préalable un lessivage du sol par les eaux douces, de façon à éliminer le Na⁺ qui est remplacé par l'ion Ca⁺² fourni sous forme de sulfate (gypse) [Tucker, 1981 ; Morel, 1996].

Les minéraux argileux sont donc susceptibles de capter d'importantes quantités de cations présents dans une phase aqueuse mise en leur contact. Ce phénomène de rétention est appelé phénomène d'échange cationique [El M'rabet, 2001].

Les cations échangeables les plus rencontrés sont Ca²⁺, Mg²⁺, H⁺, K⁺, NH₄⁺, Na⁺, Cu²⁺,...Lors d'un phénomène d'échange cationique, ces cations se situent au niveau des

espaces interfoliaires ainsi que sur les surfaces externes des argiles (Figure A.12) [El M'rabet, 2001].

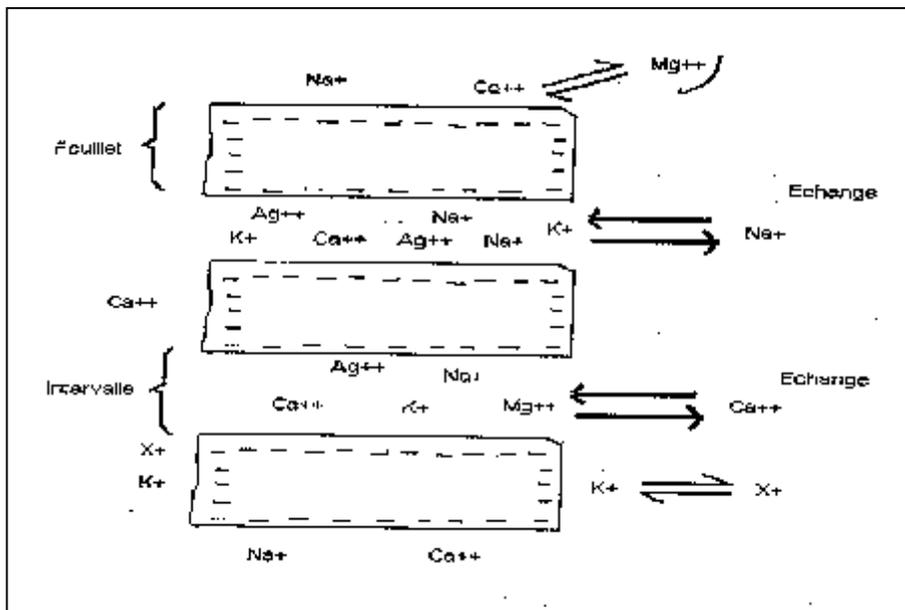


Figure A.12 : Echange cationique sur les sites argileux

e) Barrières argileuses

Les matériaux argileux naturels ou de substitution, améliorés ou non, destinés à être utilisés en barrières argileuses ouvragées, doivent présenter certaines caractéristiques leur permettant de remplir leurs fonctions dans des conditions satisfaisantes. Ces caractéristiques doivent être définies sur la base de ces fonctions.

Les caractéristiques des matériaux pour barrières argileux ouvragées, concernent :

- la nature et les propriétés des matériaux argileux; en particulier la capacité à développer des échanges d'ions et ainsi de constituer un environnement qui permette d'adsorber et d'absorber les polluants durant une période plus au moins longue (voir de les relarguer),
- la perméabilité dont la valeur dépend de l'usage en barrière étanche ou couverture;
- l'ouvrabilité, c'est-à-dire la capacité à être mis en œuvre correctement sans recours à des techniques exceptionnelles et dans les conditions météorologiques locales,
- la tenue mécanique (compressibilité, résistance,...), y compris la résistance à l'érosion,
- la stabilité dans le temps, en particulier la résistance aux actions des lixiviats et à celles des eaux sous-jacentes (dans le cas d'utilisation en couche d'isolation) ou des gaz (dans la cas d'utilisation en couche d'étanchéité) et, éventuellement, au séchage.

Ces caractéristiques sont fonction de [Tessier, 2000] :

- la nature du matériau (granulométrie, composition minéralogique, CEC-capacité d'échange de cations, cations échangeables, pH, composition chimique : Fe, Mn, S, matière organique),
- l'homogénéité à l'échelle de l'exploitation,
- la possibilité d'amélioration ou d'homogénéisation,
- l'état initial et la mise en œuvre (compactage, humidité,...),
- la nature des fluides susceptibles d'être mis en contact.

II.1.3 Autres adsorbants

En plus des adsorbants naturels déjà mentionnés, de nouveaux adsorbants sont développés.

a) Les zéolithes

Ce sont des silico-aluminates hydratés à l'état cristallin. Ces composés possèdent la propriété de perdre lentement leur eau de cristallisation par chauffage modéré, sans changer de structure cristalline. Ils deviennent spongieux et très adsorbants. Il existe des zéolithes artificielles, avec des pouvoirs adsorbants très importants. Ils possèdent la propriété de fixer les sels de métaux lourds qui se trouvent dans les eaux.

b) Adsorbants minéraux

Les alumines et oxydes métalliques divers; bien que présentant, pour certains, des surfaces spécifiques importantes (300 à 400 m².g⁻¹). Ces solides adsorbent plus sélectivement que les charbons. Leur capacité dépend étroitement du pH et de leur mésoporosité. En dessous du point isoélectrique, seules les molécules chargées négativement sont adsorbées sur les sites positifs.

Dans l'état actuel de leur développement, ils ne peuvent être compétitifs vis-à-vis du charbon actif. Cependant, certains de ces solides, comme les alumines ou les oxy-hydroxydes ferriques, présentent un réel intérêt pour l'élimination du fluor, des phosphates des nitrates etc.

c) Adsorbants organiques

Résines macromoléculaires à surfaces spécifiques comprises entre 300 et 750 m².g⁻¹; leurs capacités sont très médiocres par rapport à celles des charbons actifs. Cependant, ces résines ont une meilleure cinétique d'adsorption et sont souvent plus faciles à régénérer (énergie de liaison faible).

Partie B : GENERALITE SUR LA PHOTODEGRADATION

I. INTRODUCTION

La transformation photochimique d'un composé est une voie non négligeable de son élimination du milieu. Dans les eaux naturelles, cette transformation n'a lieu qu'en surface dans la zone photique (zone où les photons d'origine solaire sont absorbés) de profondeur allant de 0,1 m pour les eaux moyennement limpides à 30 m pour certains océans [Vulliet, 2002]

L'étude de la dégradation photochimique des polluants organiques consiste à décrire les processus induits par l'adsorption dans la région UV ($\lambda < 300$ nm). Cependant une grande partie de ces molécules présentent une bande d'adsorption qui continue jusqu'à des longueurs d'onde supérieures et sont par conséquent susceptibles d'absorber le rayonnement solaire entre 290 et 700 nm [Vulliet, 2002].

Après dégradation d'un polluant organique, plusieurs produits métabolites sont obtenus et chacun présente ses propres caractéristiques et propriétés chimiques, notamment la toxicité, la capacité d'adsorption et la résistance à la dégradation. Cependant, certains métabolites peuvent être plus toxiques et/ou plus persistants que la molécule de départ. Aussi, dans la majorité des cas, la nature des métabolites reste largement ignorée [Tue *et coll.*, 2001].

II. PRINCIPE DE LA PHOTOCHEMIE

II.1. Spectre lumineux

La lumière est une onde correspondant à la vibration d'un champ électromagnétique et émettant des particules d'énergie lumineuse appelées photons. Cette vibration, en se propageant, décrit une courbe présentant un maximum et un minimum. La longueur d'onde caractéristique de l'onde électromagnétique est définie par la distance séparant deux maximums ou deux minimums successifs. On distingue ainsi :

- les rayons γ (de 0,005 à 0,025 nm)
- les rayons X (de 0,025 à 100 nm)
- les rayons UV (de 100 à 400 nm)
- la lumière visible (de 400 à 800 nm)
- les rayons IR (de 800 à 30000 nm)

II.2. Réactions photochimiques

La réaction photochimique a lieu à la suite de l'absorption, par une molécule, d'une radiation électromagnétique de longueur d'onde appropriée. Ceci conduit à la création d'un état excité de la molécule qui va alors subir des transformations chimiques ou physiques. Le domaine de longueurs d'ondes utilisé pour une telle excitation se situe entre 200 nm et 700 nm (ultraviolet et visible) correspondant à des énergies entre 600 et 170 kJ/mol.

II.3. Lois fondamentales de la photochimie

◆ Première loi :

Énoncée en 1817 par Grotthuis et confirmée par Draper en 1843 : Seule la lumière absorbée par une molécule peut produire des changements photochimiques dans la molécule.

◆ Deuxième loi :

Cette loi, énoncée en 1913 par Stark-Bodenstein, considère que l'absorption de la lumière par une molécule est un processus à quantum, de sorte que la somme des rendements quantiques primaires doit être égale à l'unité.

II.4. Lumière et énergie d'excitation

II.4.1 Absorption de la lumière

L'interaction d'une radiation électromagnétique et d'une molécule peut conduire à l'absorption d'un quantum de radiation (photon) par cette molécule. La quantité d'énergie portée par ce photon est donnée par la loi de Planck :

$$\mathbf{E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}} \quad [\text{J. photon}^{-1}] \quad (\text{B.1})$$

Avec h : Constante de Planck ($6,6256 \times 10^{-34}$ J.s.photon⁻¹)

c : Vitesse de la lumière ($2,9979 \times 10^8$ m.s⁻¹)

ν : Fréquence de la radiation. (s⁻¹)

λ : Longueur d'onde de la radiation (m)

Quand le milieu réactionnel reçoit une radiation, une partie P_a du flux photonique incident P_0 est absorbée, une partie P_r est réfléchiée et une partie P est transmise :

$$P_0 = P_a + P_r + P \quad (B.2)$$

Ceci nous conduit à la définition des facteurs:

- d'absorption α ; $\alpha = P_a / P_0$

- de réflexion R; $R = P_r / P_0$

- de transmission T; $T = P / P_0$

Le facteur de transmission interne d'un milieu homogène, irradié par un faisceau de lumière monochromatique, et contenant une seule substance qui absorbe à la longueur d'onde d'irradiation, est donné par la loi de Beer- Lambert [Suppan, 1972] ;

$$T = P/P_0 = 10^{-\epsilon l C} \quad (B.3)$$

Où ϵ : Coefficient d'absorption molaire ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)

l : Epaisseur de la solution traversée par la lumière [cm], appelé aussi trajet optique.

C : Concentration de l'espèce absorbante [$mol \cdot L^{-1}$]

La forme logarithmique est souvent employée et le produit $\epsilon \cdot l \cdot C$, appelé densité optique (DO) ou Absorbance (A), est donnée par la relation suivante :

$$\text{Log} \frac{P_0}{P} = \epsilon \cdot l \cdot C = DO = A \quad (B.4)$$

La loi de Beer-Lambert ne s'applique rigoureusement que si les interactions entre les molécules absorbantes sont faibles (solutions diluées, absence du phénomène d'agrégation).

Si le milieu réactionnel est composé de plusieurs substances absorbant à la longueur d'onde d'irradiation, la densité optique devient une propriété additive et la loi de Beer-Lambert s'écrit :

$$\frac{P}{P_0} = 10^{-(\epsilon_1 C_1 + \epsilon_2 C_2 + \dots) l} \quad (B.5)$$

Cette absorption conduit donc à l'excitation des molécules.

II.4.2 Spectre d'absorption

La variation de l'énergie électronique s'accompagne généralement d'un accroissement ou d'une diminution des énergies de vibration et de rotation, ce qui entraîne l'apparition d'un

système de bandes. Ce système est constitué d'une série de bandes de rotation-vibration superposées à une seule transition électronique.

Un spectre d'absorption est caractérisé par la longueur d'onde (λ_{\max}) à laquelle le coefficient d'absorption molaire est maximal (ϵ_{\max}).

Le coefficient ϵ est une mesure de la probabilité de la transition électronique [Braun, 1986].

Le groupement fonctionnel qui absorbe la lumière dans un domaine spectral spécifique (visible ou ultraviolet) est appelé chromophore. Ce domaine peut être déplacé par interaction avec d'autres chromophores de la même molécule ou avec ceux du solvant.

II.4.3 Excitation de la molécule

Afin de créer un état électroniquement excité, la molécule absorbe une énergie qui est au moins égale à la différence d'énergie entre la plus haute orbitale occupée (HOMO) et la plus basse orbitale vacante (LUMO) de l'état fondamental.

$$h\nu = \Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}} \quad (\text{B.6})$$

La transition électronique se fait entre l'état fondamental (EF) et l'état excité (EE) de la molécule; l'état excité possède une énergie, une structure et un temps de vie qui sont des caractéristiques bien définies.

La transition électronique peut impliquer d'autres états que la HOMO et la LUMO et dépend de la multiplicité du spin de chaque état.

La multiplicité du spin d'un état électronique est reliée au moment magnétique résultant du spin S par l'équation:

$$\text{Multiplicité} = 2S+1 \quad (\text{B.7})$$

Si tous les électrons sont appariés, le moment résultant du spin S est égal à zéro et la multiplicité du spin est égale à l'unité; alors la molécule est dans son état fondamental singulet S_0 . Lors de la transition électronique, il y a passage de l'électron de la HOMO vers la LUMO sans qu'il y ait un changement du spin total (règle de Wigner). L'état excité est alors singulet et il est désigné par S_1 .

Si, dans l'état excité, deux électrons sont non appariés (spins parallèles), S sera égal à 1 et la multiplicité sera égale à 3. L'état excité est alors dit triplet et il est désigné par T_1 .

Dans ce dernier cas, la règle de Wigner est violée suite à une interaction spin-orbite. La probabilité de cette transition $S_1 \rightarrow T_1$ (transition inter-système) est proportionnelle à

l'intensité du couplage spin-orbite et inversement proportionnelle à la différence d'énergie entre S_1 et T_1 .

Le niveau d'énergie de l'état excité singulet est supérieur à celui de l'état triplet dans la mesure où ce dernier est obtenu à partir du premier après renversement du spin.

L'état électroniquement excité correspond donc à un excès d'énergie contenu dans la molécule, l'excès peut par la suite être dissipé par plusieurs voies de désactivation.

II.5 Processus de désactivation

II.5.1 Processus photochimiques

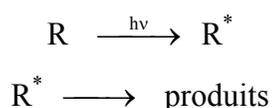
La réaction photochimique représente un processus fondamental de désactivation des états excités, et elle est toujours en compétition avec les autres processus. Elle a lieu à partir de l'état excité de plus faible énergie (singulet ou triplet) et donc d'une durée de vie assez longue.

Les molécules excitées peuvent subir un certain nombre de processus photochimiques :

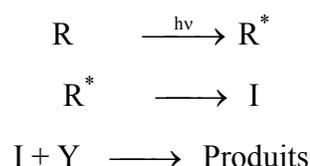
- dissociation en radicaux libres,
- décomposition en molécules,
- réarrangement intramoléculaire,
- arrachement d'un atome d'hydrogène (intra ou intermoléculaire),
- photoaddition,
- photodimérisation,
- photoionisation.

Nous pouvons citer aussi les réactions photoinduites où un réactif intermédiaire I produit photochimiquement est souvent utilisé pour initier une réaction thermique d'un composé Y. Cette dernière est en fait la réaction principale. Dans ce cas l'étape photochimique produit seulement l'initiateur de ce qu'on appelle une réaction photoinduite.

(a) Phototransformation directe



(b) Transformation photoinduite



II.5.2 Processus photophysiques

L'énergie excédentaire d'une molécule excitée peut être dissipée par d'autres voies que la réaction photochimique. Deux types de processus photophysiques permettront à une molécule de dissiper son énergie :

- Processus de désactivation non radiatif, telles que la Fluorescence et la Phosphorescence.
- Processus de désactivation radiatif, telles que la relaxation vibrationnelle, la Conversion interne, la Transition inter- système,...

III. TYPES DE TRANSFORMATIONS PHOTOCHEMIQUES DE POLLUANTS ORGANIQUES

La dégradation photolytique d'une molécule organique dans l'environnement peut être de deux types : directe ou indirecte.

III.1. Photodégradation directe

La phototransformation directe est une voie importante d'élimination des polluants organiques chimiquement stables et peu biodégradables. Elle ne peut intervenir dans le milieu aquatique naturel que si les espèces absorbent la lumière du jour, c'est-à-dire à $\lambda > 290-300\text{nm}$. C'est le cas de nombreux dérivés phénoliques sous leur forme moléculaire et surtout sous leur forme anionique qui absorbe à plus grande longueur d'onde. L'eau, milieu polaire et ionisant, joue souvent un rôle important sur l'orientation et la spécificité des réactions mises en jeu.

L'irradiation en milieu aqueux d'un composé organique dans le domaine de son spectre d'absorption peut conduire à une réaction chimique qui procède par deux voies principales :

- Soit par le transfert d'un électron d'une orbitale moléculaire dans une autre énergétiquement plus élevée (300 à 600 KJ mol⁻¹) pour provoquer diverses transitions électroniques : $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \pi^*$.
- Soit par la rupture des liaisons simples telles que :

C-H (412 KJ mol ⁻¹)	C-C (345 KJ mol ⁻¹)
C-Cl (338 KJ mol ⁻¹)	C-O (357 KJ mol ⁻¹)
C-S (372 KJ mol ⁻¹)	

La vitesse de photodégradation des composés organiques dépend principalement de l'intensité de la lumière absorbée, du coefficient d'extinction molaire à la longueur d'onde d'excitation, du rendement quantique de la réaction et des conditions opératoires utilisées.

III.1.1 Influence des conditions opératoires sur la photodégradation

Dans la perspective d'effectuer une interprétation correcte des résultats lors de l'étude de dégradation photolytique d'une molécule organique, une connaissance exacte des conditions opératoires est primordiale, puisque ces dernières ont un effet sur la dégradation des molécules en question. La réalisation d'une réaction photochimique, dans des conditions favorables, nécessite une étude préliminaire afin de sélectionner les deux parties essentielles d'un appareil photochimique qui sont le réacteur et la source lumineuse.

a) Source lumineuse

L'utilisation de différentes sources d'irradiation engendre des variations notables dans les données relatives à la photodégradation des molécules organiques. Ainsi, il a été démontré que la cinétique de dégradation et la formation des photoproduits dépendent non seulement de l'intensité de la source lumineuse, mais également de son domaine de longueur d'onde.

La plupart des lampes utilisées en photochimie sont des lampes à vapeur de mercure qui sont des lampes à arc et qui présentent entre elles des différences importantes (puissance, spectre d'émission); l'intensité relative des différentes raies émises dépend de la pression de mercure dans la lampe. Trois types de lampes à vapeur de mercure peuvent être distingués :

- Lampes à vapeur de mercure basse pression
- Lampes à vapeur de mercure moyenne pression
- Lampes à vapeur de mercure haute pression

Dans les laboratoires, les Lampes à vapeur de mercure basse pression, émettant à des courtes longueurs d'onde (de l'ordre de 254 nm), sont utilisées et permettent [Durand *et coll.*, 1994] :

- ✓ d'accélérer la vitesse de photodégradation d'une molécule,
- ✓ de déterminer le rendement quantique à cette longueur d'onde.

Néanmoins, il reste impossible dans ces conditions d'extrapoler les résultats à l'environnement puisque la longueur d'onde peut avoir un effet :

- ✓ sur le mécanisme de dégradation et ainsi sur les photoproduits formés,
- ✓ sur la distribution des photoproduits,

- ✓ sur la cinétique de dégradation,

Notons aussi, que pour s'approcher des conditions environnementales, l'utilisation de lampes munie d'arc de xénon et d'un filtre sélectionnant le domaine de longueur d'onde supérieur à 290 nm uniquement est préconisée [Yager *et coll.*, 1988].

b) Rendement quantique

On appelle rendement quantique de formation (ou de disparition) d'un produit au cours d'une réaction photochimique, le nombre de molécules de ce produit formées (ou disparues) par quantum absorbé.

$$\phi = \Delta n / N_a \quad (\text{B.8})$$

Δn est le nombre de molécules ayant réagi pendant un temps t .

N_a est le nombre de photons absorbés par le système pendant le même temps t .

Le rendement quantique dépend du flux photonique incident et de la longueur d'onde d'excitation.

La connaissance du rendement quantique est très importante pour comprendre les mécanismes des réactions photochimiques :

- Si chaque photon absorbé produit une transformation moléculaire, $\Phi = 1$.
- Si d'autres processus de désactivation ou d'autres réactions entrent en compétition avec la réaction photochimique étudiée, $\Phi < 1$.
- Si une réaction en chaîne est initiée par un produit primaire (radical), $\Phi > 1$.

c) Influence du milieu

Plusieurs paramètres du milieu influent sur la photodégradation d'une molécule. De ces paramètres nous pouvons citer :

- **Le pH**

Une modification de pH peut engendrer la modification d'une réaction photochimique en cours, soit directement en modifiant le spectre d'absorption de la molécule organique, ce qui provoque une modification de la vitesse de transformation ou du mécanisme de photodégradation, soit indirectement par modification des cinétiques d'hydrolyse en compétition avec la photodégradation [Wan *et coll.*, 1994 ; Singles *et coll.*, 1999 ; Zertal *et coll.*, 2001].

- **Le solvant**

Une modification du solvant apporte des renseignements sur le type de la transition électronique ($n \rightarrow \pi^*$ ou $\pi \rightarrow \pi^*$) mise en jeu lors de la photodégradation d'une molécule organique. Elle peut également être utile pour confirmer un mécanisme de photodégradation par l'examen de l'influence de la polarité du milieu ou du caractère protique [Pusino *et coll.*, 1999].

III.2 Transformation photoinduite

Pour les composés n'absorbant pas la lumière solaire, les transformations photoinduites constituent les seules voies de dégradation photochimiques possibles.

Dans ce cas, les photons sont absorbés par les très nombreuses substances présentes dans le compartiment aquatique où à la surface du sol, comme les molécules organiques où inorganiques, les macromolécules naturels où les particules minérales. Ces substances sont susceptibles d'agir comme sensibilisateurs où précurseurs d'espèces réactives capables de transformer les polluants organiques.

Le terme de photosensibilisateur est généralement réservé aux espèces qui donnent lieu à un transfert d'énergie. Ce phénomène n'intervient que faiblement dans l'environnement car la concentration des polluants est généralement trop faible pour permettre une interaction avec l'état excité des sensibilisateurs.

Par contre, de nombreuses espèces peuvent, par absorption de lumière, donner naissance à des espèces oxydantes qui induisent alors la dégradation oxydante : photocatalyseurs, complexes métallique, acides humiques, ions nitrates etc...

IV. PROCÉDES D'OXYDATION AVANCÉS (POAs)

La dégradation naturelle des polluants organiques dans l'environnement par photolyse directe est un processus très lent. Pourtant, il est intéressant d'utiliser l'énergie solaire comme procédé de dépollution. Ainsi est venue l'idée de mettre en place des méthodes de dépollution utilisant le rayonnement UV et des espèces actives photoinduites capables de générer des réactions de dégradation oxydante efficace et rapide. Ces méthodes sont appelées procédés d'oxydation avancés (POAs).

Sur le plan environnemental : les procédés d'oxydation avancés (POAs) se présentent aujourd'hui comme une alternative aux méthodes classiques devenues inefficaces pour éliminer des polluants organiques persistants. Ils peuvent s'intégrer dans la chaîne d'épuration des effluents regroupant les techniques conventionnelles. Le vocable POAs regroupe la photooxydation par l'eau oxygénée (H_2O_2), par l'ozone (O_3), la photolyse directe, la réaction photofenton ($Fe/H_2O_2/h\nu$), la photocatalyse homogène ou hétérogène.

IV.1. La photocatalyse

Le terme de photocatalyse est encore sujet à beaucoup de débats. Par exemple, [Suppan *et coll.*, 1994] affirment que l'idée de réaction photocatalytique est fondamentalement incorrecte. Ils expliquent que dans une réaction, la lumière est suppléante au catalyseur, lequel est toujours le réactant principal. En réalité, le terme de photocatalyse est plus large, il ne repose pas sur une action catalytique de la lumière, mais plutôt sur une accélération de la photoréaction par la présence du catalyseur. Le terme de photoréaction est parfois remplacé par réaction photoinduite ou par réaction photoactivée [Matatov *et coll.*, 1998].

La photocatalyse représente de nos jours une solution immergente aux problèmes de pollution des milieux aquifères, car pouvant oxyder la matière organique en produits élémentaires et moins toxiques. Ce procédé de dégradation a reçu beaucoup d'attention ces dernières années dans le cadre de la purification de l'eau en tant que procédé d'élimination de micropolluants organiques (par exemple : solvants, pesticides) et s'est montré récemment un procédé efficace de purification de l'air (élimination des odeurs et/ou COV). Les avantages potentiels de la photocatalyse à l'instar des autres POAs peuvent se résumer dans les points suivants :

- l'addition d'accepteurs d'électron (tel que H_2O_2) n'est pas nécessaire, le catalyseur peut être réutilisé.
- ne nécessite pas de co-produits.
- l'irradiation solaire peut être utilisée comme source d'activation des catalyseurs.
- une large gamme de composés organiques peut être minéralisée.
- demande peu d'énergie.
- minimise les rejets secondaires car c'est un procédé d'oxydation qui permet d'obtenir une excellente minéralisation des polluants.

Différentes applications spécifiques à la photocatalyse existent :

- application dans le revêtement autonettoyant de surfaces (verre, métaux, bétons, ciments,...).
- purification de l'eau.
- potabilisation de l'eau.
- purification de l'air.
- élimination des odeurs.
- détoxification des eaux de rinçage du matériel agricole ou industriel.
- décoloration d'effluents aqueux colorés (industries textiles).

IV.1.1 Photocatalyse en milieu hétérogène

La photocatalyse hétérogène implique les photoréactions se produisant à la surface du catalyseur. Si le processus de photoexcitation initial se produit sur une molécule adsorbée, le processus est nommé photoréaction catalysée. Si la photoexcitation initiale a lieu sur le catalyseur et qu'ensuite le catalyseur photoexcité réagit avec une molécule adsorbée, on parle de photoréaction sensibilisée. Dans tous les cas, la photocatalyse hétérogène fait référence à un semi-conducteur photocatalyseur ou à un semi-conducteur photosensibilisateur.

a) Catalyse

Un catalyseur est un solide qui a la propriété d'accélérer la vitesse de réaction d'une transformation chimique thermodynamiquement possible. Le catalyseur se retrouve en principe inaltéré à la fin de la réaction. Si le catalyseur est un solide, il est capable de créer des intermédiaires actifs d'un type différent : les espèces adsorbées (adsorption des réactifs à sa surface), donc la catalyse hétérogène est essentiellement un phénomène de surface.

La réaction ayant lieu non pas dans tout le volume d'une phase fluide, mais à l'interface solide/fluide, la formation des espèces adsorbées actives implique un transport des molécules vers la surface, suivie d'adsorption. La réaction de surface donne des produits qui doivent d'abord se désorber du solide, puis migrer dans la phase fluide. Un cycle catalytique se déroule donc en cinq étapes :

❶ **Transfert des réactifs vers la surface du solide** : la diffusion, processus physique, tend à égaliser les concentrations dans la phase fluide. Un courant de diffusion s'établit donc au

voisinage de l'interface solide/fluide, lorsque la consommation des réactifs sur la surface et la formation de produits provoquent dans cette région des gradients de concentration. En régime permanent, le flux J_i (en $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$) d'une substance (vers la surface du catalyseur) est proportionnel au gradient de concentration C_i de cette substance. Le facteur de proportionnalité, appelé coefficient de diffusion est beaucoup plus faible dans les liquides que dans les gaz.

② **Adsorption des réactifs sur le catalyseur** : l'adsorption se traduit par des ruptures de liaisons intermoléculaires et formation de liaisons avec la surface. Ces espèces adsorbées constituent des intermédiaires actifs qui, réagissant entre eux, permettront à la réaction de se dérouler suivant un mécanisme différent de l'activation thermique.

③ **Interactions entre réactifs adsorbés à la surface** : il est difficile de connaître les réactions qui se produisent à la surface du catalyseur. En effet, les réactions sont généralement trop rapides malgré les progrès des méthodes analytiques. D'autre part, on n'est jamais certain d'avoir identifié toutes les espèces adsorbées intervenant réellement dans une transformation.

④ **Désorption des produits de la surface catalytique** : une réaction catalytique est une suite de réactions élémentaires. Les sites actifs doivent être régénérés après désorption des produits.

⑤ **Transfert des produits quittant le catalyseur.**

En conclusion, la catalyse est caractérisée par une grande spécificité dans l'interaction entre les molécules et le solide. La compréhension de l'acte catalytique nécessite entre autres :

- de bien connaître la structure superficielle du solide, qui peut différer de sa structure massique ;
- d'identifier les espèces adsorbées et, parmi elles, les intermédiaires actifs ;
- d'établir la séquence d'étapes élémentaires traduisant la filiation entre les intermédiaires actifs conduisant à la transformation ; c'est l'objet de la cinétique.

b) Dioxyde de titane

Parmi une grande variété de semi-conducteurs, le dioxyde de titane TiO_2 est à l'heure actuelle le photocatalyseur le plus efficace et le plus étudié, du fait de sa forte activité photocatalytique, de sa stabilité dans les conditions d'utilisation, de sa non toxicité et son prix de revient relativement bas.

Ce photocatalyseur ainsi que les TiO₂ Millenium, dont les principales caractéristiques sont présentées sur le tableau B.1, ont souvent été utilisés sous forme de suspension colloïdale. Cette disposition nécessite un séparateur liquide solide en fin de traitement afin d'éliminer le catalyseur ce qui s'avère délicat et très coûteux. Les recherches actuelles s'intéressent à la fixation du catalyseur sur des supports inertes telle une plaque de verre, des fibres de verre ou autres types de supports.

Le TiO₂ existe sous trois formes cristallines: anatase, rutile et brookite. L'anatase et le rutile sont les formes les plus utilisées vu leur grande efficacité dans le traitement des eaux usées.

Tableau B.1 : Caractéristiques physico-chimiques du TiO₂ Degussa P25 et des TiO₂ Millennium

Aspect général	P 25	PC 50	PC 100	PC 105	PC 500
	Poudre blanche				
Taille des particules (cristallites) (nm)	30	20 – 30	15 - 25	15 – 25	5 - 10
Diffraction laser D50 (μ)	--	1,5	1,2	1,2	1,5
pH (10 % en poids)	3 – 4	2,5 – 4,5	1,5 – 3,5	3,5 – 5,5	5 – 7,5
TiO ₂ (% en poids)	> 97	≥ 97	≥ 95	≥ 95	≥ 95
Sulfate (SO ₃) (% en poids)	--	≤ 0,8	≥0,8 , ≤1,7	≤ 0,8	≤ 0,8
Na ₂ O (% en poids)	--	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
K ₂ O (% en poids)	--	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Anatase (% en poids)	70 – 80	≥ 99	≥ 99	≥ 99	≥ 99
Surface spécifique (B.E.T) (m ² /g)	55	45 ± 5	80 ≤ s ≤ 100	75 ≤ s ≤ 95	> 250
Refus tamis ≥ 0,85 mm (Nb de particules/kg)	--	0	0	0	0
Masse volumique apparente (kg/m ³)	3800	--	600-900	600-900	--

Le TiO₂ Degussa P25 est le standard de l'activité photocatalytique [Hoffman *et coll.*, 1995; Mills et Le Hunte, 1997 ; Litter, 1999]. Il est produit à haute température (<1200 °C) par hydrolyse de TiCl₄ en présence d'hydrogène et d'oxygène. Le TiO₂ ainsi formé, est traité à l'état de vapeur afin d'éliminer le HCl formé. La pureté du TiO₂ résultant est de 99.5% et la

forme cristalline est anatase: rutil en proportions respectives de 70:30. La poudre du Degussa P25 se caractérise par une surface spécifique de $50 \pm 15 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ et un diamètre de particule de 21 nm.

Les succès dans l'utilisation du TiO_2 résident dans les faits suivants :

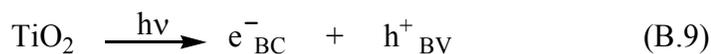
- ✓ car thermiquement stable, le processus se produit dans les conditions ambiantes,
- ✓ la photocyclisation des intermédiaires est minimisée ou complètement évitée,
- ✓ la minéralisation des substrats est toujours complète jusqu'à l'obtention du CO_2 [Matthews, 1986 ; Pelizzetti *et coll.*, 1988],
- ✓ peu coûteux,
- ✓ moins polluant,
- ✓ peut être fixé sur des supports convenables,
- ✓ peut être excité par la lumière solaire, pouvant absorber de 2 à 5% de l'intensité totale de la lumière solaire,

c) Principe de la photocatalyse

Le principe de la photocatalyse hétérogène repose sur l'absorption, par un semi conducteur, d'une radiation lumineuse (le plus souvent ultraviolet) d'énergie supérieur à la bande interdite du semi conducteur tel que le TiO_2 , ZnO , CdS , WO_3 , SnO_2 ...que l'on introduit sous la forme de grains solides de faibles dimensions. L'excitation photonique de TiO_2 revient à créer des paires d'électron-trou positif, c'est-à-dire un système oxydoréduction, en faisant passer les électrons de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC) à travers la bande interdite (Figure B.3). Les électrons ou les trous ainsi créés peuvent réagir avec les groupes superficiels ou les espèces adsorbées (ions, molécules...).

Le mécanisme de la photocatalyse comprend les réactions suivantes [Ollis *et coll.*, 1989] :

↪ La première étape après l'absorption d'un photon est donc la promotion d'un électron à la bande de conduction (e^-_{BC}) et la création d'un trou positif h^+_{BV} .



↪ Les trous créés se déplaceront vers la surface du matériau où leur pouvoir oxydant élevé pourra se manifester vis-à-vis d'espèces oxydables adsorbées. En particulier, les donneurs

d'électrons qui remplissent les trous de la bande de valence peuvent être H_2O, OH^- , ou encore le polluant P.

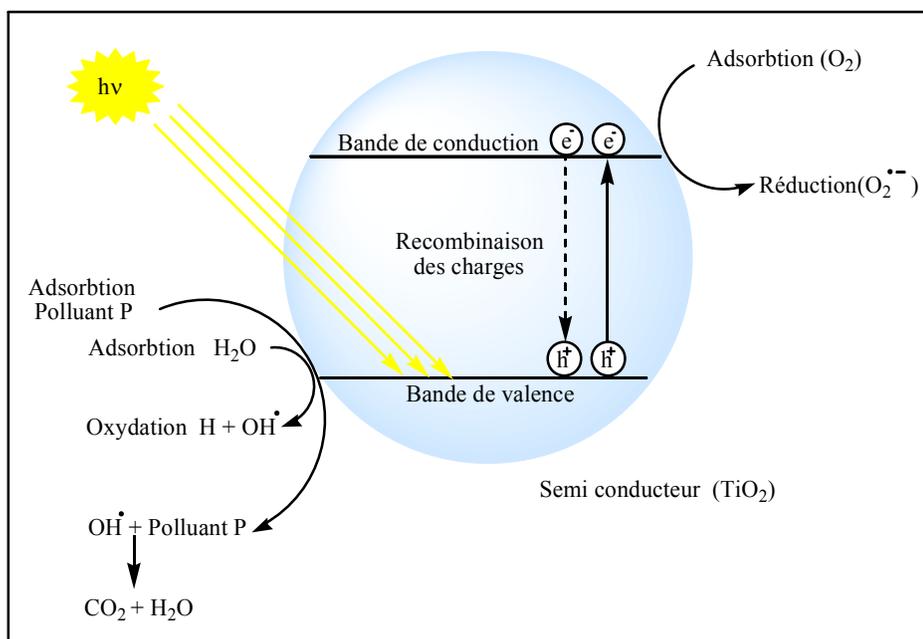
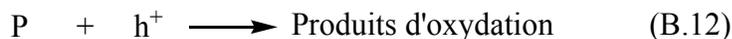
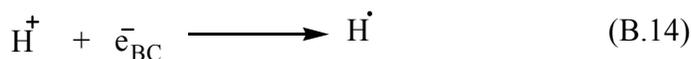


Figure B.3 : Principe de la photocatalyse

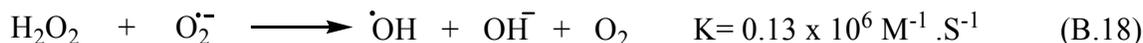
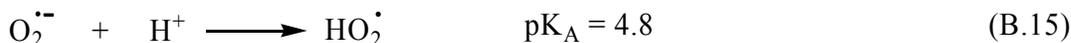
↳ De leur côté, les électrons produits agissent sur les espèces adsorbées réductibles. Il est admis qu'en milieu aéré les électrons qui ont acquis l'énergie de la bande de conduction sont captés par l'oxygène adsorbé pour donner des ions –radicaux super oxyde et un nouvel état d'équilibre s'établit à la surface de l'oxyde.



↳ En phase aqueuse et à faibles pH, les protons adsorbés entrent en compétition avec l'oxygène pour capturer l'électron photogénéré, ce qui limite l'oxygène dans son rôle d'accepteur d'électron :



↳ Cependant la présence des protons favorise la formation de H₂O₂ qui produit rapidement les radicaux OH[•] Selon les équations :



↳ Le H_2O_2 formé peut constituer une voie supplémentaire de capture des électrons ou des trous positifs, ce qui limiterait la recombinaison des charges pour favoriser la production de radicaux actifs photocatalytiquement.

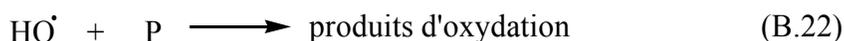


↳ Il a été également suggéré que l'oxydation des ions superoxyde par les trous positifs pouvait conduire à la formation d'oxygène singulet :



L'oxygène singulet, les radicaux hydroperoxyde et les ions superoxyde, ainsi obtenus, jouent un rôle secondaire en photocatalyse.

↳ Le radical hydroxyle formé par les réactions B.10, B.11, B.18 et B.19 est un agent oxydant de très courte durée de vie, mais très puissant, capable d'oxyder les composés organiques les plus réfractaires. Ainsi les radicaux hydroxyle réagissent avec les composés aromatiques suivant une cinétique contrôlée uniquement par la diffusion.



↳ Notons enfin qu'en l'absence d'oxygène le processus principal est la recombinaison électron trou [Rasaiah *et coll.*, 1990] :



Cette réaction explique l'importance de l'eau et de l'oxygène dans le processus photocatalytique [Yuksel, 1996]. La recombinaison trou/électron est un facteur qui limite

l'efficacité de cette méthode car la probabilité de recombinaison est d'environ 99,9% [Rothenberger *et coll.*, 1985]. De plus, seule une fraction du spectre solaire (5 % environ) est effectivement utilisable pour la dégradation.

↳ Il existe plusieurs solutions pour augmenter l'efficacité photocatalytique : le dopage du semi-conducteur par d'autres métaux pour élargir la gamme d'absorption vers le visible ou encore l'addition au milieu réactionnel d'accepteurs d'électrons (ozone, peroxyde d'hydrogène, Fe^{3+} , ...) limitant la recombinaison des charges [Cunningham *et coll.*, 1994 ; Brezova *et coll.*, 1997 ; [Hachem *et coll.*, 2001].



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



Malheureusement, le coefficient d'absorption molaire est faible entre 300 et 400 nm. Il est alors nécessaire d'utiliser une très forte concentration en peroxyde d'hydrogène pour provoquer l'oxydation efficace des produits.

d) Facteurs affectant la photocatalyse hétérogène

Parmi les facteurs influençant la dégradation photocatalytique, nous pouvons citer :

- ✓ la présence des accepteurs d'électrons (O_2 , H_2O_2 , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, ...),
- ✓ le pH de la solution aqueuse,
- ✓ la concentration en catalyseur,
- ✓ la concentration initiale en polluant,
- ✓ le flux lumineux,
- ✓ la température,
- ✓ la présence d'ions en solution.

e) Avantages de la photocatalyse hétérogène

L'application de la photocatalyse hétérogène présente de nombreux avantages dans le domaine de traitement des eaux et de l'air :

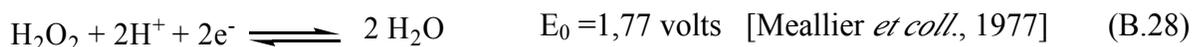
- ✓ Pas d'additif chimique.
- ✓ Pas de résidus polluants.
- ✓ TiO₂ est synthétisé à partir d'éléments disponibles industriellement, sans nuisance écologique.
- ✓ Destruction par minéralisation complète des polluants organiques à température ambiante.
- ✓ Effet bactéricide fort.

IV.1.2 Photocatalyse en milieu homogène

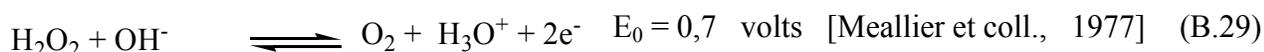
a) Dégradation en présence du peroxyde d'hydrogène

① Propriétés oxydo-réductrices du peroxyde d'hydrogène

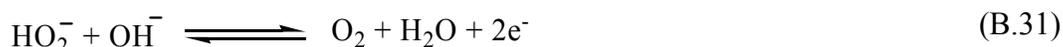
Le peroxyde d'hydrogène est l'un des oxydants les plus utilisés. C'est un oxydant relativement fort et sa structure moléculaire présente une liaison O-O de faible énergie. Il présente un caractère amphotère d'oxydo-réduction [Dore, 1989]. Il peut donc se comporter comme un oxydant :



et comme un réducteur :



En milieu alcalin, les équilibres correspondant à (B.28) et (B.29) deviennent :

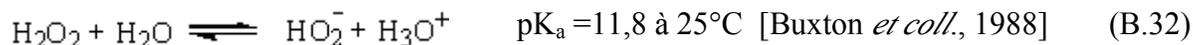


Bien que son potentiel d'oxydation soit assez élevé, le H₂O₂ se comporte comme un oxydant faible vis-à-vis des composés organiques [Masschelein et coll., 1977]. Dans ce cas, sa réactivité est rarement liée aux propriétés oxydo-réductrices [Roques, 1990].

② Spectre d'absorption du peroxyde d'hydrogène

Le peroxyde d'hydrogène absorbe la lumière à des longueurs d'ondes inférieures à 360 nm (Figure B.4).

Selon la valeur de pH, un équilibre est établi entre la forme moléculaire et la forme dissociée du peroxyde d'hydrogène :



Lorsque le pH est inférieur au pKa du peroxyde d'hydrogène, la forme moléculaire H_2O_2 est prédominante. Par contre, HO_2^- est la forme majoritaire à des pH supérieurs au pKa.

Compte tenu du spectre d'absorption (Figure B.4), il ressort que la forme dissociée HO_2^- absorbe mieux que la fore neutre.

A la longueur d'onde 253,7 nm les coefficients d'adsorption molaire de H_2O_2 et HO_2^- sont respectivement : $\varepsilon_{\text{H}_2\text{O}_2} = 18,61 \text{ L. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ et $\varepsilon_{\text{HO}_2^-} = 240 \text{ L. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

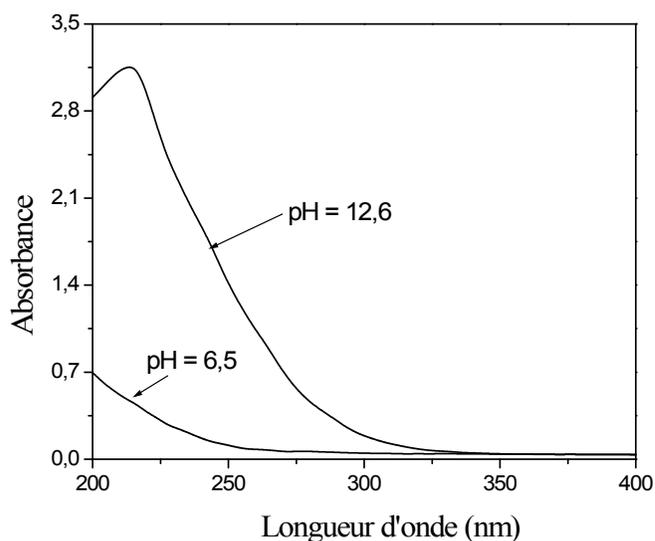


Figure B.4 : Spectre d'adsorption UV-visible du peroxyde d'hydrogène

③ Photolyse du peroxyde d'hydrogène

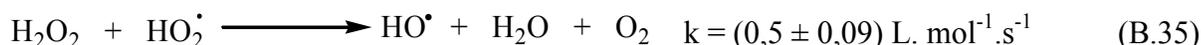
Plusieurs travaux ont confirmé que la première étape de la photolyse du peroxyde d'hydrogène conduit à la formation de deux radicaux hydroxyle et non pas à la formation de l'eau et de l'atome d'oxygène [Buxton *et coll.*, 1963 ; Laming *et coll.*, 1969].

A des longueurs d'onde inférieures à 360 nm, cette photolyse intervient par une coupure homolytique de la liaison (O-O). Les radicaux hydroxyle, entités très réactives, peuvent initier une chaîne de réactions radicalaires suivant le schéma réactionnel proposé par [Haber *et coll.*, 1931] :

♦ **Initiation :**



♦ **Propagation :**



♦ **Terminaison :**



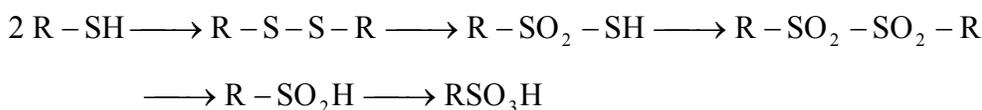
La réaction globale de la décomposition du peroxyde d'hydrogène conduit à la formation de l'eau et de l'oxygène comme produits finaux de réaction :

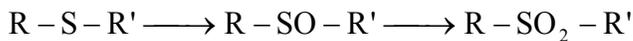


Lea, (1949) fut l'un des premiers à étudier la photolyse du peroxyde d'hydrogène. Il a montré que la vitesse de photolyse du H_2O_2 obéit à une loi cinétique d'ordre 1 par rapport à la concentration de H_2O_2 , et qu'elle dépend du flux photonique absorbé par la solution.

b) Action de H_2O_2 sur les thiols (composés soufrés)

L'oxydation des thiols par le peroxyde d'hydrogène peut potentiellement conduire à la formation de produits présentant tous les degrés d'oxydation jusqu'aux acides sulfoniques tandis que les sulfures organiques sont oxydés en sulfoxydes et en sulfone [Schirmann et Delavarenne, 1979].





c) Dégradation des composés organiques par H₂O₂/UV

Le procédé H₂O₂/UV a été très utilisé dans le processus d'oxydation de plusieurs composés organiques (aromatiques et aliphatiques), en faisant intervenir les radicaux HO[·]. Les résultats obtenus avec ce type de système ont permis d'élucider les divers mécanismes réactionnels se produisant lors de la dégradation de ces composés et de définir en même temps les conditions optimales, notamment la dose de H₂O₂, pour les utiliser dans le traitement des effluents industriels et des eaux potables [Mansour, 1985 ; Moza *et coll.*, 1988 ; Guittonneau *et coll.*, 1988 b ; Nicole, 1990]. Lors de ces études, il a été remarqué ce qui suit :

- l'oxydation est plus rapide avec H₂O₂/UV qu'en photolyse UV seule
- La minéralisation est totale pour le chlore organique (ce dernier est transformé en chlorures).
- La minéralisation est incomplète pour l'azote organique (ce dernier devrait être transformé en NO₃⁻).
- La dégradation du produit parent conduit à la formation des sous produits aromatiques hydroxylés.

PARTIE C : Le 2-MERCAPTOBENZOTHAZOLE (MBT)

I. Structure chimique et principales utilisations

Le 2-mercaptobenzothiazole (MBT) est un polluant toxique, faiblement biodégradable [Li *et coll.*, 2004]. Il est notamment employé dans la fabrication de caoutchouc en tant que produit chimique additif, en particulier de pneumatiques, où il agit comme catalyseur de vulcanisation [Malouki, 2004]. Mais il a également d'autres utilisations, notamment comme inhibiteur de corrosion [Chen *et coll.*, 1996], dans la fabrication d'autres accélérateurs de vulcanisation, comme drogue antifongique dans les applications médicales et comme fongicide dans l'industrie du cuivre et du bois [Paxeus, 1996].

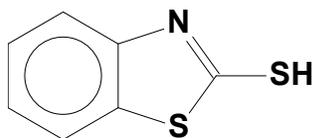


Figure C.1 : Structure chimique du 2-mercaptobenzothiazole (MBT)

En 1985, la production de MBT était de 25000 tonnes aux Etats-Unis. L'Agence Américaine de l'Environnement estimait que près de 500 tonnes étaient relarguées dans la nature [Gaja *et coll.*, 1998].

Le lessivage des produits manufacturés est la source principale d'une contamination indirecte par le MBT. Il peut être également relargué dans l'environnement via les stocks de vieux pneus et des voies à grande circulation. Au bout de cinq étapes de lessivage réalisées sur des pneus, il a été montré que près de 50 % de la quantité initiale de MBT est entraînée [De Wever *et coll.*, 2001].

Des études de toxicité ont en effet montré que le 2- Mercaptobenzothiazole (MBT) est allergène chez l'homme, mutagène et cancérigène chez le rat et présente un caractère biocide (inhibition du processus de nitrification). Il peut être toxique pour les organismes aquatiques, entraver le traitement des eaux résiduaires et empêcher également la dégradation de composés facilement dégradables [Fiehn *et coll.*, 1998]. Ainsi, le déplacement de MBT dans l'environnement a causé beaucoup de souci [Gaja *et coll.*, 1998 ; Li *et coll.*, 2005]. Cependant, très peu d'études de la dégradation de MBT ont été réalisées.

II. Elimination du 2-mercaptobenzothiazole

La littérature fournit peu d'informations sur la rétention de MBT lors du processus d'adsorption ainsi que son comportement photochimique. Cependant, il a surtout été étudié du point de vue écologique, biologique et toxicologique.

Du point de vue photochimique, les premières études ont été réalisées sur la photolyse directe en solutions organiques. Actuellement, les recherches s'orientent de plus en plus vers l'utilisation des procédés avancés d'oxydation. Dans ce qui suit, nous allons résumer brièvement les principaux travaux cités dans la littérature concernant ce substrat, à intérêt environnemental croissant en se basant essentiellement sur le travail de Malouki, 2004.

Pàrkànyi et Abdelhamid (1985) ont étudié la photolyse directe de MBT dans un milieu organique (benzène ou toluène) en présence d'oxygène, visant en premier lieu l'identification des produits intermédiaires formés ou ceux considérés comme produits terminaux stables. Les auteurs ont remarqué que le produit principalement formé était le bis-(2-benzothiazole) disulfure, alors que la bis-(2-benzothiazole) disulfone correspondante a été obtenue comme intermédiaire avec le benzothiazole sulfate comme produit final de la réaction dans des solutions d'acétonitrile, de méthanol ou d'éthanol. Ils ont signalé que la présence d'oxygène est indispensable pour que la réaction puisse avoir lieu, alors que l'eau serait nécessaire pour les étapes ultérieures de la séquence réactionnelle.

En présence de la lumière solaire le 2-(thiocyanométhylthione)benzothiazole (TCMBT) subit une photolyse directe dans un tampon phosphate produisant ainsi le MBT ($\eta = 0,5$) et des traces de BT. Les auteurs ont ensuite procédé à une étude photochimique de MBT; le produit majoritaire de la photolyse de TCMBT. Les rendements quantiques de transformation solaire de TCMBT et de MBT sont estimés à 0,01 et 0,002 respectivement.

La photolyse de MBT a conduit à la formation de trois photoproduits : le BT (28-47 %), le dihydroxybenzothiazole (OBT) (4-5 %) et des traces d'un autre produit non identifié. À l'issue de leur étude, les chercheurs ont proposé une voie partielle de la dégradation de cette famille des benzothiazoles dans l'environnement aquatique. Finalement, les auteurs ont conclu une persistance et une bioconcentration faibles de TCMBT et MBT dans ces conditions alors que le BT, MTBT et OBT se présentent comme des produits finaux stables dans le milieu.

Lors de ces études, les auteurs n'ont avancé aucun mécanisme explicatif de la transformation de MBT en ces principaux photoproduits en solution aqueuse. Ils se sont contentés d'avancer seulement le mécanisme proposé par Pàrkànyi et Abdelhamid, cité plus haut et qui concerne les milieux organiques en particulier.

Devant l'ampleur et la diversité des sources constituant une entrée de MBT et produits de dégradation dans l'environnement, les chercheurs ont eu de plus en plus recours aux procédés d'oxydation avancée (O_3 , H_2O_2 et les semiconducteurs couplés à l'UV ou non) pour leur élimination voire leur minéralisation.

Dans ce contexte, Fiehn *et coll.*, (1998) ont rapporté l'ozonation de MBT dans l'eau pure ou dans l'eau usée alimentée par des tanneries à différents pH pour évaluer sa destruction oxydative. Tous les tests d'oxydation ont révélé une similitude concernant la séquence

d'apparition des produits majoritaires de la transformation. Le MBT ainsi que ses produits de dégradation montrent une affinité élevée envers l'ozone comme l'indiquent leurs vitesses d'oxydation partielle et de minéralisation.

Andreozzi *et coll.*, (2001) ont essayé de proposer un modèle cinétique de la dégradation de MBT et de OBT. Le modèle établi a permis une meilleure estimation des constantes cinétiques concernant l'attaque des radicaux hydroxyle sur les molécules cibles avec un système H₂O₂/UV. Les auteurs ont montré que les valeurs obtenues avec ce modèle sont en accord avec celles rapportées dans la littérature pour d'autres composés hétérocycliques.

Habibi *et coll.*, (2001) ont étudié l'oxydation photocatalytique de cinq genres de mercaptans comprenant MBT et constaté qu'ils pourraient être presque totalement minéralisés en ion d'anhydride carbonique et de sulfate.

Par ailleurs et dans un autre contexte, plusieurs études ont eu pour perspective de clarifier le phénomène d'adsorption des molécules organiques. Dans ce cadre Valdes *et coll.*, 2003 ont été intéressés par la détermination de la relation entre les structures moléculaire et surfaciale et la capacité d'adsorption de MBT sur le charbon actif.

Deux types du charbon actif ont été étudiés : le premier est du type « filtrisorb-400 », le seconde est de même nature que le premier, mais traité en plus avec différentes doses d'ozone. Les propriétés chimiques de ces matériaux ont été évaluées par différentes techniques d'analyse. Enfin, une étude comparatif des résultats d'adsorption avec les matrices adsorbantes du charbon actif, ont montré que le procédé d'ozonation induit une diminution de la capacité d'adsorption, car ce procédé peut augmenter les groupement hydrophile dans la structure cristalline du charbon.

En 2004, deux travaux d'un grand intérêt ont été publiés :

L'objectif du premier était l'étude de la dégradation de MBT par vois photocatalytique, le second s'est intéressé à sa transformation directe et photoinduite.

Le TiO₂ sous sa forme anatase, bien que présentant la meilleure activité photocatalytique parmi tous les semiconducteurs, n'est cependant actif que sous une irradiation UV. L'obtention d'une activité dans le visible et l'amélioration des propriétés photocatalytiques des semi conducteurs, notamment par un dopage cationique, laisse entrevoir

de nombreuses applications aujourd'hui non pratiquées. Dans ce but, Li *et coll.*, (2004) ont étudié l'influence du dopage au Lanthane par une méthode d'imprégnation de films de TiO₂ obtenus par une méthode sol-gel. L'effet de la teneur en dopant est étudié tant au plan des propriétés optiques, que structurales et chimiques et a été mis en relation avec l'activité photocatalytique dans l'UV et le visible des films. Cela est testé dans la dégradation photocatalytique de MBT à 365 nm. Un taux de dégradation de 56 % d'une solution (2,5 10⁻⁴ M) a été obtenu en présence de 10 g.L⁻¹ de TiO₂ après une heure d'irradiation. Par contre, la disparition de MBT était pratiquement totale avec 1,2 % La⁺³-TiO₂ (10 g.L⁻¹). Ce résultat a été attribué aux modifications structurales et adsorbantes du TiO₂ survenues lors du dopage du catalyseur par l'ion lanthane. Cependant, aucun mécanisme réactionnel n'a été proposé dans cette étude.

Malouki *et coll.*, (2004) ont examiné la photolyse directe de MBT à 313 nm dans un milieu aéré, visant en premier lieu l'identification des premières espèces intermédiaires formées ainsi que les produits finaux. Ils ont montré que la phototransformation de MBT anionique à 313 nm conduit à la formation du Benzothiazol (BT) et du 2-hydroxybenzothiazol (OBT) comme photoproduits finaux majoritaires. Ils ont pu également détecter par photolyse laser ($\lambda_{exc} = 266$ nm) trois espèces intermédiaires : l'état excité triplet de MBT anionique ($\lambda_{max} = 510$ nm, $\tau = 0,2$ μ s), l'électron solvaté et le radical benzothiazol ($\lambda_{max} = 350$ nm, $\tau \approx 100$ μ s). A partir des résultats obtenus, un mécanisme réactionnel a été proposé.

Dans une deuxième étape, le MBT a été dissous dans deux milieux différents, le premier est une eau purifiée tamponnée à pH = 8 et la deuxième est une eau naturelle de lac. Les deux solutions ainsi obtenues ont été exposées à la lumière solaire. Les résultats obtenus ont confirmé la décomposition de MBT en deux photoproduits majoritaires précédents. Ils ont montré aussi que la vitesse de décomposition du substrat dissous dans l'eau naturelle est quatre fois supérieure à celle de l'eau purifiée. Ce résultat a été attribué à la présence des espèces chromophores qui contribuent de manière significative à la transformation de MBT dans les milieux naturels.

La dégradation photocatalytique de MBT a de nouveau été abordée par Li *et coll.*, (2005), qui ont testé l'activité du catalyseur Ce³⁺-TiO₂ dans un milieu aqueux. Ils ont observé que la vitesse de dégradation de MBT est fortement influencée par la concentration des ions Ce⁺³. En effet, l'augmentation de la concentration de ces ions entraîne une élévation importante de la constante d'équilibre d'adsorption et par conséquent l'amélioration de la vitesse de

disparition, ceci est dû à une réduction de la recombinaison électron/trou positif. Cependant, cette amélioration est limitée par une concentration critique des ions Ce^{+3} . Les résultats obtenus leur ont permis de conclure que l'activité photocatalytique sous irradiation UV-visible est augmentée par le dopage du TiO_2 . Notons là encore, que le mécanisme réactionnel de la disparition de MBT n'a pas été proposé.

Enfin, une étude très récente a été réalisée par Chengshuai *et coll.*, (2006) sur la photodégradation de MBT par les oxydes et les oxalates de fer. Ces auteurs ont souligné en particulier l'effet du pH du milieu et la formation des espèces réactives $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ sur le processus photochimique. Ils ont également montré que la dégradation de MBT :

- ❖ dépend fortement de la stabilité et de la structure cristalline des oxydes de fer, mais aussi de la concentration initiale de l'acide oxalique utilisé. Toutes les cinétiques obtenues sont du premier ordre,
- ❖ peut être augmentée considérablement en présence d'acide oxalique et un oxyde de fer à cause de la formation dans le milieu de H_2O_2 (présence simultanée de Fe^{+2} et Fe^{+3} et de H_2O_2 , réactif de fenton).

CHAPITRE II

METHODES EXPERIMENTALES

II.1. Produits utilisés

Les expériences menées dans le cadre de cette recherche, dans diverses conditions, ont nécessité les produits de qualités analytiques suivantes :

II.1.1. Substrat

- ▶ 2- Mercaptobenzothiazole ($C_7H_5S_2N$) Aldrich

II.1.2. Supports inorganiques (Adsorbants)

Cinq adsorbants différents ont été utilisés : 03 charbons actifs en poudre, deux d'origine végétale et un d'origine animale, et deux argiles. Avant leur utilisation, ces supports ont été simplement séchés à 105 °C pendant 24 h dans une étuve puis conservés dans un dessiccateur.

- ▶ Charbon actif en poudre d'origine végétale type 1 (CAP V₁)
- ▶ Charbon actif en poudre d'origine végétale type 2 (CAP V₂)
- ▶ Charbon actif en poudre d'origine animale (CAP A)
- ▶ Bentonite
- ▶ Kaolin

II.1.3. Semi-conducteurs

- ▶ Bioxyde de titane (TiO₂) Degussa P25
- ▶ Bioxyde de titane (TiO₂) Millenium Tiona PC50, PC100, PC105, PC500.

La société Millenium Inorganic garde une certaine confidentialité sur les structures de ces produits.

II.1.4. Réactifs, additifs et solvants

- ▶ Acide chlorhydrique (HCl) Merck (25 %, d = 1,18)
- ▶ Acide perchlorique (HClO₄) Merck (70 %, ρ = 1,67 kg. L⁻¹)
- ▶ Bromure de potassium (KBrO₃) Labosi (99 %)
- ▶ Chlorure de sodium (NaCl) Labosi (99,5 %)
- ▶ Hydroxyde de sodium (NaOH) Carlo Erba (98 %)
- ▶ Peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) Labosi (30 %; d₂₀⁴ = 1,11)
- ▶ Nitrate de sodium (NaNO₃) Fluka (> 99%)
- ▶ Méthanol (pour HPLC) Carlo Erba

► Acétonitrile (pour HPLC)

Carlo Erba

II.2. Dispositifs expérimentaux

II.2.1. Dispositif d'adsorption

Les expériences d'adsorption ont été réalisées dans un réacteur en verre muni d'une double enveloppe permettant une circulation d'eau (Figure II.1). La dispersion des particules solides, charbon ou argile, est assurée par une agitation magnétique. Le contrôle de la température a été effectué par simple lecture au thermomètre.

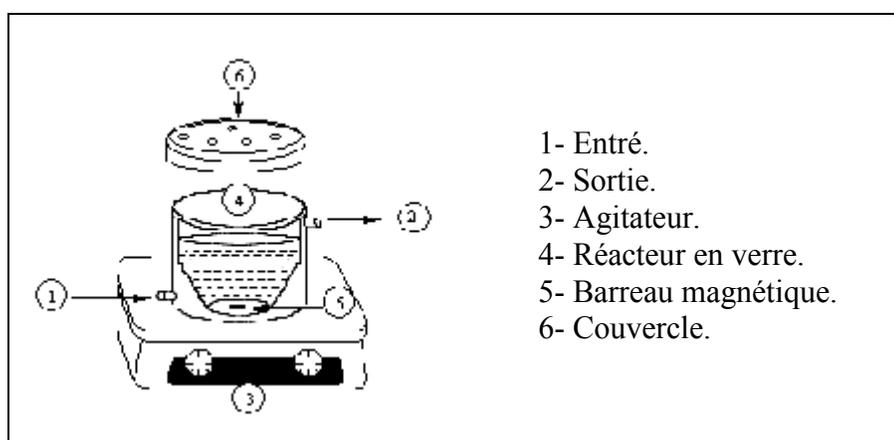


Figure II.1 : Réacteur d'adsorption

II.2.2. Dispositif d'irradiation

a) Irradiation monochromatique à 365 nm

Les irradiations ont été effectuées à 365 nm à l'aide d'un dispositif équipé d'une, deux ou trois lampes de 125 W type Philips HPW 125, entouré d'un miroir cylindrique et placé sur une plaque d'agitation (Figure II.2). Ces lampes sont des lampes à vapeur de mercure moyenne pression, dont l'émission est filtrée par un globe noir qui laisse principalement passer la raie à 365 nm (environ 85 % de l'énergie) et de façon mineure, les raies situées à 334 nm (environ 7 % de l'énergie) et à 313 nm (2 % de l'énergie). Le réacteur en Pyrex, muni d'une chemise de refroidissement par eau, est placé dans l'axe du système.

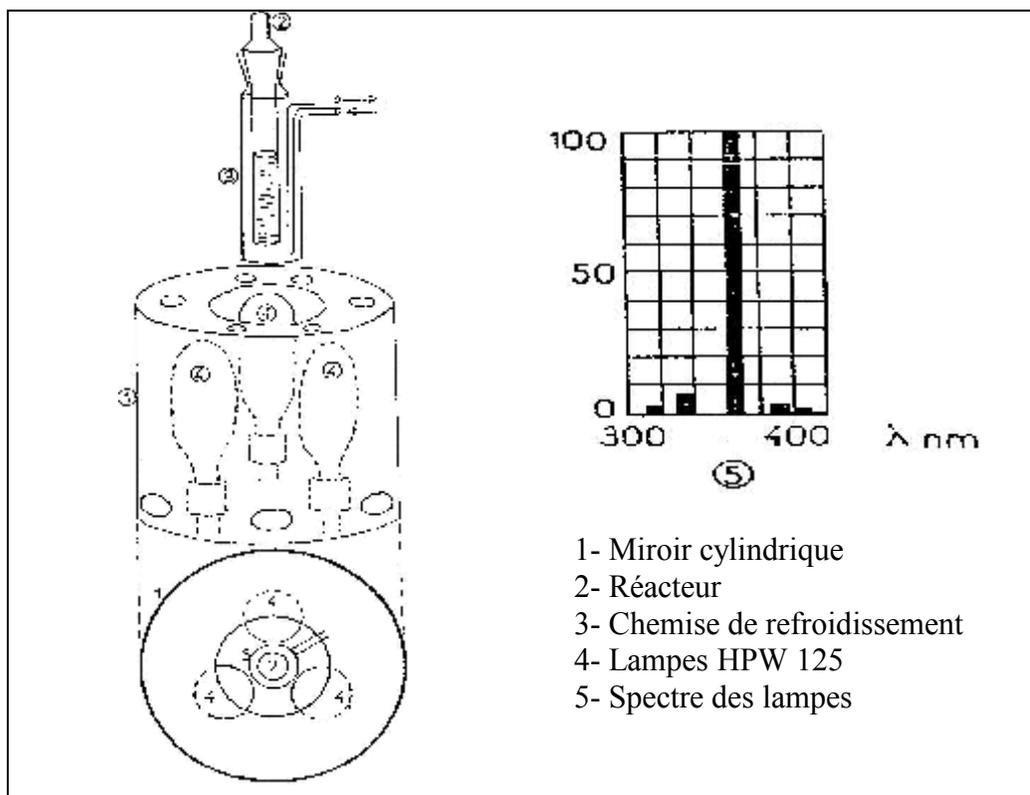


Figure II.2 : Dispositif d'irradiation monochromatique (à 365 nm)

b) Irradiation polychromatique ($300 \text{ nm} < \lambda < 450 \text{ nm}$)

Dans ce cas, le dispositif utilisé est constitué d'un cylindre à base elliptique à l'intérieur duquel est placé, sur l'un des deux axes focaux, un tube fluorescent de type « Philips TLAD 15 W/05 » (Figure II.3). Le spectre d'émission de cette lampe présente un maximum vers 365 nm et une largeur de bande à mi-hauteur de 50 nm. Le réacteur, en Pyrex, muni d'une double enveloppe permettant une circulation d'eau, est placé sur 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 de solution est assurée par une agitation magnétique.

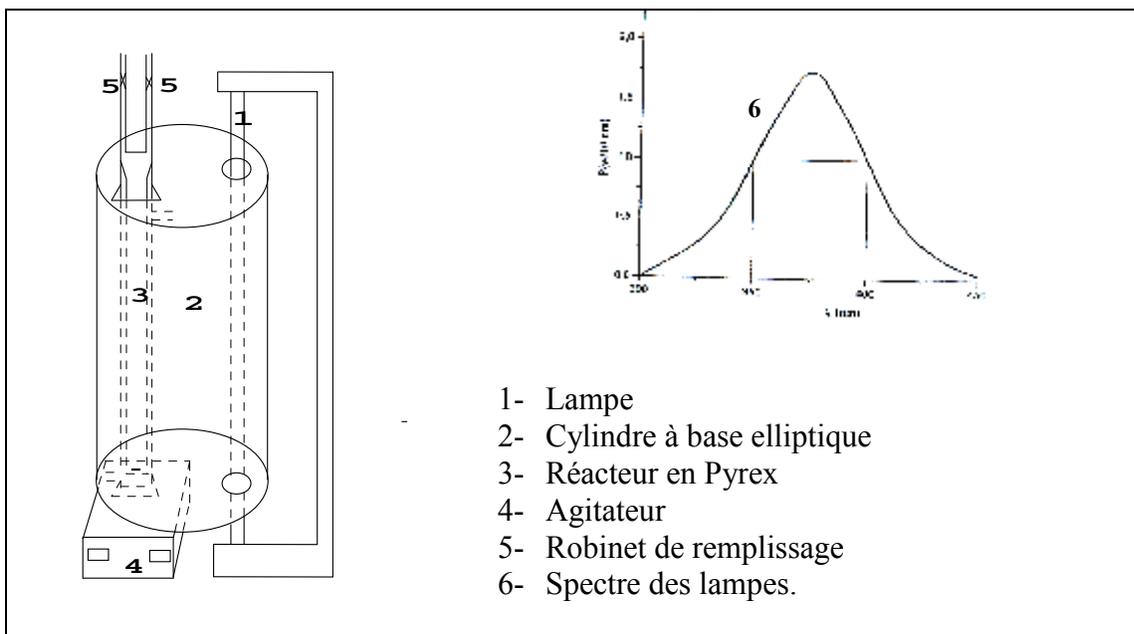


Figure II.3 : Dispositif d'irradiation polychromatique ($300 \text{ nm} < \lambda_{\text{irr}} < 450 \text{ nm}$)

c) Irradiation en lumière solaire

Les solutions ont été exposées à la lumière solaire durant les mois de mars-avril et juillet-août à Constantine (environ 600 m d'altitude). Des tubes cylindriques en pyrex, de diamètre intérieur 4 cm et de longueur 26 cm, posés horizontalement sur le sol étaient remplis au tiers de leur volume, de façon à présenter une surface libre suffisante. Un tube latéral en forme de crochet leur permettait de rester ouverts à l'atmosphère tout en limitant la pollution par des substances étrangères (Figure II.4).

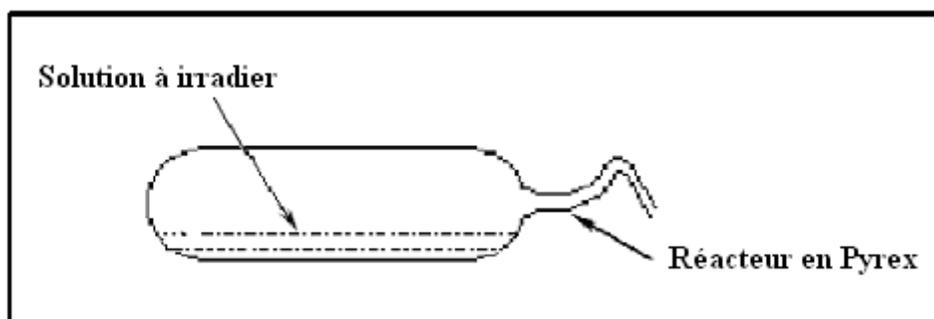


Figure II.4 : Réacteur d'irradiation en lumière solaire.

II.3. Méthodes d'analyse

Les méthodes d'analyse utilisées ont permis de suivre les cinétiques de disparition du substrat étudié et de déterminer qualitativement la formation des sous-produits de réaction.

II.3.1. Chromatographie liquide à haute performance (HPLC)

L'HPLC est une technique qui permet de séparer les mélanges liquides en fonction de leur différence de solubilité entre la phase mobile et la phase stationnaire. Pour l'analyse des solutions irradiées de MBT, la phase mobile utilisée est polaire et la phase stationnaire, formée d'un matériau poreux constitué de petites particules, est apolaire (chromatographie en phase inverse).

a) HPLC couplée à un détecteur d'absorption UV-visible

Les analyses ont été effectuées sur un ensemble chromatographique Waters constitué d'un passeur d'échantillons (*Waters 717*), de deux pompes (*waters 510*) et d'un détecteur d'absorption UV-visible à barrette de diodes (*Waters 996*) permettant l'enregistrement des spectres d'absorption UV-visible des composés séparés par la colonne. Nous avons utilisé une colonne NUCLEDUR 100 C₁₈ 250 x 4,6 mm (5 µm) munie d'une précolonne contenant la même phase. Le débit était de 1ml.min⁻¹. L'éluant était constitué de 45 % d'eau (0,1 % H₃PO₄) et de 55 % méthanol. La longueur d'onde de détection a été fixée à 280 nm.

b) HPLC couplée à un détecteur de spectrométrie de masse (LC/MS)

Les analyses LC/MS ont été réalisées à l'université Blaise Pascal de Clermont-Ferand sur un appareil *Hewlett-Packard HP1100-MSD*. La partie chromatographique est composée d'une pompe quaternaire basse pression, d'un four de colonne thermostaté à 40 °C et d'un détecteur UV-visible à barrette de diodes. Nous avons utilisé une colonne de type *Altima C18 5µm x (100 x 3,5 mm)* de marque *Interchim*. La phase mobile était un mélange eau-méthanol (30/70). La détection par spectrométrie de masse est constituée d'un analyseur quadripolaire précédé d'une interface électrospray (ESI) fonctionnant en mode positif ou négatif. Dans ce travail seul le dernier mode a été utilisé.

Les conditions d'ionisation de la source ESI sont les suivantes :

- ❑ gaz de nébulisation (N₂ pur) : débit de 11 L.min⁻¹
- ❑ tension capillaire : 4000 V (SEI positif ou négatif)
- ❑ tension de fragmentation : 20, 120 V

II.3.2. Spectrophotométrie d'absorption UV visible

Le spectrophotomètre que nous avons utilisé est un appareil qui permet de mesurer directement les densités optiques. Les analyses sont effectuées sur un spectrophotomètre "Helios α -Unicam Spectronic" piloté par un ordinateur. Les longueurs d'onde maximales sont obtenues directement par balayage automatique entre 200 et 800 nm. Des cuves en quartz de 1 cm de trajet optique sont utilisées. Des échantillons témoins sans adsorbants sont préparés afin de vérifier qu'il n'y a aucune interférence au cours du temps. Les mesures des concentrations résiduelles ont été obtenues par interpolation à l'aide des courbes d'étalonnage.

II.3.3. pH métrie

Le pH des solutions a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre à microprocesseur de type *HANNA HI 8521*. L'étalonnage de l'appareil a été effectué avec des tampons commerciaux de pH 4, 7 et 10.

Le pH a été ajusté à différentes valeurs en utilisant l'acide perchlorique, l'acide chlorhydrique, la soude et des tampons phosphate.

II.4. Démarche expérimentale

II.4.1. Préparation des solutions

Les solutions ont été préparées en solubilisant un léger excès du produit dans l'eau distillé ou l'eau ultrapure (Milli-Q, Millipore). L'eau distillée a été obtenue par un système de distillation *GFL type 2008*. Elle est caractérisée par un pH $\approx 5,8$ et une conductivité $< 10 \mu\text{s/cm}$. Après dissolution à l'obscurité et à température ambiante, les solutions ont été filtrées sur des membranes Millipore HA 0,45 μm afin d'éliminer les particules non solubilisées.

Les solutions mères de MBT ont été préparées en grande quantité et renouvelées chaque mois.

II.4.2. Processus d'adsorption

Les essais ont été réalisés dans un réacteur en verre à double paroi (Figure II.1). Le mode opératoire comporte les étapes suivantes:

- préparation des solutions filles en MBT,

- introduction de m (g. L⁻¹) du support dans le réacteur en premier lieu puis la solution de BMT (100 ml),
- mise en agitation (250, 500, 750, 1000 et 1250 tpm) à une température T° (5, 20, 35 et 50 °C),
- prélèvements effectués aux temps de réactions voulus à l'aide des seringues munies de filtres qui permettent la séparation des phases solides et liquides.
- analyse du filtrat par spectrophotométrie UV/ visible.

II.4.3. Processus Photochimique

En photocatalyse, le semiconducteur est maintenu en suspension par agitation magnétique pour assurer l'homogénéité du milieu. Dans ces essais, la solution est d'abord agitée à l'obscurité pendant 60 minutes, temps suffisant pour atteindre l'équilibre d'adsorption du substrat sur le catalyseur. Juste après la suspension est exposée à un flux lumineux. Après un temps donné d'irradiation, les échantillons prélevés sont filtrés sur filtre millipore (0,45 µm) pour éliminer les particules du solide photoconducteur et permettre l'analyse spectrophotométrique et chromatographique.

Dans tous les cas, le nettoyage de toute la verrerie utilisée, a été réalisé par l'eau de robinet suivi d'un rinçage abondant à l'eau distillée.

Les résultats expérimentaux obtenus dans cette recherche ont été répétés plusieurs fois afin de s'assurer de leur reproductibilité.

II.4.4. Etalonnage

L'étalonnage du spectrophotomètre ou de l'HPLC se fait par une méthode simple, qui consiste à préparer d'abord une solution mère de concentration donnée dans un co-solvant, à partir de laquelle nous préparons, par dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées. Celles-ci sont, par la suite, analysées par la méthode choisie.

Nous établissons ainsi, dans les deux cas, la droite d'étalonnage représentant la densité optique DO, au maximum de la bande d'absorption, en fonction de la concentration initiale.

III.1. Introduction

L'application du charbon actif en poudre ou en grains dans le domaine de traitement des eaux a commencé à se développer après la seconde guerre mondiale. Utilisé initialement durant la première moitié du siècle pour assurer la déchloration des eaux, le charbon actif a ensuite été employé pour ses propriétés adsorbantes dans le but d'éliminer les substances organiques dissoutes. Actuellement, il est mis en œuvre dans de très nombreuses stations afin d'affiner la qualité des eaux. Associé de plus en plus souvent à d'autres méthodes de traitement, le charbon actif est utilisé à la fois comme matériau adsorbant et comme support bactérien en vue de l'abaissement de la teneur en matière organique et de l'élimination de la matière organique biodégradable.

Après une brève présentation des principales caractéristiques des supports étudiés, nous exposerons les résultats obtenus lors de l'élimination du 2-mercaptobenzothiazole par adsorption sur trois charbons actifs et deux argiles.

En adsorption, plusieurs paramètres gouvernent la cinétique de rétention. Dans cette vision, nous avons examiné l'influence de quelques paramètres sur la rétention de MBT par les supports utilisés.

Notons également que l'utilisation des supports sous forme de poudre, bien qu'elle permette une adsorption rapide des polluants, elle présente des difficultés liées à l'élimination du support adsorbant.

Dans ce chapitre nous rapporterons également le calcul de quelques paramètres thermodynamiques caractérisant la rétention de MBT par les différents supports étudiés

III.2. Caractérisation des supports

III.2.1. Les charbons actifs

Les deux charbons d'origine végétale utilisés, ont été d'abord broyés dans un mortier et ensuite analysés par granulométrie dans le but d'obtenir des particules fines. Les particules ainsi obtenues sont caractérisées par un diamètre compris entre 80 μm et 100 μm ($80 \leq d < 100$) pour le premier type et un diamètre supérieur à 100 μm pour le deuxième type (Tableau III.1).

Tableau III.1 : Diamètres des particules des trois charbons actifs étudiés.

	CAP V₁	CAP V₂	CAP A
Diamètre des particules (µm)	$80 \leq d \leq 100$	$d \geq 100$	$d \leq 300$

Les propriétés physiques en particulier le diamètre des particules, déterminent les performances d'adsorption du charbon actif à éliminer les matières organiques. Ainsi, le CAP V₁ présente une granulométrie plus faible que les deux autres charbons actifs.

Le temps imparti à notre travail et le manque de moyens d'analyses adéquats n'ont pas permis la détermination d'autres propriétés physiques principalement la surface spécifique des supports étudiés, qui permet, dans la majorité des cas, de prévoir l'efficacité d'élimination des composés organiques par d'adsorption.

III.2.2. Les argiles

Dans ce travail, deux argiles différentes ont également été utilisées : la bentonite et le kaolin. La Bentonite naturelle provient de Maghnia, Wilaya de Tlemcen (ouest Algérien). Elle est composée à plus de 82 % de montmorillonite.

La composition minéralogique du kaolin indique que sa composition est constituée en grande partie par la kaolinite ($\approx 61\%$). D'autres composants ainsi que les principales propriétés physico-chimiques du kaolin et ceux de la bentonite sont représentés sur le tableau III.2.

Le caractère acido-basique des différents adsorbants a été déterminé selon une procédure expérimentale simple. Différentes quantités de chaque support ont été introduites dans 100 ml d'eau distillée. Après 30 minutes d'agitation, la mesure du pH est effectuée sur les échantillons filtrés (filtration sur des millipores 0,45 µm).

► Les résultats obtenus montrent que d'une manière générale tous les adsorbants utilisés possèdent un caractère acido-basique et que le caractère basique augmente avec la masse du support dans la gamme 0,1 à 0,4 g. L⁻¹ (Figure III.1).

Tableau III.2 : Caractéristiques des deux argiles utilisées au cours de cette étude

	Bentonite (données du fabricant)	Kaolin (données du fabricant)	
Epaisseur des feuillets (A°)	9,6	7,5	
Nombre de feuillets par particules	De 5 à 50	De 50 à 100	
Le gonflement	Une importante capacité de gonflement	Pas (ou peu) de gonflement	
Surface spécifique (m².g⁻¹)	800	8 à 20	
Capacité d'échange cationique CEC (méq .100 g⁻¹)	70 à 150	0,5 à 10	
Le diamètre de ces particules (µm)	0,05 à 0,1	0,3 à 3	
Composition chimique (Constituants % massique)	SiO ₂	65,2	65,14
	Al ₂ O ₃	17,25	25,62
	MgO	3,10	0,40
	Na ₂ O	2,15	1,38
	Fe ₂ O ₃	2,10	0,74
	FeO	-	0,41
	CaO	1,20	0,30
	K ₂ O	0,60	1,21
	TiO ₂	0,20	-

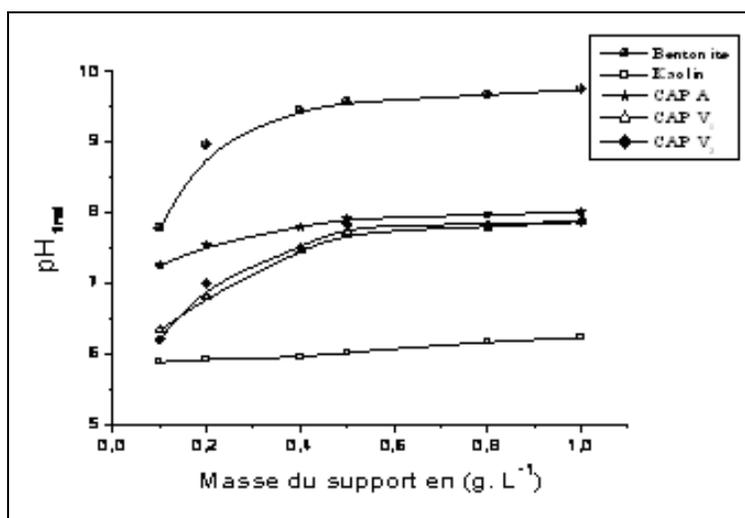


Figure III.1 : Influence de la masse d'adsorbant sur le pH de la solution.

- ▶ Dans le cas du kaolin, caractérisé par un pH acide, la variation de ce paramètre en fonction de la masse introduite est presque constante, ce qui montre que la surface du kaolin est constituée de groupements acides.
- ▶ Les deux charbons actifs d'origine végétale semblent avoir les mêmes groupements fonctionnels dans la mesure où les deux courbes de la variation du pH avec les doses en adsorbant sont pratiquement superposables.
- ▶ En présence du charbon actif d'origine animale, l'allure de l'évolution de l'acidité du milieu qui augmente légèrement avec l'introduction de masses de plus en plus importantes, met en évidence le pouvoir légèrement basique des groupements fonctionnels de cet adsorbant.
- ▶ Enfin, un fort caractère basique caractérise la surface de la bentonite utilisée ; un pH de 9,5 pour des masses supérieures à $0,5 \text{ g.L}^{-1}$.

III.3. Cinétique d'adsorption

L'équilibre thermodynamique entre l'adsorbat en phase liquide et l'adsorbat fixé sur le solide est atteint avec une vitesse qui dépend non seulement de la vitesse avec laquelle les constituants du mélange à séparer diffusent dans l'adsorbant et dans le fluide mais aussi de l'interaction adsorbant-adsorbat. L'étude de l'adsorption d'un composé sur un adsorbant nous permet d'examiner l'influence de plusieurs paramètres physicochimiques sur sa rétention.

III.3.1. Effet de quelques paramètres sur la rétention de MBT

L'étude de l'adsorption de MBT sur les cinq supports inorganiques en poudre, implique de toute évidence la détermination de l'influence de quelques paramètres physico-chimiques. Dans ce travail, l'adsorption de MBT est réalisée en réacteur discontinu fermé de 150 ml (Figure II.1).

Le programme expérimental dans l'étude de ces paramètres a été organisé en six parties comprenant l'effet :

- a) du temps de contact
- b) de l'agitation

- c) de la température
- d) du pH du milieu
- e) de la dose appliquée du solide
- f) de la concentration initial du substrat

a) Effet du temps de contact

L'allure des cinétiques d'adsorption sur différents supports inorganiques fait apparaître des comportements différents pour le MBT (Figure III.2).

La détermination du temps correspondant à l'équilibre d'adsorption, a permis l'établissement des isothermes d'adsorption pour chaque adsorbant. La connaissance de ce temps est essentielle pour le calcul de la capacité maximale d'adsorption et pour l'identification du type d'adsorption devant se produire en mono ou en multicouches.

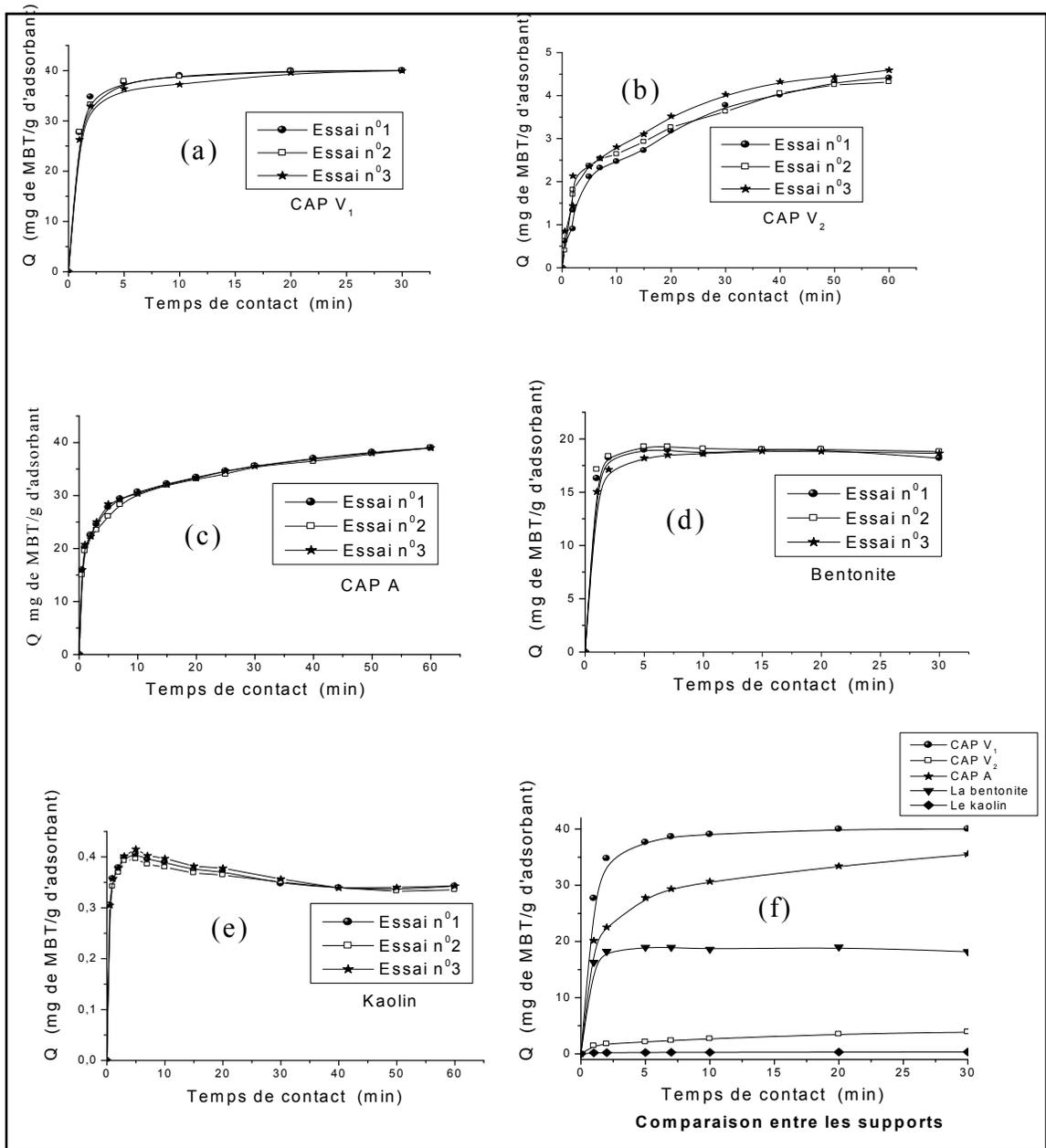


Figure III.2 : Effet du temps de contact sur la rétention de MBT par les cinq adsorbants.
 Conditions: $C_0 = 20 \text{ mg. L}^{-1}$, $V_{ag} = 750 \text{ tpm}$, $r = 0,5 \text{ g. L}^{-1}$, $\text{pH}_0 \approx 6$ et $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$.

Les résultats obtenus à l'issue de ces expériences, représentés sur la figure III.2, montrent que:

- l'évolution de la capacité de rétention de MBT sur les cinq supports en fonction du temps de contact possède la forme des courbes de saturation, mais l'adsorption sur les cinq supports se manifeste différemment.
- En fait, on peut constater que les courbes de fixation de MBT, peuvent se diviser en deux parties : une partie correspondant à une phase très courte, où la fixation

est très rapide, et une phase longue où le taux d'adsorption est relativement faible. Cette dernière est bien représentée par un palier. Cette observation est plus apparente pour le charbon actif d'origine végétale type 1 (CAP V₁) et la bentonite (Figures: III.2a et III.2d). Des résultats similaires ont également été observés par Monarrez, 2004.

- L'évolution des courbes de rétention du charbon actif d'origine végétale type 2 (CAP V₂), du charbon actif d'origine animale (CAP A) et du kaolin peut être décomposée en trois phases (Figures III.2b, III.2c et III.2e) : une première phase très rapide, suivie d'une deuxième de rapidité moyenne, pour enfin atteindre le palier de saturation. Ce phénomène peut être expliqué par l'existence d'une première étape d'adsorption de MBT sur des sites facilement accessibles, suivie d'une diffusion moléculaire de celui-ci vers des sites d'adsorption moins accessibles avant d'atteindre un équilibre d'adsorption où tous les sites deviennent occupés. La fixation rapide s'explique par la grande affinité du support à la rétention de MBT, particulièrement pour le charbon actif d'origine végétale type 1 (CAP V₁) et la bentonite, et par une meilleure diffusion du substrat à travers les pores de ces deux adsorbants.
- On note pour la bentonite et le kaolin, une légère diminution de la quantité adsorbée au cours du temps, signe d'une légère désorption de MBT dans la solution.
- Pour le charbon actif d'origine végétale type 1 (CAP V₁), le temps d'équilibre est de 10 minutes et correspond à une élimination quasi totale du substrat, soit 99% environ, ce qui démontre donc la forte affinité (ou fortes interactions de Van Der Waal) du substrat pour ce support ($r = 0,5 \text{ g. L}^{-1}$).
- Dans le cas de la bentonite et le kaolin, le temps de contact correspondant à la saturation est plus court, 5 min seulement de contact.
- Pour les deux matrices adsorbantes restantes, CAP V₂ et CAP A, le temps nécessaire pour avoir le palier de saturation maximale est beaucoup plus important; plus de 60 minutes d'agitation. L'extension de ce temps jusqu'à (120 minutes) ne conduit pas à une amélioration significative du pourcentage de disparition de ce composé. Ce qui justifie bien, la prise en compte de ce temps de contact pour les autres expériences d'adsorption.

La comparaison des cinq allures (Figure III.2f), nous permet facilement de conclure que le charbon actif d'origine végétale type 1 (CAP V₁) est le plus rentable; dans la mesure où presque toute la quantité de MBT mise en solution est adsorbée. Par ailleurs, l'écart du comportement entre les quatre autres supports inorganiques enregistré est très important. A titre de comparaison, le tableau (Tableau III.3) mentionne l'amélioration de la rétention de MBT en fonction du temps de contact.

Tableau III.3 : Comparaison des rendements de rétention des différents supports.

Supports	Rendement (%) après			
	1 min de contact	5 min de contact	10 min de contact	30 min de contact
CAP V₁	69,1	93,6	97,6	98,5
CAP V₂	2,5	5	6,25	7,5
CAP A	50,3	69,4	76,6	88,9
Bentonite	40,7	47,3	46,5	45,03
Kaolin	0,83	1,02	0,93	0,87

En terme de répétitivité des résultats et d'une façon général, les résultats obtenus (Figure III.3) montrent clairement la fidélité des conditions de travail.

b) Effet de la vitesse d'agitation

Les résultats de l'influence de la variation de la vitesse d'agitation sur la rétention de MBT par les différents adsorbants sont représentés sur la figure (Figure III.3).

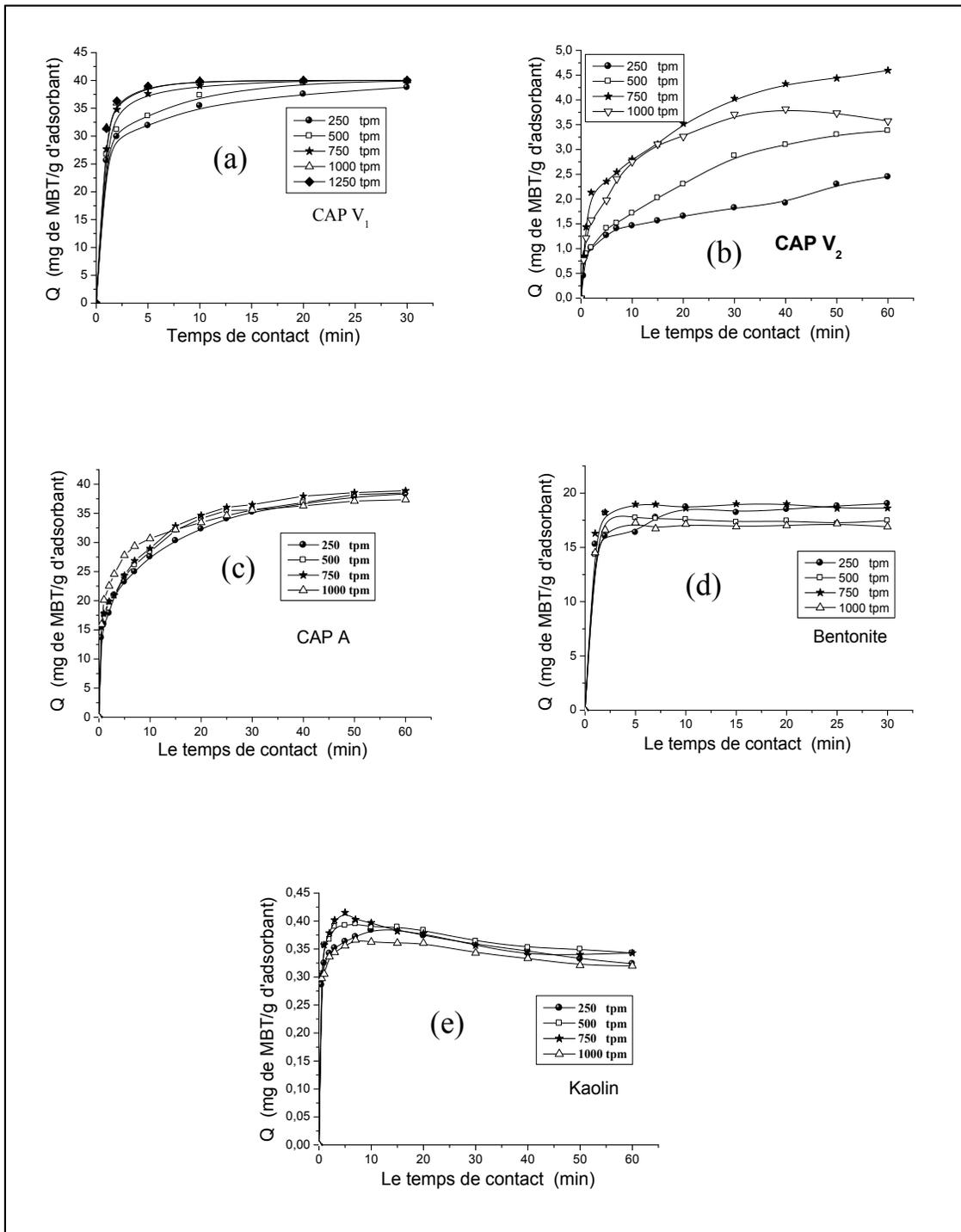


Figure III.3 : Effet de la vitesse d'agitation sur la rétention de MBT par les cinq adsorbants. Conditions : $C_0 = 20 \text{ mg.L}^{-1}$, $r = 0,5 \text{ g.L}^{-1}$, $\text{pH} \approx 6$ et $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$.

D'après les courbes de cette figure, on remarque que la capacité de rétention de MBT augmente avec la vitesse d'agitation jusqu'à une certaine limite puis elle devient stable ou inversement proportionnelle à la vitesse d'agitation.

Cependant, il est à noter que le CAP V₂ présente des écarts plus grands entre les quantités adsorbées par rapport aux autres solides (Figure III.3b).

Par ailleurs, il faut remarquer que les supports atteignent leur saturation. L'augmentation de la capacité de rétention du MBT est favorisée par l'accélération de la vitesse d'agitation jusqu'à une certaine limite qui est de 750 tpm. Au-delà de cette valeur; l'augmentation de la vitesse d'agitation devient inefficace. En effet, les courbes représentatives de l'effet d'agitation deviennent presque superposées et caractérisées par une très faible amélioration de la rétention. Cette dernière est peu détectable dans le cas des deux types de charbon actif d'origine végétale type 2 (CAP V₂) et la bentonite. Par contre, l'agitation à des vitesses supérieures à 750 tpm influe négativement sur la capacité de rétention de MBT par la bentonite naturelle, le kaolin et le charbon actif d'origine animale (CAP A) (Figures III.3c, III.3d et III.3e).

En ce qui concerne le charbon actif d'origine végétale type 2 (CAP V₂), l'effet de la vitesse d'agitation se voit plus sur le niveau du palier de saturation qui diminue pour les faibles valeurs.

Nous pouvons donc conclure que pour une meilleure adsorption de MBT sur les adsorbants étudiés, la vitesse optimale d'agitation du mélange réactionnel est de 750 tpm.

Ces résultats peuvent s'expliquer par le fait que l'augmentation de la vitesse d'agitation agit favorablement sur la probabilité de contact du substrat avec le support, et par conséquent favorise le processus d'adsorption jusqu'à une certaine limite où la désorption deviendra vraisemblablement le phénomène le plus dominant.

c) Effet de la température

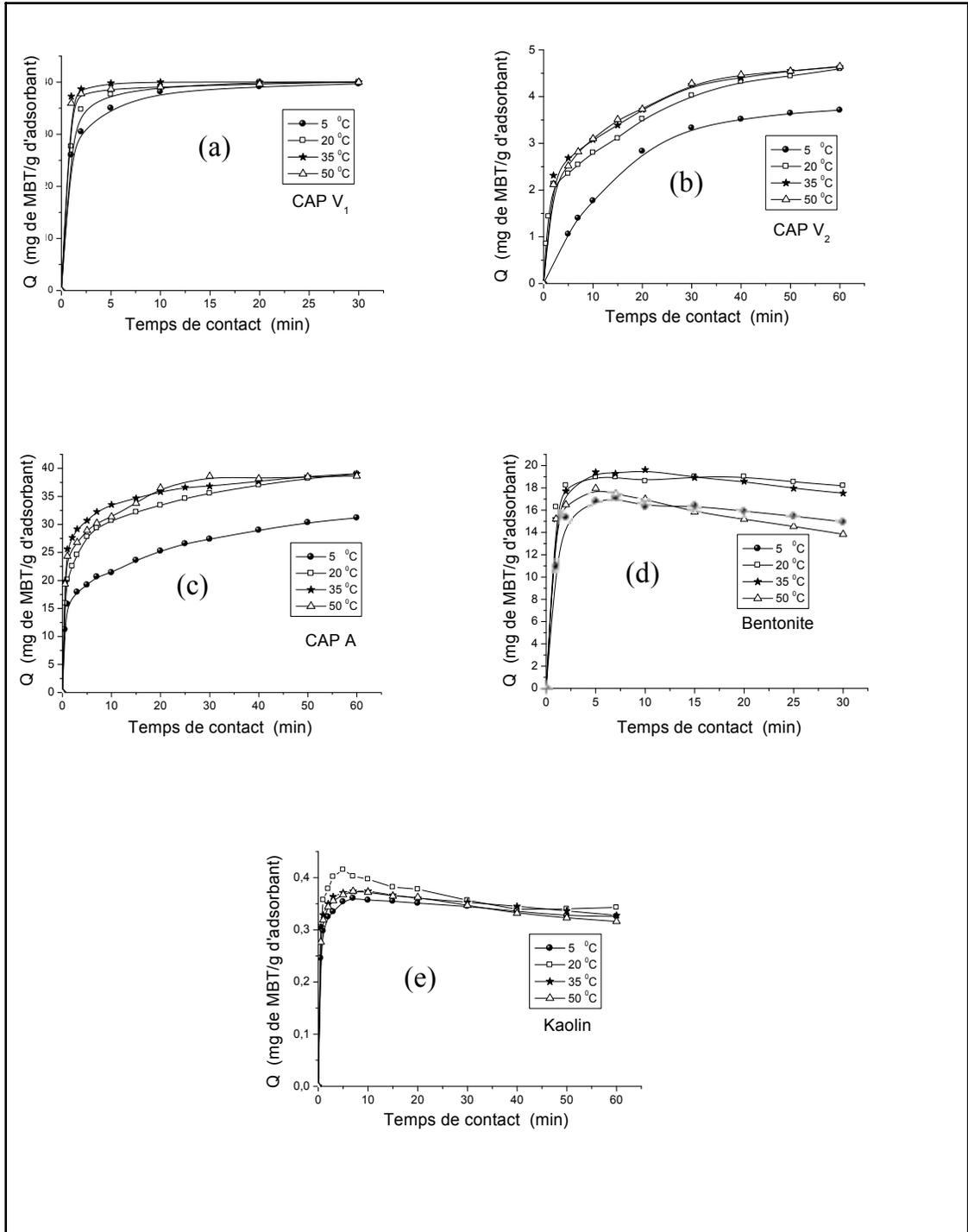


Figure III.4 : Effet de la température sur la rétention du MBT par les cinq adsorbants.
Conditions : $C_0 = 20 \text{ mg. L}^{-1}$, $V_{ag} = 750 \text{ tpm}$, $r = 0,5 \text{ g. L}^{-1}$ et $\text{pH} \approx 6$.

L'étude de l'influence de ce paramètre, nous a permis de tracer les courbes présentées sur la (Figure III.4).

Pour les charbons, les résultats obtenus peuvent être divisés en deux grandes parties :

- Dans la première partie, correspondant à des températures comprises entre 5 et 35 °C, où une simple élévation de température conduit à une amélioration modérée de la capacité d'adsorption (Figure III.4.a, III.4b III.4c). L'augmentation de température peut produire un effet de gonflement dans la structure interne des charbons, permettant ainsi une diffusion plus importante des molécules de MBT dans les pores de ces adsorbants. Ces résultats concordent avec ceux présentés par [Singh *et coll.*, 2003].
- La deuxième partie, correspondant à des températures supérieures à 35 °C, est caractérisée par la superposition des courbes. La variation de température ne semble avoir aucun effet sur le processus de rétention.

Par ailleurs, avec les adsorbants argileux la capacité de rétention passe par un maximum correspondant à 20 °C pour le kaolin et 35°C pour la bentonite, avant de régresser légèrement à des températures supérieures à 20 et 35 °C respectivement.

Les résultats montrent également une légère diminution du taux d'adsorption dans le cas de la bentonite et le kaolin en fonction du temps, après 7 et 5 min de contact respectivement. Cette diminution devient de plus en plus importante avec l'élévation de la température suite à une désorption de MBT et une dissolution de plus en plus meilleure dans le milieu aqueux.

La diminution de l'efficacité de l'adsorption à des températures élevées a également été expliquée par le fait que plusieurs particules des adsorbants argileux sont détruites à des températures supérieures à 35 °C et la suspension (bentonite + solution) où (kaolin + solution) devient homogène à des températures élevées [Mellah *et coll.*, 1985].

Pour tous les supports étudiés, les résultats expérimentaux ainsi obtenus prouvent qu'une augmentation de tant qu'elle reste inférieure à 35 °C affecte positivement le processus de rétention par une contribution énergétique, permettant de vaincre ainsi les forces de répulsion localisées au niveau des interfaces des milieux liquides et solides. Ceci suggère que le processus d'adsorption soit endothermique.

d) Effet du pH

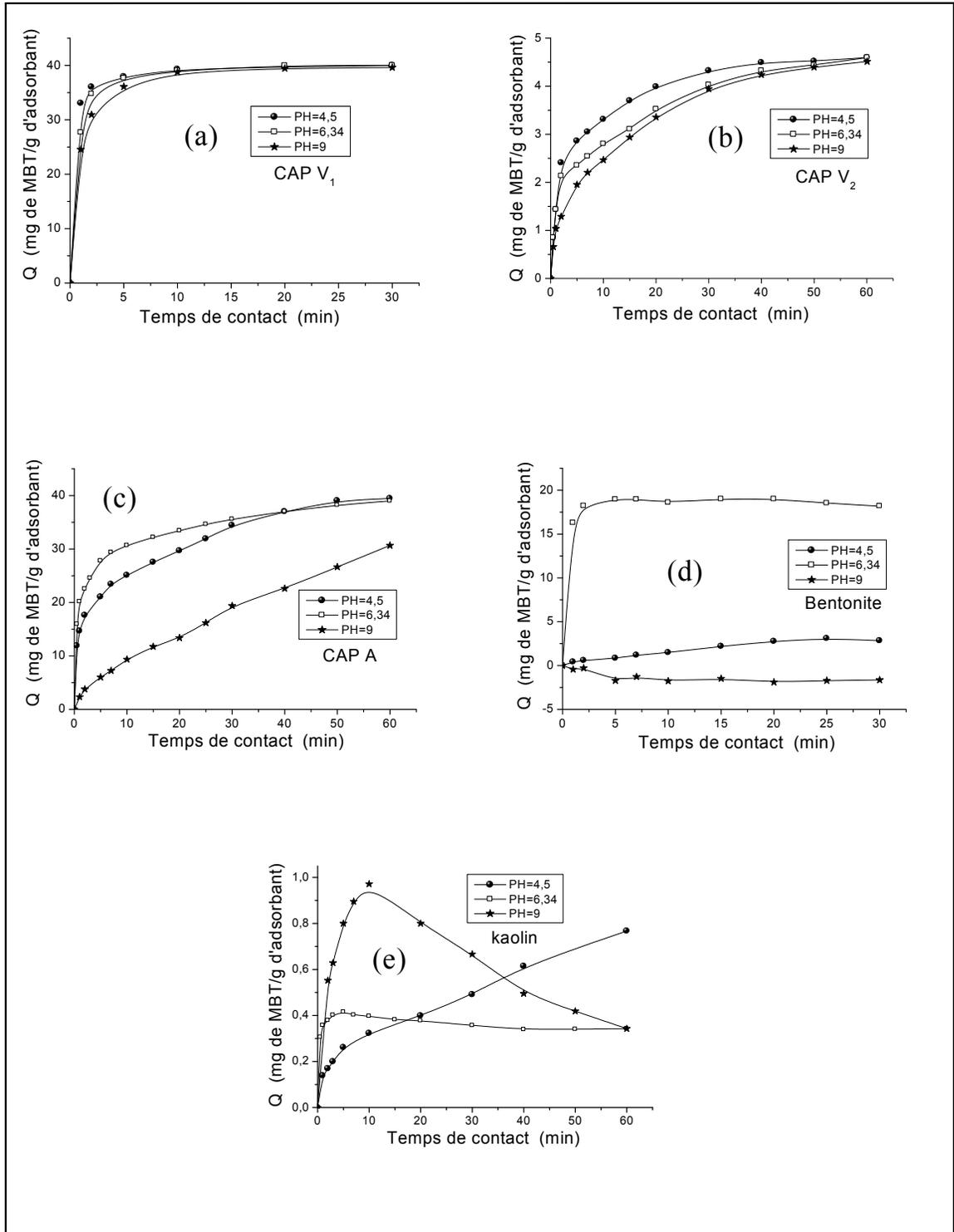


Figure III.5 : Effet du pH de la solution aqueuse sur l'adsorption de MBT
 Conditions : $C_0 = 20 \text{ mg.L}^{-1}$, $V_{ag} = 750 \text{ tpm}$, $r = 0,5 \text{ g.L}^{-1}$ et $T = 20^\circ\text{C}$.

L'étude de l'adsorption de MBT sur les différentes matrices adsorbantes est effectuée à des valeurs de pH comprises entre 4 et 9. Cette gamme de pH nous permet d'examiner l'évolution

de l'adsorption du soluté sous ces deux formes chimiques. Le pH de la solution est ajusté, si besoin, en début d'expérience avec de l'hydroxyde de sodium ou de l'acide chlorhydrique. Son évolution est contrôlée en fonction du temps. Le pH libre, sans ajout de soude ou d'acide, correspond au pH de la solution (eau + composé organique).

L'examen de l'influence de ce paramètre sur l'adsorption de MBT (Figure III-5), indique clairement, et d'une manière générale, que le pH joue un rôle important dans l'étude de la cinétique d'adsorption.

➤ D'après les figures (III.5.a et III.5b), l'élévation du pH du milieu provoque une simple diminution de la quantité adsorbée de MBT. Nous pouvons donc conclure que la forme moléculaire présente une meilleure rétention que la forme anionique. Ceci est dû à la différence des propriétés physico-chimiques des deux formes. Plusieurs auteurs ont montré que la solubilité des composées organiques augmente considérablement avec le pH. En effet, une augmentation du pH entraîne un caractère hydrophile plus grand des composées organiques. Par contre les milieux acides se caractérisent par une hydrophobie plus forte.

➤ Dans le cas du charbon actif d'origine animale (CAP A), la quantité de MBT adsorbée à pH acide est légèrement inférieure à celle obtenue à pH libre. Après 30 minutes d'agitation, l'adsorption de MBT diminue brusquement de 88,7 % à 48,4 % quand le pH augmente de 6,34 à 9, ce qui confirme que la forme anionique est plus soluble dans la solution aqueuse et par conséquent moins retenue par le solide.

➤ L'effet de pH sur l'adsorption de MBT par la bentonite montre un maximum à pH libre (Figures III.5d) : elle diminue en milieu acide (pH = 4,5) et s'annule à pH=9 (milieu basique). Ces résultats sont similaires à ceux cités en bibliographie où plusieurs chercheurs ont travaillé sur différents types d'argile : K-kaolinite, H-kaolinite, montmorillonite, montmorillonite-Cu et Ca-montmorillonite [Seiber *et coll.*, 1987; Mekaoui, 2001 ; El-Madani, 2004].

Les résultats obtenus pourraient être liés à la modification de la surface minérale, dans la région de la couche intercalaire, de l'argile. Cette dernière subit une hydratation créant un environnement hydrophile comme l'ont suggéré Lawrence *et coll.*, (1998) pour d'autres composés organiques adsorbés sur d'autres argiles.

De nombreuses recherches scientifiques [Seiber *et coll.*, 1987 ; Mekaoui, 2001 ; El-Madani, 2004] ont permis de conclure que le pH a un effet remarquable sur l'adsorption des différentes molécules organiques sur quelques matériaux argileux comme la montmorillonite. Une marge

de pH a ainsi été déterminé suite à des études préliminaires qui ont montré qu'au-delà de pH 7, aucune adsorption n'est mesurée pour plusieurs types de la montmorillonite. Aussi à des pH inférieur à 4, on assiste à une destruction totale de ces supports.

➤ Enfin pour le kaolin, la Figure (III.5e) montre que la rétention de MBT est très faible. Elle ne dépasse pas 3 % quelque soit le pH du milieu. Cependant, on note au début d'expérience un faible rendement de rétention de MBT en milieu acide, alors qu'à pH libre, il apparaît une diminution dans la capacité d'adsorption. Par contre, le passage au milieu basique (pH = 9) entraîne un accroissement considérable de la quantité adsorbée.

Afin d'expliquer les différences d'adsorption enregistrées avec les différents solides utilisés, nous avons effectués des mesures de la conductivité électrique du filtrat dans chaque expérience. Les résultats obtenus (Figure III.6) mettent en évidence la diminution dans l'ordre suivant :

Bentonite > CAP V₂ > Kaolin > CAP A > CAP V₁

Cet ordre indique clairement que la nature de la surface des supports inorganiques, c'est-à-dire la texture, et la force ionique de la solution sont fortement sensibles à la variation du pH et par conséquent le rôle essentiel de ce dernier dans le processus d'adsorption.

En conclusion de ce paragraphe et à l'exception du kaolin, la forme moléculaire de MBT s'adsorbe mieux que la forme anionique.

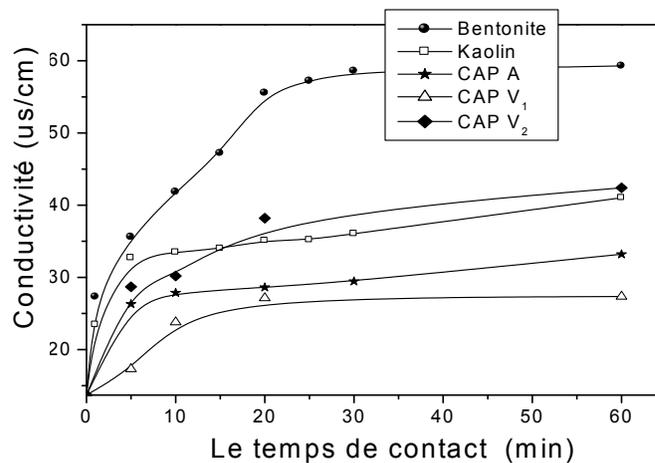


Figure III.6 : Variation de la conductivité électrique des supports en fonction du temps.

e) Effet de la dose d'adsorbant

L'étude de l'influence de la masse du solide appliquée sur la capacité d'adsorption de MBT, nous a conduit à faire varier la quantité initiale de l'adsorbant tout en conservant la concentration initiale du substrat en solution.

Les résultats de la figure III.7 montrent que l'accroissement de la masse de l'adsorbant dans le milieu réactionnel influe inversement sur la capacité de rétention et par conséquent sur la quantité adsorbée de MBT. Autrement dit, une diminution de la masse du support entraîne une amélioration dans le rendement de fixation.

Ces résultats peuvent être attribués à l'accroissement de la surface disponible aux valeurs élevée des doses appliquées en adsorbant. En effet si la masse du solide dans la solution est importante, le nombre des sites d'adsorption le sera aussi. Par conséquent, la probabilité de rencontre (molécule-site) augmente également, conduisant à une meilleure rétention.

Dans le cas du kaolin, nous assistons là encore, à une exception de cette remarque. En effet, en plus des taux d'adsorption très faibles par rapport à ceux obtenus avec les autres solides, l'augmentation de la masse du support entraîne un décroissement très rapide puis une stabilisation de la quantité retenue de MBT (Figure III.7e).

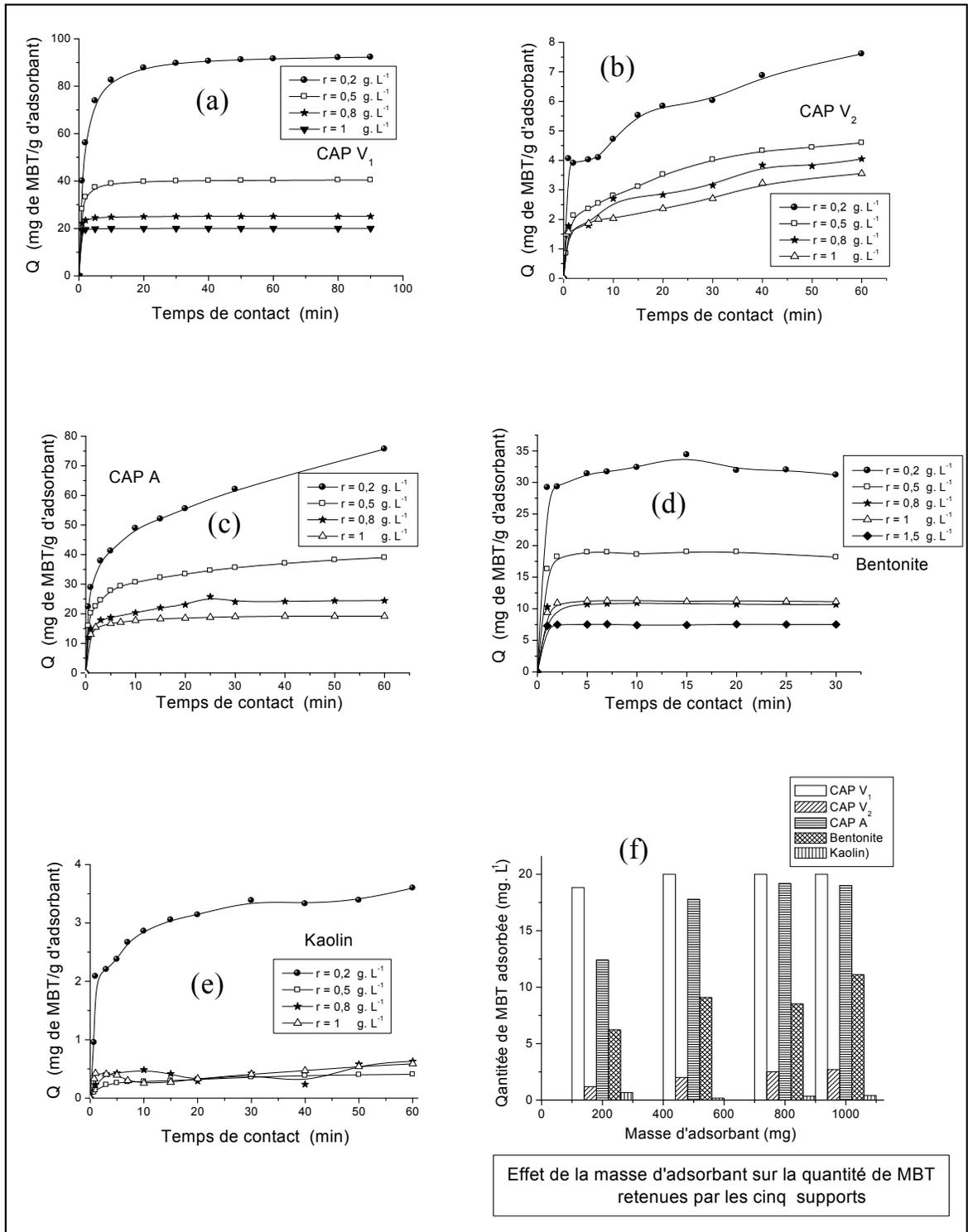


Figure III.7 : Effet de la dose du solide sur la rétention de MBT par les cinq adsorbants. Conditions: $C_0 = 20 \text{ mg. L}^{-1}$, $V_{ag} = 750 \text{ tpm}$, pH libre et $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$

f) Effet de la concentration initial du substrat

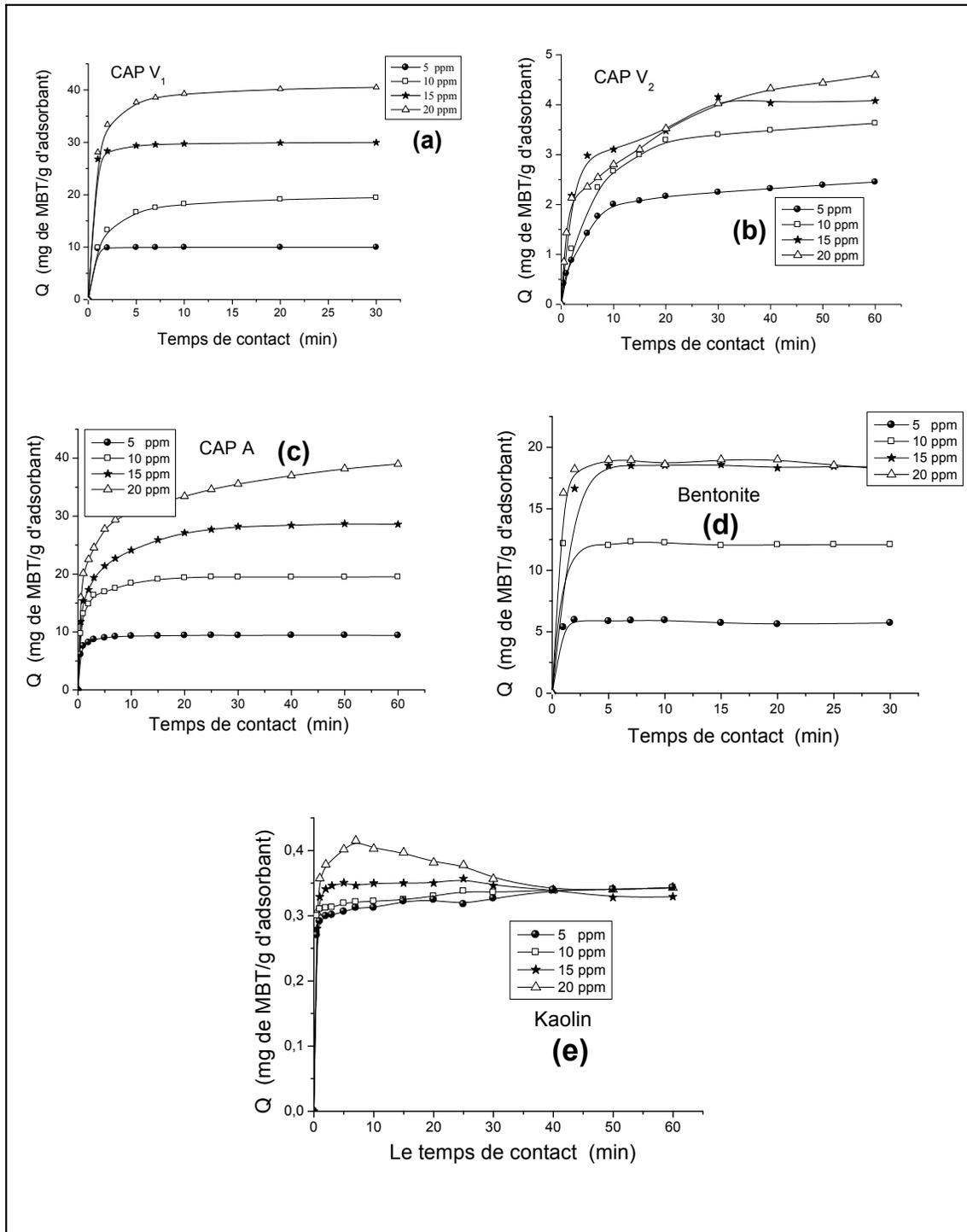


Figure III.8 : Effet de la concentration initial de MBT sur sa rétention
 Conditions : $V_{ag} = 750 \text{ tpm}$, $r = 0,5 \text{ g. L}^{-1}$, pH libre et $T = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Afin d'examiner le comportement de ces supports vis-à-vis de MBT lorsque ce dernier change de concentration, nous avons choisi arbitrairement de travailler avec quatre concentrations initiales différentes. En fait ce choix est limité par la solubilité de MBT.

D'après les résultats de la figure III.8, et contrairement aux deux argiles, on remarque que l'augmentation de la concentration initiale en substrat, entraîne une augmentation appréciable de sa quantité adsorbée pour les trois charbons utilisés. Dans ce cas, les résultats obtenus semblent indiquer que si la concentration de MBT dans la solution est élevée, il y aura donc plus de molécules qui vont diffuser vers la surface des sites des particules du support et par conséquent la rétention devient plus importante.

Par ailleurs, la figure (III.8d, III.8e) montre que l'utilisation de concentrations de 15 à 20 ppm de MBT n'induit aucune variation significative des quantités adsorbées. En revanche, avec le Kaolin, la rétention en début de réaction est maximale avec la teneur de 20 ppm. Par la suite, elle devient stable puisque tous les sites des supports sont occupés ou difficilement accessibles.

Au vu des résultats obtenus, pour les concentrations initiales élevées ($C_0 = 20$ ppm), il apparaît de façon évidente que les cinq supports n'adsorbent pas le MBT avec la même capacité.

Le charbon actif d'origine végétale type 1 (CAP V_1) s'avère, une fois de plus, le plus efficace et adsorbe plus de 98% de la concentration initiale et atteint la saturation, contrairement aux quatre autres matrices. Bien que les autres supports adsorbent des quantités différentes de MBT, elles atteignent, néanmoins, la saturation à des rétentions maximales de l'ordre de 38,9; 18,9; 4,9 et 0,5 mg.g^{-1} par le CAP A, la bentonite, le CAP V_2 et le kaolin respectivement.

Pour des solutions diluées ($C_0 = 5$ ppm), l'examen des courbes isothermes du MBT présentées sur les figures (III.8a, III.8b, III.8c, III.8d) confirment encore une fois, la grande affinité adsorbant-adsorbat pour le charbon actif d'origine végétale type 1 (CAP V_1). Avec ce dernier, le caractère hydrophobe du substrat s'avère donc beaucoup plus prononcé.

L'ordre du pouvoir adsorbant qui en découle est donc le suivant :

CAP V_1 > CAP A > bentonite > CAP V_2 > kaolin.

Les résultats de l'influence des différents paramètres, obtenus lors de cette première partie de notre étude, vont nous servir pour tracer les courbes représentant les isothermes d'adsorption.

III.3.2. Etude des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales d'adsorption et dans la conception de nouveaux adsorbants; il est donc indispensable dans notre étude de les déterminer pour chacun des cinq supports utilisés.

Il existe de nombreux modèles théoriques qui ont été développés pour décrire les isothermes d'adsorption. Cependant dans cette deuxième partie de ce chapitre, nous nous intéresserons seulement aux modèles de Langmuir et Freundlich, car ils sont les plus simples et les plus répandus. Ces isothermes d'adsorption peuvent être obtenues par la représentation graphique de $Q_e = f(C_e)$ (Figure III.9) ; Q_e étant la quantité du substrat adsorbée par g d'adsorbant et C_e : la concentration à l'équilibre.

L'exploitation de la formule $Q_e = f(C_e)$ sous sa forme linéaire de Freundlich et également celle de Langmuir nous a permis de déduire les principaux paramètres caractérisant chaque modèle. Les résultats obtenus sont résumés dans les tableaux III.4 et III.5.

Tableau III.4 : Principaux paramètres caractérisant les deux modèles d'adsorption de MBT sur les cinq solides.

Adsorbant	Equation de Langmuir	Equation de Freundlich
	$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{a} + \frac{1}{ab} \frac{1}{C_e}$, $Q_e = \frac{ab C_e}{1 + b C_e}$	$\ln Q_e = \ln k + n \ln C_e$ $Q_e = k C_e^n$
CAP V ₁	$\frac{1}{Q_e} = 0,024 + 0,001 \frac{1}{C_e}$, $Q_e = \frac{806,32 C_e}{1 + 19,758 C_e}$	$\ln Q_e = 3,606 + 0,172 \ln C_e$ $Q_e = 36,842 C_e^{0,172}$
CAP V ₂	$\frac{1}{Q_e} = 0,094 + 5,019 \frac{1}{C_e}$, $Q_e = \frac{0,188 C_e}{1 + 0,017 C_e}$	$\ln Q_e = -1,617 + 1,002 \ln C_e$ $Q_e = 0,199 C_e^{1,002}$
CAP A	$\frac{1}{Q_e} = 0,038 + 6,21 \cdot 10^{-4} \frac{1}{C_e}$, $Q_e = \frac{1610,270 C_e}{1 + 62,028 C_e}$	$\ln Q_e = 3,242 + 0,206 \ln C_e$ $Q_e = 25,590 C_e^{0,206}$
Bentonite	$\frac{1}{Q_e} = 0,077 + 0,694 \frac{1}{C_e}$, $Q_e = \frac{1,428 C_e}{1 + 14,28 C_e}$	$\ln Q_e = 1,183 + 0,825 \ln C_e$ $Q_e = 3,254 C_e^{0,825}$
Kaolin	$\frac{1}{Q_e} = 0,329 + 9,425 \frac{1}{C_e}$, $Q_e = \frac{0,103 C_e}{1 + 0,033 C_e}$	$\ln Q_e = -4,114 + 1,494 \ln C_e$ $Q_e = 0,0163 C_e^{1,491}$

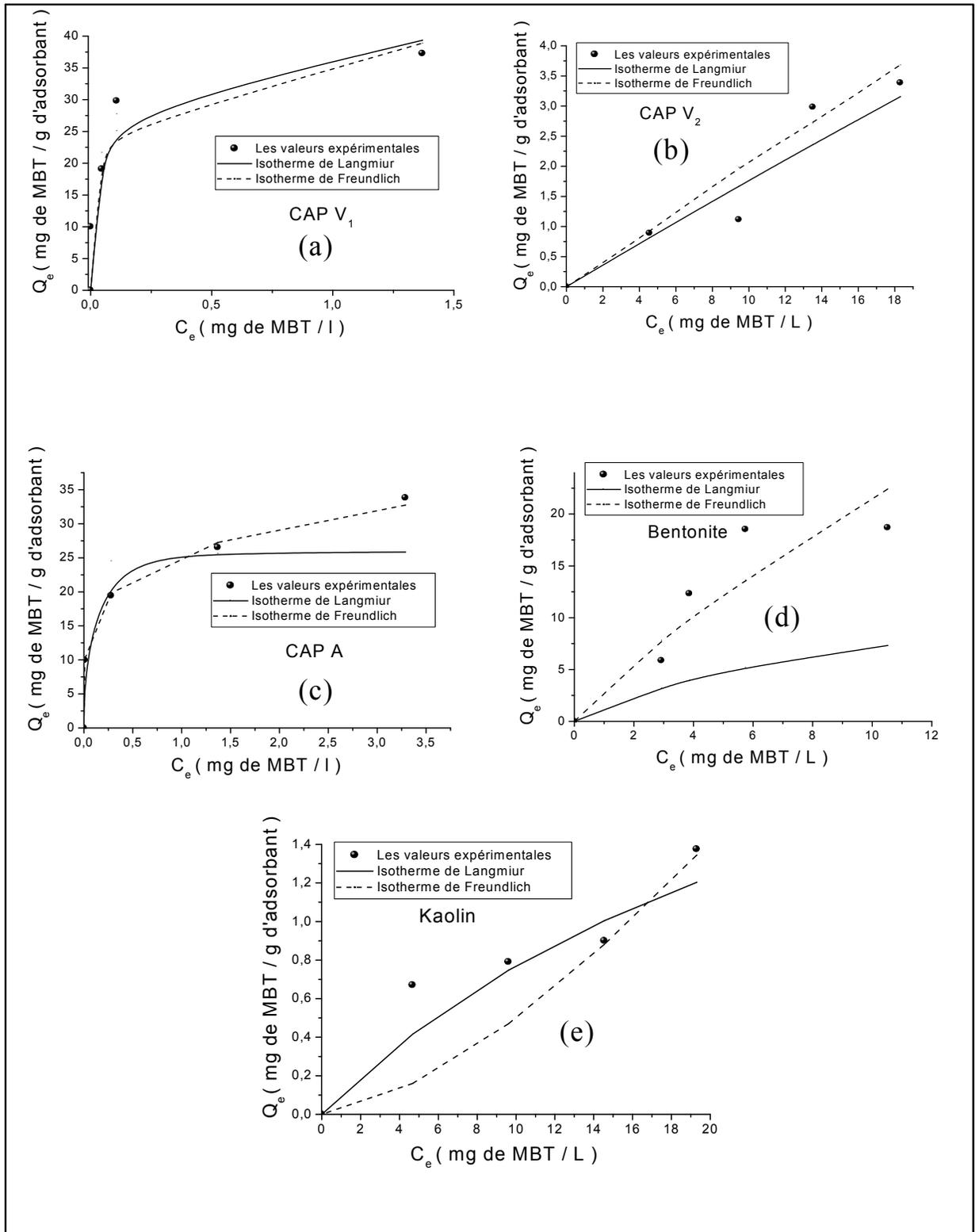


Figure III.9 : Isotherme d'adsorption de MBT sur les cinq supports
 Conditions: $V_{ag} = 750$ tpm, $r = 0,5$ g. L^{-1} , pH libre et $T = 20$ °C.

Tableau III.5 : Principaux paramètres caractérisant les deux modèles d'adsorption de MBT sur les cinq solides

Adsorbants	Constante de Langmuir			Constante de Freundlich		
	a (mg.g ⁻¹)	b (L.mg ⁻¹)	R ²	n	k	R ²
CAP V₁	40,810	19,758	0,9748	0,172	38,842	0,957
CAP V₂	11,111	0,017	0,8012	1,002	0,199	0,9847
CAP A	25,960	62,028	0,9332	0,206	25,596	0,9974
Bentonite	14,285	0,100	0,7849	0,825	3,254	0,9290
Kaolin	3,125	0,033	0,8182	1,4941	0,016	0,9998

D'après les valeurs reportées sur le tableau précédent concernant les facteurs de corrélation, nous pouvons conclure que la rétention de MBT par les différents supports étudiés suit l'isotherme d'adsorption de Freundlich, à l'exception du charbon actif d'origine végétale type 1 CAP V₁ qui obéit au deux modèles. Ceci confirme les caractéristiques granulométriques homogènes de ce type de charbon.

Nous remarquons également que les paramètres caractérisant chaque modèle d'adsorption varient d'un support à l'autre.

Dans le cas de CAP V₁, CAP A et la bentonite, les valeurs de l'exposant de Freundlich **n** sont inférieures à l'unité et comprises entre 0,172 et 0,825 (tableau III.5). D'après la classification proposée par Gilles *et coll.*, (1960), les isothermes obtenues pour ces derniers adsorbants sont de type L ($n < 1$), type caractéristique de l'adsorbant microporeux (rayon des pores $< 20 \text{ \AA}$) dans le cas des charbons. Ceci signifie donc une diminution des sites d'adsorption disponibles, quand la concentration de la solution augmente. L'adsorption de MBT donc n'est pas linéaire; et semble être de type monomoléculaire, le solide étant saturé lors du remplissage de la monocouche. Il y aura donc de faibles interactions à la surface de ces supports comme l'ont signalé Avom *et coll.*, 2001 avec d'autres composés organiques.

Avec le CAPV₂, l'isotherme est de type C ($n \approx 1$) dans la classification de Gilles *et coll.*, (1960), ce qui indique l'absence de compétition d'adsorption entre les molécules de soluté et celles du solvant.

La valeur de **n** supérieure à l'unité, caractérisant la rétention de MBT par le kaolin, est signe d'une isotherme d'adsorption de type S selon le même classement précédent. Ce type

d'isotherme est obtenu dans le cas où le solide présente une affinité plus grande pour le solvant que pour le soluté.

Cependant, quand la concentration du substrat augmente dans la phase aqueuse, plusieurs couches de molécules peuvent se former sur la surface du support. La position des molécules adsorbées est vraisemblablement verticale sur la surface et la liaison est probablement monofonctionnelle [El Madani, 2004]. Une telle adsorption est généralement rencontrée dans le cas de molécules neutres et monofonctionnelles en présence des complexes minéraux [Bansal et *coll.*, 1983].

Les valeurs de n révèlent une hétérogénéité de surface plus grande des particules de CAP V₁ et CAP A que celle des trois autres solides. Il est bien admis, que plus la valeur de n est proche de 1 plus la surface est homogène, ce qui signifie que tous les sites d'échange ont la même affinité pour le MBT

Par ailleurs, la constante de Freundlich k traduit la capacité d'adsorption d'un polluant considéré par le solide [Monarrez, 2004]. La valeur de k est directement proportionnelle à la quantité en polluant adsorbée. Autrement dit, plus la valeur de k est élevée plus la quantité retenue est importante. Dans notre cas, les résultats obtenus de k varient entre 0,016 et 38,842. Ces données permettent ainsi de classer les différents adsorbants étudiés selon la capacité d'adsorption. L'ordre décroissant est donc le suivant :

CAP V₁ > CAP A > Bentonite > CAP V₂ > Kaolin

Comme illustré sur le tableau III.5, les valeurs de k varient d'un adsorbant à l'autre. Un autre classement de l'affinité substrat/adsorbant, basé cette fois sur les critères de Jamet *et coll.*, 1974, permet de diviser les solides étudiés en trois catégories :

- $k < 1$: c'est le cas du kaolin et CAP V₂, indiquant que ces deux supports présentent une très faible affinité vis-à-vis de MBT.

- $1 < k < 4$: valeurs obtenues seulement avec la bentonite. C'est un signe d'une affinité moyenne de cette argile vis-à-vis de MBT.

- $k > 4$: il s'agit des charbons actifs CAP V₁ et CAP A, traduisant clairement une affinité élevée de MBT envers ces charbons notamment le CAP V₁.

En ce qui concerne les résultats du modèle de Langmuir, les valeurs de la constante a peuvent être classés selon l'ordre suivant :

CAP V₁ > CAP A > Bentonite > CAP V₂ > Kaolin

Les résultats obtenus permettent de conclure que l'adsorption de MBT obéit non seulement au modèle de Freundlich mais aussi au modèle de Langmuir. Cependant, avec les trois charbons actifs et les deux argiles, les isothermes d'adsorption de MBT sont mieux décrites par le modèle de Freundlich.

III.3.3. Etude de la cinétique de rétention

Afin de déterminer l'ordre de la cinétique de rétention de MBT avec les cinq supports utilisés, nous allons considérer ce qui suit :

- Si la cinétique est du premier ordre, elle sera donc exprimée par la relation suivante [Wu *et coll.*, 2001 ; Sarkar *et coll.*, 1999 ; Gupta *et coll.*, 1990 ; Senthilkumar *et coll.*, 2006] :

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1(Q_e - Q_t) \quad (\text{III.1})$$

Avec k_1 : la constante de vitesse pour une cinétique d'adsorption du premier ordre

Q_t : la capacité d'adsorption au temps t .

Q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre.

Après intégration et application des conditions initiales, l'équation (III.1) devient :

$$\text{Log}(Q_e - Q_t) = \text{Log}Q_e - \frac{k_1}{2,303}t \quad (\text{III.2})$$

Cette relation doit être vérifiée chaque fois que la cinétique est du premier ordre.

- Si la cinétique est du deuxième ordre, l'équation représentative de cette dernière est la suivante [Senthilkumar *et coll.*, 2006]:

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2 \quad (\text{III.3})$$

k_2 : représente la constante de vitesse pour une cinétique d'adsorption du deuxième ordre.

L'intégration de l'équation (III.4) donne :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e}t \quad (\text{III.4})$$

- Si la cinétique suit le modèle d'Elovich [Senthilkumaar *et coll.*, 2006], elle sera décrite par la relation suivante :

$$Q_t = \left(\frac{1}{b}\right) \ln(t + t_0) - \left(\frac{1}{b}\right) \ln t_0 \quad (III.5)$$

Le paramètre b est lié à la surface recouverte et à l'énergie d'activation ($g \cdot mg^{-1}$). L'équation III-5 peut également s'écrire :

$$Q_t = \left(\frac{1}{b}\right) \ln(ab) + \left(\frac{1}{b}\right) \ln(t) \quad (III.6)$$

a : représente le taux d'adsorption initiale ($mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1}$), $t_0 = (1/ab)$ et $t \gg t_0$.

Ainsi, afin de vérifier l'ordre quelconque d'une cinétique d'adsorption, il suffit de porter sur des graphiques les allures représentatives des équations (III.2), (III.4) et (III.6).

Les résultats des trois suppositions (ordre 1, 2 et modèle d'Elovich) obtenus avec les cinq supports étudiés sont représentés sur les figures III.10, III.11 et III.12.

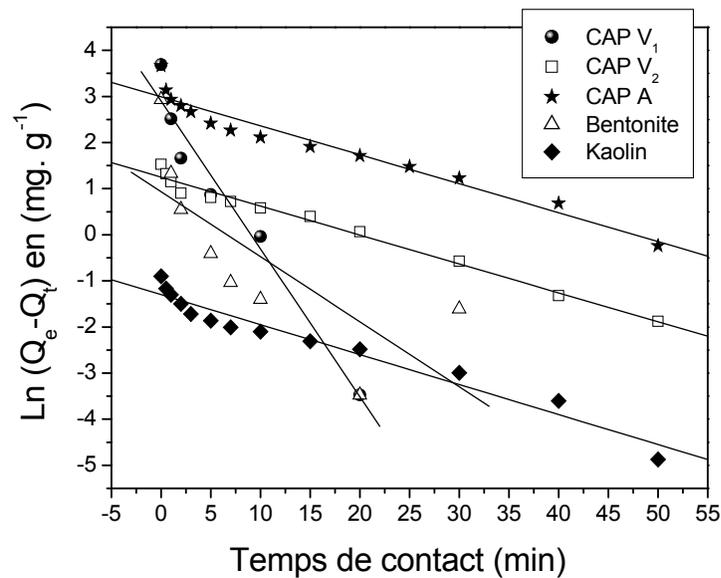


Figure III.10 : Rétention de MBT sur les cinq supports étudiés : cinétique du 1^{ère} ordre
 $V_{ag} = 750 \text{ tpm}$; $r = 0,5 \text{ g} \cdot L^{-1}$; pH libre et $T = 20 \text{ }^{\circ}C$.

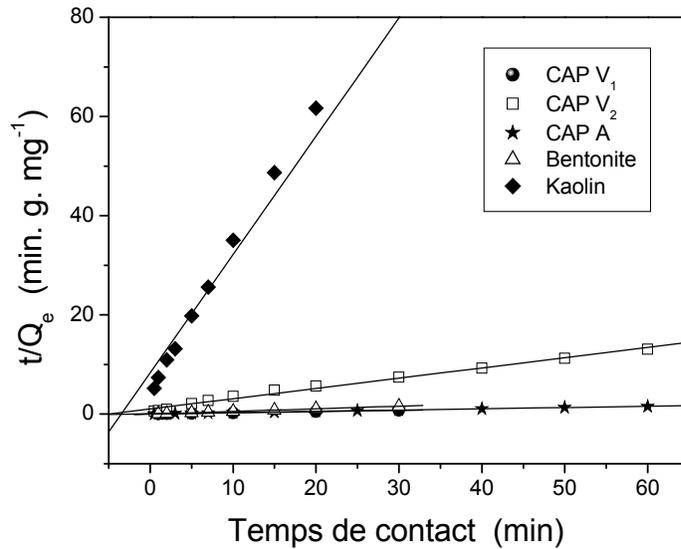


Figure III.11 : Rétenion de MBT sur les cinq supports étudiés : cinétique du 2^{ème} ordre
 $V_{ag} = 750 \text{ tpm}$; $r = 0,5 \text{ g. L}^{-1}$; pH libre et $T = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

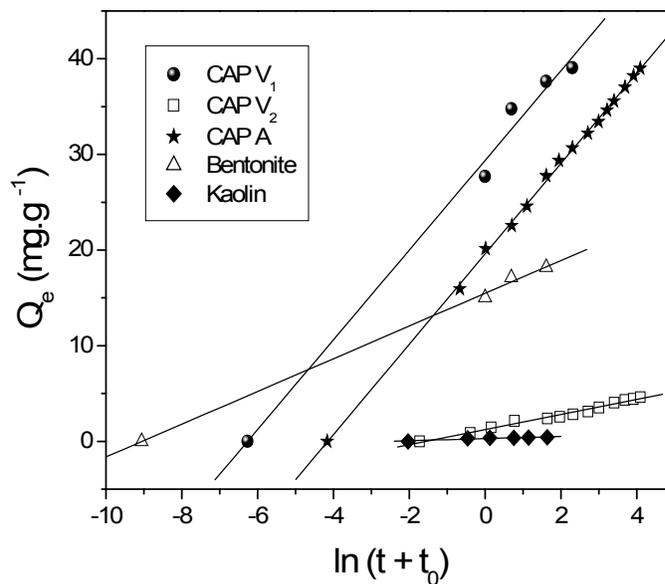


Figure III.12 : Rétenion de MBT sur les cinq solides : modèle cinétique d'Elovich
 $V_{ag} = 750 \text{ tpm}$; $r = 0,5 \text{ g. L}^{-1}$; pH libre et $T = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

En fait cette série de cinétique d'adsorption, nous a permis de calculer les constantes cinétiques de chaque modèle pour les différents supports utilisés. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau III.6.

L'écart entre la quantité adsorbée à l'équilibre, obtenue expérimentalement et celle déduite des calculs théoriques est donnée par la relation :

$$\Delta Q = IQ_{e \text{ (exp)}} - Q_{e \text{ (cal)}}I \quad (\text{III.8})$$

A partir des régressions linéaires des 15 tests précédents et en se basant sur les valeurs obtenues :

- des coefficients de corrélation qui se rapprochent le plus de l'unité ($\geq 0,984$),
- de ΔQ qui sont les moins faibles : Q_e calculées sont bien conformes avec celles obtenues expérimentalement,

Nous pouvons conclure que la rétention de MBT sur les charbons actifs et les argiles utilisés est très bien décrite par une cinétique du 2^{ème} ordre.

Cependant la constante cinétique d'adsorption d'ordre 2 (k_2) ne reflète pas l'affinité du substrat en vers les supports inorganiques étudiés. Ceci nous amène donc à penser que la cinétique d'adsorption de MBT pourrait être décrite par une cinétique plus complexe où doivent figurer des ordres fractionnaires dans l'expression de la vitesse [Kebiche, 1996].

Concernant le processus de diffusion des molécules de ce substrat dans les pores de ces supports, il pourrait être étudiée simplement par l'équation mathématique :

$$\frac{Q}{m} = f(\sqrt{t}) \quad (\text{III.9})$$

Nous rappelons que ($\frac{Q}{m}$) est la quantité du substrat adsorbée par masse d'adsorbant [Khare *et coll.*, 1988]. Les résultats sont représentés sur la figure III.13. Ainsi en se referant à cette figure, on observe trois phases :

- ❖ une première phase qui correspond à une diffusion rapide des molécules du substrat à travers la texture du support. Son évolution, au cours du temps, est linéaire et suit, dans ces conditions, une fonction du type "y=ax" où a, désignant la pente, n'est rien d'autre que la constante de diffusion intraparticulaire k_{pi} (Tableau III.7). Elle est située dans l'intervalle compris entre 0 et 1 minute pour la majorité des supports.

Tableau III.6 : Paramètres caractérisant la cinétique d'adsorption de MBT sur les différents supports étudiés.

Conditions: $C_0 = 20 \text{ mg.L}^{-1}$, $V_{ag} = 750 \text{ tpm}$, $r = 0,5 \text{ g. L}^{-1}$, pH libre et $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$

Support	Q_{exp} (mg. g^{-1})	Cinétique du 1 ^{er} ordre				Cinétique du 2 ^{eme} ordre				Equation d'Elovich		
		Q_{cal} (mg. g^{-1})	k_1 (min^{-1})	R^2	ΔQ	Q_{cal} (mg. g^{-1})	k_2 ($\text{g. mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$)	R^2	ΔQ	Q_{cal} (mg. g^{-1})	R^2	ΔQ
CAP V₁	40,008	18,139	0,320	0,959	21,869	40,006	0,062	0,999	0,002	39,80	0,878	0,208
CAP V₂	4,590	3,489	0,062	0,985	1,101	4,8351	0,041	0,984	0,245	4,442	0,982	0,148
CAP A	38,988	19,905	0,062	0,942	19,083	39,385	0,011	0,997	0,397	38,874	0,998	0,114
Bentonite	18,852	2,546	0,141	0,564	16,306	18,853	0,336	0,999	0,001	18,708	0,998	0,144
Kaolin	0,421	0,272	0,065	0,953	0,149	0,419	0,683	0,994	0,002	0,277	0,958	0,144

* $\Delta Q = |Q_e (exp) - Q_e (cal)|$

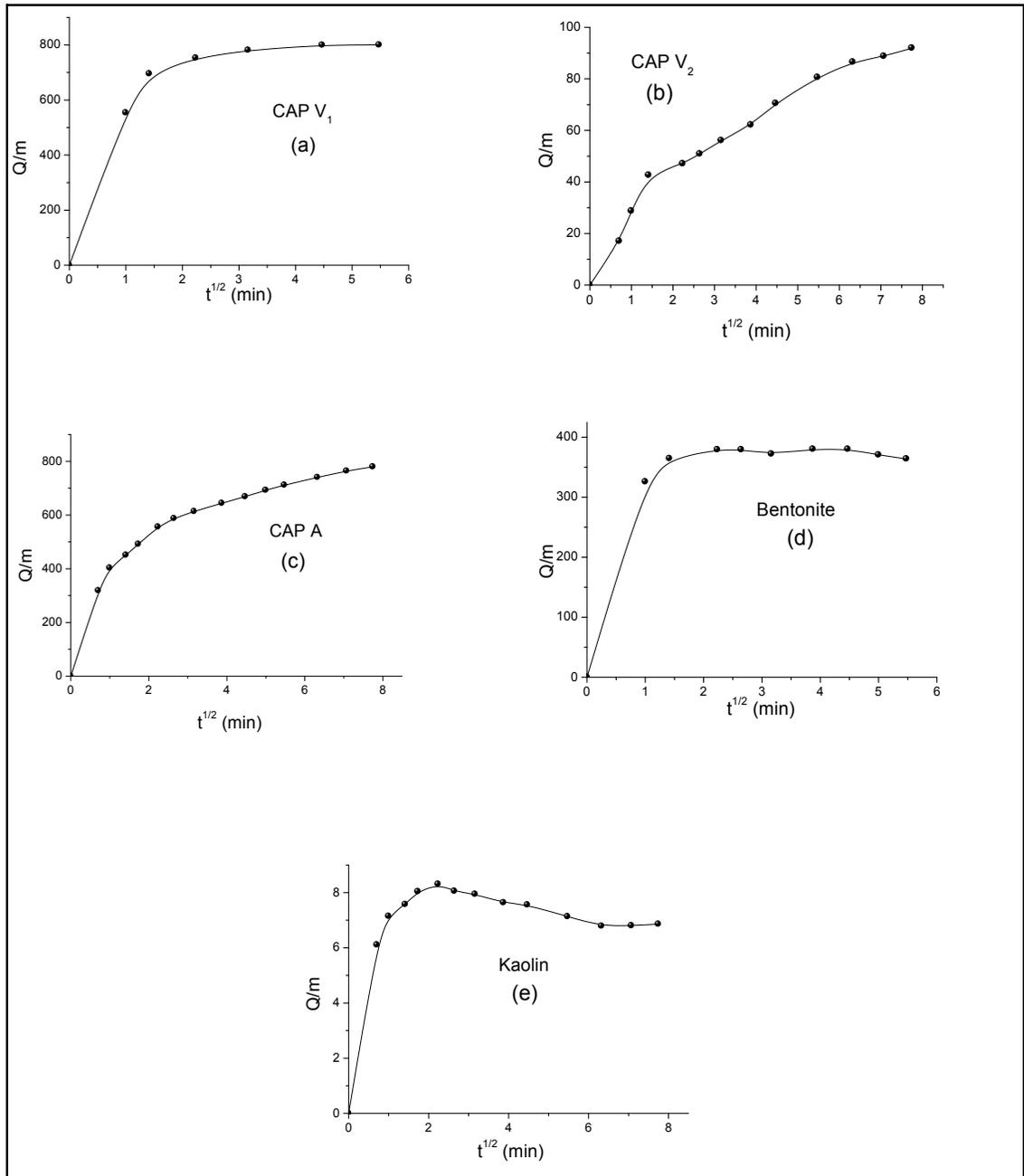


Figure III.13 : Représentation graphique de l'équation de la diffusion de MBT dans les pores des solides étudiés
Conditions : $C_0 = 20 \text{ mg.L}^{-1}$, $V_{ag} = 750 \text{ tpm}$, $r = 0,5 \text{ g.L}^{-1}$, pH libre et $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$.

- ❖ une deuxième phase qui montre le ralentissement de la vitesse de diffusion à mesure que l'on se rapproche du remplissage des pores. La durée de cette phase varie d'un support à un autre. Elle est comprise entre 1 et 5 minutes pour le CAP V_1 ; la bentonite; le kaolin, entre 1 et 40 minutes pour le CAP A et entre 2 et 40 minutes pour le CAP V_2 .

- ❖ une troisième phase constituée de paliers et qui indique, donc, que la couche limite s'est fixée $\frac{Q}{m}$ sur le support. Une valeur de celle-ci est obtenue en extrapolant par rapport à l'ordonnée, on constate qu'elle augmente en même temps que l'affinité des supports qui est dans l'ordre d'accroissement suivant :

CAP V₁ > CAP A > Bentonite > CAP V₂ > Kaolin.

D'après ces résultats, nous pourrions donc conclure que le CAP V1 est l'adsorbant le mieux adapté pour l'élimination du 2-mercaptobenzothiazole.

Tableau III.7 : Constantes de diffusion intraparticulaire (k_{pi}) et valeurs limites de la diffusion (C_{lim}) de MBT.

Supports	$k_{pi}(\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1})$	R^2	$C_{lim}(\text{mg.g}^{-1})$
CAP V ₁	27,676	0,999	39,973
CAP V ₂	1,393	0,983	4,590
CAP A	20,590	0,992	38,203
Bentonite	16,287	0,999	19,007
Kaolin	0,370	0,976	0,401

III.4. Détermination de la surface spécifique (S_L)

L'estimation de la surface spécifique d'un adsorbant est conventionnellement fondée sur des mesures de la capacité d'adsorption de cet adsorbant pour un soluté donné, la molécule de ce soluté devant avoir une surface acceptable. Il suffit à cet effet de déterminer la valeur de la capacité d'adsorption de la monocouche à partir de l'isotherme d'adsorption.

La connaissance des principaux paramètres, caractérisant chaque modèle d'adsorption de MBT sur les cinq supports étudiés, conduit à la détermination de la surface S_L par la relation :

$$S_L = a \times s \times N \quad (\text{III.10})$$

Où $N = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ (nombre d'Avogadro), $s = 39,76 \text{ \AA}^2$ (aire occupée par une molécule de MBT) et a la quantité de MBT nécessaire pour saturer une monocouche, déduite des résultats du tableau III.5.

Tableau III.9 : Valeurs de la quantité **a** et de la surface spécifique S_L pour les cinq supports étudiés ($T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Supports	CAP V ₁	CAP V ₂	CAP A	Bentonite	Kaolin
a x 10 ⁻⁴ (mol.g ⁻¹)	2,443	0,665	1,554	0,855	0,187
S_L (m ² . g ⁻¹)	58,474	15,916	36,148	20,464	4,475

Les échantillons du CAP V₁ et CAP A contiennent donc un grand nombre de pores accessibles à la molécule du substrat. En effet seul l'aire accessible aux molécules d'adsorbat est prise en compte. Si le diamètre des pores est plus petit que celui des molécules d'adsorbat, ces molécules ne peuvent pénétrer dans les pores, et dans ce cas la surface des parois des pores n'est plus prise en compte dans l'évaluation de la surface réelle de l'adsorbant. Donc, les surfaces spécifiques S_L obtenues montrent que la quantité adsorbée est limitée par la porosité.

Lorsque le pore est rempli par croissance des couches adsorbées, l'adsorption n'a plus lieu que sur la surface externe des granules solides, surface pouvant être beaucoup plus faible que celle des parois des pores. Les propriétés adsorbantes des supports sont donc essentiellement liées à la surface d'adsorption et à la structure des pores, qui elles-mêmes dépendent des conditions de préparation et de la nature du support.

III.5. Calcul des paramètres thermodynamiques

Le calcul de certains paramètres thermodynamiques est indispensable dans la détermination de la nature du processus de rétention. A partir des données expérimentales obtenues dans cette partie de notre travail, on a pu calculer ces paramètres à l'aide des deux relations suivantes [Singh et *coll.*, 1994 ; Viraraghavan et *coll.*, 1994 ; Senthilkumaar et *coll.*, 2006]:

$$\ln K_{\text{ads}} = \frac{\Delta S^{\circ}}{R} - \frac{\Delta H^{\circ}}{RT} \quad (\text{III.11})$$

et $\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_{\text{ads}}$ (III.12)

Avec :

ΔG° : l'enthalpie libre (appelée également fonction de Gibbs)

R : constante des gaz parfaits

K_{ads} : constante de distribution d'adsorption, définit par l'équation :

$$K_{\text{ads}} = \frac{C_{\text{ads}}}{C_e} \quad (\text{III.13})$$

ΔH° et ΔS° : sont respectivement l'enthalpie et l'entropie apparentes d'adsorption.

La variation du $\ln(K_{ads})$ en fonction de l'inverse de la température est représentée sur la figure III.14. Les droites ainsi obtenues permettent facilement le calcul de ΔH° , ΔS° et ΔG° .

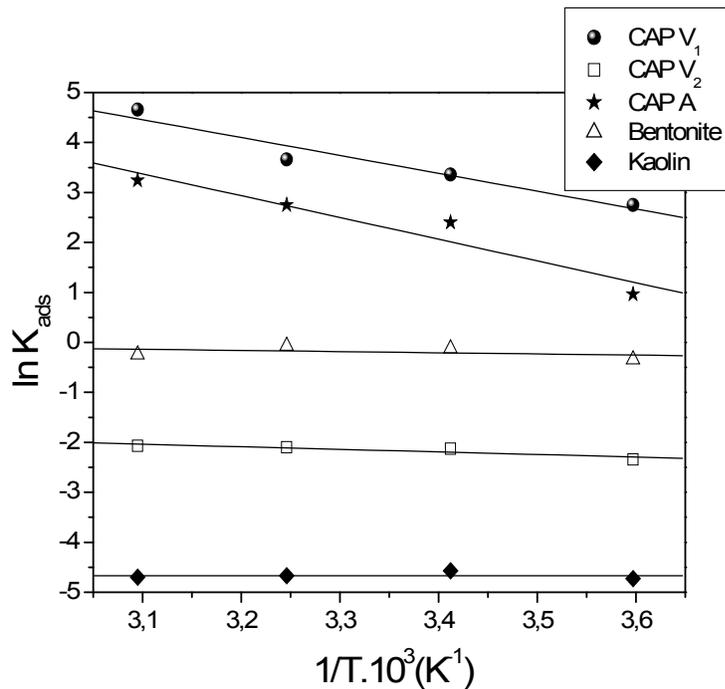


Figure III.14 : Variation de la constante de distribution d'adsorption en fonction de la température pour les cinq adsorbants étudiés.

Conditions: $C_0 = 20 \text{ mg.L}^{-1}$, $V_{ag} = 750 \text{ tpm}$, $r = 0,5 \text{ g.L}^{-1}$ et pH libre

Les valeurs des paramètres thermodynamiques déduites de ces droites sont résumées dans le tableau III.10.

Tableau III.10 : Paramètres thermodynamiques de la rétention de MBT par les différents supports étudiés.

$1/T \times 10^{-3}$ (K ⁻¹)	ΔG_{ads} (kJ. mol ⁻¹)				
	CAPV ₁	CAPV ₂	CAP A	Bentonite	Kaolin
3,597	-6,352	5,408	-2,217	0,785	10,904
3,412	-8,181	5,178	-5,843	0,292	11,127
3.246	-9,367	5,374	-7,038	0,179	11,952
3.095	-12,508	5,556	-8,696	0,646	12,615

Suite du tableau III.10

Adsorbants	CAPV ₁	CAPV ₂	CAP A	Bentonite	Kaolin
ΔS_{ads} (J. K ⁻¹ . mol ⁻¹)	139,774	-3,656	140,023	20,608	-33,481
ΔH_{ads} (kJ. mol ⁻¹)	32,992	4,238	36,148	6,481	1,495

Les valeurs négatives de l'énergie libre (ΔG_{ads}) indiquent la faisabilité du processus d'adsorption et de sa nature spontanée. C'est le cas des deux charbons actifs CAPV₁ et CAP A. Par contre, les valeurs positives de l'énergie libre obtenue avec le trois autres supports, à savoir le CAPV₂, la bentonite et le kaolin, montrent clairement que l'adsorption est défavorisée.

On peut également noter, à partir du tableau III.10, que l'augmentation de la température est accompagnée d'une diminution des valeurs d'énergie libre et de la capacité d'adsorption. Comme nous l'avons expliqué précédemment, une élévation de la température conduit à un espacement entre les feuillets des charbons, ou un gonflement dans leur structure interne et par conséquent à une diffusion plus importante des molécules de MBT.

Les valeurs positives d'enthalpie (ΔH_{ads}) pour le processus de rétention de MBT viennent confirmer la nature endothermique du processus, signalé antérieurement, tandis que les valeurs positives de l'entropie (ΔS_{ads}) reflètent la bonne affinité de MBT vis-à-vis des deux charbons actifs CAPV₁ et CAP A.

Enfin du point de vue énergie et nature d'adsorption [Namasiavayam *et coll.*, 1998 ; Chu. *et coll.*, 2002], les valeurs de ΔH_{ads} , peuvent également nous renseigner sur la nature de la rétention de MBT. En effet, il s'agit bien d'une physisorption puisque ΔH_{ads} est inférieure à 40 KJ/mol dans tous les cas étudiés.

III.6. Adsorption de MBT dans le réacteur utilisé en photocatalyse

Dans cette dernière partie, l'étude de l'adsorption de MBT sur le charbon CAP V1, sélectionné sur la base de ses meilleures performances, est réalisée à l'aide du réacteur utilisée dans le processus photocatalytique (§II.2.2, figure II.3). Cette étude a donc pour seul objectif la comparaison des résultats obtenues dans les deux réacteurs et par conséquent de

bien discuter l'effet de la combinaison charbon actif-TiO₂/lumière sur la photodégradation de MBT.

Les expériences sont effectuées de la même manière que précédemment. Les cinétiques et les isothermes d'adsorption obtenues sont représentées sur les figure III.15 et III.16 respectivement.

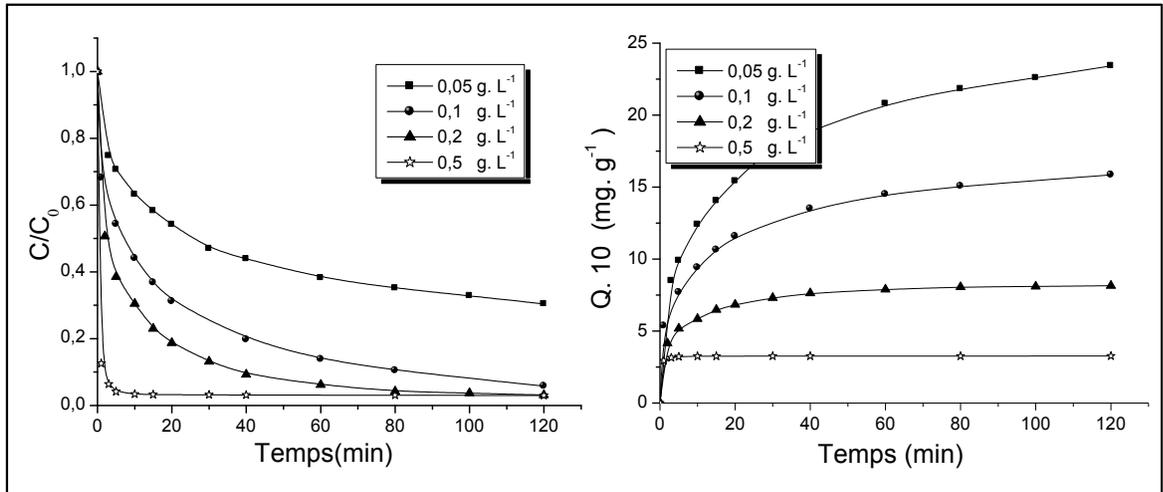


Figure III.15 : Cinétiques d'adsorption du MBT (10^{-4} M) par le CAP V₁.
Conditions : T = 20°C et pH libre.

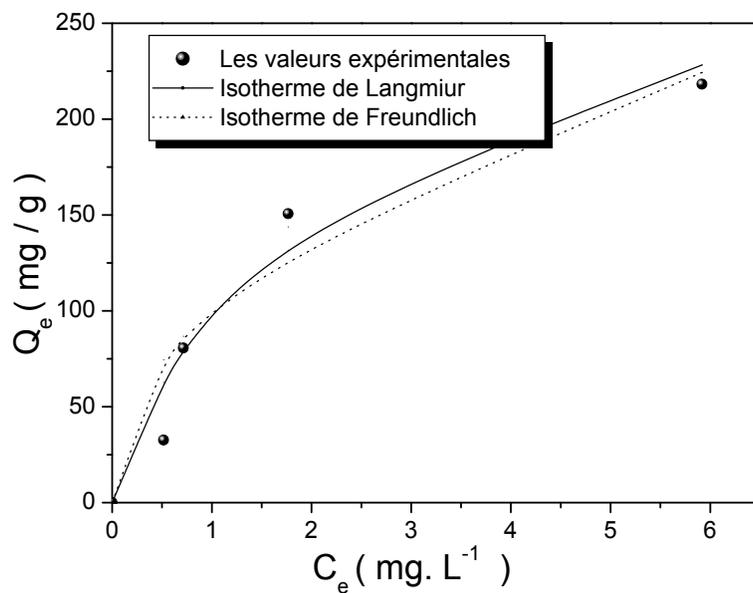


Figure III.16 : Isotherme d'adsorption de MBT (10^{-4} M) sur le CAP V₁.
Conditions : T = 20°C et pH libre.

Les résultats de ces deux figures permettent de noter les remarques suivantes :

- L'introduction de $0,05 \text{ g.L}^{-1}$ du CAP V_1 dans la solution aqueuse (10^{-4} M du MBT) avec une vitesse d'agitation de 500 tpm, entraîne un taux d'adsorption d'environ 50 % en 20 min.
- Le passage de $0,05$ à $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ du CAP V_1 dans la solution aqueuse, s'accompagne d'une augmentation remarquable de la vitesse de rétention du substrat et par conséquent de son taux d'adsorption.
- Une adsorption extrêmement rapide et quasi totale de MBT est obtenue avec $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ de CAP V_1 .
- L'adsorption de MBT sur le CAP V_1 obéit au modèle de Langmuir (Tableau III.11), ce qui est conforme aux résultats obtenus dans le § III.3.2.
- Dans ce dernier cas, adsorption de MBT sur $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ de CAP V_1 , la cinétique est d'ordre 2 (Tableau III.12).

Tableau III.11 : Adsorption de MBT sur le CAP V_1 dans le deuxième réacteur : Constantes d'adsorption de Freundlich, de Langmuir et des coefficients de corrélations (R^2)

Modèle Constante	Langmuir	Freundlich
a	303,95	-
b	0,5100	-
n	-	101,49
b	-	0,4622
R²	0,9956	0,9481

Tableau III.11 : Adsorption de MBT sur le CAP V_1 dans le deuxième réacteur : Constantes cinétiques (k) et coefficients de corrélation (R^2)

Cinétique	1 ^{er} ordre	2 ^{ème} ordre
Constante cinétique (k)	$0,115 \pm 0,026$ (min^{-1})	$1,421 \pm 0,148$ ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)
R²	0,79411	0,95886

Nous constatons donc que l'adsorption de MBT sur CAP V_1 obéit là encore à une cinétique d'ordre 2 et que l'isotherme de Langmuir décrit convenablement le processus de rétention.

III.7. Conclusion

En conclusion de ce chapitre, la rétention de MBT par les trois charbons actifs et les deux argiles montre que, d'une manière générale, le CAPV₁, le CAPA et la bentonite ont une grande capacité d'adsorption, bien que le charbon actif d'origine végétale type 1 (CAPV₁) présente une réactivité plus importante. Ces différences de capacité d'adsorption sont expliquées par une différence au niveau de l'aire spécifique et de la porosité qui interviennent au niveau du nombre de sites d'adsorption disponible ainsi qu'au niveau de l'accessibilité aux sites.

L'étude cinétique a montré que la rétention de MBT sur l'ensemble des supports se produit durant les premières minutes de contact pour atteindre l'équilibre par la suite. Cet équilibre peut être modifié par plusieurs facteurs. Dans nos conditions opératoires et pour une concentration de 20 ppm de MBT, la rétention est optimale avec une dose de 0,5 g.L⁻¹ d'adsorbant, une vitesse d'agitation de 750 tpm, une température de 35 °C et un pH libre ≈ 6,4. Concernant le pH du milieu, la forme neutre de MBT est mieux adsorbée que la forme ionique.

Les isothermes d'adsorption de MBT par les cinq supports adsorbants étudiés sont convenablement décrites par les équations à deux paramètres de type Freundlich. Cependant, le modèle de Langmuir semble être le mieux adapté pour le CAP V1, ce qui indique l'homogénéité de la surface de ce support. Les coefficients k_f varient d'un cas à l'autre, indiquant une affinité plus importante pour les trois supports suivants : CAPV₁, le CAPA et la bentonite.

Sur le plan cinétique, l'adsorption de MBT sur les cinq solides étudiés suit un modèle du 2^{ème} ordre. La vitesse d'adsorption semble donc être déterminée par la vitesse de transfert de l'adsorbat à travers le film liquide externe et par sa vitesse de diffusion à l'intérieur de la particule d'adsorbant.

Du point de vue thermodynamique, les valeurs négatives de l'enthalpie libre (ΔG_{ads}), indiquent que le processus de rétention de MBT par CAPV₁ et CAPA est exergonique ou spontané, alors que pour les autres matrices adsorbantes l'adsorption est défavorisée (ΔG_{ads} positive).

L'ordre de la capacité d'adsorption des différents solides utilisés dans cette étude et le suivant

: **CAP V₁ > CAP A > Bentonite > CAP V₂ > Kaolin.**

CHAPITRE IV

**PHOTOTRANSFORMATION
DU 2-MERCAPTOBENZOTHIAZOLE
EN SOLUTION AQUEUSE**

IV.1. Introduction

Avant d'étudier la dégradation photocatalytique de MBT par TiO_2/UV (Chapitre V), nous avons voulu dans cette partie de notre travail acquérir des données de base permettant de prévoir le comportement photochimique de ce substrat dans l'environnement et une maîtrise de quelques paramètres influençant les réactions mises en jeux.

Après la présentation de quelques caractéristiques physico-chimiques de cette molécule, nous avons donc étudié successivement, en fonction du pH du milieu, la phototransformation à différentes longueurs d'onde puis en lumière solaire. Le comportement de MBT au cours d'une oxydation directe par H_2O_2 (absence de lumière) et une photolyse en présence de H_2O_2 a été également examiné. Dans tous les cas l'accent est mis sur l'étude cinétique, qui a permis l'évaluation de l'ordre et de la constante cinétique de disparition du substrat.

IV.2. Caractéristiques physico-chimiques de MBT

IV.2.1. Spectre d'absorption UV-Visible

Avant d'effectuer cette analyse, nous avons jugé utile de vérifier la solubilité de MBT dans l'eau bidistillée par comparaison du spectre d'absorption UV d'une solution saturée avec celui d'une solution de référence contenant un faible pourcentage de méthanol. Le résultat obtenu montre que le MBT est faiblement soluble : 20 mg. L^{-1} , soit $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ à température ambiante.

La figure IV.1 présente le spectre d'absorption UV-visible des deux formes moléculaire et anionique de MBT. En milieu acide ($\text{pH} = 5$), le spectre d'absorption de MBT moléculaire présente deux bandes ; la bande principale étant centrée sur 320 nm et la bande secondaire sur 230 nm.

La forme anionique ($\text{pH} = 9$), est caractérisée par un élargissement et un déplacement de la bande la plus intense vers les longueurs d'ondes plus faibles et une diminution significative du coefficient d'absorption. Le maximum d'absorption de la bande principale apparaît à 308 nm soit 12 nm moins que celui de la forme moléculaire.

Nous remarquons également que le MBT absorbe jusqu'à 350 nm et que les deux spectres présentent un important recouvrement avec le spectre d'émission solaire. Cette molécule est donc susceptible de se transformer dans le milieu naturel.

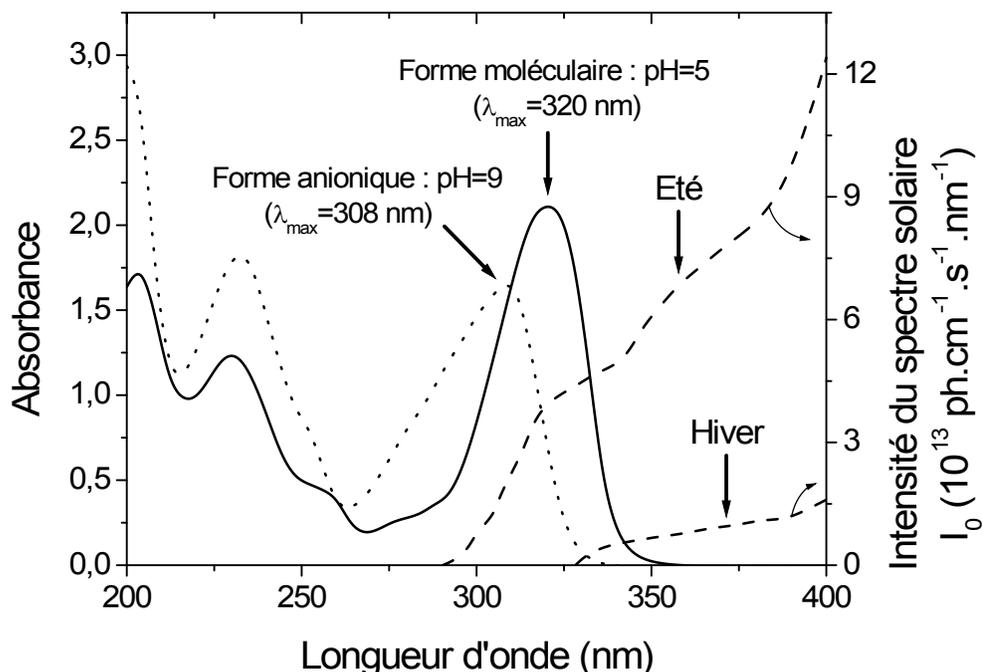


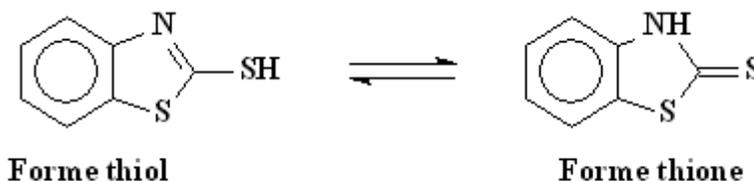
Figure IV.1 : Spectre d'absorption UV-visible de MBT en solution aqueuse (10^{-4} M).

Les principales caractéristiques spectrophotométriques des deux formes de MBT sont rassemblées dans le tableau suivant :

Tableau IV.1 : Propriétés spectrophotométriques de MBT en solution aqueuse (10^{-4} M)

Forme moléculaire		Forme anionique	
λ_{\max} (nm)	ϵ ($M^{-1} \cdot cm^{-1}$)	λ_{\max} (nm)	ϵ ($M^{-1} \cdot cm^{-1}$)
232	12669	232	18733
320	21764	308	17539

La forme moléculaire peut se trouver sous deux formes tautomères. D'après Ellis et Griffiths (1966), la forme thione serait largement prépondérante.



IV.2.2. Détermination du pKa

Pour déterminer le pKa de MBT, nous avons enregistré le spectre d'une solution 10^{-4} M à plusieurs pH compris entre 2 et 8,5. Par la suite, nous avons tracé la densité optique (DO) en fonction du pH. D'après les résultats reportés dans la figure IV.2, la valeur du pKa est de $6,95 \pm 0,05$. Ce résultat est en parfait accord avec celui donné par la littérature [Malouki *et coll.*, 2004].

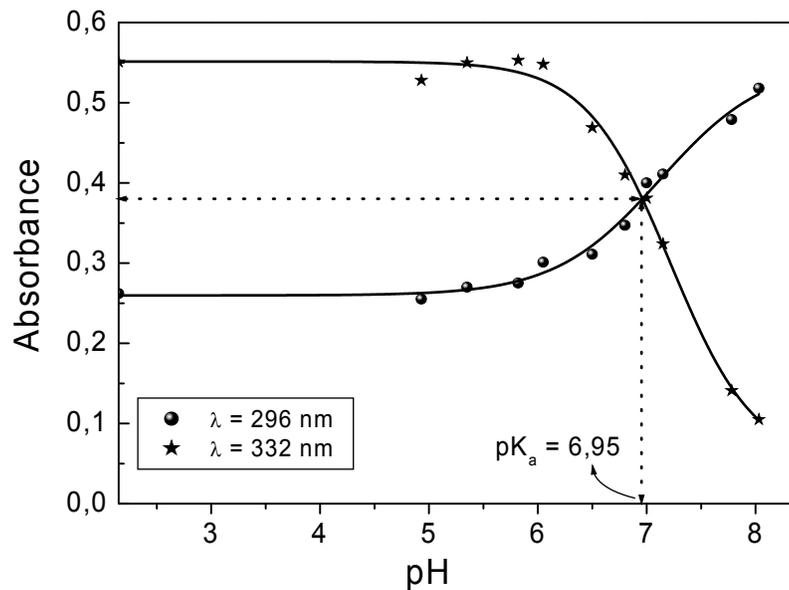


Figure IV.2 : Détermination du pKa de MBT

IV.3. Phototransformation directe de MBT

IV.3.1. A pH libre

a) Irradiation monochromatique ($\lambda = 365$ nm)

Une solution aqueuse de MBT (10^{-4} M) à pH libre (pH = 6,34) a été soumise à une irradiation monochromatique à 365 nm dans le dispositif décrit au § II.2.2 (Figure II.2). Bien que le MBT n'absorbe pas à 365 nm, nous avons jugé intéressant de l'irradier à cette longueur d'onde afin de se rapprocher des conditions naturelles d'irradiation. Les résultats de la figure IV.3 mettent en évidence la transformation lente et faible de MBT, seulement 40 % de disparition de la concentration initiale après 32 h d'exposition à la lumière.

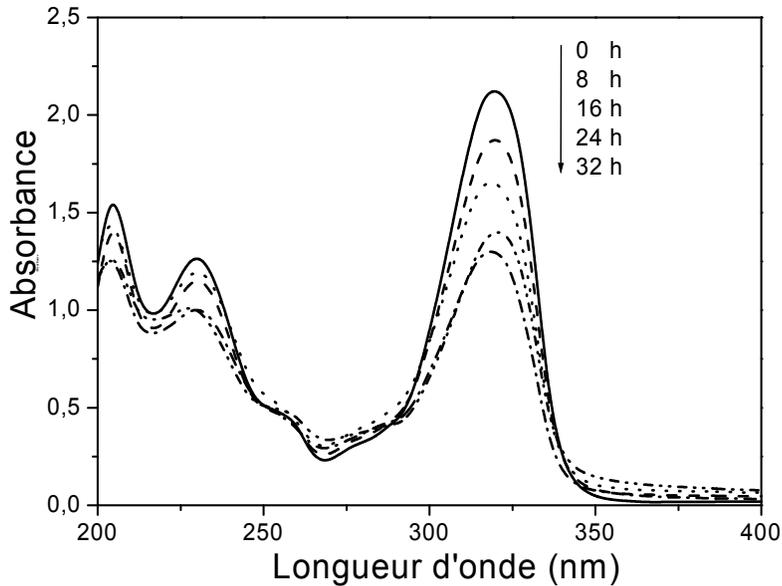


Figure IV.3 : Evolution du spectre UV-visible d'une solution 10^{-4} M de MBT, irradiée à 365 nm : pH = 6,34 et T=20 °C.

Comme le MBT n'absorbe pratiquement pas à 365 nm, il est difficile d'imaginer que cette lumière soit responsable de sa phototransformation. Il est à noter cependant, que les lampes utilisées ne sont pas parfaitement monochromatiques, avec une partie non négligeable de l'énergie radiante qui se situe à 334 nm (environ 7 %) et à 313 nm (environ 2 %). Les proportions exactes changent avec le fabricant et le vieillissement des lampes.

Ainsi, l'absorbance de MBT à ces deux dernières longueurs d'onde (313 nm et 334 nm) peut expliquer la disparition lente du substrat. La décroissance est d'allure exponentielle avec une cinétique d'ordre apparent 1 et une constante de réaction correspondante de $0,016 \text{ h}^{-1}$ (Figure IV.4).

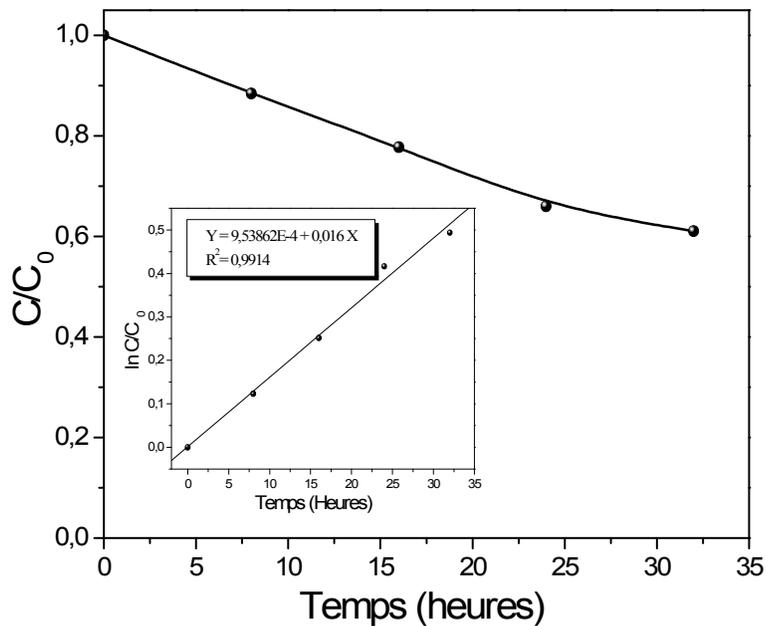


Figure IV.4 : Cinétique de disparition de MBT (10^{-4} M) en photolyse directe. $\lambda_{\text{irr}} = 365$ nm; pH = 6,34 et T = 20°C (Insertion : détermination de l'ordre de réaction)

b) Irradiation polychromatique ($300 \text{ nm} < \lambda_{\text{irr}} < 450 \text{ nm}$)

L'irradiation d'une solution aqueuse de MBT (10^{-4} M) à pH libre a été réalisée à l'aide du dispositif décrit au § II.2.2 (Figure II.3) mais avec une seule lampe.

Nous avons constaté, là encore, que la transformation n'est pas rapide. En effet, après une journée d'irradiation le taux de disparition de MBT n'était que de 16 % seulement (Figure IV.5).

L'insertion de la figure IV.5 montre que l'ordre apparent de la cinétique de disparition est de 1. La constante de réaction déduite est de $0,0059 \text{ h}^{-1}$. Par extrapolation de la droite, le temps de demi-vie de MBT a été estimé à environ 117 heures.

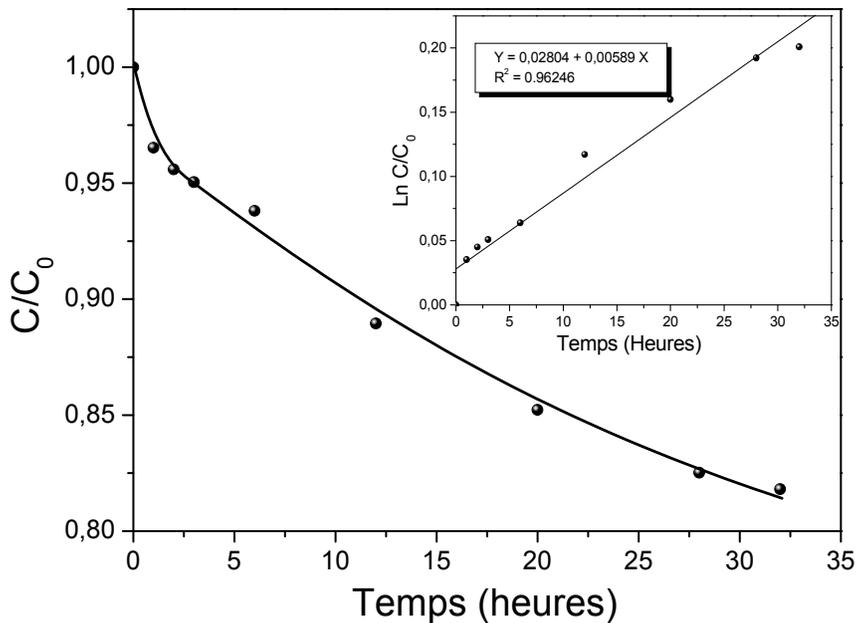


Figure IV.5 : Cinétique de disparition de MBT (10^{-4} M) en photolyse directe $300 \text{ nm} < \lambda_{\text{irr}} < 450 \text{ nm}$; pH = 6,34 et $T = 20^\circ\text{C}$.
(Insertion : Détermination de l'ordre de réaction)

c) Irradiation en lumière solaire

Afin de travailler dans des conditions expérimentales plus proches des conditions naturelles, nous avons exposé une solution de MBT (10^{-4} M), à pH libre, en lumière solaire.

Les essais ont été effectués en juillet 2006 à l'université de Constantine (environ 600 m d'altitude). Les résultats obtenus sont représentés sur la figure IV.6.

La courbe de cette figure montre clairement la disparition presque totale de MBT au bout d'un peu plus de 100 heures.

Il se confirme donc, à travers cette expérience, que la lumière du jour est capable de provoquer la dégradation totale de ce polluant. Ceci peut être attribué au recouvrement important du spectre d'absorption de MBT avec le spectre d'émission solaire et à la forte intensité des radiations solaires.

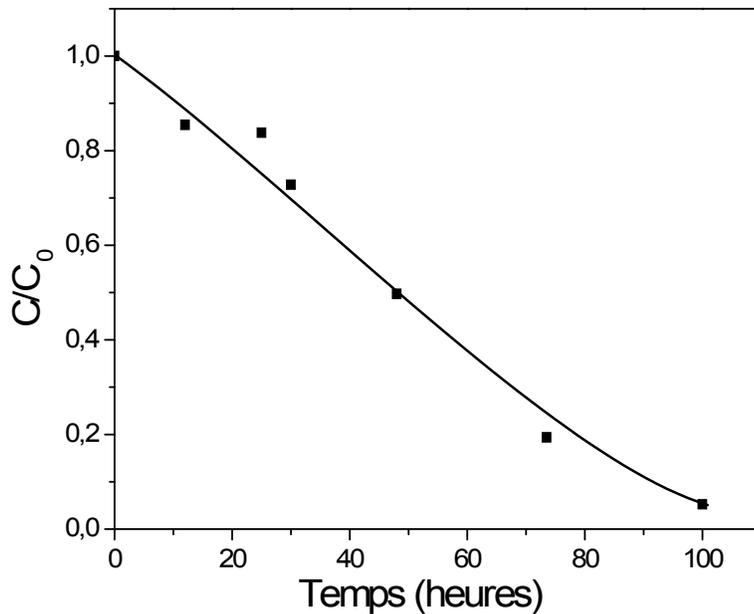


Figure IV.6 : Cinétique de disparition de MBT (10^{-4} M) en photolyse directe sous la lumière solaire; pH = 6,34.

Notons enfin, que dans les conditions environnementales habituelles, des réactions photoinduites peuvent également se produire.

IV.3.2. A pH acide

a) Irradiation monochromatique ($\lambda = 365$ nm)

L'acidification de la solution à un pH égal à 4,5 assure la conversion quasi-totale de MBT en sa forme moléculaire ($pK_a \approx 7$).

Les expériences d'irradiation de MBT moléculaire ont été réalisées avec le dispositif comportant 3 lampes à vapeur de mercure moyenne pression filtrées par un globe noir de telle sorte que l'émission est presque monochromatique à 365 nm.

Les résultats de la figure IV.7 montrent que la dégradation de cette forme est très lente puisque 23 % seulement de MBT initial est transformé au bout de 24 heures d'irradiation. Après 32 heures de réaction le taux de dégradation ne s'améliore que légèrement pour atteindre 38 %.

Par ailleurs, il apparaît clairement que la cinétique de disparition de MBT est initialement auto-accelérée, ce qui est à priori surprenant.

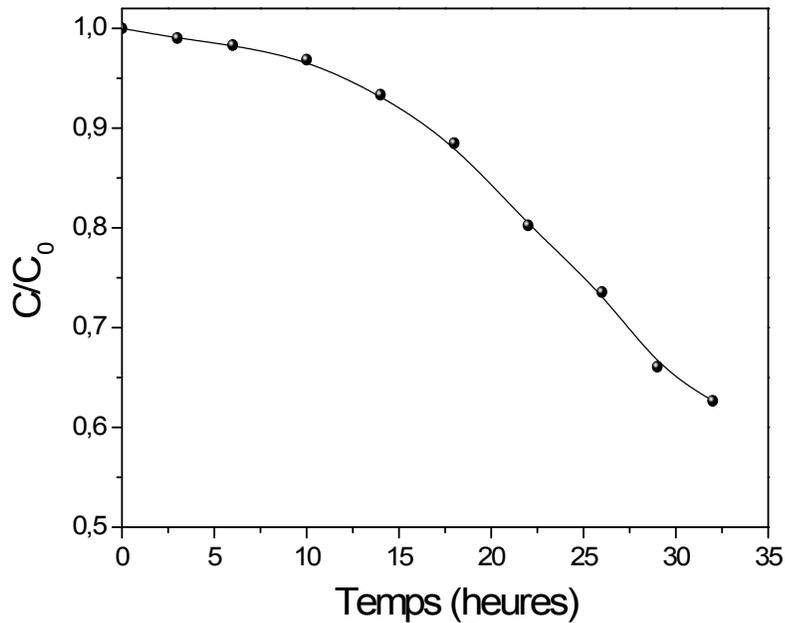


Figure IV.7 : Cinétique de disparition de MBT (10^{-4} M) en photolyse directe.
 $\lambda_{\text{irr}} = 365$ nm; pH = 4,5 et T = 20°C.
(Insertion : Détermination de l'ordre de réaction)

b) Irradiation en lumière solaire

Des solutions de MBT (10^{-4} M, à pH = 4,5) ont été exposées à la lumière solaire à des périodes distinctes : de 2005 à 2006. Des prélèvements réguliers ont permis de suivre la disparition de MBT sous sa forme moléculaire.

Les courbes de disparition du substrat sont représentées sur la figure IV.8. Ces courbes mettent en évidence la disparition plus rapide de MBT en juillet et août qu'en mars et avril. Ce résultat logique était prévu puisque le flux de photons reçu par les solutions est plus intense en été qu'en printemps, notamment aux courtes longueurs d'onde.

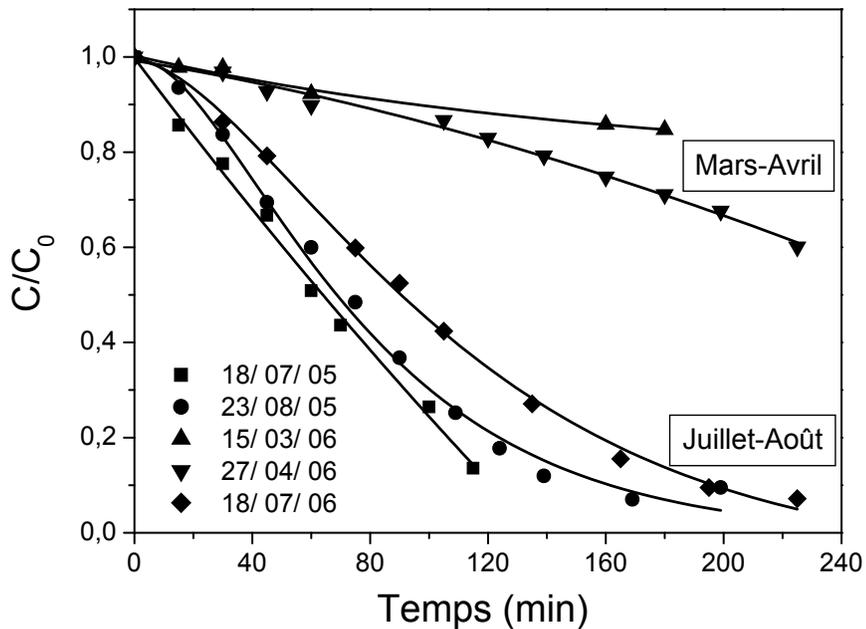


Figure IV.8 : Cinétiques de disparition de MBT (10^{-4} M) sous la lumière solaire; pH = 4,5.

IV.3.3. A pH basique

a) Irradiation monochromatique ($\lambda = 365$ nm)

Afin de mieux comprendre les mécanismes réactionnels des deux formes de MBT, nous avons aussi étudié la photolyse directe de la forme anionique.

Contrairement à la forme moléculaire, la forme anionique de MBT se dégrade assez rapidement lorsqu'elle est soumise à la même irradiation à 365 nm. En effet, nous avons observé que 84 % du substrat initial est dégradé après 32 h d'irradiation. La vitesse de disparition peut être décrite par une loi cinétique d'ordre 1. Les valeurs de la constante cinétique de photolyse d'ordre 1 et du temps de demi-vie obtenues sont respectivement de $0,097 \text{ h}^{-1}$ et 7 heures.

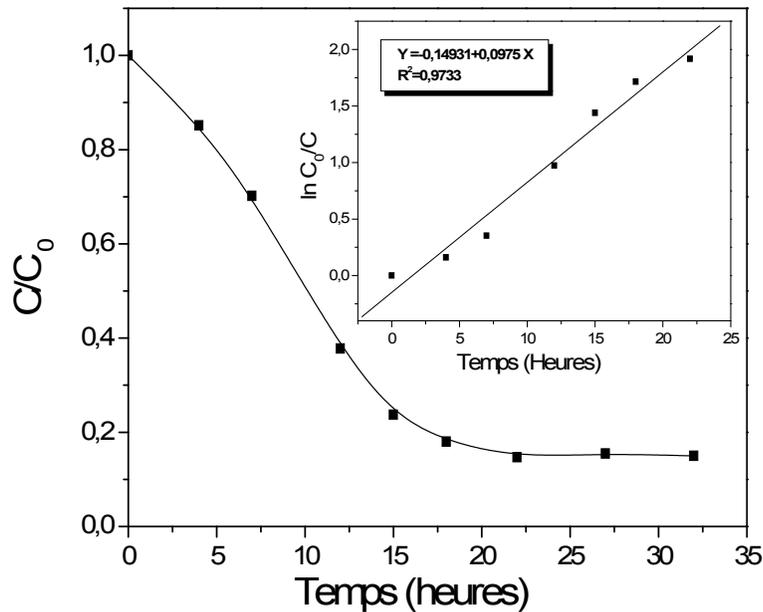


Figure IV.9 : Cinétique de disparition de la forme anionique de MBT (10^{-4} M) en photolyse directe. $\lambda_{irr} = 365$ nm ; pH = 9 et T = 20°C. (Insertion : Détermination de l'ordre de réaction)

Etant donné que le MBT anionique n'absorbe pas à 365 nm, sa dégradation à cette longueur d'onde peut en partie être expliquée par la composante à 313 nm des lampes utilisées. En plus, l'absorption de MBT anionique est plus importante à cette longueur d'onde par rapport à la forme moléculaire.

Par ailleurs, l'existence de réactions secondaires dépendant des conditions d'irradiation des solutions et faisant intervenir des sous-produits de dégradation pourrait éventuellement participer à une accélération de la vitesse de photolyse.

b) Irradiation en lumière solaire

Une étude cinétique de la transformation de MBT (10^{-4} M) en milieu basique (pH = 9) et sous la lumière solaire a été réalisée dans les mêmes conditions que la forme moléculaire. Les résultats obtenus sont regroupés dans la figure IV.10.

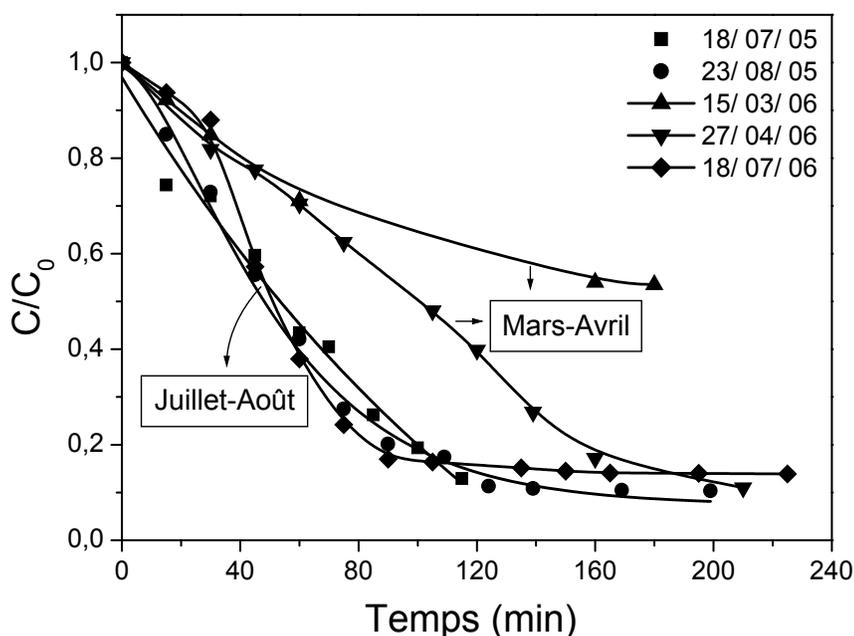


Figure IV.10 : Cinétique de disparition de MBT (10^{-4} M) en photolyse directe sous la lumière solaire: pH = 9.

Les résultats obtenus sont analogues à ceux observés lors de l'étude de la phototransformation de MBT sous forme moléculaire sauf que, dans ce cas, l'écart entre les taux de disparition enregistrés durant l'été et le printemps est moins important. Ceci confirme, une fois de plus, la forte réactivité de la forme anionique de cette molécule.

En conclusion, les résultats obtenus montrent que le MBT ne s'accumule pas dans l'eau lors de l'exposition solaire en accord avec le recouvrement important de son spectre d'absorption avec celui de l'émission solaire.

IV.4. Photodégradation de MBT par le procédé H_2O_2/UV

IV.4.1. Caractéristiques spectrophotométriques du peroxyde d'hydrogène

Comme nous l'avons souligné précédemment (Chapitre I, Partie B, § IV.2.2), le peroxyde d'hydrogène absorbe dans un domaine de longueur d'onde compris entre 200 et 300 nm, et en particulier à 254 nm. A cette longueur d'onde, le H_2O_2 présente une absorbance caractérisée par un faible coefficient d'absorption molaire : de l'ordre de $18,6 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (figure IV.11).

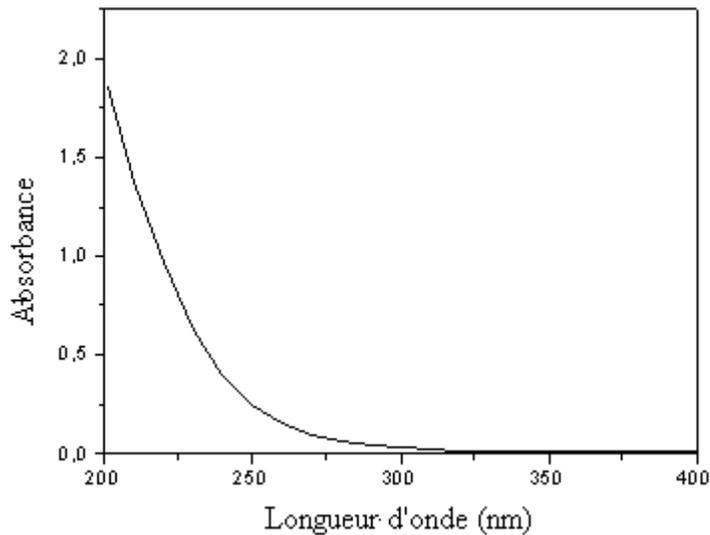


Figure IV.11 : Spectre d'absorption UV- visible d'une solution 10^{-3} M de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) ; T = 20 °C.

IV.4.2. Oxydation directe de MBT par H_2O_2

Les faibles propriétés oxydantes du peroxyde d'hydrogène ($E_0 = 1,776$ V) ne permettent pas la dégradation de composés organiques en solution aqueuse et en milieu neutre. Cependant, il est bien connu que les oxydants combinés tel que H_2O_2 présentent une forte réactivité vis-à-vis des composés organiques contenant la fonction thiol.

Avant de commencer l'étude de la dégradation de MBT par le procédé H_2O_2 /UV, nous avons donc vérifié les possibilités de réaction entre le peroxyde d'hydrogène et le MBT en absence de la lumière.

Pour ce faire, nous avons préparé différentes solutions contenant une concentration fixe du polluant (10^{-4} M) et des concentrations variables en H_2O_2 : 10^{-4} , 10^{-3} , 10^{-2} , 10^{-1} , $5 \cdot 10^{-1}$ et 1 M. L'évolution thermique du mélange MBT et H_2O_2 , a été suivie au cours du temps de contact par un balayage spectroscopique dans un domaine de longueur d'onde compris entre 200 et 400 nm.

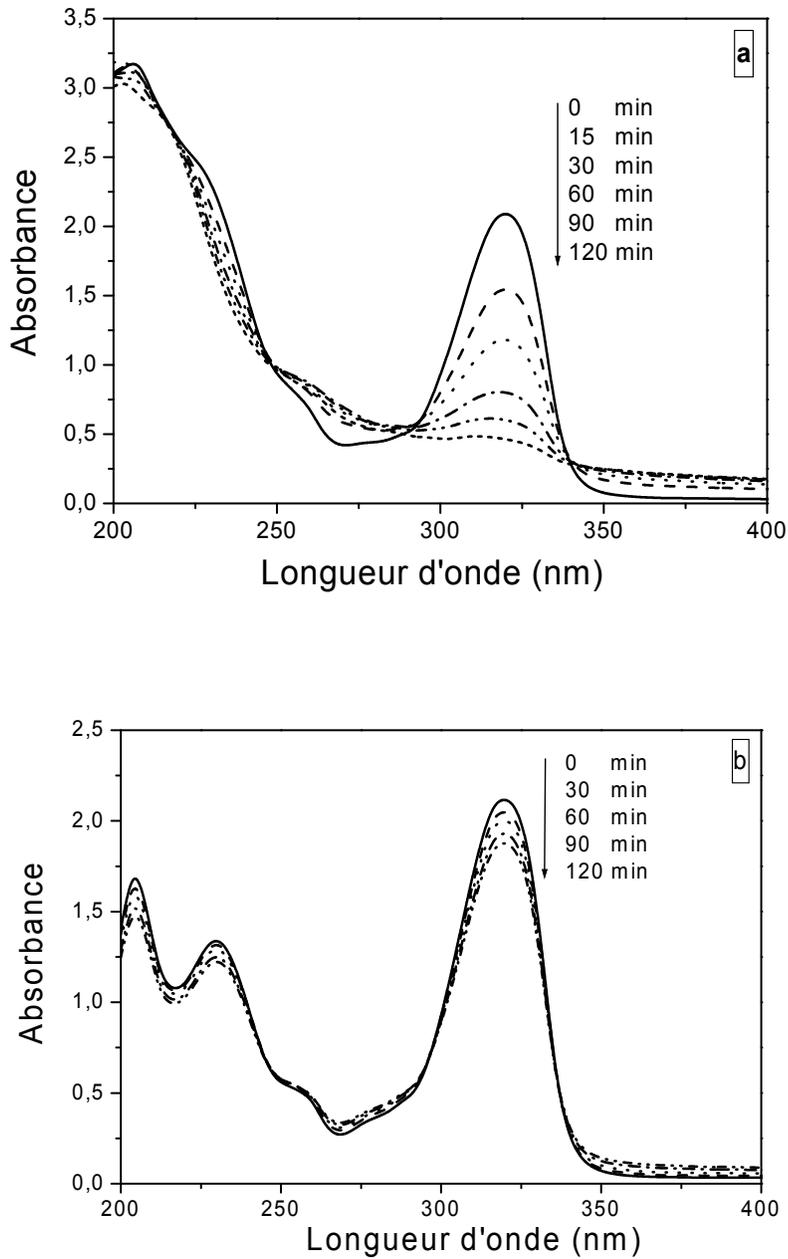


Figure IV.12 : Réaction thermique. Evolution du spectre d'absorption du mélange MBT (10^{-4} M)/ H_2O_2 à $T = 20$ °C.

a) $[H_2O_2] = 10^{-2}$ M **b)** $[H_2O_2] = 10^{-4}$ M

Les résultats reportés sur la figure IV-12a montrent que l'application des doses élevées en H_2O_2 (10^{-2} , 10^{-1} et 1 M) conduit à un changement remarquable du spectre du mélange, notamment dans la zone comprise entre 250 et 290 nm et au-delà de 340, caractérisée par l'apparition de nouvelles bandes en plus de la disparition de la bande située à 320 nm.

Cependant, dans le cas des concentrations faibles en H_2O_2 (10^{-3} et $10^{-4}M$) et durant deux heures de contact, le spectre d'absorption du mélange n'a subi qu'une faible variation (Figure IV.12b).

Au vu de ces résultats, et compte tenu de l'évolution thermique du mélange MBT/ H_2O_2 , nous pouvons conclure que le MBT est pratiquement sensible au peroxyde d'hydrogène, indépendamment de la dose utilisée (10^{-2} et $10^{-4}M$). Cette évolution est attribuée à une oxydation directe du polluant par le peroxyde d'hydrogène.

Du point de vue cinétique, les résultats de la figure IV.13, montrent clairement que l'oxydation de MBT par H_2O_2 augmente avec la dose de ce dernier. Cependant, la vitesse de disparition de MBT semble ralentir pour les concentrations très importantes de l'oxydant ($[H_2O_2] > 10^{-1} M$).

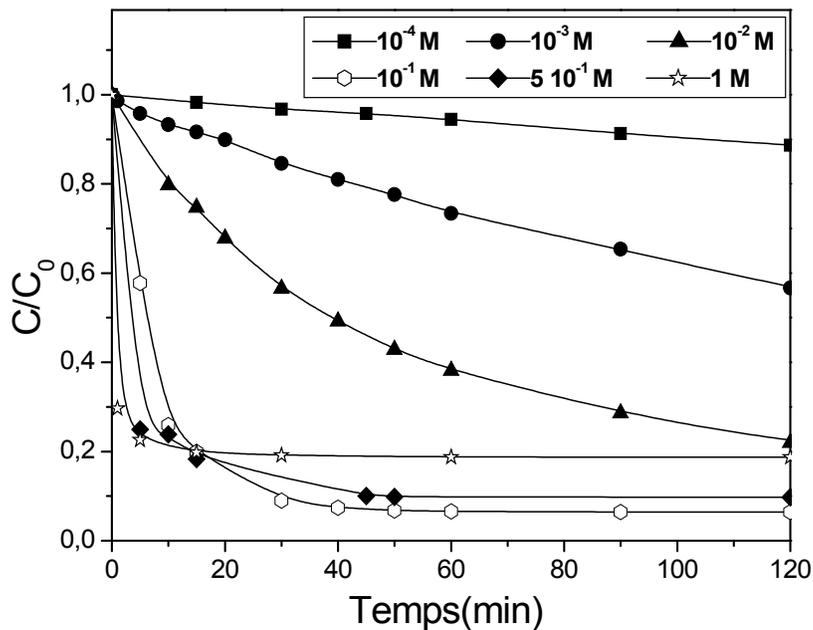


Figure IV.13 : Etude cinétique du processus de transformation thermique de MBT ($10^{-4} M$) par H_2O_2 à pH libre et $T = 20^\circ C$.

Ainsi, après une heure de contact à l'obscurité, nous avons obtenus des abattements de MBT de l'ordre de 6, 27, 61, 93, 90 et enfin de 81 % pour les concentrations 10^{-4} , 10^{-3} , 10^{-2} , 10^{-1} , 5×10^{-1} et 1 M de H_2O_2 respectivement.

Avec les concentrations très élevées en H_2O_2 , nous constatons que les valeurs des paramètres telles que : $t_{50\%}$, $t_{60\%}$, et $t_{70\%}$ deviennent très courts (tableau IV.2).

Dans ce cas, concentrations de H₂O₂ supérieures ou égales à 10⁻¹ M, une réaction d'inhibition semble donc se produire après 10 minutes de contact. Ce temps correspond vraisemblablement à l'accumulation des sous-produits de réaction, qui sont fort probablement plus réactifs avec le peroxyde d'hydrogène que le substrat de départ.

Tableau IV.2 : Valeurs de paramètres caractérisant le processus de transformation thermique de MBT à différentes concentrations du H₂O₂.

[H ₂ O ₂] (M)	t _{50%} (minutes)	t _{60%} (minutes)	t _{70%} (minutes)
10 ⁻⁴	Non atteint	Non atteint	Non atteint
10 ⁻³	Non atteint	Non atteint	Non atteint
10 ⁻²	40	56,24	85
10 ⁻¹	6,39	7,95	10,02
5.10 ⁻¹	3,90	4,64	6,16
1	0,49	1,60	2,43

Sur le plan cinétique, l'étude de l'oxydation des solutions 10⁻⁴ M de MBT par différentes doses de H₂O₂ (10⁻⁴, 10⁻³, 10⁻², 10⁻¹, 5.10⁻¹ et 1 M) montre que toutes les réactions obtenues peuvent être décrites par des cinétiques apparentes d'ordre 1. Les constantes cinétiques apparentes obtenues sont rassemblées dans le tableau IV.3.

Les valeurs de ces constantes viennent confirmer ce qui a été déduit précédemment : le MBT devient très rapidement oxydable lorsque les doses en H₂O₂ augmentent. Autrement dit plus la concentration de H₂O₂ est importante plus le temps d'oxydation diminue.

Tableau IV.3 : Constantes cinétiques apparentes obtenues lors du processus de transformation thermique de MBT par H₂O₂.

[H ₂ O ₂] (mol. L ⁻¹)	Constante apparente (mn ⁻¹)	Coefficient de corrélation (R ²)
10 ⁻⁴	(1,12 ± 3,13.10 ⁻⁴) .10 ⁻³	0,9889
10 ⁻³	(5,81 ± 3,64.10 ⁻⁴) .10 ⁻³	0,9989
10 ⁻²	(2,00 ± 1,00.10 ⁻²) .10 ⁻²	0,9976
10 ⁻¹	(13,00 ± 1,00.10 ⁻²) .10 ⁻²	0,9979
5.10 ⁻¹	(27,00 ± 4,44.10 ⁻¹) .10 ⁻²	0,9989
1	(33,30 ± 1,00.10 ⁻²) .10 ⁻²	0,9889

De la même façon, les vitesses initiales d'oxydation varient également dans le même sens de la dose en H₂O₂ (Figure IV.14). L'examen de la courbe de cette figure met en évidence l'augmentation rapide de la vitesse initiale de réaction jusqu'à 10⁻¹M. Cependant, l'écart entre

les valeurs enregistrées se resserre davantage pour les concentrations les plus élevées ($5 \cdot 10^{-1}$ et 1 M).

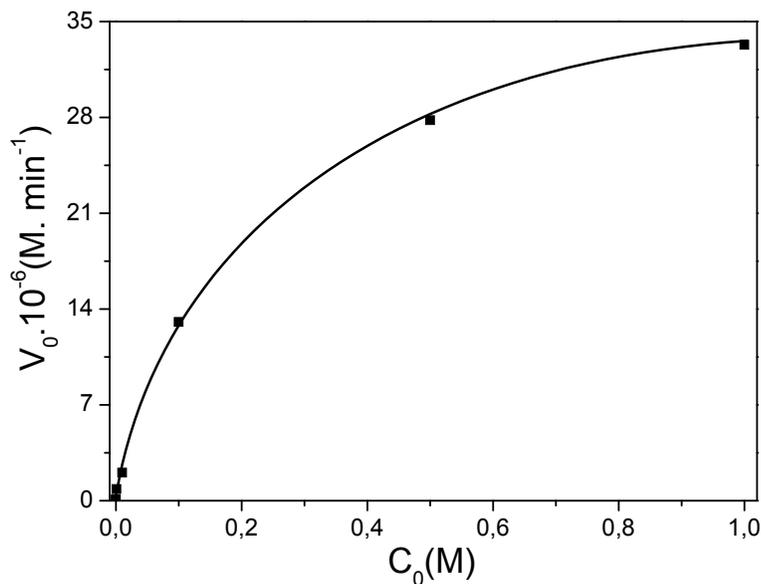


Figure IV.14 : Variation de la vitesse initiale de disparition de MBT avec la dose appliquée de H_2O_2

Sur la base de ces résultats, nous avons décidé d'orienter nos expériences, dans la suite de notre travail, sur les deux concentrations en H_2O_2 : 10^{-3} et 10^{-2} M, afin de bien montrer l'efficacité intrinsèque des deux procédés $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ et $\text{TiO}_2 / \text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ dans l'élimination de MBT.

IV.4.3. Dégradation de MBT par le processus $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$

Comme prévu, la figure IV.15 montre que la présence de la lumière, $300 \text{ nm} < \lambda_{\text{irr}} < 450 \text{ nm}$, n'induit aucun effet significatif sur la cinétique d'oxydation de MBT par H_2O_2 . C'est-à-dire que l'évolution de la concentration de MBT en fonction du temps d'irradiation est pratiquement identique soit en présence où en absence d'irradiation quelque soit la dose appliquée en H_2O_2 (10^{-2} et 10^{-3} M).

En effet, comme nous l'avons vu précédemment (Chapitre I, Partie B, § IV-2-2), le H_2O_2 n'absorbe pas au-delà de 300, ce qui explique que la diminution de la concentration en MBT dans le milieu réactionnel est due uniquement à l'oxydation directe par le peroxyde d'hydrogène et que cette diminution est d'autant plus importante pour la dose élevée de ce

dernier. Après deux heures de réaction, le taux de dégradation de MBT passe de 20 % à 85 % quand la concentration de H_2O_2 varie de 10^{-3} M à 10^{-2} M.

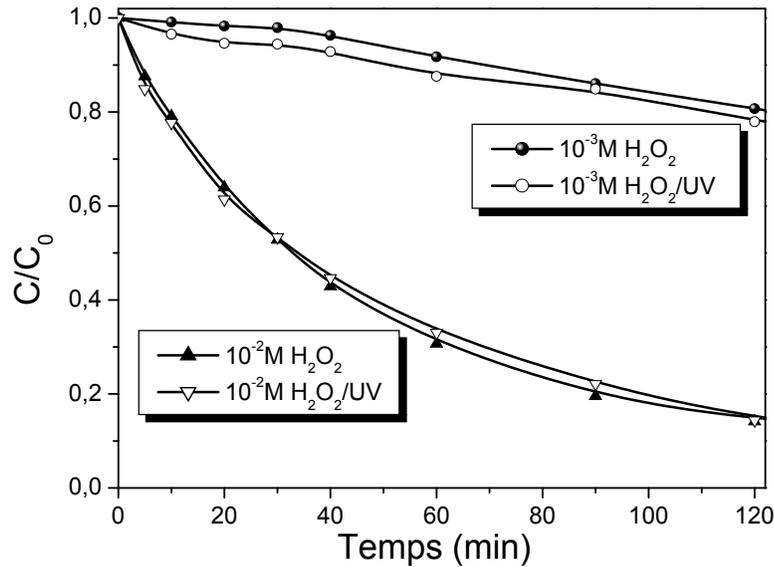


Figure IV.15 : Cinétique de dégradation de MBT (10^{-4} M) par H_2O_2 , en présence et en absence de la lumière, pH libre, $T = 20^\circ\text{C}$

IV.5. Conclusion

Les résultats présentés dans ce chapitre ont permis de préciser sur le plan environnemental que le MBT ne s'accumule pas dans l'eau lors de l'exposition solaire en accord avec le recouvrement important de son spectre d'absorption avec celui de l'émission solaire. De plus, dans les conditions environnementales habituelles, des réactions photoinduites peuvent également se produire.

Les propriétés oxydantes du peroxyde d'hydrogène ($E_0=1,776$ V) permettent une dégradation importante de MBT en solution aqueuse et en milieu neutre. Ceci est expliqué par la forte réactivité de H_2O_2 vis-à-vis des composés organiques contenant la fonction thiol.

Du point de vue cinétique, l'oxydation directe de MBT par H_2O_2 augmente avec la dose de ce dernier jusqu'à une certaine limite où elle commence à ralentir ($[\text{H}_2\text{O}_2]>10^{-1}$ M), à cause probablement de la compétition des sous produits de réaction.

La présence de la lumière, $300 \text{ nm} < \lambda_{\text{irr}} < 450 \text{ nm}$, n'induit aucun effet significatif sur la cinétique d'oxydation de MBT par H_2O_2 puisque l'absorbance de H_2O_2 est presque nulle à ces longueurs d'onde. En effet, l'évolution de la concentration de MBT en fonction du temps est quasiment identique soit en présence et en absence d'irradiation pour toutes les doses appliquées en H_2O_2 (10^{-2} et 10^{-3} M).

CHAPITRE V

***TRANSFORMATION PHOTOCATALYTIQUE
DU 2-MERCAPTOBENZOTHIAZOLE***

V.1. Introduction

L'utilisation très massive de xénobiotiques durant les dernières décennies a abouti à la présence de nombreuses molécules dans la majeure partie des compartiments environnementaux. Ainsi, certains produits sont régulièrement détectés dans les nappes phréatiques et les eaux de surface.

Comme il a été précédemment souligné (chapitre I, partie C), les Benzothiazoles constituent une classe de micropolluants de toute première importance à travers le monde. Le problème d'élimination de ces polluants est devenu au fil des années une préoccupation essentielle dans la gestion de notre environnement.

L'approche photocatalytique, mettant en jeu un rayonnement lumineux et un semiconducteur, présente une voie d'étude importante pour faire face à ce problème plus que jamais d'actualité.

Dans cette partie de notre travail, nous avons étudié l'oxydation photocatalytique du 2-mercaptobenzothiazole en présence du semi-conducteur TiO_2 .

L'approche cinétique a été centrée sur la détermination des vitesses et des constantes de vitesse de dégradation à différentes conditions opératoires.

Une attention particulière a été portée sur l'identification des photoproduits, qui s'est avérée délicate à partir des données en LC/MS à cause du manque de fragments dans les spectres de masse. De plus, pour des raisons d'ordre technique, nous n'avons pas pu effectuer d'analyse en LC/MS/MS, nous privant ainsi d'informations structurales supplémentaires. Cependant à partir des intermédiaires majoritaires identifiées, un mécanisme de la dégradation photocatalytique de MBT en solution aqueuse a été proposé.

En photocatalyse plusieurs paramètres gouvernent la cinétique de dégradation. Dans ce contexte, certains d'entre eux ont été fixés alors que d'autres ont été variés afin d'évaluer leur influence sur la photodégradation du substrat. Il s'agit de la concentration initiale du substrat, la concentration du TiO_2 , le pH, le flux photonique et la nature du catalyseur. L'étude de l'effet de l'ajout de H_2O_2 , Bromate et du charbon actif en poudre a été également réalisée.

V.2. Adsorption sur le bioxyde de titane

En photocatalyse, il est admis que les réactions se produisent essentiellement entre le substrat et les radicaux hydroxyles générés dans le milieu [Cunningham *et coll.*, 1999]. La réaction peut avoir lieu entre :

- i) les deux substances adsorbées : le radical et le polluant,
- ii) le radical en solution et le polluant adsorbé,
- iii) le radical à la surface et le polluant en solution,
- iv) le polluant et le radical en solution.

L'estimation de la part de l'adsorption du substrat sur le semi conducteur peut donc fournir des éléments utiles à l'étude de la cinétique photocatalytique du micropolluant.

Les taux d'adsorption ont été déterminés à partir d'une solution de MBT (10^{-4} M) renfermant du TiO_2 (1 g.L^{-1}) par HPLC et par spectrophotométrie, en mesurant les absorbances de la solution avant et après adsorption à 320 nm. Les tests d'adsorption ont été effectués dans l'eau ultrapure et l'eau bidistillée.

V.2.1. Equilibre d'adsorption

Le suivi du taux d'adsorption en fonction du temps de contact du substrat avec le semi conducteur a permis, en premier lieu, de vérifier que l'équilibre d'adsorption/désorption est atteint au bout de 60 minutes pour les différents types de TiO_2 étudiés. Dans nos études de photocatalyse, les suspensions polluant/catalyseur ont été agitées pendant 120 minutes en absence de la lumière, un temps qui est donc largement suffisant pour atteindre l'équilibre d'adsorption. La température des solutions a été maintenue à $20 \pm 0,5$ °C.

L'adsorption de MBT sur le TiO_2 provoque une légère diminution de la concentration du substrat en solution.

Le taux d'adsorption à l'équilibre de MBT sur le TiO_2 Degussa P25 s'est donc avéré très faible. Il a été estimé à environ 0,68 % et 1,6 % de la concentration initiale pour l'eau bidistillée et l'eau ultrapure respectivement. Cette différence peut être attribuée aux entités chimiques que l'eau bidistillée peut contenir. Ces entités, minérales ou organiques, entrent en

compétition avec le MBT pour les sites d'adsorption et réduisent ainsi sa rétention par l'adsorbant.

Par ailleurs et bien que le TiO₂ Degussa P25 soit le semi-conducteur le plus largement utilisé dans les études photo catalytiques, il a été rapporté que de nouveaux types de TiO₂ (Tiona PC50, PC100, PC105 et PC500), fabriqués par la société Millenium Inorganic Chemicals, ont aussi une grande photoréactivité vis à vis des composés organiques [Rachel *et coll.*, 2002 ; Zertal *et coll.*, 2005 ; Amine Khodja *et coll.*, 2005].

Les caractéristiques principales de ces semi-conducteurs sont résumées dans le tableau V.1. Les capacités d'adsorption et de photocatalyse de ces supports ont également été étudiées et comparées à celles du Degussa P25 dans l'eau bidistillée.

Tableau V.1 : Taux d'adsorption de MBT sur différents types de TiO₂.
[MBT]₀ = 10⁻⁴ M , [TiO₂] = 1 g. L⁻¹

TiO ₂	P25	PC50	PC100	PC105	PC500
Aire spécifique (m ² .g ⁻¹)	55	45	80 < S < 100	75 < S < 95	>250
Diamètre des particules (nm)	30	20-30	15-25	15-25	5-10
Taux d'adsorption à l'équilibre (% concentration initiale)	0,68	0,54	0,81	1,13	1,63

Les résultats de l'adsorption montrent clairement que les taux de rétention de MBT sur les différents TiO₂ sont globalement faibles, mais ils diffèrent d'un type de TiO₂ à un autre.

Sur le PC100, le taux d'adsorption du MBT est 1,2 fois plus grand que celui du Degussa P25. Alors que sur le PC105 et PC500, le nombre des sites d'adsorption disponibles pour le MBT est environ 1,6 et 2,3 fois respectivement plus grand que celui de TiO₂ P25. Pour le PC50 le taux d'adsorption du substrat est presque 0,8 fois plus faible que celui du Degussa P25.

D'après les données du tableau (V.1), une relation de proportionnalité semble exister entre le taux d'adsorption du substrat et la surface spécifique des différents TiO₂ utilisés dans cette étude. Ce résultat suggère que l'état de la surface est aussi important pour l'adsorption des composés organiques. Comme nous le présenterons dans les paragraphes ultérieurs, l'état de surface est aussi important dans l'activité photocatalytique du semi-conducteur.

V.2.2. Cinétique d'adsorption de MBT

Dans la perspective d'évaluer la quantité de MBT adsorbée sur le TiO₂ avant toute irradiation, une étude préliminaire d'adsorption a été réalisée.

Ainsi, des solutions de MBT de volume 80 mL et de concentrations 20 ppm ont été agitées en présence de 1g. L⁻¹ de TiO₂ (P25, PC50, PC100, PC105, PC500), à l'obscurité, pendant deux heures de temps. Les résultats obtenus sont consignés sur la figure (V.1), et montrent que :

- ✓ le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est d'environ 60 min pour tous les TiO₂.
- ✓ l'évolution de la quantité adsorbée de MBT sur les différents types de TiO₂ en fonction du temps de contact possède la forme des courbes de saturation. Ces dernières peuvent se décomposer en deux phases :
 - dans la première, la rétention de MBT augmente en fonction du temps. Dans ce cas, où il existe plus de sites d'adsorption que de molécules, le domaine est compris entre 0 et 60 min pour le PC25 et PC50. Cependant, ce temps est réduit de moitié, de 0 à 30 min seulement, pour les trois autres catalyseurs (PC100, PC105 et PC500). Ceci peut être expliqué par la différence très nette des aires spécifiques de ces différents supports (voir tableau V.1).
 - la deuxième phase, correspond à l'équilibre d'adsorption, c'est-à-dire la région où la vitesse de rétention est égale à celle de désorption.

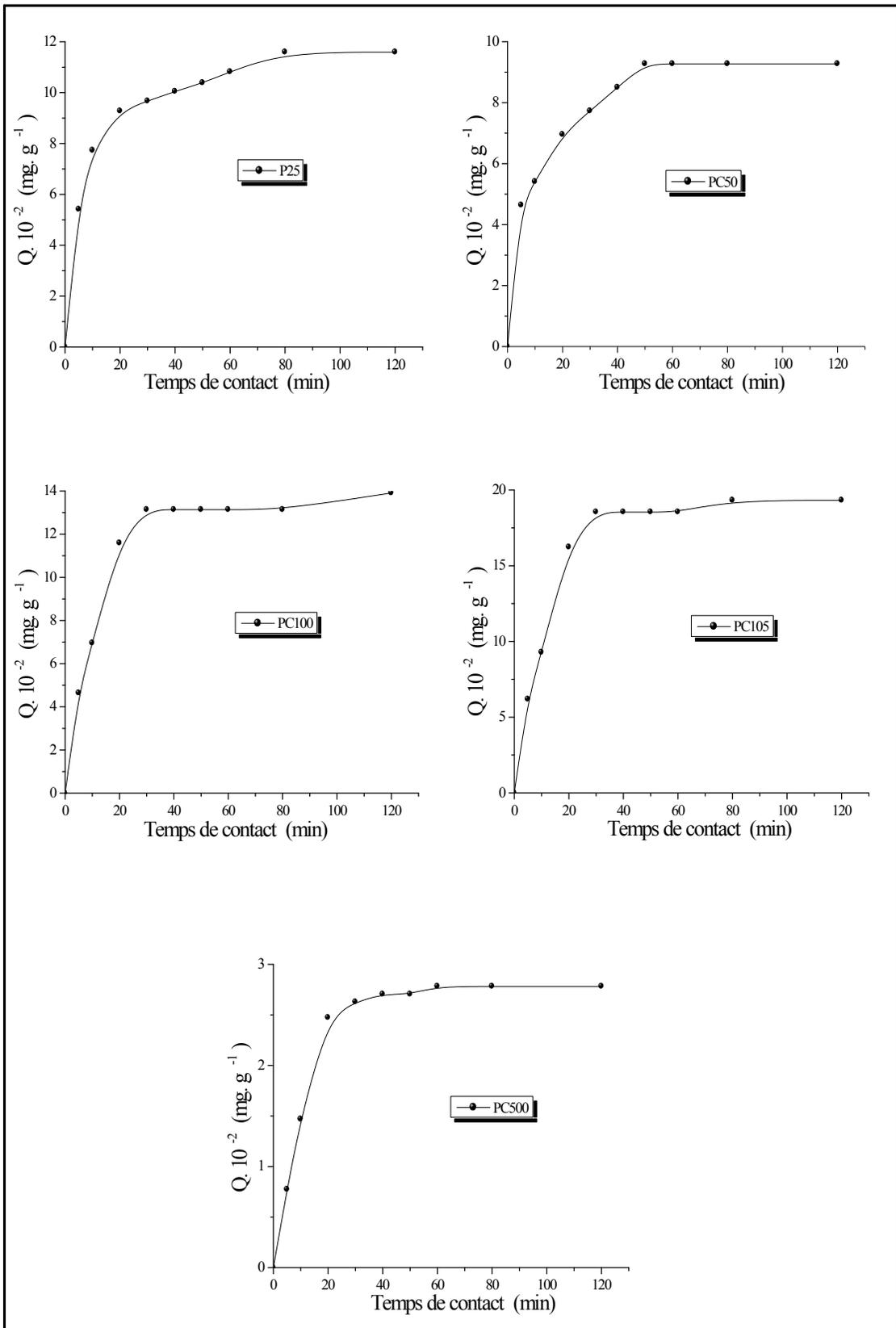


Figure V.1 : Cinétique d'adsorption de MBT sur les différents TiO₂ utilisés.
 Condition: $C_0 = 20 \text{ ppm}$, $V_{\text{ag}} = 500 \text{ tpm}$, $r = 1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} \approx 6$ et $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$.

V.2.3. Isotherme d'adsorption de MBT

Les courbes donnant les quantités adsorbées, pour une température donnée, en fonction de la quantité d'adsorbant à l'équilibre sont appelées isothermes d'adsorption. Diverses équations ont été proposées pour décrire les isothermes d'adsorption, dont les plus classiques sont les équations de Langmuir et de Freundlich (Chapitre 1, Partie C).

Dans le but de vérifier si la rétention de notre molécule obéit à un ou au deux modèles, nous avons déterminé pour différentes concentrations initiales en MBT leur teneur en solution avant et après adsorption sur TiO₂.

Ainsi, des solutions de MBT de volume 80 mL et de concentrations 20, 15, 10 et 5 ppm ont été agitées en présence de 1g. L⁻¹ de TiO₂ (P25, PC50, PC100, PC105, PC500), à l'obscurité, pendant deux heures de temps.

Ces isothermes permettent de déterminer les paramètres caractérisant l'adsorption de MBT par les différents types de TiO₂ utilisés. Les résultats obtenus sont donnés par la figure V.2.

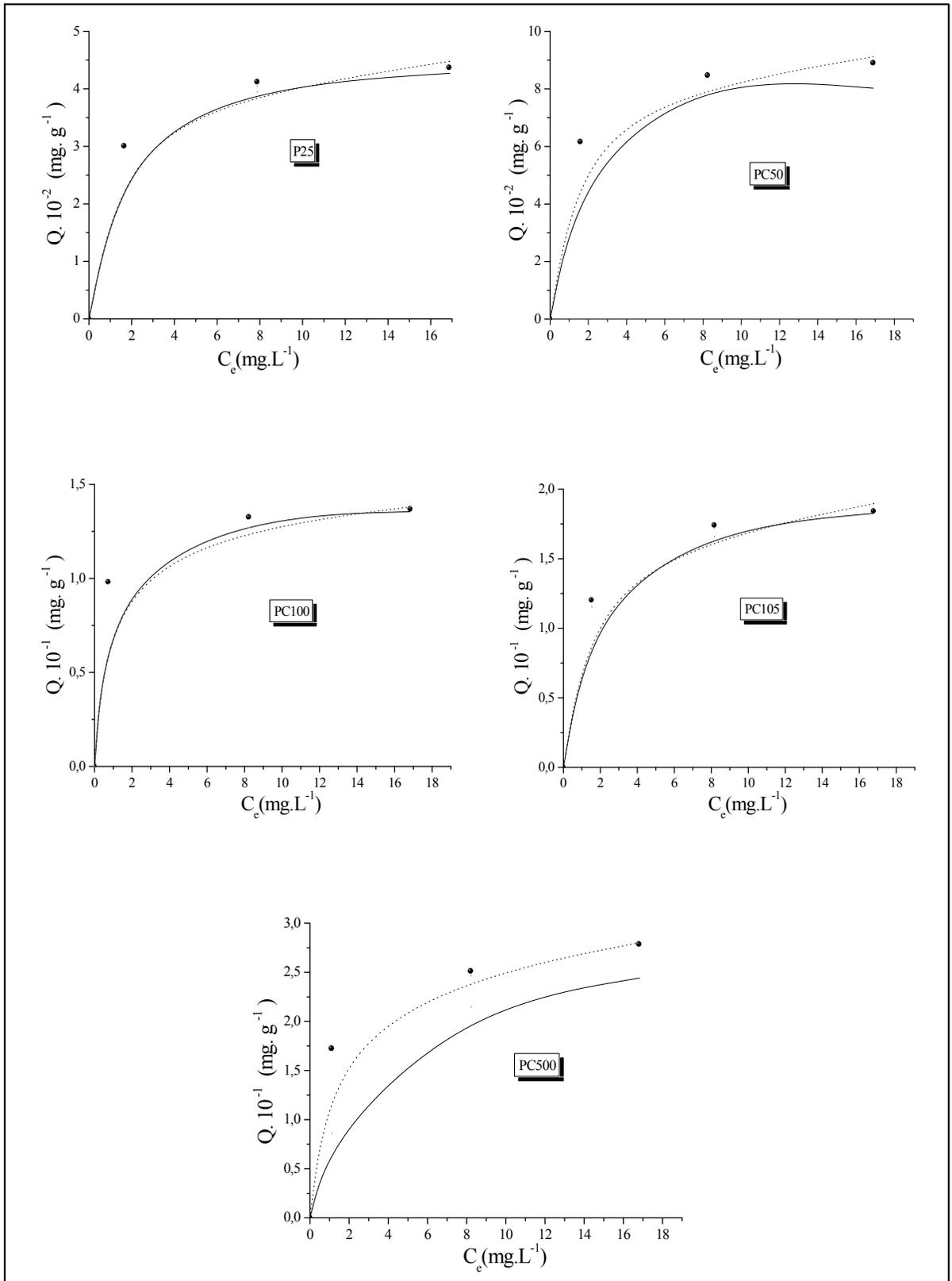


Figure V.2 : Isotherme d'adsorption de MBT sur les différents TiO₂ étudiés.
Condition: $V_{ag} = 500$ tpm, $r = 1$ g. L⁻¹, $pH \approx 6$ et $T = 20$ °C.

La représentation linéaire des isothermes de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption du substrat par les catalyseurs utilisés, nous permet de déduire les valeurs relatives à son adsorption. Ces valeurs sont regroupées sur le tableau (V.2).

Tableau V.2 : Constantes de Freundlich (n et K) et de Langmuir (a et b) et les coefficients de corrélation (R^2) calculés pour l'adsorption de MBT par les différents types de TiO_2 .

Adsorbant	Constantes de Langmuir			Constantes de Freundlich		
	a ($mg \cdot g^{-1}$)	b ($L \cdot mg^{-1}$)	R^2	K	n	R^2
P25	0,0458±0,056	1,143 ± 0,158	0,9999	0,028 ± 0,006	0,168 ± 0,031	0,9673
PC50	0,093 ± 0,014	1,213 ± 0,040	0,9999	0,058 ± 0,006	0,163 ± 0,029	0,9962
PC100	0,138 ± 0,049	3,230 ± 0,064	0,9991	0,102 ± 0,031	0,113 ± 0,015	0,9813
PC105	0,194 ± 0,005	0,952 ± 0,013	0,9990	0,112 ± 0,068	0,186 ± 0,033	0,9960
PC500	0,281 ± 0,132	0,394 ± 0,253	0,9901	0,169 ± 0,019	0,180 ± 0,009	0,9973

Les résultats obtenus montrent clairement qu'en générale les isothermes d'adsorption sont conformes aux deux modèles.

Dans la littérature, et dans la plupart des cas, l'adsorption des herbicides sur le TiO_2 en solution aqueuse suit le modèle de Langmuir. Cependant, les résultats de nombreuses études montrent que les herbicides sont peu adsorbés sur la surface des catalyseurs utilisés et que les constantes d'adsorption sont très proches, ce qui explique que les quantités adsorbées sur le catalyseur, notamment TiO_2 P25, sont aussi proches les uns des autres et restent faibles dans la plupart des cas étudiés [Pramauro *et coll.*, 1993; Amine-Khodja, 2003; Zouaghi, 2006].

V.2.4. Influence de la masse de TiO_2 sur le taux d'adsorption

Une tentative d'amélioration de l'adsorption a été menée par l'introduction de quantités plus importantes du semi-conducteur. Le passage d'une concentration de bioxyde de titane de 0,2 g. L^{-1} à une concentration de 1 g. L^{-1} puis à une concentration de 3 g. L^{-1} devrait en effet s'accompagner d'une augmentation du nombre de sites d'adsorption et donc d'une augmentation du taux d'adsorption. L'écart entre la concentration initiale et finale de MBT serait en conséquence plus important.

Les résultats de la figure V.3 montrent que l'augmentation de la concentration de TiO_2 de 0,2 à 0,8 g. L^{-1} entraîne une élévation du taux d'adsorption. Ce dernier tend à se stabiliser pour les doses supérieures à 1 g. L^{-1} de TiO_2 .

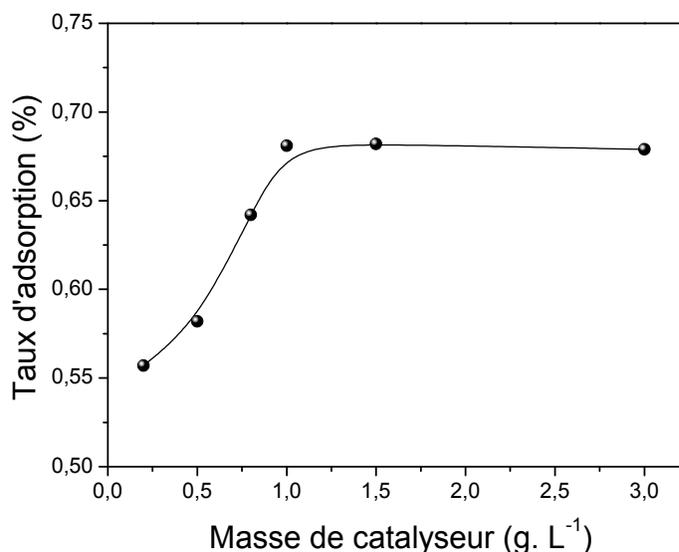


Figure V.3 : Variation du taux d'adsorption de MBT en fonction de la masse de TiO₂ utilisée.

Cette observation, contraire à nos prévisions, peut s'expliquer par la conjonction de deux facteurs :

- i) nous avons constaté que l'augmentation de la concentration de TiO₂ provoque un abaissement du pH du milieu. Ceci va donc modifier l'état de la surface du semi-conducteur et apparemment altérer le processus d'adsorption.
- ii) l'élévation de la concentration de TiO₂ peut favoriser l'agrégation des particules. L'agrégat résultant présente naturellement une surface spécifique plus faible, ce qui engendre une diminution du nombre de sites actifs. L'accroissement de surface par augmentation de concentration est donc compensé dans une mesure non déterminée par la diminution de surface par agrégation. Bandara *et coll.*, 1996 ; Le Campion *et coll.*, 1999 ; Inel *et coll.*, 1996 ont lié la baisse d'activité photocatalytique du TiO₂ en concentration élevée à ce phénomène d'agrégation.

V.2.5. Taux de recouvrement de la surface du catalyseur

L'étude du taux de recouvrement de la surface pour notre substrat a été réalisée pour les différents semiconducteurs. La surface occupée par une molécule de MBT est égale à 39,76 Å², surface déterminée par le logiciel Molekel [Flükiger *et coll.*, 2000].

Si on prend l'exemple du P25, la surface de TiO₂ recouverte, dans les conditions typiques de photocatalyse ([MBT]₀ = 10⁻⁴ M et [TiO₂] = 1 g. L⁻¹) est égale à 0,1622 m². g⁻¹, ce qui représente un taux de recouvrement de la surface d'à peine 0,294 %.

- Aire du TiO₂ recouverte = $6,8 \cdot 10^{-7} \times 6 \cdot 10^{23} \times 39,76 \cdot 10^{-20} = 0,1622 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.
- Taux de recouvrement = $\frac{\text{Surface recouverte} \times 100}{\text{Aire totale}} = \frac{0,162 \times 100}{55} = 0,295 \%$

Les résultats obtenus pour les autres semiconducteurs sont consignés dans le tableau V.3.

Tableau V.3 : Conditions expérimentales et résultats obtenus pour l'adsorption de MBT sur les TiO₂ utilisés.

Taux d'adsorption (% concentration initiale)	P25	PC50	PC100	PC105	PC500
	0,68	0,54	0,81	1,13	1,63
Aire de TiO ₂ recouvert (m ²)	0,162	0,128	0,193	0,269	0,388
Surface spécifique de l'adsorbant (m ²)	55	45	80 < S < 100	75 < S < 95	> 250
Taux de recouvrement (%)	0,295	0,286	0,241 - 0,193	0,358 – 0,283	> 0,155

D'après ces résultats, les quantités de MBT adsorbées à la surface des différents catalyseurs, sont très faibles comparativement à celles obtenues avec les supports inorganiques étudiés dans le chapitre III. Ces valeurs restent constantes même après 2 heures d'agitation.

Il a été proposé par Cunningham *et coll.*, 1994 que le faible taux de recouvrement constaté généralement avec les composés organiques est dû à une compétition d'adsorption avec les molécules du solvant.

V.3. Transformation photocatalytique de MBT

V.3.1. Etude préliminaire

L'étude cinétique de disparition de MBT en photocatalyse a été réalisée sur des solutions de concentrations initiales 10^{-4} M en présence de 1 g. L^{-1} de TiO_2 à pH libre. Cette étude a été réalisée à l'aide du dispositif d'irradiation présenté dans le § (II.2.1.2), figure II-3 avec une seule lampe.

L'évolution de la concentration en herbicide, déterminée par HPLC et par spectroscopie UV au maximum d'adsorption du substrat ($\lambda = 320 \text{ nm}$), montre clairement la forte concordance entre les résultats des deux méthodes d'analyse (Figure V.4).

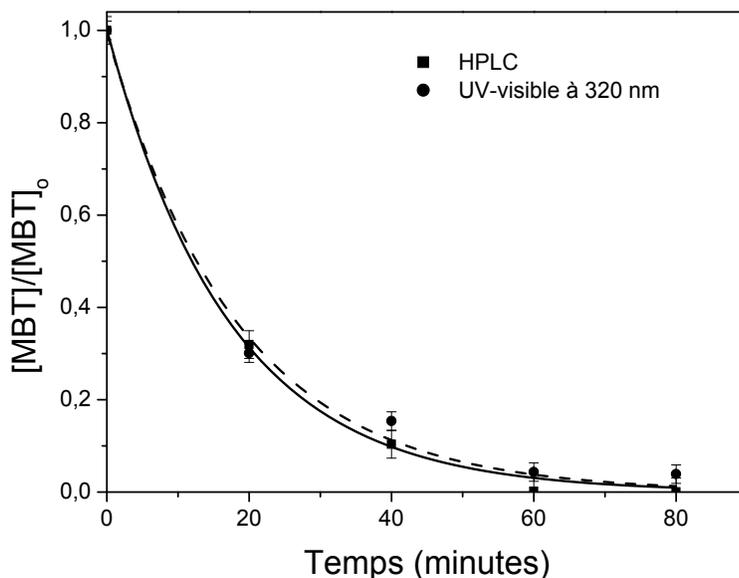


Figure V.4 : Comparaison de l'évolution de MBT par analyse HPLC et UV-visible $[\text{MBT}]_0 = 10^{-4} \text{ M}$; $\text{TiO}_2 = 1 \text{ g. L}^{-1}$ dans l'eau ultrapure à pH libre.

En effet, les deux courbes de la figure V.4 sont presque superposées. Cette forte ressemblance de l'évolution de MBT par les deux méthodes est due à la non ou très faible contribution des produits intermédiaires dans la mesure de l'absorbance à $\lambda = 320 \text{ nm}$ comme le montre clairement les deux chromatogrammes de la figure V.5. Autrement dit, à 320 nm seul le MBT présente une absorbance mesurable, celle des photoproduits étant presque nulle.

On peut donc conclure que le suivi de la disparition de MBT par spectrophotométrie UV-visible convient très bien dans l'étude de sa transformation photocatalytique. Cependant, l'analyse par HPLC reste le moyen adéquat pour la quantification du substrat et de ses intermédiaires lors des transformations photochimiques.

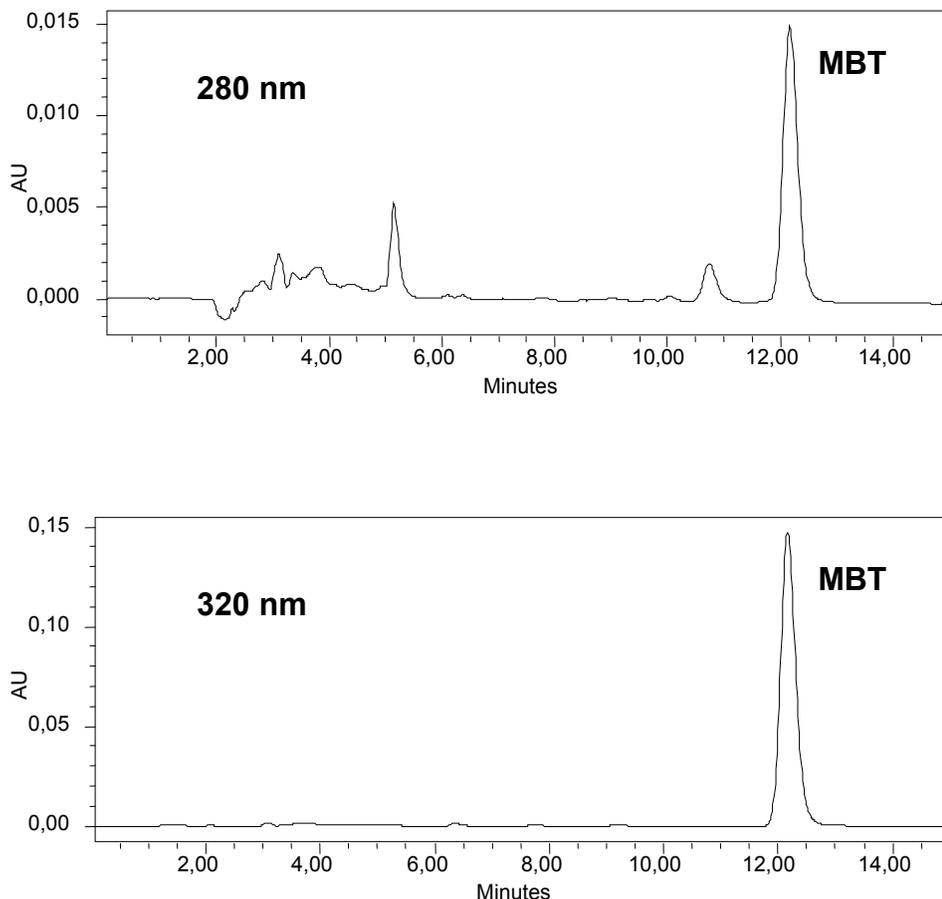


Figure V.5 : Chromatogrammes d'une solution de MBT après 20 minutes d'irradiation en présence de 1 g. L⁻¹ de P25. Détection à deux différentes longueurs d'onde (280 et 320 nm)

V.3.2. Photolyse directe

Afin d'étudier l'efficacité du procédé photocatalytique, il est important de vérifier dans quelle mesure la photolyse directe contribue à la dégradation du substrat de départ dans nos conditions expérimentales.

L'irradiation directe d'une solution aqueuse de MBT (10⁻⁴ M) conduit à une disparition de l'ordre de 3,4 % au bout de deux heures en l'absence du semiconducteur.

La diminution observée est certainement due à l'absorbance de la molécule au-delà de 300 nm. Cependant, la dégradation d'un polluant par photolyse directe ne dépend pas seulement de son spectre d'absorption mais aussi du rendement quantique du processus.

Dans notre cas, les résultats obtenus montrent que la contribution de la photolyse directe est négligeable à $300 \text{ nm} < \lambda_{\text{irr}} < 450 \text{ nm}$ et qu'il est possible d'étudier à ces longueurs d'onde la transformation photocatalytique de MBT.

V.3.3. Etude spectrophotométrique

L'irradiation UV d'une solution de MBT (10^{-4} M dans l'eau bidistillée) renfermant une suspension de particules de $\text{TiO}_2 \text{ P25}$ (1 g. L^{-1}), irradiée avec une lampe, émettant principalement à 365 nm, dans les conditions opératoires de pH et de température, conduit à la diminution progressive des deux bandes d'absorption principales du substrat (entre 290 nm et 340 nm et entre 220 nm et 250 nm), comme le montre la figure V.6.

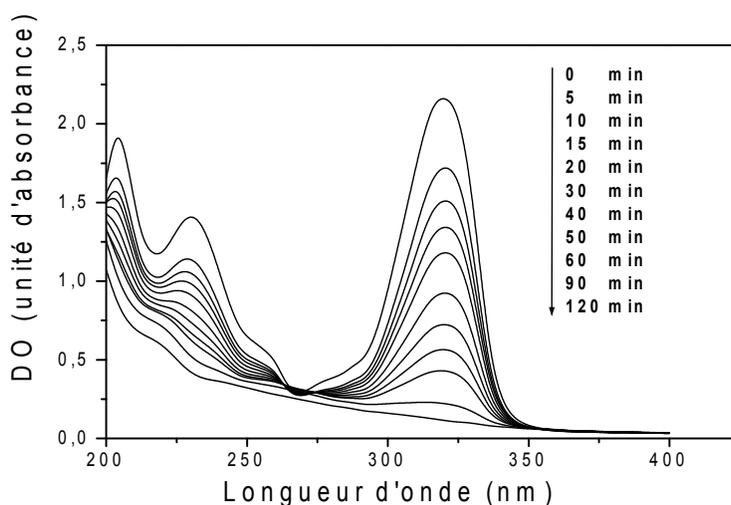


Figure V.6 : Evolution en fonction du temps d'irradiation du spectre d'absorption UV-visible d'une solution aqueuse de MBT (10^{-4} M dans l'eau bidistillée) en présence de TiO_2 (1 g. L^{-1}); $300 \text{ nm} < \lambda_{\text{irr}} < 450 \text{ nm}$

V.3.4. Etude analytique

Le profil chromatographique obtenu par détection UV lors de l'analyse d'une solution 10^{-4} M de MBT irradiée en présence d'une suspension de TiO_2 P25 (1 g. L^{-1}) est représenté sur la figure V.7.

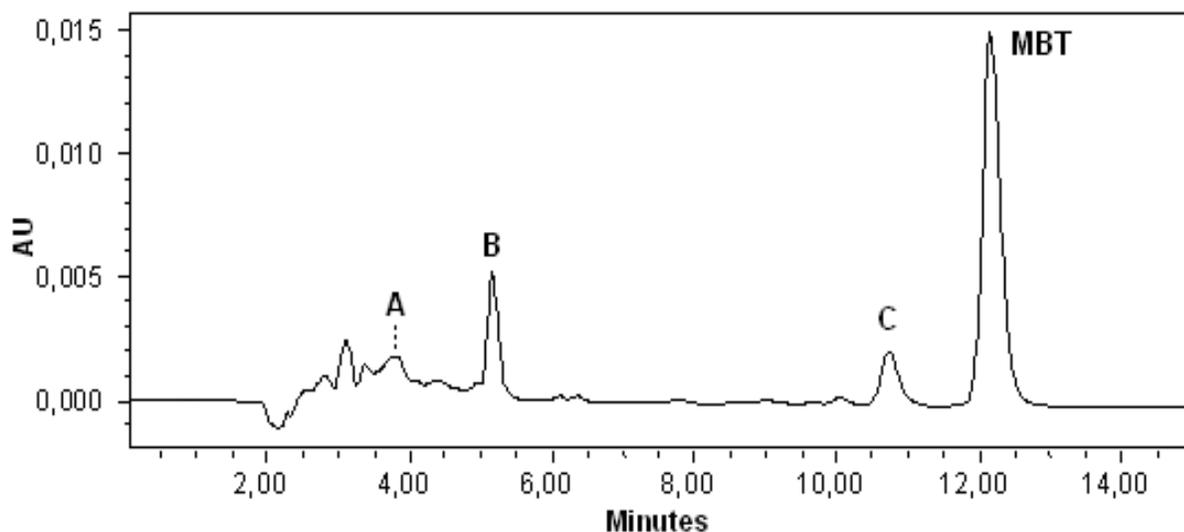


Figure V.7 : Chromatogramme HPLC après 20 min d'irradiation (69 % de disparition) d'une solution aqueuse de MBT (10^{-4} M) en présence de TiO_2 P25 (1 g. L^{-1}). Conditions HPLC : Colonne NUCLEDUR 100 C_{18} 250 x 4,6 mm ($5 \mu\text{m}$), Eluant MeOH/eau (55/45) (v/v), débit 1 ml. min^{-1} , détection 280 nm.

Ce chromatogramme met en évidence la formation de trois intermédiaires majoritaires A, B et C avec des temps de rétention de 3,60 ; 5,15 et 10,70 minutes respectivement.

Les spectres d'absorption UV-visible, de A, B et C, obtenus également par HPLC à barrette de diodes, représentés sur la figure V.8, montrent une nette différence par rapport à celui du MBT ; l'absorption est très faible voire négligeable au delà de 300 nm. Ceci vient donc confirmer les résultats de l'étude préliminaire (§ V.3.1).

Cependant, ces résultats ne nous renseignent que très peu sur la nature de ces photoproduits. Nous avons donc essayé de les caractériser.

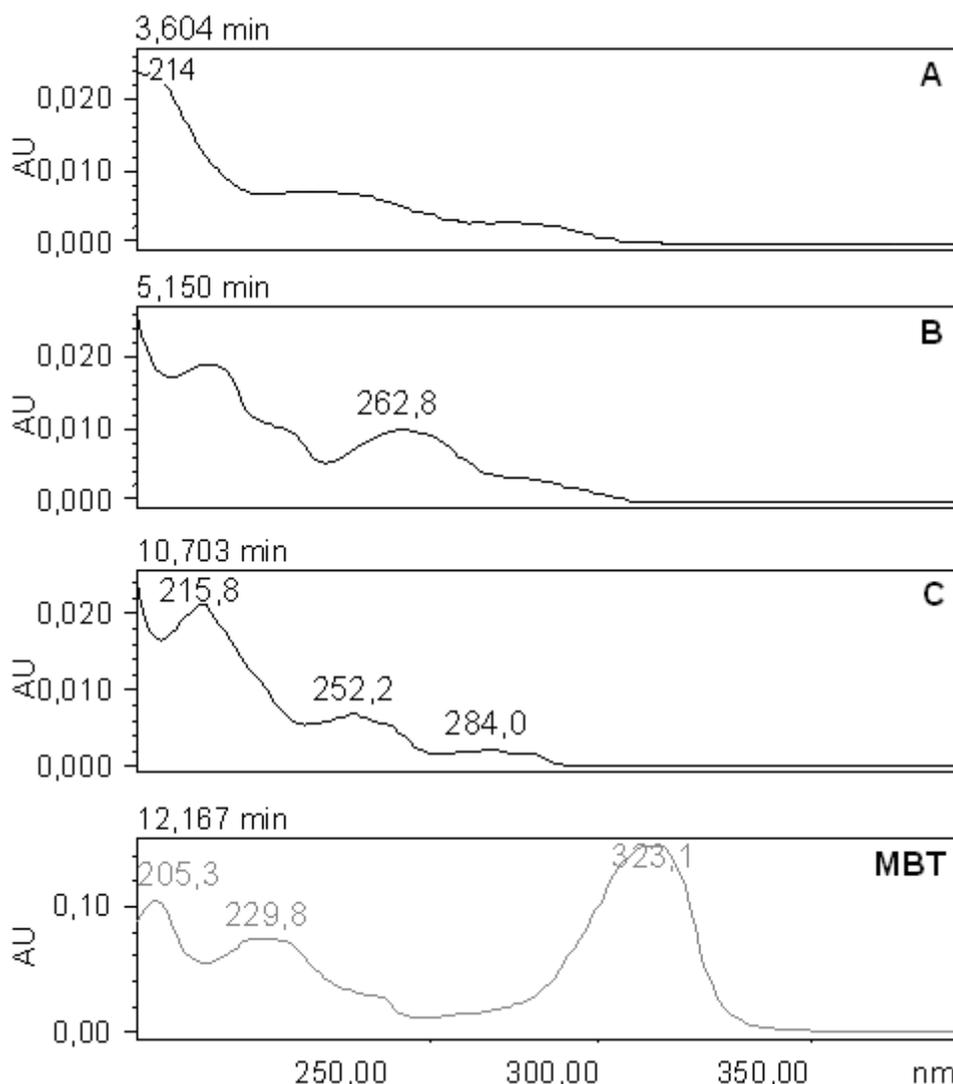


Figure V.8 : Spectres UV-visibles de MBT et des trois photoproduits majoritaires A, B, C obtenus sur HPLC à barrette de diodes

a) Identification des intermédiaires

Afin d'identifier les photoproduits formés, une autre solution de MBT environ 10^{-4} M a été irradiée à 365 nm en présence de 1 g. L^{-1} de TiO_2 P25 dans l'eau ultrapure durant 40 minutes, ce qui correspond à l'accumulation maximale des photoproduits, et concentrée à l'évaporateur rotatif jusqu'à l'obtention de 1 ml de solution. Par la suite, un échantillon de la solution a été injecté en HPLC sur une colonne Altima C18 $5\mu\text{m} \times (100 \times 3,5 \text{ mm})$. Les deux chromatogrammes obtenus aux deux longueurs d'onde de détection ($\lambda = 280 \text{ nm}$ et $\lambda = 320 \text{ nm}$) sont présentés dans la figure V.9. Cette partie de notre travail a été réalisée au laboratoire de photochimie moléculaire et macromoléculaire (LPMM) de Clermont-Ferrand en collaboration avec Monsieur MALOUKI M.A.

Comme prévu, cette analyse a permis de détecter plusieurs composés en plus des photoproduits A, B et C qui regroupent en fait deux ou plusieurs produits.

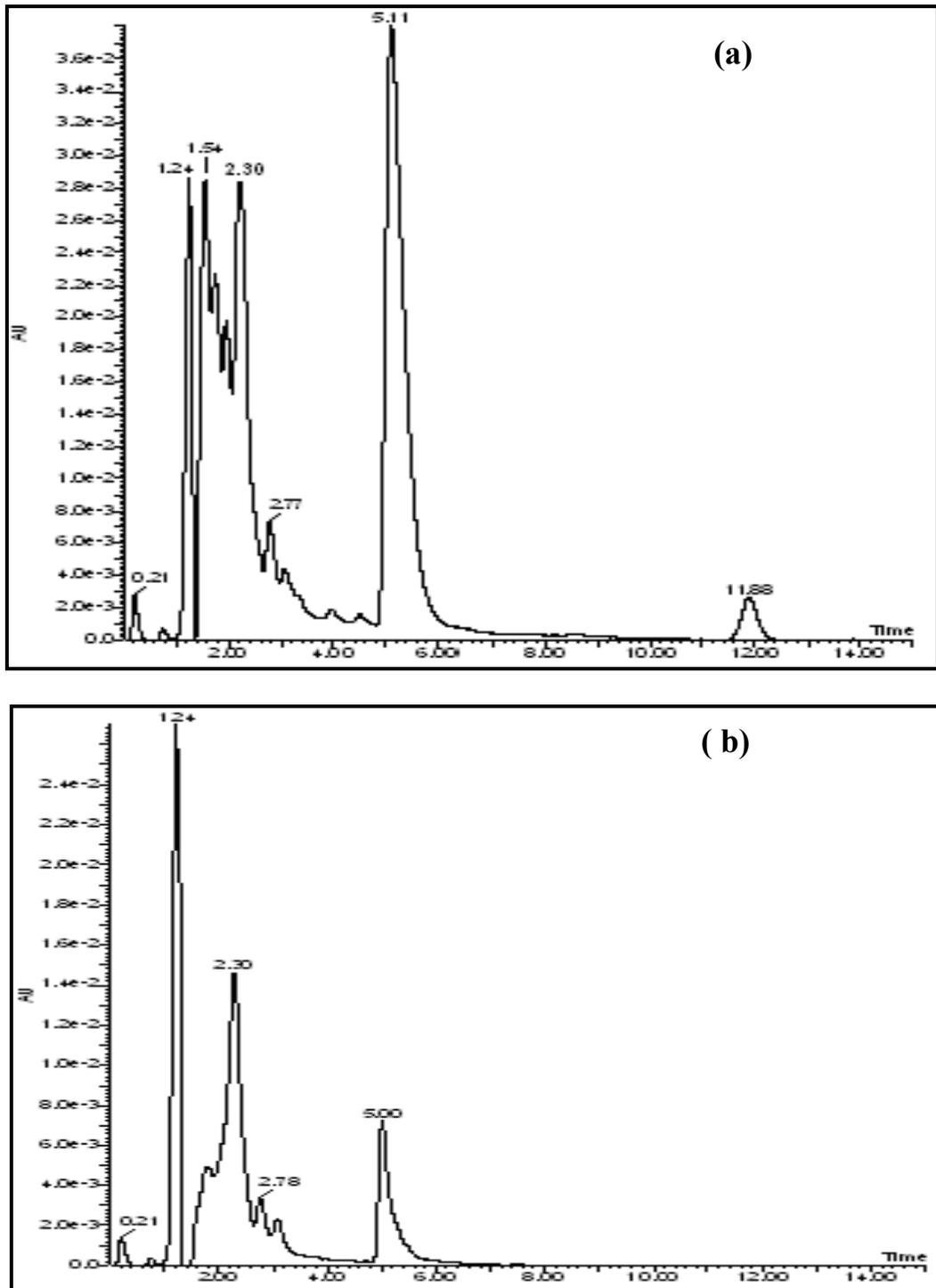


Figure V.9 : Chromatogramme HPLC de l'échantillon concentré de MBT (40 min d'irradiation d'une solution 10^{-4} M en présence 1 g.L^{-1} de TiO_2 P25). Colonne Altima C18 $5 \mu\text{m} \times (100 \times 3,5 \text{ mm})$, Eluant MeOH/eau (70/30) (v/v), débit 1 ml.min^{-1} .

a) $\lambda=320 \text{ nm}$, b) $\lambda=280 \text{ nm}$

L'évolution des intermédiaires créés lors de cette phototransformation a été également suivie par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse (LC/MS). La figure V.10 reproduit le chromatogramme obtenu en HPLC/SM en mode négatif.

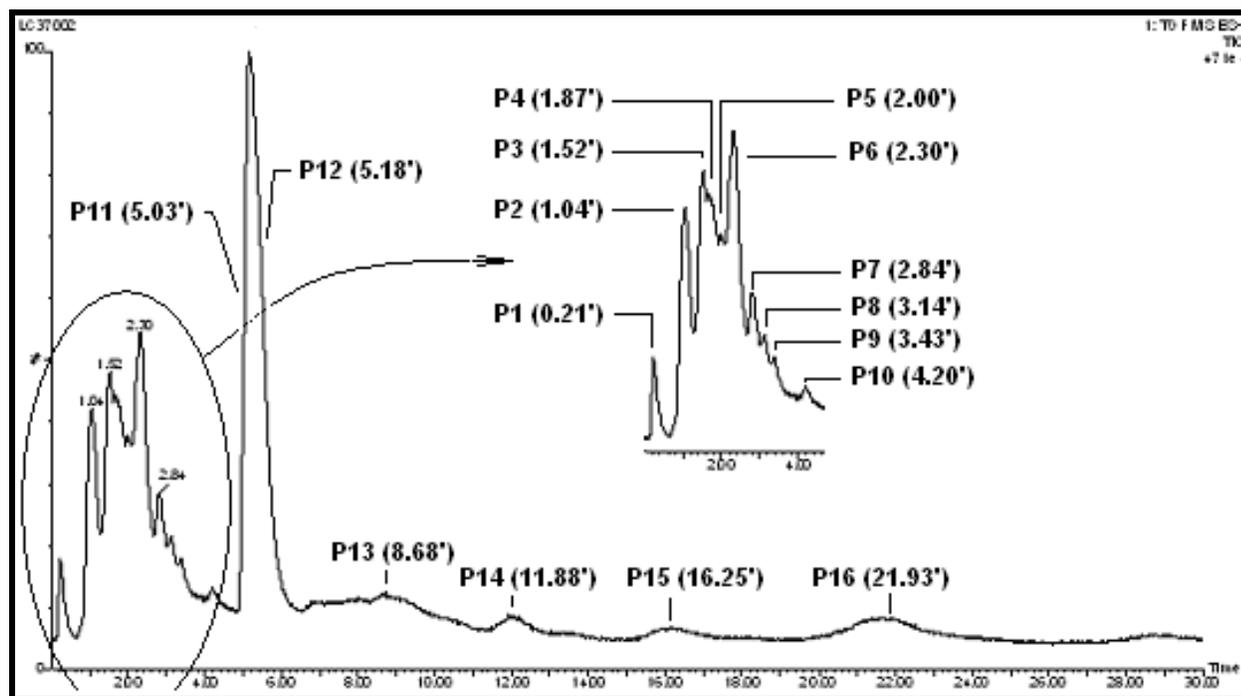


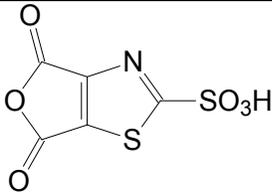
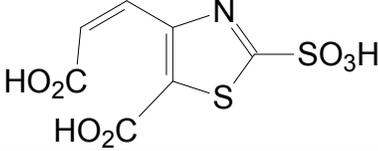
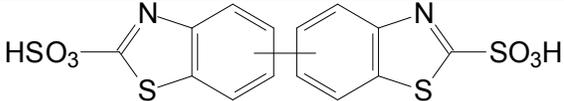
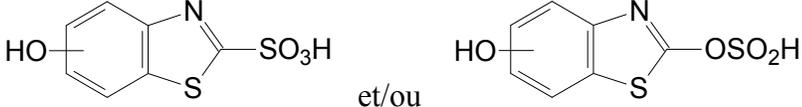
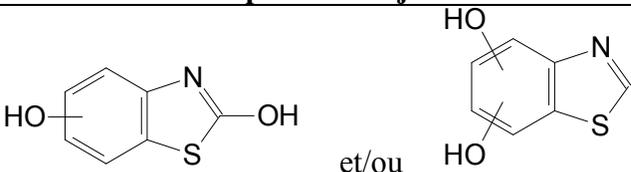
Figure V.10 : Empreinte chromatographique en LC/MS de l'extrait concentré issu de la solution de MBT (10^{-4} M) irradiée en présence de TiO_2 (1 g. L^{-1}).

Les structures proposées pour les composés identifiés sont indiquées dans le tableau V.4. Leurs spectres UV-visible et masses ainsi que ceux correspondant aux produits pour lesquels les investigations n'ont pas encore abouties sont représentés en Annexe (I).

Tableau V.4 : Structure des principaux sous produits de dégradation photocatalytique du 2-Mercaptobenzothiazole identifiés.

Pic	t_R (min) (LC/MS)	(Ions à m/z)	Structures des molécules supposées formées
P1	0,21	M-1=163	Non identifié
P2	1,04	M-1=175	Non identifié
P3	P3 _a 1,52	M-1=278	Isomère de P6
	P3 _b 1,47	M-1=198	
P4	1,87	M-1=278	Isomère de P6

Tableau V.4 (suite) : Structures des principaux sous produits de dégradation photocatalytique du méthabenzothiazole identifiés.

P5	2,00	M-1 = 250	
P6	2,30	M-1 = 278	
P7	2,84	M-1 = 230	Isomères de P11
P8	3,14	M-1 = 230	Isomères de P11
P9	3,43	M-1 = 427	
P10	4,20	M-1 = 471	Produit de dimérisation
P11	5,03	M-1 = 230	 et/ou 2^{er} Photoproduit majoritaire
P12	5,18	M-1 = 214	 et/ou 1^{er} Photoproduit majoritaire
P13	8,68	M-1 = 166	 et/ou
P14	11,88	M-1 = 150	 et/ou 3^{ème} Photoproduit majoritaire
P15	16,25	M-1 = 255	Isomères (Non identifiés)
P16	21,93	M-1 = 255	

Enfin, il est à noter que les résultats de l'HPLC, en particulier l'analyse des spectres UV-visible, montre que la benzothiazole (BT) semble être présente dans le mélange réactionnel. Cependant, sa pression de vapeur importante fait que ce produit ne s'accumule pas bien dans le milieu réactionnel en plus de sa volatilisation lors de la concentration de la solution au rotavapeur et par conséquent sa non détection en analyse LC/MS.

V.3.5. Etude cinétique

a) Evolution du substrat de départ

Les résultats de l'irradiation de MBT, à la longueur d'onde d'irradiation principale $\lambda = 365$ nm, en présence de TiO_2 à pH libre, présentés dans la figure V.11, montrent que la cinétique de dégradation est plus rapide que celle obtenue en photolyse directe (absence du catalyseur).

Il est à noter que la comparaison des deux cinétiques de dégradation photocatalytique n'est pas facile dans la mesure où les conditions opératoires ne sont pas les mêmes, notamment le réacteur, l'intensité de la lumière et la vitesse d'agitation en plus de la qualité de l'eau utilisée.

Par ailleurs, la linéarisation des courbes donnant la cinétique de photodégradation du micropolluant, insérée dans les figures V.11a et V.11b, montre que la réaction de disparition photocatalytique présente une cinétique d'ordre 1 par rapport au micro-polluant. Les variations de la concentration du substrat peuvent donc être exprimées par la relation :

$$\mathbf{\ln(C_0/C)=kt}$$

$$\text{soit } \mathbf{C=C_0\exp(-kt)}$$

où :

C : est la concentration du substrat à l'instant t.

C_0 : est la concentration initiale du substrat.

k représente la constante de vitesse de réaction du 1^{er} ordre. Les valeurs de k ainsi déterminées sont égales à $0,0454 \text{ min}^{-1}$ et $0,0561 \text{ min}^{-1}$ pour les expériences réalisées dans l'eau distillée et ultrapure respectivement, ce qui permet de déduire les valeurs de la vitesse initiale de disparition qui sont égales à $4,54.10^{-6} \text{ M. min}^{-1}$ et $5,61.10^{-6} \text{ M. min}^{-1}$ avec des temps de demi-vie de 15 et 12 minutes. Le temps de demi-vie étant le temps nécessaire à la disparition de la moitié de la quantité initiale du substrat et calculée par la relation

$$t_{1/2} = (\ln 2) / k .$$

Enfin, la diminution de la vitesse de disparition de MBT avec le temps d'irradiation peut être expliquée d'une part par la diminution de la concentration du substrat en solution et d'autre

part par la compétition avec les produits de la réaction aussi bien pour les sites d'adsorption du semi-conducteur que pour les espèces réactives photogénérées dans le milieu réactionnel.

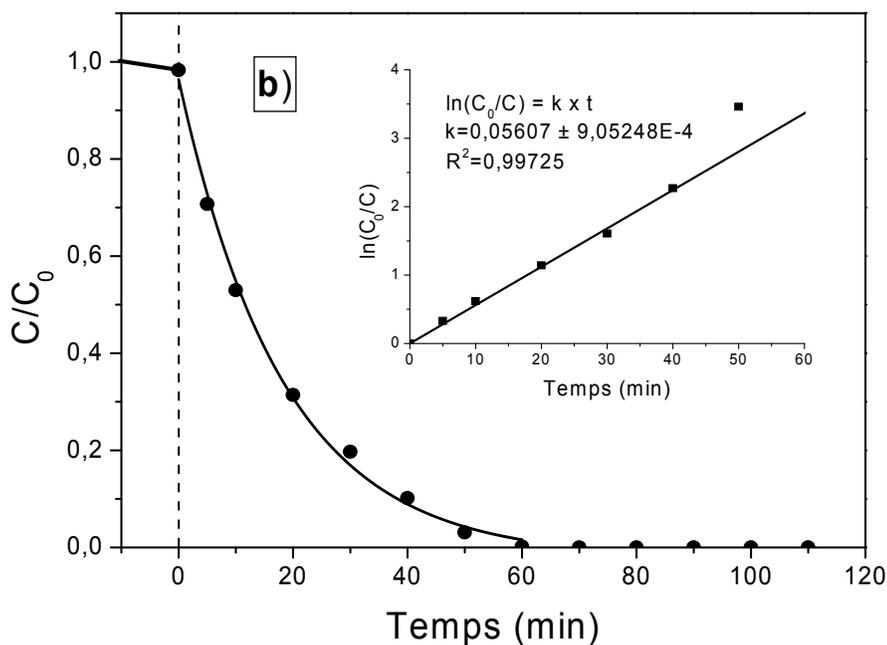
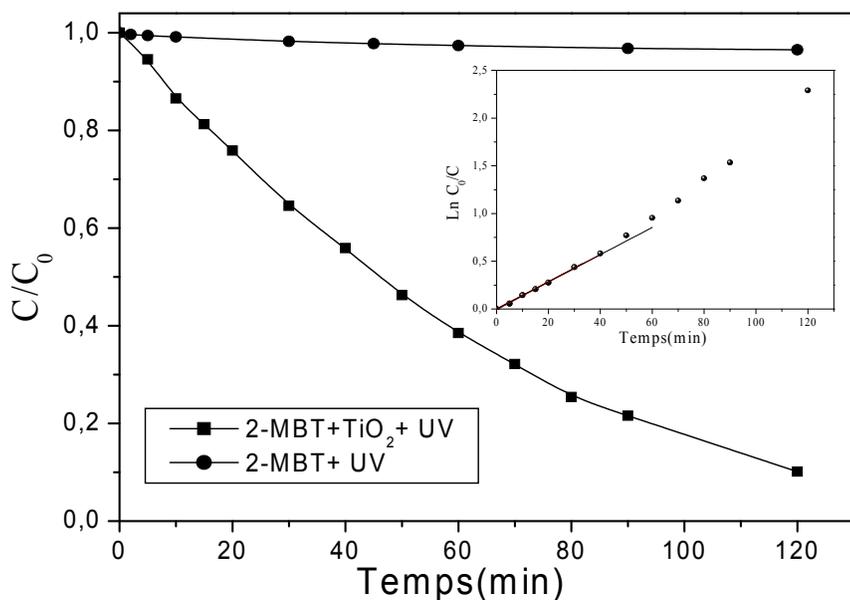


Figure V.11 : Cinétique de la dégradation photocatalytique de MBT (10^{-4} M) dans :
a) l'eau bidistillée b) l'eau ultrapure

b) Evolution des photoproduits

L'évolution au cours du temps des deux principaux intermédiaires primaires majoritaires formés lors de la transformation photocatalytique de MBT en présence de TiO₂ Degussa P25 est présentée sur la figure V.12.

Nous constatons que B (BTSA) et C (OBT) se forment et disparaissent à leur tour au cours de la dégradation du composé de départ. Ce qui signifie que par la suite, c'est-à-dire pour les temps d'irradiation supérieurs à deux heures, il y'aura formation d'autres photoproduits qui peuvent être des produits d'ouverture du cycle benzénique. Ces produits étant très polaires, leurs temps de rétention seront très courts.

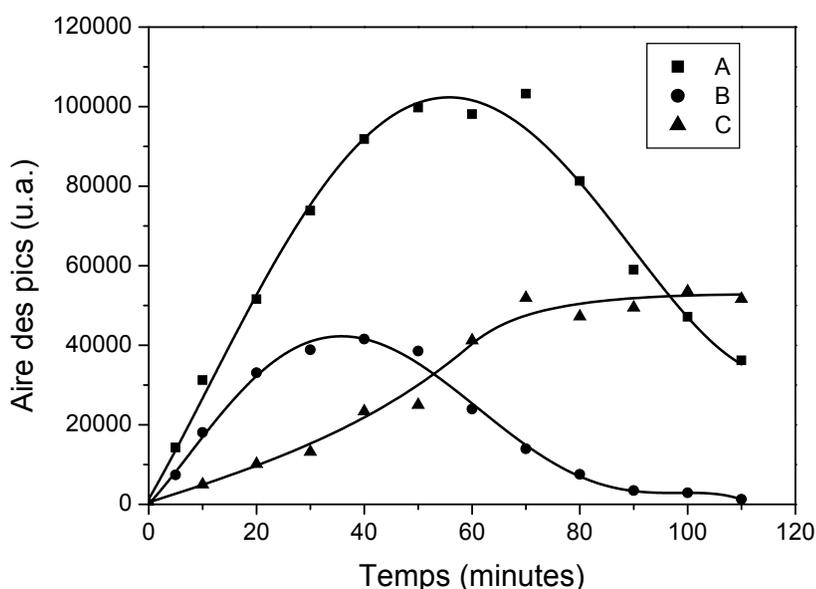


Figure V.12 : Cinétique de formation et de disparition de A, B et C (λ de détection =280 nm).

V.3.6. Mécanisme réactionnel

L'analyse LC/MS, a permis la mise en évidence de plus de 16 sous-produits de la photodégradation de MBT en présence de TiO₂ en solution aqueuse.

A l'exception des travaux effectués par Habibi *et coll.*, (2001), qui ont révélé les ions sulfate, ammonium, nitrate et autres acides minéraux comme produits finaux de la minéralisation de

MBT lors de son irradiation en présence de TiO_2 , aucune autre étude concernant la recherche et l'identification des sous produits de la transformation de MBT par le procédé photocatalytique n'a, à notre connaissance, été entreprise.

Dans ce travail, les sous produits d'élimination de MBT qui ont pu être identifiés ont tous conservé, dans leur structure, le cycle hétérogène. Pour générer de telles molécules, l'attaque des radicaux hydroxyles, entité principale du processus photocatalytique, a pu porter sur le groupement thiole (-S-H), le carbone du cycle hétérogène et/ou sur le cycle benzénique. L'hydroxylation du cycle benzénique peut également être le résultat d'une oxydation directe de la molécule par les trous positifs.

Le mécanisme proposé pour la formation de la plupart des composés identifiés, est présenté dans la figure V.13. Ce mécanisme semble donc faire intervenir trois voies de dégradation concurrentes :

- **Voie A** (attaque des HO^\bullet sur le groupement -SH) :

Compte tenu de la formation très majoritaire de MBTSA (P11), nous pouvons dégager un ordre logique ou préférentiel dans les attaques. Il s'agit de la première voie, qui consiste en l'attaque de l'atome de soufre de la fonction thiol par les radicaux hydroxyle, c'est-à-dire la déshydrogénation de cette fonction. Par la suite, l'oxydation par O_2 conduira au produit MBTSA (P11). Ce produit subira, à son tour, d'autres attaques par les mêmes radicaux jusqu'à l'ouverture des deux cycles de la molécule pour aboutir enfin à la minéralisation totale (formation des ions: SO_4^{-2} , NO_3^- , NH_4^+).

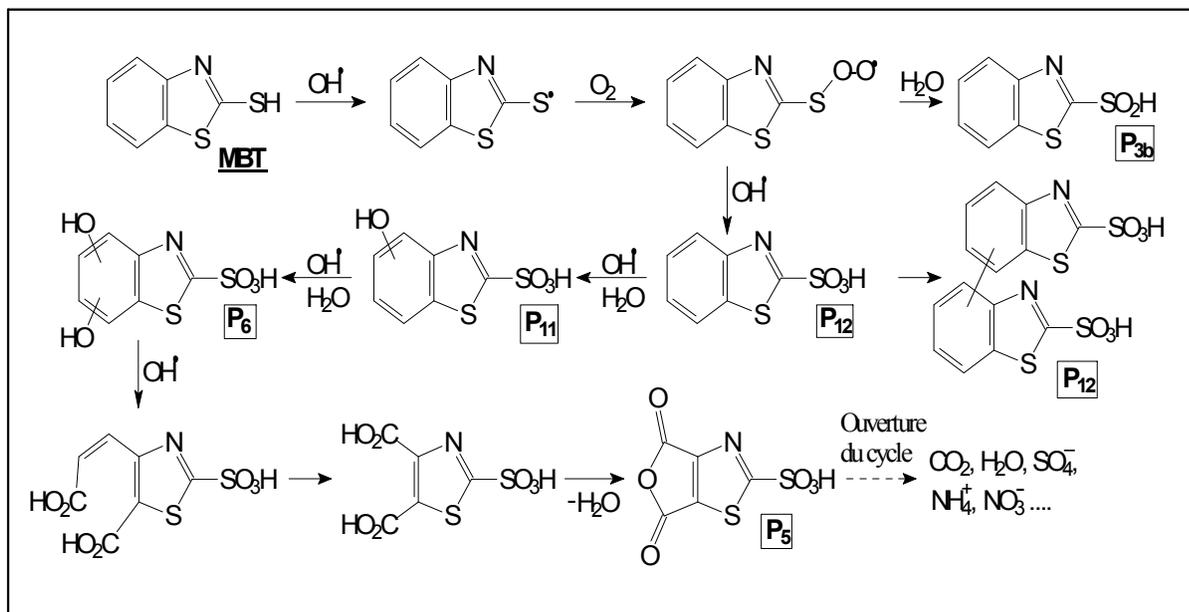
- **Voie B** (arrachement d'un électron du cycle hétérogène par HO^\bullet) :

Cette réaction correspond vraisemblablement à l'hydroxylation du carbone du cycle hétérogène de MBT avec perte du groupement thiol (-SH). L'oxydation directe du radical obtenu conduit alors à la formation du deuxième produit majoritaire OBT (P14).

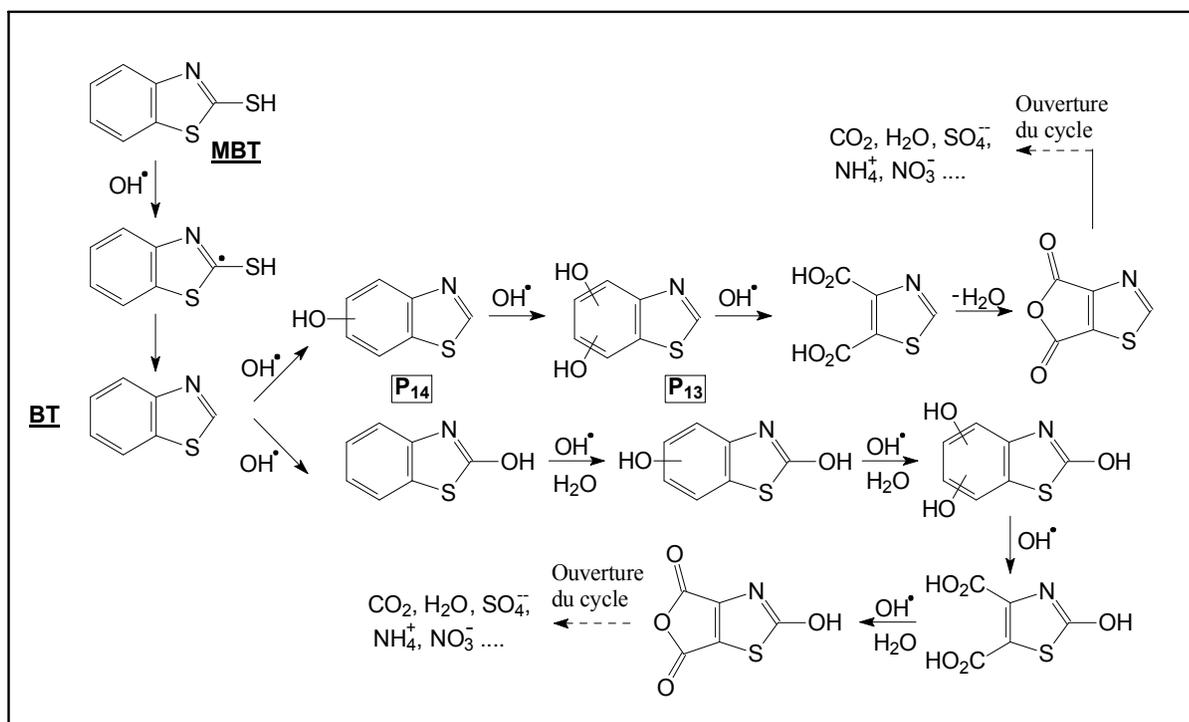
- **Voie C** (arrachement d'un électron du cycle benzénique par HO^\bullet et/ou de l'oxydation directe du cycle par les trous positifs) :

Le transfert électronique du cycle benzénique de MBT vers un radical hydroxyle peut engendrer un radical R[•] qui peut alors réagir avec un autre radical HO[•], ou être oxydé par l'oxygène moléculaire pour donner le OHBT (P3b).

Voie A



Voie B



Voie C

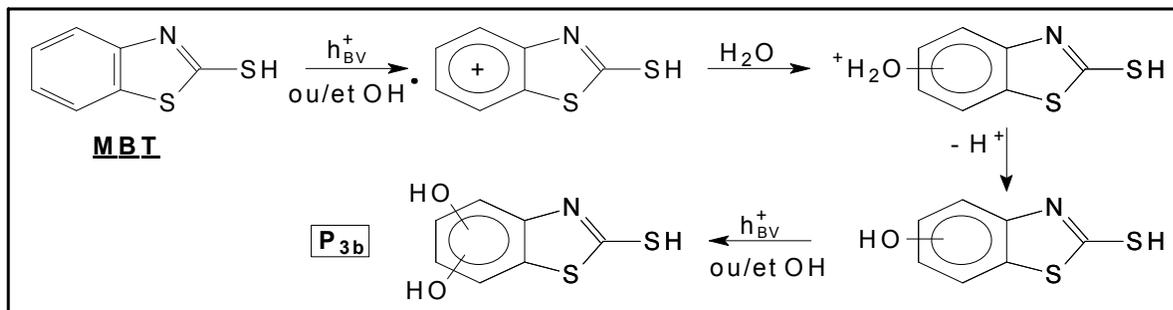


Figure V.13 : Mécanisme proposé pour la dégradation photocatalytique de MBT

V.4. Paramètres affectant la dégradation photocatalytique de MBT

Afin de mieux comprendre le procédé de la transformation photocatalytique de MBT en présence d'une suspension de bioxyde de titane, nous avons examiné l'influence de certains paramètres sur la réaction de dégradation. Les paramètres étudiés sont : la concentration du photocatalyseur, la concentration initiale du micropolluant, le pH de la solution, et l'intensité du flux photonique.

V.4.1. Effet de la concentration initiale de TiO_2

L'introduction de différentes masses de catalyseur dans la solution à irradier permet la détermination de la masse, ou bien encore la concentration, nécessaire et suffisante de ce dernier pour qu'il absorbe tous les photons incidents efficaces.

Une série d'expériences a été donc menée afin d'évaluer, dans nos conditions opératoires, l'influence de la concentration de TiO_2 sur la vitesse de dégradation de MBT. Des solutions de MBT (80 ml, à 10^{-4} M) ont été irradiées en présence de différentes concentrations de TiO_2 (0,2-1,5 g. L^{-1}) à pH libre. La température des solutions a été maintenue fixe à $20 \pm 0,5$ °C.

Les résultats obtenus (figure V.14a) montrent que, dans cette gamme de concentration de TiO_2 , l'ordre 1 est respecté pour toutes les cinétiques de disparition de MBT. En plus, cette dernière est plus rapide pour les concentrations les plus élevées de TiO_2 , jusqu'à une limite qui correspond probablement à la saturation de l'absorbance photonique du catalyseur pour un flux photonique donné. Dans notre cas, cette limite est apparemment atteinte à 1 g. L^{-1} de TiO_2 (insertion figure V.14a).

Plusieurs auteurs ont interprété ce phénomène, d'une part par l'aggrégation des particules du TiO_2 ce qui diminue la surface spécifique qui engendre une diminution du nombre de sites actifs et d'autre part par la dispersion de la lumière incidente.

La figure V.14 a montré également qu'à faible concentration de TiO_2 ($< 0,1 \text{ g. L}^{-1}$), ou à faible absorption de la lumière, la dégradation de MBT peut se produire mais avec une faible vitesse de dégradation.

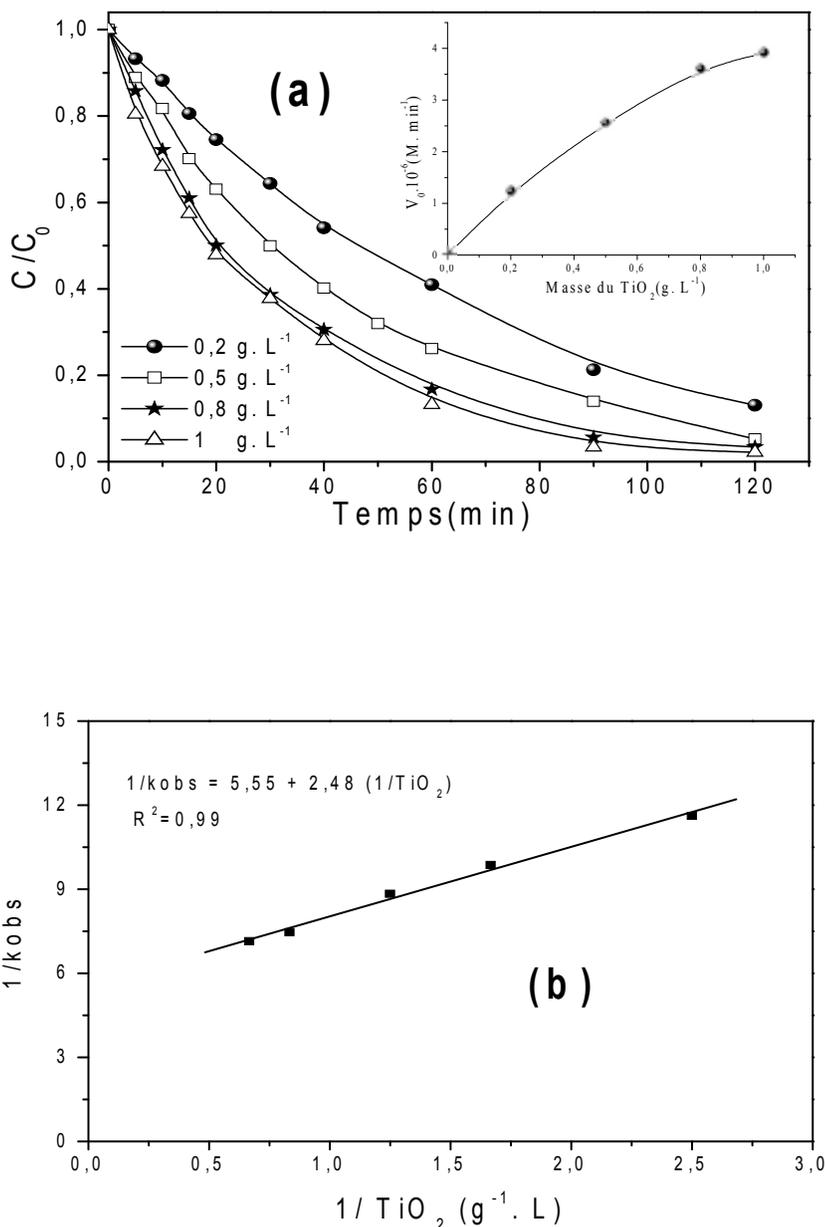


Figure V.14 : Effet de la concentration du catalyseur :
a) Cinétique de disparition de MBT (10^{-4} M) à différentes concentrations de TiO_2 P25; $300 \text{ nm} < \lambda_{\text{irr}} < 450 \text{ nm}$, b) Linéarisation de la cinétique de disparition

Du point de vue modélisation et d'après ces résultats, nous pouvons établir une expression semblable à celle de Langmuir entre la constante de réaction et la masse introduite de TiO_2 :

$$k_{obs} = \frac{k_o \cdot K_{app} \cdot [TiO_2]}{1 + K_{app} \cdot [TiO_2]} \quad (V.1)$$

Où k_o et K_{app} sont respectivement la constante de diffusion et la constante d'adsorption apparente à la surface du catalyseur.

Les valeurs de k_o et K_{app} sont obtenues par la linéarisation de cette expression (figure V.14b) :

$$\frac{1}{k_{obs}} = \frac{1}{k_o K_{app} [TiO_2]} + \frac{1}{k_o} \quad (V.2)$$

Pour nos conditions opératoires, k_o et K_{app} prennent respectivement les valeurs de $0,18 \text{ min}^{-1}$ et $2,24 \text{ g}^{-1} \cdot \text{L}$

V.4.2. Effet de la concentration initiale de MBT

Dans tous les procédés de traitement des eaux, l'effet de la concentration en polluant est d'une importance majeure. Il est donc intéressant d'étudier ce paramètre.

Des solutions de MBT (10^{-5} M à 10^{-4} M), contenant une suspension de TiO_2 ($1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) ont été irradiées à pH libre et à température fixe ($20 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$).

La figure V.15 présente la variation des constantes de vitesse apparentes en fonction de la concentration initiale de MBT.

Nous constatons là encore que, quelle que soit la concentration de MBT appliquée, la cinétique de dégradation est d'ordre 1. Sur le tableau V.5 sont résumées les caractéristiques principales de cette cinétique.

Les résultats obtenus montrent que la cinétique de dégradation de MBT est plus rapide pour la concentration la plus faible. Ceci est expliqué par la plus grande disponibilité des espèces réactives photogénérées (HO^\bullet , h^+ , ...). De plus à forte concentration, la diminution de la constante de vitesse apparente peut être attribuée à la diminution des sites actifs due à la compétition des intermédiaires [Ollis *et coll.*, 1989; Pramauro *et coll.*, 1993).

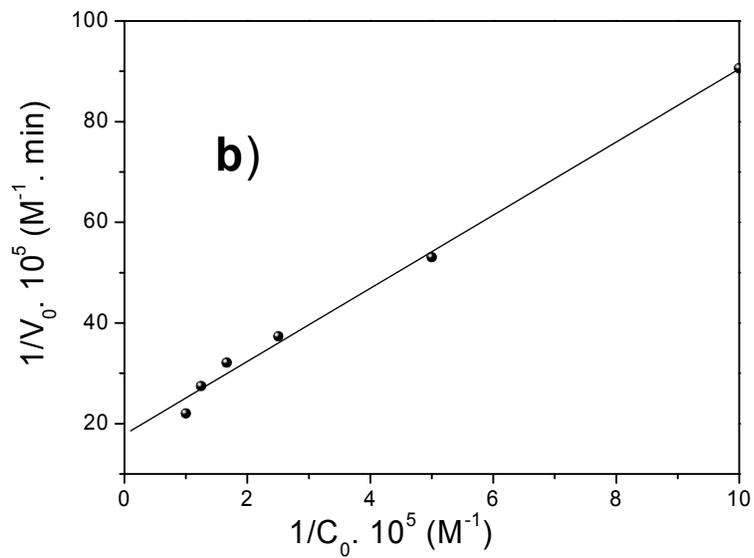
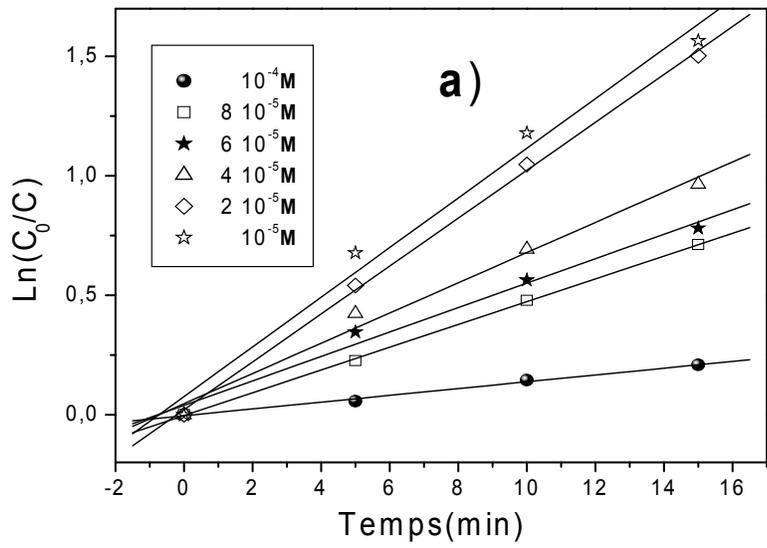


Figure V.15 : Influence de la concentration initiale de MBT :

- a) Constantes de vitesse de dégradation, b) Modélisation de la cinétique de dégradation (Modèle Langmuir-Hinshelwood)

Tableau V.5 : Temps de demi-vie et constante de vitesse de réaction du 1^{er} ordre à différentes concentrations initiales du MBT.

$[MBT]_0$ (10^{-4} Mol. L ⁻¹)	k (min ⁻¹)	R^2	$t_{1/2 \text{ exp}}$ (min)	V_0 (10^{-6} M. min ⁻¹)
0,1	0,1104 ± 0,0053	0,9921	6,3	1,104
0,2	0,0942 ± 0,0037	0,9917	7,3	1,884
0,4	0,0670 ± 0,0015	0,9916	10,3	2,680
0,6	0,0519 ± 0,0010	0,9987	13,3	3,114
0,8	0,0455 ± 0,0006	0,9987	15,2	3,640
1	0,0454 ± 0,0001	0,9998	15,3	4,536

Par ailleurs et pour nos conditions opératoires, le modèle de Langmuir-Hinshelwood décrit avec succès la dépendance de la vitesse de réaction sur la concentration initiale du substrat, indiquant que malgré l'adsorption faible de MBT à la surface du catalyseur (< 0,7 %), celle-ci joue un rôle important dans le processus photocatalytique [Heredia *et coll.*, 2001 ; Cunningham *et coll.*, 1999 ; Pramauro *et coll.*, 1993]:

$$V_{MBT} = -\frac{d[MBT]}{dt} = k_{obs}[MBT] = \frac{kK_{MBT}[MBT]}{1+K_{MBT}[MBT]}$$

soit
$$V_0 = -\frac{d[MBT]}{dt} = k_{obs}[MBT]_0 = \frac{kK_{MBT}[MBT]_0}{1+K_{MBT}[MBT]_0} \quad (V.3)$$

Où :

K_{MBT} : est la constante d'adsorption de Langmuir-Hinshelwood

k : est la constante de réaction à la surface. La représentation graphique de $1/k_{obs}$ en fonction de $[MBT]_0$ est une droite et confirme le modèle de Langmuir-Hinshelwood :

$$\frac{1}{k_{obs}} = \frac{1}{kK_{MBT}} + \frac{[MBT]_0}{k} \quad (V.4)$$

La pente de cette droite est donnée par $1/k$ et l'ordonnée à l'origine est égale à l'inverse de kK_{MBT} d'où les valeurs de k et K_{MBT} :

$$k = 5,608 \times 10^{-6} \text{ mol. L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \quad \text{et} \quad K_{MBT} = 2,454 \times 10^5 \text{ L. mol}^{-1}.$$

Ces résultats indiquent que la dégradation photocatalytique du MBT a lieu principalement à la surface du semi-conducteur. Cependant, d'autres chercheurs ont reporté que la réaction peut avoir lieu non seulement à la surface du semi-conducteur mais aussi dans la solution [Turchi et Ollis, 1990].

L'isotherme de Langmuir-Hinshelwood décrit donc convenablement la photocatalyse de MBT. Cependant, Il est à noter que la valeur de la constante de vitesse (k) n'a pas de signification absolue puisqu'elle dépend des conditions opératoires, en particulier de la géométrie du réacteur et des conditions d'irradiation.

En terme de comparaison des taux de recouvrement de la surface du catalyseur en absence et en présence de la lumière, nous constatons que la valeur de la constante d'adsorption de Langmuir (b) est environ 8 fois supérieure à celle de Langmuir-Hinshelwood (K) (Tableau V.6). Lors de l'étude de la dégradation photocatalytique du diuron en présence de PC500 en poudre, El Madani (2004) a également trouvé une constante de Langmuir-Hinshelwood (K) 300 fois plus petite que la constante d'adsorption de Langmuir (b). Cependant, c'est le cas inverse qui est le plus fréquemment rencontré en littérature, c'est-à-dire que la constante calculée sous irradiation (K) est plus forte que la constante (b) calculée à l'obscurité [Parra *et coll.*, 2001].

Tableau V.6 : Valeur des constantes cinétiques et constantes d'adsorption selon les modèles de Langmuir et de Langmuir-Hinshelwood.

Catalyseur	TiO ₂ P25
Constante	
K (L. Mol⁻¹)	24540 ± 38
k (M. min⁻¹)	(5,608 ± 0,2).10 ⁻⁶
b (L. Mol⁻¹)	190864 ± 192

De multiples hypothèses ont été formulées pour expliquer cette discordance entre les deux constantes. Ainsi, Lin *et coll.*, (2002) supposent que cette augmentation de K est due à une photoadsorption, alors que selon Cunningham *et coll.*, 1994; 1999, les réactions de photodégradation ont lieu non seulement en surface mais aussi en solution. D'autres auteurs pensent plutôt à une insuffisance de sites d'adsorption pour initier la réaction (El Madani, 2004), et enfin, Xu et Langford, (2000) et supposent qu'il y aurait un changement des

propriétés électroniques de surface du catalyseur entraînant une modification de la distribution des sites d'adsorption.

Dans notre cas, nous pouvons expliquer la différence entre les deux constantes K et b par une désorption probable de la molécule du polluant au moment où le TiO₂ est soumis à l'irradiation UV. Ceci résulterait probablement de l'apparition de charges à la surface du photocatalyseur et provoquerait un changement de l'équilibre d'adsorption des espèces ioniques en favorisant la désorption. Une autre possibilité pour expliquer cette différence entre les deux constantes K et b et celle signalée par Vulliet *et coll.*, (2003). Il s'agirait d'un phénomène de thermodésorption. En effet, deux facteurs peuvent engendrer une augmentation de la température à la surface du TiO₂ :

- La recombinaison électrons/trous : le retour d'un électron de la bande de conduction à la bande de valence s'accompagne d'une augmentation de la température très localisée et fugace mais relativement importante.

- Les premières réactions d'oxydation induites essentiellement par les radicaux photogénérés ont des enthalpies très négatives.

a) - Taux de recouvrement (θ) :

En supposant que la compétition d'adsorption sur le catalyseur entre MBT et l'eau n'est pas significative, le taux de recouvrement (θ) de la surface peut être calculé par la relation [D'oliveira, 1991] :

$$\theta = \frac{KC_0}{1 + KC_0} \quad (V.5)$$

où K est la constante d'adsorption. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau ci dessous :

Tableau V.7 : Taux de recouvrement de la surface de TiO₂ sous irradiation en fonction de la concentration initiale de MBT.

[MBT] (M)	10 ⁻⁵	2.10 ⁻⁵	4.10 ⁻⁵	6.10 ⁻⁵	8.10 ⁻⁵	10 ⁻⁴
θ (%)	19,70	32,92	49,53	59,55	66,25	71,05

Ces résultats confirment qu'effectivement le taux de recouvrement de la surface augmente considérablement avec la concentration initiale, rapprochant ainsi les molécules du substrat des espèces photogénérées et créant alors des conditions plus favorables à la réaction.

V.4.3. Effet du pH initial de la solution

En présence d'eau, les particules de TiO_2 sont recouvertes par des groupements hydroxyles. Cependant, si le pH varie, ces groupements OH sont capables de donner ou d'arracher des protons comme illustré sur la figure V.16.

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

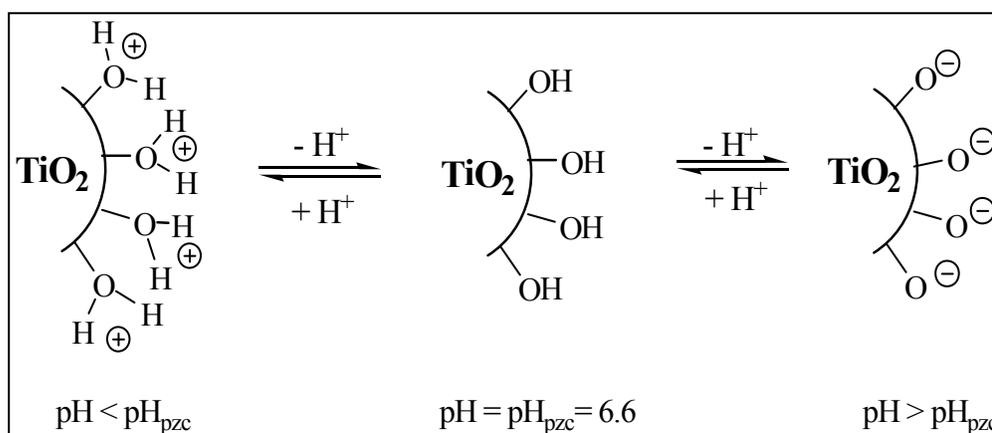


Figure V.16 : Modification de la charge de surface du dioxyde de titane en fonction du pH.

L'influence du pH sur les cinétiques de dégradation de MBT par photocatalyse a été étudiée dans des milieux de pH différents : 2 à 9,5 unités. Le pH a été ajusté soit par addition d'acide chlorhydrique ou d'acide perchlorique pour les milieux acides, soit par addition de soude pour les milieux basiques. Les irradiations ont été réalisées pour des solutions de concentration initiale en MBT de 10^{-4} mol. L^{-1} et en présence de 1 g. L^{-1} de bioxyde de titane à $T = 20 \pm 0,5$ °C.

L'évolution des vitesses initiales de dégradation reportées sur la figure V.17 en fonction du pH indique que ce dernier joue un rôle important sur les cinétiques de dégradation de MBT. Cet effet de pH est directement à corrélérer avec l'état électrique de la surface du catalyseur :

► **Milieu acide (pH < 5)** : Dans cette région, la cinétique de dégradation de MBT dépend fortement de l'acide utilisé. Elle augmente avec le pH pour l'acide chlorhydrique et diminue avec l'acide perchlorique. Cette différence de cinétique est attribuée au contre ions.

Il est à noter, qu'un effet inhibiteur des ions chlorure sur la réaction est également observé. En effet ces ions peuvent s'adsorber sur la surface du TiO_2 et entrent ainsi en concurrence avec l'oxygène pour les sites d'adsorption, ce qui diminue l'efficacité du catalyseur. Des résultats semblables ont été reportés dans la dégradation des nitrophénols [Chen *et coll.*, 1998 ; Augugliaro *et coll.*, 1991] et les phénylurées [Zouaghi, 2006].

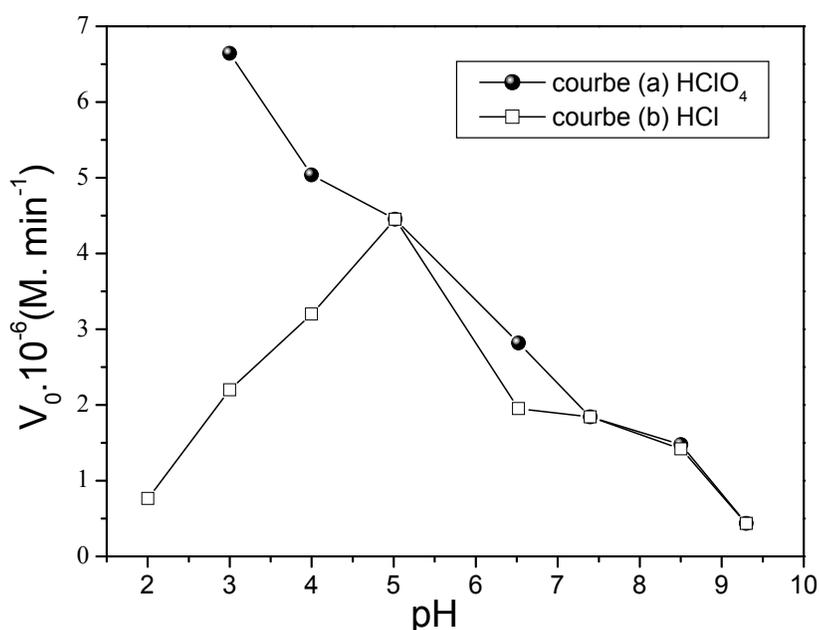


Figure V.17 : Variation de la vitesse de disparition de MBT (10^{-4} M) en fonction du pH; TiO_2 ($1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$); $300 \text{ nm} < \lambda_{\text{irr}} < 450 \text{ nm}$.

En revanche, l'addition de l'acide perchlorique, et par conséquent la diminution du pH, accélère la vitesse de dégradation du substrat avec l'accroissement de la concentration des ions perchlorate (ClO_4^-). Ce résultat peut être expliqué par la présence des ions perchlorate qui peuvent capter facilement les électrons éjectés à la surface du catalyseur, ce qui réduit la probabilité de recombinaison e^-/h^+ . Dans ce cas, le nombre et la durée de vie des h^+ augmentent et par conséquent l'oxydation de la matière organique devient importante.

A pH acide, l'effet des anions indique donc une compétition d'adsorption entre le sel inorganique et le composé organique à la surface oxydante (trous, radicaux HO[•], etc...). De plus, des mesures d'adsorption à partir de traceurs radioactifs ont permis de montrer une adsorption préférentielle sur le TiO₂, à pH inférieur au pHPZC, de quelques anions dans l'ordre suivant : H₂PO₄⁻ > HSO₄⁻ > Cl⁻ > ClO₄⁻. Une discussion plus détaillée de l'effet des anions est présentée au paragraphe V.4.5.

► **Milieux légèrement acides et basiques (pH>5)** : La vitesse de disparition de MBT diminue avec l'augmentation du pH. Cette diminution peut être expliquée par la répulsion des charges entre le catalyseur, représenté par TiO⁻, et la charge négative localisée sur l'atome de soufre de la fonction thiol.

En effet, en milieu basique, la charge de surface du TiO₂ est négative et, si le pH est supérieur au pKa de MBT, on a la forme ionisée de cette molécule. Il y a donc une répulsion entre la surface du catalyseur et les groupements S⁻ de MBT (Figure V.18). L'existence de ces forces de répulsion entraîne une diminution de la cinétique de dégradation du substrat dans ce milieu.

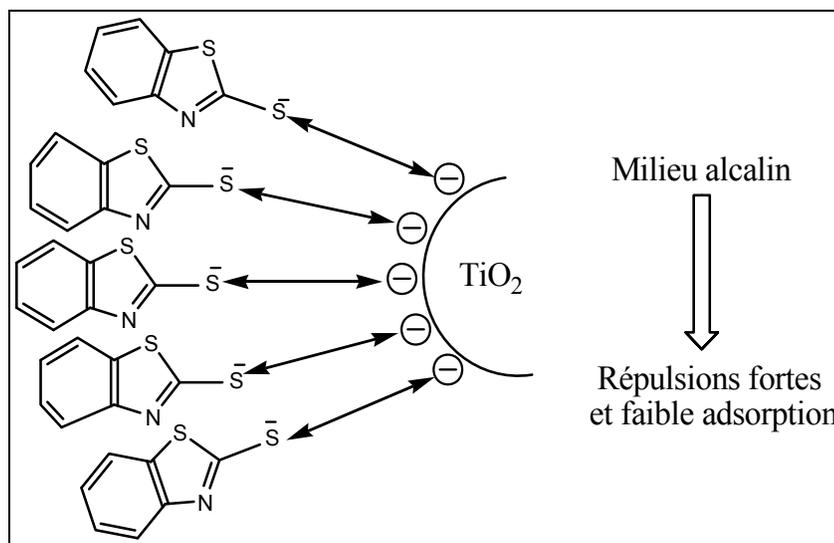


Figure V.18 : Répulsion entre la charge de l'acide et la charge de surface du TiO₂.

Le ralentissement de la dégradation du MBT en milieu alcalin peut également être attribué à la présence des ions métalliques (Na⁺) dans la solution. En effet, l'effet de ces ions métalliques (Na⁺) est expliqué par un transfert d'électron entre la surface du catalyseur et l'ion. Cela

entraîne une diminution de la production des $\bullet\text{OH}$ et une adsorption compétitive des ions avec le polluant. Des résultats similaires ont été obtenus lors de l'étude de la transformation photocatalytique du monolinuron [Zouaghi, 2006].

V.4.4. Effet de l'alcool

Selon les nombreuses études réalisées antérieurement sur la phototransformation des substances organiques en présence d'un semiconducteur, des oxydations photocatalytiques peuvent faire intervenir des mécanismes de transfert direct entre le trou photocréé et le composé adsorbé sur le catalyseur [Hermann *et coll.*, 1983; Okamoto *et coll.*, 1985], ou des réactions entre un radical photogénéré et un autre composé adsorbé sur les particules [Eger ton et King, 1979].

Dans le but d'évaluer le rôle des radicaux $\text{HO}\bullet$ dans le processus photocatalytique, des solutions de MBT ont été irradiées en présence du méthanol à différentes concentrations. En effet, ce composé réagit avec les radicaux $\text{HO}\bullet$ avec une constante de vitesse élevée : $10^8\text{-}10^9 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ [Buxton *et coll.*, 1988] et pourrait alors ralentir la dégradation si le MBT réagit effectivement avec ces radicaux hydroxyles.

Les résultats de la figure V.19 montrent clairement que le méthanol ralentit considérablement la réaction de dégradation photocatalytique de MBT dans le domaine de concentration d'alcool compris entre 0,1 % et 0,8 % (en volume).

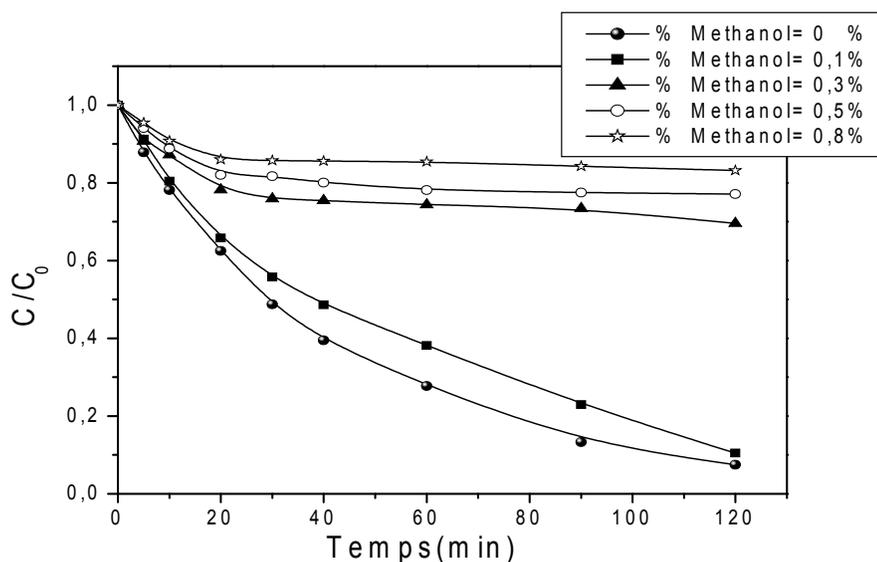


Figure V.19 : Influence de l'alcool méthylique sur la cinétique de photodégradation de MBT (10^{-4} M) en présence de TiO_2 ($1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$).

En effet, après 30 minutes d'irradiation, le MBT disparaît avec un pourcentage égal à 45 % et 17 % pour une concentration d'alcool de 0,1 % et 0,8 % respectivement alors qu'en absence d'alcool, la disparition photocatalytique du MBT est de 51 % pour le même temps d'irradiation. Ce résultat, attendu, confirme la participation essentielle des radicaux HO• dans le processus photocatalytique.

La figure V.20 montre en outre que la vitesse initiale de disparition de MBT diminue régulièrement avec l'augmentation du taux d'alcool méthylique utilisé jusqu'à une valeur-limite correspondant à 0,5 % approximativement en volume d'alcool à partir de laquelle la vitesse reste pratiquement constante. Ceci signifie qu'à partir de cette valeur et au-delà, tous les radicaux HO• formés sont interceptés efficacement par l'alcool méthylique.

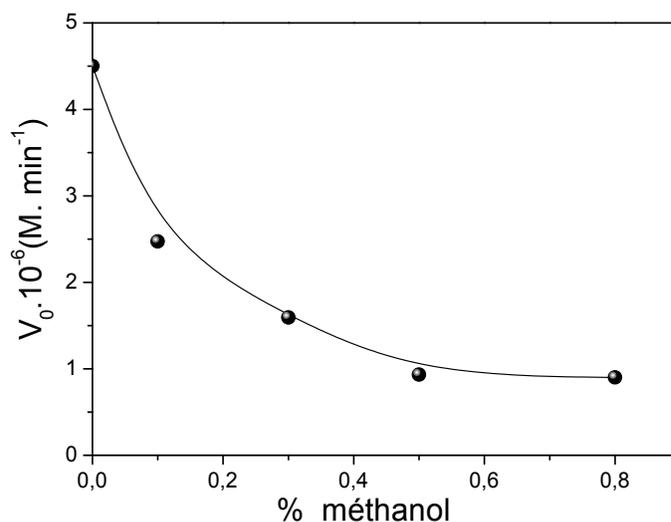


Figure V.20 : Degré d'inhibition de la réaction de phototransformation catalytique de MBT (10^{-4} M) en présence d'éthanol

Finalement, on relève de cette courbe que la voie d'oxydation par les radicaux HO• représente environ 79 % du processus global. Elle est précisément égale au taux d'inhibition maximale. Ce dernier est déterminé par la différence relative des vitesses initiales maximale et minimale, correspondant respectivement à l'absence d'inhibition (0 % d'alcool méthylique) et à l'inhibition maximale (palier commençant à 0,5 % d'alcool méthylique) :

$$\% \text{ voie des HO}^\bullet = \text{taux d'inhibition maximale} = \frac{(V_0)_{\max} - (V_0)_{\min}}{(V_0)_{\max}} \times 100 \approx 79$$

L'inhibition seulement partielle de la réaction d'oxydation photocatalytique peut être expliquée par deux théories différentes : soit un mécanisme d'oxydation autre que celui faisant intervenir les radicaux HO[•], soit une compétition d'adsorption entre le méthanol et le MBT à la surface du TiO₂. Dans ce dernier cas, à partir des concentrations en méthanol indiquées ci-dessus, le taux de recouvrement par l'alcool serait maximal et une augmentation de la quantité de méthanol introduite ne modifierait pas la valeur de l'inhibition.

Un mécanisme mettant en jeu des trous positifs a été également proposé par de nombreux chercheurs [Hashimoto *et coll.*, 1984 ; Fox *et coll.*, 1991 ; D'Oliveira *et coll.*, 1991 ; Zertal *et coll.*, 2005; Amine Khodja *et coll.*, 2006]. Il s'agit d'une réaction d'oxydation par transfert direct d'un électron au trou positif.

V.4.5. Effet de la présence des anions inorganiques

Il est admis que certains anions inorganiques fréquemment rencontrés dans les eaux usées industrielles ou les eaux de rivières influent sur la vitesse de dégradation photocatalytique des substrats organiques.

Des travaux précédents [Chen *et coll.*, 1997; Zhang *et coll.*, 1998; Wangk *et coll.*, 2000] ont montré que l'influence des ions dépend du pH de la solution. Plusieurs travaux rapportent que la présence d'anions inorganiques peut provoquer une diminution de l'efficacité du procédé photocatalytique, en raison du piégeage des radicaux HO[•] par ces anions. Cependant, les études sont menées généralement sur un ou deux anions seulement. Elles diffèrent aussi sur le taux d'inhibition provoquée par ces anions.

Le présent paragraphe est consacré à l'étude des anions : chlorures et nitrates sur la cinétique de disparition de MBT initiée par photoexcitation du TiO₂.

Pour évaluer l'effet de leur présence dans le milieu, un mélange de MBT et de bioxyde de titane en présence du sel inorganique à l'étude est irradié à température ambiante et au pH naturel du mélange.

a) - Influence des chlorures

La figure V.21 montre l'effet inhibiteur des ions chlorure sur la réaction de disparition de MBT.

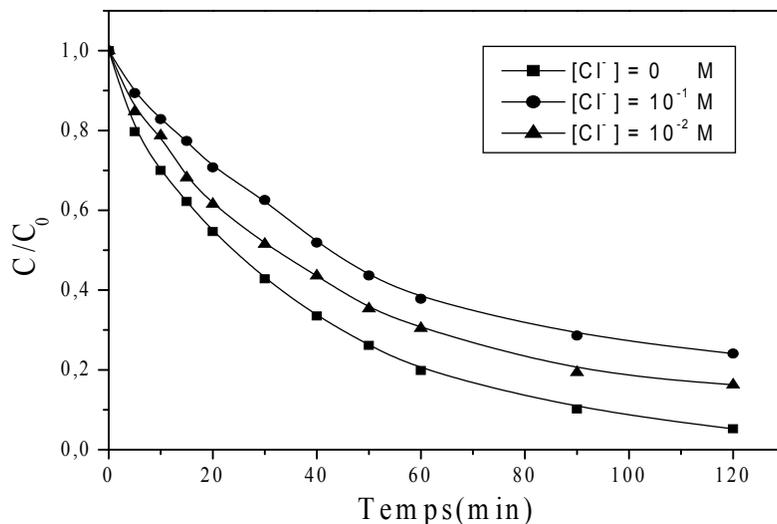


Figure V.21 : Influence des chlorures sur la phototransformation de MBT (10^{-4} M) en présence de TiO_2 .

En effet, la vitesse de dégradation diminue progressivement avec une augmentation de la concentration de chlorure de sodium. En présence d'une concentration de 10^{-1} M en NaCl, le temps de demi-vie de dégradation est multiplié par 3 si on le compare à celui obtenu en l'absence d'anions.

Des résultats analogues, de l'inhibition de la réaction photocatalytique, ont été mis en évidence par plusieurs chercheurs [Mille et Crosby, 1983 ; Hwang *et coll.*, 1987 ; Abdullah *et coll.*, 1990 ; D'Oliveira *et coll.*, 1991 ; Djebbar *et coll.*, 1998 ; Brahmia, 2002 ; Amine Khodja *et coll.*, 2006].

L'inhibition est généralement attribuée, soit à une compétition d'adsorption, soit à la réaction des chlorures avec les espèces réactives photoproduites, notamment HO^\bullet et h^+ .

Cependant, très peu d'études ont été publiées sur l'adsorption des ions inorganiques qui semble être relativement faible.

En revanche, les ions chlorure peuvent ralentir la cinétique de la réaction par piégeage d'espèces radicalaires oxydantes. D'après Buxton *et coll.*, (1988), la constante de vitesse entre HO^\bullet et Cl^- est de $4,3 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Il est également rapporté que les trous positifs réagissent rapidement avec les chlorures pour donner les radicaux HO^\bullet [Bahenmman *et coll.*, 1984].

b) - Influence des nitrates

La dégradation photocatalytique de MBT a été également étudiée en présence de différentes concentrations de nitrate de sodium.

La figure V.22 montre que l'évolution de la concentration de MBT en fonction du temps d'irradiation est pratiquement identique pour des concentrations de l'anion variant de 0 à 0,1 mol. L⁻¹. Autrement dit, les nitrates ne semblent induire aucun effet sur la cinétique de dégradation de MBT.

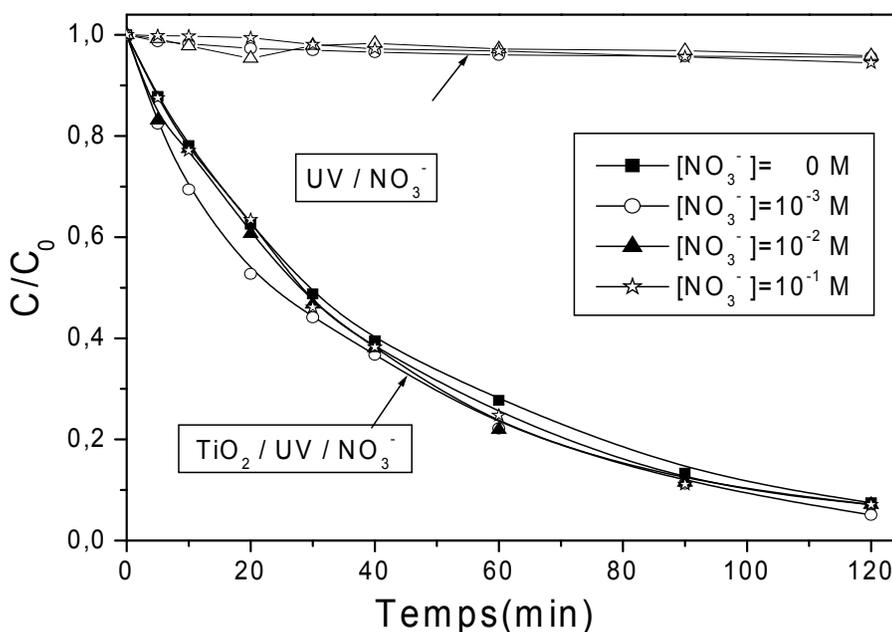
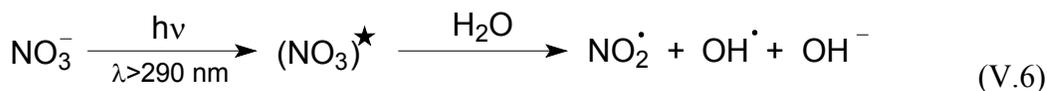


Figure V.22 : Influence des nitrates sur la dégradation de MBT (10⁻⁴ M).

Il est bien connu que les ions nitrates peuvent générer des radicaux HO[•] en présence de la lumière [Zepp *et coll.*, 1987 ; Niessen *et coll.*, 1988 ; Deister *et coll.*, 1990] selon la réaction suivante :



D'après les données bibliographiques, on s'attendait donc à voir un effet accélérateur. Cette grande divergence des résultats peut être attribuée au fait que dans nos conditions opératoires ($\lambda \geq 340$ nm) l'excitation directe des ions nitrates ne peut avoir lieu, car le spectre ultraviolet de ces anions présente un maximum d'absorption à $\lambda = 302$ nm ($\epsilon = 7,25 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$).

Par ailleurs, le manque d'influence des ions nitrate sur la cinétique de disparition de MBT oriente aussi vers l'hypothèse d'un impact limité de l'adsorption de ces ions sur celle de MBT.

V.4.6. Effet de la nature du semiconducteur

Dans cette étude, nous avons testé, en plus du Dégussa P25, quelques semi-conducteurs de type TiO_2 Millenium (PC 50, 100, 105 et 500) afin de comparer leur activité photocatalytique vis-à-vis de la dégradation de MBT. Ainsi, une série d'expériences a été réalisée avec une concentration constante de MBT ($10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) en présence de $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ de chaque catalyseur.

Nous rappelons que le taux d'adsorption du substrat sur ces différents catalyseurs à l'obscurité était faible et ne dépassait pas 1,63 % (§ V.2.1).

La figure V.23 représente les cinétiques de photodégradation de MBT par les différents catalyseurs.

Dans nos conditions opératoires et contrairement à nos prévisions, les résultats obtenus montrent clairement que le TiO_2 P500 (avec la plus grande surface spécifique) possède l'activité photocatalytique la plus importante pour la dégradation de MBT. Pour les deux catalyseurs PC50 et PC105, les cinétiques de dégradation sont très similaires et sont environ deux fois plus lentes que celles obtenues avec le TiO_2 P25.

Celle de PC 100, semble être la plus lente. L'ordre de réactivité relative est donc le suivant :

$$\mathbf{PC500 > P25 > PC50 \geq PC105 > PC100}$$

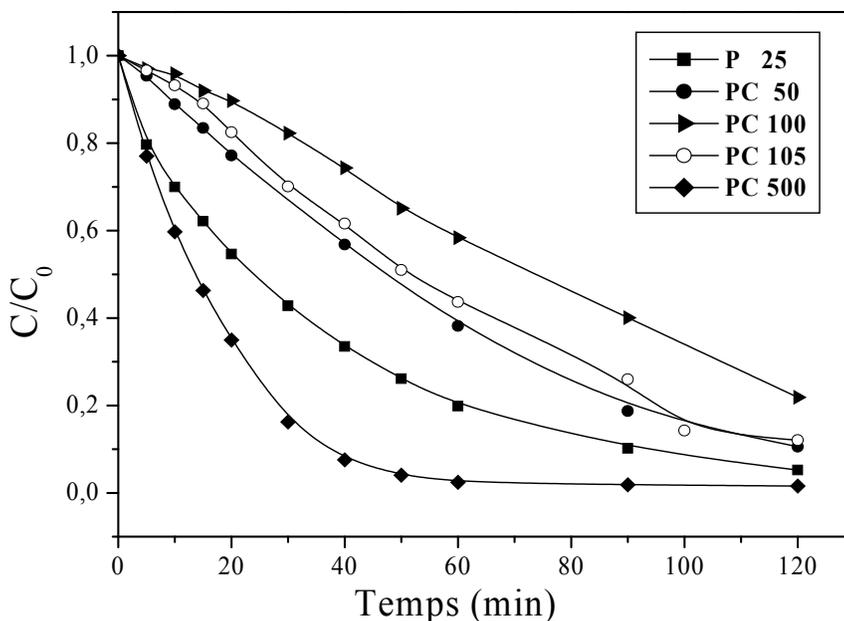


Figure V.23 : Phototransformation de MBT (10^{-4} M) en présence de différents types de TiO_2 , $T = 20 \pm 0,5$ °C, pH libre

Ces résultats confirment que la surface spécifique n'est pas le seul facteur qui influe sur l'activité photocatalytique mais que la structure, l'état de la surface et par conséquent la recombinaison électron-trou positif ont aussi un rôle fondamental.

Plusieurs auteurs ont étudié la dégradation de quelques molécules organiques en présence de différents types de TiO_2 (Millenium PC). L'ordre de réactivité des PC Millenium semble dépendre également de la nature de la molécule organique étudiée [Cunningham *et coll.*, 1994 ; Zertal *et coll.*, 2005 ; Amine Khodja *et coll.*, 2005 ; Rachel *et coll.*, 2002].

Actuellement, Il est bien admis que la dégradation photocatalytique se produit suivant deux voies: une attaque de la molécule par les radicaux hydroxyles générés à la surface du catalyseur ou une oxydation par les trous h^+ formés à la surface du catalyseur. D'après les données bibliographiques, la première est la voie majoritaire dans la plupart des cas.

V.4.7. Effet de l'intensité lumineuse

De nombreuses expériences au laboratoire ont montré que le flux photonique incident joue également un rôle très important dans le processus photocatalytique dans la mesure où la

vitesse de réaction en est fortement dépendante [Egerton et King, 1979; D'Oliveira *et coll.*, 1991 ; Chen et Ray, 1998 ; Zouaghi, 2006].

Dans ce travail, le dispositif d'irradiation expérimental utilisé consiste en un réacteur tubulaire composé de trois lampes (15 W chacune) émettant entre 300 et 450 nm, grâce auquel, nous avons étudié aisément l'effet de l'intensité d'émission sur la photodégradation de MBT (10^{-4} M) en présence de 1 g.L^{-1} de TiO_2 P25. Le procédé consiste en l'irradiation de la solution d'abord par une lampe, puis simultanément par 2 et 3 lampes.

Les résultats obtenus (Figure V.24) montrent que la vitesses de dégradation diminue lorsque l'intensité d'émission augmente, indiquant que le processus photocatalytique ne fonctionne pas dans le régime attendu: les photons incidents ne sont pas efficacement convertis en espèces actives.

A titre d'exemples, les taux de dégradation correspondant à 50 % (résultats expérimentaux) et 80 % du substrat initial obtenus avec une, deux et trois lampes (15 W chacune) sont rapportés sur la tableau V.8.

La vitesse de réaction devient donc inversement proportionnelle au flux lumineux. Dans ce cas, la concentration instantanée en électron et trou devient très considérable, d'où une prédominance totale de la recombinaison électron-trou positif. Des résultats similaires ont été obtenus dans le cas de la transformation photocatalytique du monolinuron, un herbicide de la famille des phénylurées [Zouaghi, 2006].

La recombinaison e^-/h^+ est donc l'un des inconvénients majeurs du traitement par voie photocatalytique, car ce comportement est difficile à contrôler.

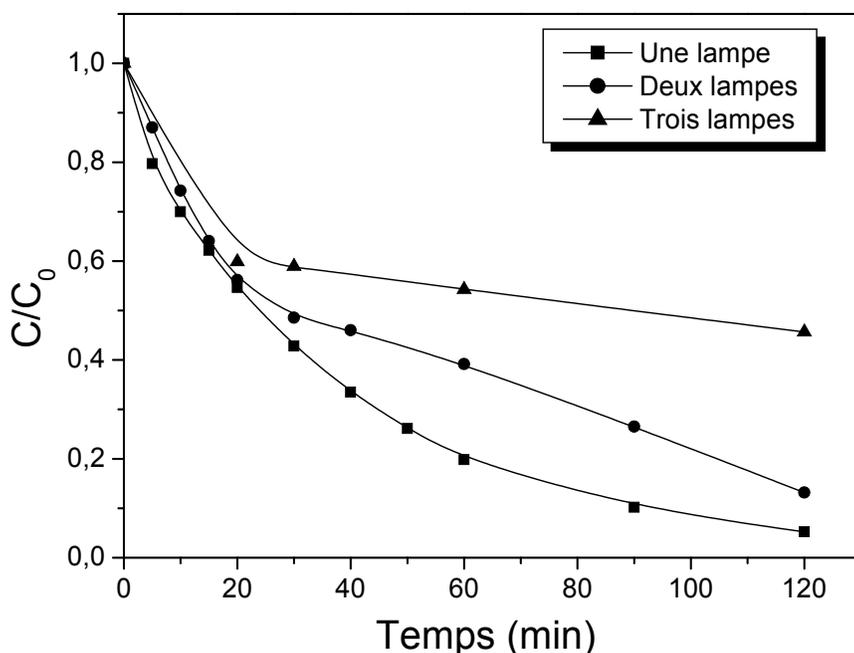


Figure V.24 : Photocatalyse de MBT, Influence de l'intensité lumineuse
 TiO_2 (1 g.L^{-1}) ; $300 < \lambda < 450 \text{ nm}$

Tableau V.8 : Influence de l'intensité lumineuse. Calcul des vitesses initiales et des temps correspondant à $t_{50\% \text{exp}}$ et $t_{80\%}$ de disparition de MBT.

	1 Lampe	2 Lampes	3 Lampes
$t_{50\% \text{ exp}}$ (minutes)	23	30	82
$t_{80\%}$ (minutes)	60	100	>> 120

V.4.8. Effet de l'addition d'un accepteur d'électron

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, dans les réactions de transformation photocatalytique en présence de TiO_2 , l'étape limitante principale est la recombinaison électron-trou (e^-/h^+) qui va conduire à une perte d'énergie et par conséquent l'obtention d'un rendement quantique faible. La prévention de la recombinaison électron-trou devient donc très importante.

Depuis quelques années, de nombreux chercheurs ont constaté que l'ajout d'accepteurs d'électron permet de réduire ce phénomène [D'Oliveira, 1993 ; Muneer *et coll.*, 2001 ; San *et coll.*, 2001; Muneer et Bahneman, 2002; Amine-khodja *et coll.*, 2006; Murughandam et

Swaminathan, 2006; Qamar *et coll.*, 2006; Chen Shifu *et coll.*, 2007; Chen et Liu, 2007]. En effet, la recombinaison électron-trou peut être réduite par l'addition d'accepteurs d'électron, tels que H₂O₂, KBrO₃, et K₂S₂O₈. L'addition de ces accepteurs d'électron augmente le taux de dégradation de la molécule organique par :

- réduction de la recombinaison électron-trou, en captant l'électron de la bande de conduction selon l'équation :



- augmentation de la concentration des radicaux hydroxyles dans le milieu réactionnel,



- production d'autres espèces oxydantes (SO₄^{-•}) permettant l'accélération de la vitesse d'oxydation des composés intermédiaires.



Nous avons donc jugé utile d'examiner l'influence de deux oxydants (H₂O₂, KBrO₃) sur la dégradation photocatalytique du 2-Mercaptobenzothiazole.

a) - Addition du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂)

Le peroxyde d'hydrogène est meilleur accepteur d'électrons que l'oxygène. L'énergie minimum requise à la réduction de l'oxygène pour former des radicaux hydroxyles est de 3,0 eV tandis que pour le H₂O₂ elle est de 2,2 eV [Baudin *et coll.*, 2000].

Dans notre travail, l'influence de l'addition de ce réactif sur l'efficacité d'élimination de MBT a été vérifiée avec deux concentrations de H₂O₂ :

Mélange A : (10⁻⁴M de MBT + 10⁻² M de H₂O₂)/UV.

Mélange B : (10⁻⁴M de MBT + 10⁻³ M de H₂O₂)/UV.

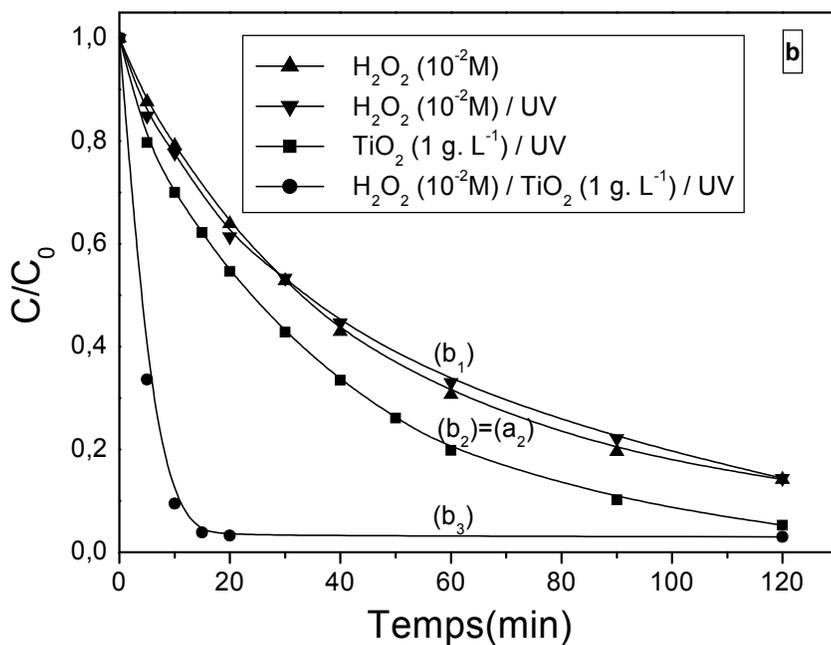
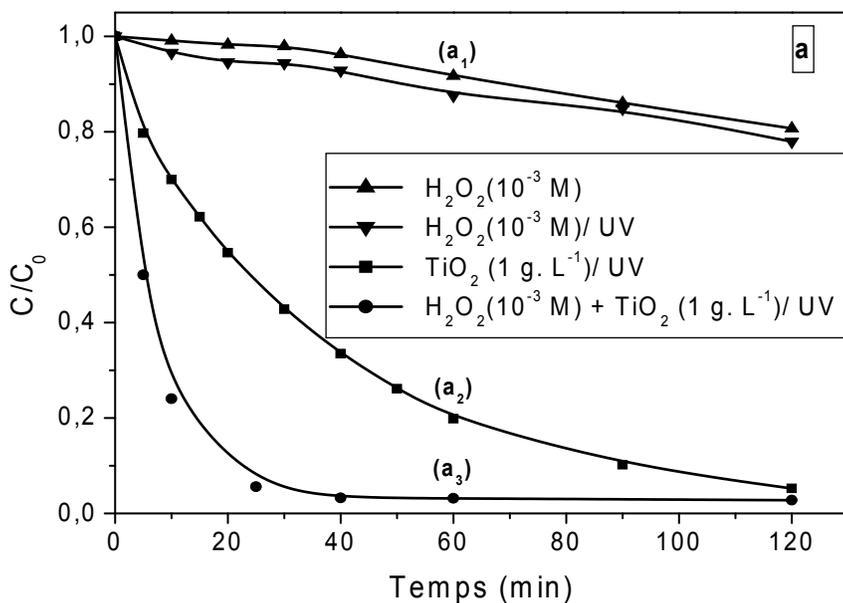


Figure V.25 : Influence du peroxyde d'hydrogène sur la phototransformation de MBT (10^{-4} M) en présence de TiO_2 ($1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$), $T = 20^\circ\text{C}$, pH libre
a) $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10^{-3} \text{ M}$ **b)** $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10^{-2} \text{ M}$

Comme illustré sur la figure V.25, l'introduction de H₂O₂ dans le milieu réactionnel accélère la dégradation photocatalytique de MBT. Ce résultat est conforme aux prévisions et confirme une autre fois de plus les propriétés accélératrices de H₂O₂ :

❖ **Solution A : [H₂O₂] = 10⁻³ M (Figure V.25a)**

- En absence ou en présence de la lumière, l'oxydation directe de MBT par H₂O₂ entraîne un taux de disparition environ de 10 % après une heure de contact (**courbes a₁**).
- L'irradiation de MBT en présence de la suspension de TiO₂ (**courbe a₂**), c'est-à-dire la réaction photocatalytique, conduit à un abattement de 80 % du substrat initial pour le même temps de réaction.
- L'ajout de l'accepteur d'électron au milieu réactionnel hétérogène (**courbe a₃**) améliore encore plus le processus de dégradation dans la mesure où le MBT est totalement égradé au bout de 40 minutes de réaction seulement.

❖ **Solution B : [H₂O₂] = 10⁻² M (Figure V-25b)**

- La courbe b₁ montre clairement que l'oxydation directe du MBT par le peroxyde d'hydrogène à 10⁻² M est importante: 70 % d'élimination du substrat après 60 minutes de réaction par rapport à la courbe b₂.
- L'efficacité de la dégradation photocatalytique de MBT est fortement améliorée en présence de H₂O₂ (**courbe b₃**). En effet, il suffit de 15 minutes de réaction seulement pour l'obtention de la disparition pratiquement totale du substrat initial.

En terme de modélisation, toutes les cinétiques obtenues (**courbes a et b**) sont du premier ordre. Les constantes cinétiques apparentes et les coefficients de corrélation sont résumés sur le tableau V.9.

Ce tableau montre que la constante cinétique apparente de disparition de MBT (k) en présence de 10⁻³ M et 10⁻² M de H₂O₂ est respectivement 3,5 et 5,5 fois plus grande que celle obtenue en absence de cet oxydant, c'est-à-dire la transformation photocatalytique.

Tableau V.9 : Constantes cinétiques apparentes des trois processus de transformation de MBT ($10^{-4}M$) en présence de H_2O_2 et à $T = 20^\circ C$.

L'expérience		Constante apparente (mn^{-1})	Coefficient de corrélation (R^2)
Mélange A	à l'obscurité	$(2 \pm 10^{-2}) \times 10^{-2}$	0,9976
	sous irradiation $300\text{ nm} < \lambda_{\text{irr}} < 450\text{ nm}$	$(2,12 \pm 10^{-2}) \cdot 10^{-2}$	0,9889
	+ $1g.L^{-1} TiO_2$ + UV	$(23,25 \pm 10^{-2}) \cdot 10^{-2}$	0,9876
Mélange B	à l'obscurité	$(5,81 \pm 3,64 \cdot 10^{-2}) \cdot 10^{-3}$	0,9979
	sous irradiation $300\text{ nm} < \lambda_{\text{irr}} < 450\text{ nm}$	$(2,93 \pm 2,045 \cdot 10^{-1}) \cdot 10^{-3}$	0,9989
	+ $1g.L^{-1} TiO_2$ + UV	$(14,83 \pm 10^{-1}) \cdot 10^{-2}$	0,9889

D'après tous ces résultats, il apparaît donc que l'effet accélérateur de la dégradation de MBT obtenu en présence de H_2O_2 est certainement dû à la conjugaison des deux phénomènes majeurs suivants :

- l'oxydation directe du substrat par H_2O_2 , qui constitue une part importante de sa dégradation, notamment dans le cas des milieux très concentrés en peroxyde d'hydrogène ($10^{-2} M$).
- la capture d'électrons de la bande de conduction, qui représente un autre mécanisme aussi important que le premier dans l'amélioration de l'activité photocatalytique. En effet, il est admis que H_2O_2 est meilleurs capteur d'électron que l'oxygène :



Cette réaction va donc réduire le phénomène de recombinaison e^-/h^+ et par conséquent conduire à une formation plus importante de radicaux HO^\bullet .

En conclusion, on peut affirmer que le système $TiO_2/UV/H_2O_2$ est plus efficace que le système TiO_2/UV seul dans le cas des deux doses de H_2O_2 utilisées. Cette conclusion est conforme à celle obtenu par plusieurs auteurs travaillant sur différentes substances organiques.

b) - Addition du bromate de potassium (KBrO₃)

b1- Caractéristiques spectrophotométriques de KBrO₃

La figure V.26 représente le spectre d'absorption UV-visible d'une solution 10⁻³ M de bromate de potassium, à pH libre. Cette figure montre clairement, que ce produit absorbe faiblement dans le domaine de longueur d'onde compris entre 250 et 300 nm, en particulier à 254 nm avec un coefficient d'absorption molaire de 149 L.mol⁻¹. cm⁻¹. Au delà de 300 nm, aucune absorption significative n'est enregistrée.

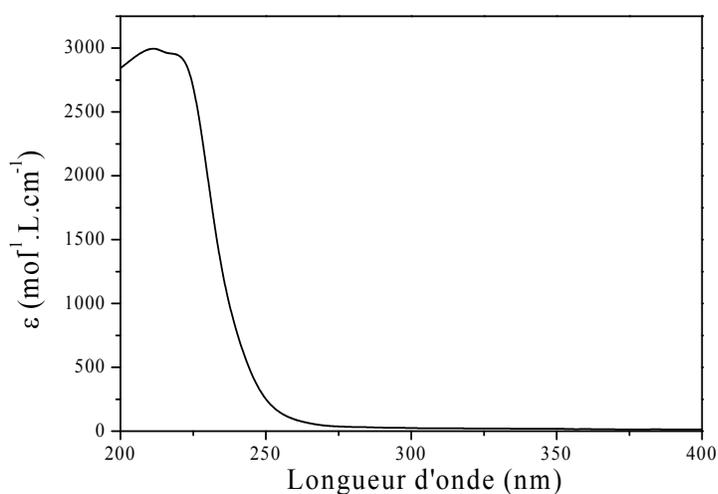


Figure V.26 : Spectre d'absorption UV-visible du bromate de potassium (KBrO₃), pH libre, T = 20 °C.

b2- Effet de l'addition de KBrO₃

Dans notre cas, les essais préliminaires réalisés en présence de différentes concentrations de KBrO₃ n'ont montré aucun changement de la concentration initial de MBT à 10⁻⁴ M. Cependant, l'addition de KBrO₃ à la solution hétérogène (MBT 10⁻⁴ M + TiO₂ 1 g. L⁻¹) sous irradiation, entraîne un accroissement rapide du taux de disparition de MBT (**Figure V.27**).

En effet, après 10 minutes de réaction, le taux de dégradation du substrat passe de 30 %, en absence de KBrO₃, à 35 % et 72 % pour des doses appliquées de KBrO₃ de 10⁻⁵ et 10⁻⁴ M respectivement, alors que l'introduction de cet oxydant à une concentration de 10⁻³ M conduit à l'élimination quasi totale de MBT en moins de 10 minutes de contact.

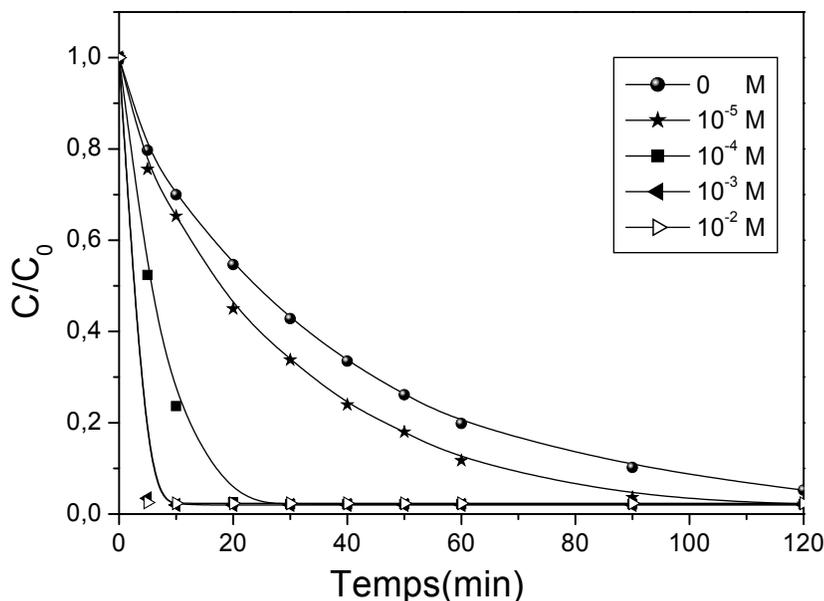
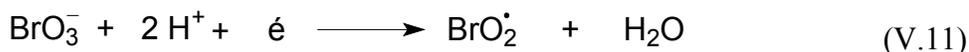


Figure V.27 : Influence du KBrO_3 sur la phototransformation de MBT (10^{-4} M) en présence de TiO_2 (1 g. L^{-1}), $T = 20^\circ\text{C}$.

Ce perfectionnement remarquable de la photodégradation du substrat est la conjugaison de deux mécanismes réactionnels différents :

- La réduction des ions BrO_3^- par les électrons de la bande de conduction du semiconducteur ne conduit pas directement à la régénération, in situ, de radicaux OH° , mais à la formation d'autres radicaux et agents oxydants très réactifs tels que : BrO_2° et HOBr [Muneer *et coll.*, 2001 ; Chen et Liu, 2007] selon les deux réactions suivantes :



- Dans le cas des concentrations élevées en KBrO_3 , on assiste à une très faible amélioration de l'efficacité engendrée par la présence de cet oxydant, qui est traduit par une superposition presque total des courbes de dégradation de MBT. Ceci peut être expliqué soit par le piégeage des radicaux HO° et des trous positifs par les ions bromate comme c'est le cas avec les ions chlorures, nitrate, etc. Soit par l'effet écran de ces ions par rapport à l'irradiation

des particules de TiO_2 , soit encore par l'adsorption des ion Br^- issus de la décomposition des bromates sur la surface de TiO_2 affectant ainsi l'activité photocatalytique de ce dernier.

Ainsi, dans nos conditions expérimentales, la concentration optimale de BrO_3^- est de 10^{-3} M pour la dégradation d'une solution 10^{-4} M en MBT en présence de 1 g. L^{-1} de TiO_2 .

Il est à noter que les ions bromate peuvent également réagir en tant qu'agent oxydant sur d'autres substances organiques. Lindner *et coll.*, (1997) ont proposé un mécanisme pour la transformation photocatalytique du 4-chlorophénol en se basant essentiellement sur l'oxydation directe de la molécule par ces ions.

Enfin, l'effet de l'addition des ions bromate au mélange réactionnel (substrat/ TiO_2/UV) semble dépendre aussi de la structure moléculaire du substrat étudié.

V.5. Combinaison TiO_2 /Charbon actif en poudre (CAP)

De nos jours, la science est confrontée à l'un des défis les plus importants. Il s'agit du développement de méthodes efficaces pour contrôler la pollution de l'environnement. Actuellement, et dans ce contexte, plus de 1700 références liées à la dégradation photocatalytique ont été collectées en 1999 [Blake, 1999]. Le TiO_2 sous forme anatase a généralement été le meilleur photocatalyseur utilisé.

De nombreuses tentatives ont été également réalisées dans le but d'améliorer d'avantage l'efficacité du catalyseur. L'une de ces voies consiste à combiner l'effet d'un co-adsorbant inorganique, tels que le charbon actif en poudre (CAP), avec le catalyseur. Le CAP a déjà été utilisé dans les réactions en phase gazeuse mais également en phase aqueuse [Tanguay *et coll.*, 1989 ; Minero *et coll.*, 1992 ; Takeda *et coll.*, 1995 ; Uchida *et coll.*, 1993 ; Matos *et coll.*, 1998, 1999, 2001, 2007]. Dans ces dernières, un effet de synergie est obtenu notamment dans le cas de la dégradation du 4-chlorophénol et du 2,4-D [Matos *et coll.*, 1998, 1999, 2001].

Cette partie de notre travail a donc pour objectif la vérification de l'effet de la combinaison des deux solides (charbon actif en poudre d'origine végétale/photocatalyseur) lors de l'irradiation de notre substrat (MBT) en solution aqueuse.

Des études préliminaires de l'adsorption de MBT (10^{-4} M) à 20°C ont été effectuées sur des mélanges de TiO_2 (1 g. L^{-1}) et CAP V_1 ($0,05$ à $0,5 \text{ g. L}^{-1}$) dans le réacteur utilisé en photocatalyse. Les cinétiques d'adsorption en absence de la lumière ont été réalisées sous agitation magnétique pendant 125 minutes.

Les résultats obtenus sont présentés sur les figures V.28 (a, b, c, d).

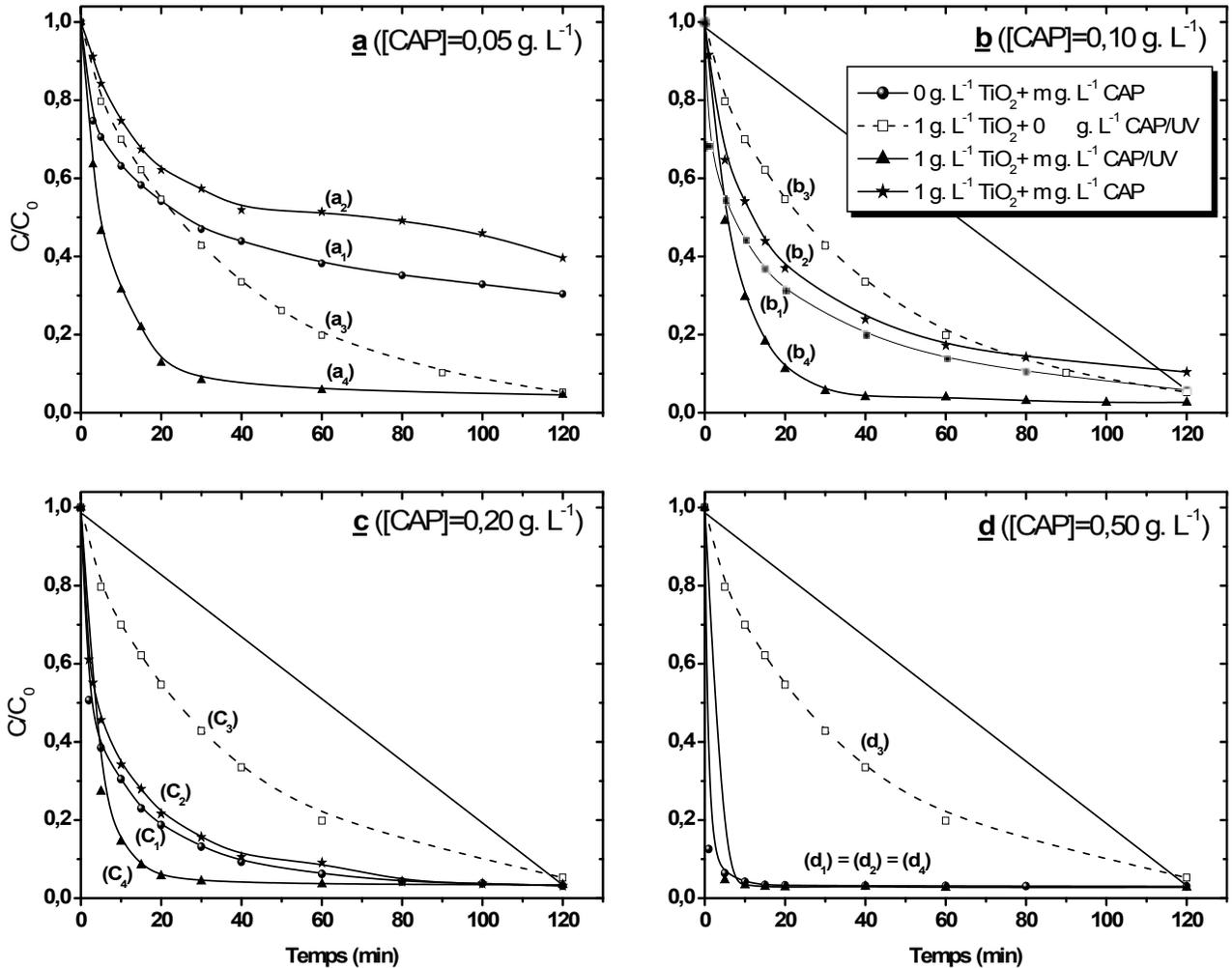


Figure V.28 : Influence de l'ajout de charbon actif en poudre CAP V_1 sur la dégradation photocatalytique de MBT (10^{-4} M) en présence de TiO_2 (1 g. L^{-1}), $T = 20^{\circ}\text{C}$
a) $[\text{CAP}] = 0,05 \text{ g. L}^{-1}$; **b)** $[\text{CAP}] = 0,10 \text{ g. L}^{-1}$; **c)** $[\text{CAP}] = 0,20 \text{ g. L}^{-1}$; **d)** $[\text{CAP}] = 0,50 \text{ g. L}^{-1}$

V.5.1. En absence de la lumière

- Nous avons constatés que le temps d'équilibre d'adsorption dépend de la masse de CAP introduite dans la solution en présence ou en absence de TiO₂ (**courbes a₁, a₂, b₁, b₂, c₁, c₂ et d₁, d₂**).
- Les courbes (a₂, b₂, c₂ et d₂) de cette figure montrent que le taux d'adsorption de MBT sur le mélange des deux solides augmente avec l'accroissement de la masse de CAP ajoutée dans le milieu réactionnel en accord avec les résultats du chapitre III.
- L'adsorption de MBT sur le mélange TiO₂/CAP semble être moins importante que celle enregistrée avec le CAP seul. Si on prend comme exemple le temps de contact 40 minutes, la diminution du taux d'adsorption enregistrée est de 8 %, 4 % et 1 % pour les masses de CAP V1 de 0,05 , 0,1 et 0,2 g. L⁻¹ respectivement. Dans le cas de la dose 0,5 g.L⁻¹ de CAP V1, on ne peut parler de ce phénomène dans la mesure où l'adsorption est totalement dominante et par conséquent la diminution de la rétention de MBT en présence du catalyseur est masquée.

Ce résultat est dû à la forte interaction entre les particules du semiconducteur et du charbon, conduisant à la création d'une surface intime entre les deux solides mais non accessible aux molécules du substrat provenant de la solution. Cette interface permet donc d'expliquer l'absence du phénomène d'addition des capacités d'adsorption des deux supports inorganiques une fois mélangés mais aussi la diminution des capacités de rétention du charbon actif.

V.5.2. En présence de la lumière

- Les résultats de la dégradation photocatalytique de MBT sont représentés par la courbe a₃ (équivalente à b₃, c₃ et d₃). Une période d'adsorption de deux heures a été respectée pour l'adsorption du substrat avant irradiation de la solution. Cette courbe est caractérisée par une constante cinétique du premier ordre égale $2,565 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ et un temps de demi-vie de 27 minutes.

- Il est important de noter que les résultats antérieurs ont montrés que la photolyse directe de MBT à $300 \text{ nm} < \lambda < 450 \text{ nm}$ en absence de TiO_2 est négligeable (seulement 3,4 % de disparition, après deux heures d'irradiation).
- Les cinétiques correspondant aux courbes a_4 , b_4 , c_4 et d_4 , qui ne sont pas d'ordre 1, montrent que l'introduction de CAP V_1 dans le milieu hétérogène (MBT + TiO_2) sous irradiation, accélère considérablement la réaction de dégradation du substrat. La combinaison charbon actif/ TiO_2 conduit donc à un effet de synergie sur la transformation photocatalytique du 2-mercaptbenzothiazole. L'effet de synergie observé est plus marqué pour les faibles masses ajoutées de CAP, notamment la dose $0,05 \text{ g. L}^{-1}$. Ainsi, et après 40 minutes de réaction, le taux d'élimination de MBT passe de à 47 % (courbe a_2 : absence de la lumière) à 67 % (courbe a_3 : dégradation photocatalytique), puis à 93 % après ajout de CAP. L'amélioration de l'efficacité du processus photocatalytique est le résultat d'un contact plus importante des molécules du substrat avec les particules du semiconducteur, provenant de la surface du charbon actif.

Dans tous les cas, les particules de CAP peuvent perturber la transmission de la lumière à la surface du semiconducteur, mais l'inhibition engendrée est largement compensée par l'effet important de l'adsorption de MBT suivie par le transfert de la molécule vers la surface de TiO_2 . La vitesse importante de ce transfert provient certainement de la différence entre les deux concentrations de MBT, sur le TiO_2 et sur le CAP. Ceci conduit donc à une surface de diffusion plus intéressante de MBT vers TiO_2 .

V.6. Conclusion

Cette étude a permis une meilleure appréciation du potentiel de la photocatalyse hétérogène dans la décontamination de l'eau en testant le MBT.

La disparition de MBT suit une cinétique de premier ordre et la constante de vitesse est inversement proportionnelle à la concentration initiale.

Le modèle de Langmuir-Hinshelwood est bien adapté pour décrire la cinétique de dégradation photocatalytique de cette molécule.

La vitesse de disparition augmente avec la dose de TiO₂ dans le milieu, mais le surdosage n'est pas nécessaire pour l'amélioration du procédé car l'activité du photocatalyseur est limitée par son absorbance photonique et l'agrégation de ces particules.

La constante de vitesse diminue avec l'augmentation du flux photonique. Cette diminution est attribuée à la prédominance de la recombinaison très rapide des e⁻/h⁺ par rapport à l'oxydation du substrat.

La dégradation de MBT dépend du pH initial de la solution. Un maximum est observé au voisinage de pH_{PZC} du photocatalyseur.

L'élimination de MBT a été également étudiée en présence de plusieurs semiconducteurs. Du point de vue cinétique, l'élimination de MBT a été plus efficace par le TiO₂ PC 500. Ceci est dû à la surface spécifique élevée de ce dernier et à la recombinaison e⁻/h⁺ moins importante que celle enregistrée avec le P25,

L'ajout d'alcool inhibe partiellement l'activité tandis que les capteurs d'électrons, H₂O₂ et KBrO₃, l'augmente considérablement.

La mise en évidence, par analyse LC/MS, de nombreux photoproduits dont l'acide 2-benzothiazolylsulfonique (BTSO₃), l'acide benzothiazolylsulfonique (BTSO₂), le 2-hydroxybenzothiazole (OBT) comme intermédiaires majoritaire, montre que la réaction prépondérante est l'attaque de la fonction thiol. Cependant la complète minéralisation nécessite un temps de réaction élevée.

Enfin, la combinaison charbon actif/photocatalyse, conduit à un effet synergique pour les faibles doses en charbon actif.

CONCLUSION GENERALE

Cette étude, qui s'inscrit dans le cadre générale de la dépollution des eaux, a eu pour objectif d'étudier et de comparer les performances d'un procédé non destructif (adsorption sur charbon) et par le procédé de dégradation photocatalytique (TiO_2/UV) pour l'oxydation du 2-mercaptobenzothiazole (MBT).

Sur le plan expérimental, nos expérimentations, conduites en réacteurs statiques, ont été le plus généralement réalisées dans des conditions assez voisines de celles couramment pratiquées en traitement des eaux. Ceci permettra la transposition au moins partielle de ces résultats aux milieux naturels et une meilleure compréhension des phénomènes observés lors de l'application de ces procédés.

❖ Adsorption de MBT sur les charbons actifs et les argiles

Les résultats obtenus au cours de cette étude ont montré que d'une manière générale et du point de vue efficacité d'élimination de MBT par adsorption, le charbon actif végétal du type 1 (CAPV1) présente les meilleures performances, viendront ensuite le CAP A et la bentonite. Ces différences de capacité d'adsorption sont attribuées aux caractéristiques physico-chimiques des adsorbants étudiés. En effet, la différence au niveau de l'aire spécifique et de la porosité qui interviennent au niveau du nombre de sites d'adsorption disponibles ainsi qu'au niveau de l'accessibilité aux sites peuvent expliquer le comportement différents de chaque solide.

Du point de vue cinétique, l'étude a montré que la rétention de MBT sur l'ensemble des supports est très rapide et se produit durant les premières minutes de contact pour atteindre l'équilibre par la suite.

L'équilibre d'adsorption est affecté par plusieurs paramètres opératoires. L'optimisation de la rétention de 20 ppm de MBT sur les solides choisis a été obtenue avec une concentration de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ d'adsorbant, une vitesse d'agitation de 750 tpm, une température de $35 \text{ }^\circ\text{C}$ et un pH libre d'environ 6,4.

Concernant l'effet du pH de la solution, la forme neutre de MBT semble être mieux adsorbée que la forme ionique.

Les isothermes d'adsorption de MBT par les cinq supports adsorbants étudiés sont convenablement décrites par les équations à deux paramètres de type Freundlich et Langmuir. Cependant, l'homogénéité de la surface de CAP V1 a fait que le modèle de Langmuir est mieux adapté pour la rétention de MBT.

Les valeurs des coefficients de Freundlich (k_f) obtenus confirment l'affinité plus importante pour les trois supports suivants : CAPV₁, CAPA et la bentonite.

L'adsorption du substrat sur les trois charbons et les deux argiles est bien décrite par le modèle cinétique d'ordre deux. La cinétique d'adsorption semble donc être déterminée par la vitesse de transfert de l'adsorbat à travers le film liquide externe et par sa vitesse de diffusion à l'intérieur de la particule d'adsorbant.

L'étude de l'effet de la température a permis le classement des performances de chaque adsorbant du point de vue thermodynamique. En effet, les valeurs négatives de l'enthalpie libre (ΔG_{ads}), indiquent que le processus de rétention de MBT par CAPV₁ et CAPA est exergonique ou spontané, alors que pour les autres matrices adsorbantes (bentonite, CAPV2 et Kaolin), caractérisés par des enthalpies libres positives, l'adsorption est défavorisée.

L'ensemble des résultats obtenus dans cette étude semble donc confirmer l'ordre, de la capacité d'adsorption des différents solides, suivant :



❖ Phototransformation en lumière solaire et oxydation directe par H₂O₂

L'ensemble des données de base acquises au cours de ce travail nous permet d'estimer qu'en milieu aquatique naturel, la voie de photodégradation prépondérante de MBT sera la phototransformation directe. La disparition est totale au bout de 10 jours. Ceci est dû au recouvrement important de son spectre d'absorption de la molécule avec celui de l'émission solaire.

En accord avec la littérature, le peroxyde d'hydrogène ($E_0=1,776$ V) réagit fortement avec le MBT en solution aqueuse et en milieu neutre pour conduire aux produits d'oxydation (formation d'acide sulfonique et sulfonique). Ceci est attribué à la présence de l'atome du soufre.

Sur le plan cinétique, l'oxydation directe de MBT par H₂O₂ est nettement améliorée par l'accroissement de la concentration en oxyde. Cependant, pour des teneurs très élevées ($[\text{H}_2\text{O}_2] > 10^{-1}$ M) la réaction commence à ralentir, à cause probablement de la compétition des sous produits de réaction.

En outre, la cinétique de disparition de MBT en fonction du temps d'irradiation est quasiment la même soit en présence où en absence de H₂O₂ ($300 \text{ nm} < \lambda_{irr} < 450$) pour toutes les doses appliquées en H₂O₂ (10^{-2} et 10^{-3} M). Ce résultat était un peu attendu, vu que le H₂O₂ n'absorbe pratiquement pas à cette longueur d'onde.

❖ Transformation photocatalytique de MBT

En présence de TiO₂ et sous irradiation UV, les analyses chimiques effectuées à différents temps de réaction ont permis de montrer que la dégradation photocatalytique conduit à une dégradation totale du substrat selon une cinétique apparente d'ordre 1. Ceci a été confirmé par les analyses HPLC qui ont par ailleurs montré que la dégradation conduit à la production de nombreux intermédiaires réactionnels, qui ont pu être identifiés au cours de ce travail grâce à l'analyse LC/MS. D'une manière générale, le mécanisme d'oxydation par les radicaux hydroxyle est le processus majoritaire dans nos conditions expérimentales. Ces radicaux réagissent, à priori de manière majoritaire, avec la fonction thiol pour conduire à la formation de l'acide 2-benzothiazolylsulfonique (BTSO₃), l'acide benzothiazolylsulfonique (BTSO₂), le 2-hydroxybenzothiazole (OBT). D'autres photoproduits ont été également identifiés notamment la benzothiazole (BT) et les produits polaires issus de l'ouverture du cycle benzénique. La minéralisation totale nécessite donc un temps d'irradiation élevé.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de cette troisième partie de notre étude était d'approfondir l'étude cinétique de la transformation photocatalytique du substrat choisi ; toutefois, pour mener à bien cette recherche, nous avons dû prendre en compte non seulement le facteur temps, mais également certains paramètres opératoires dont l'impact est de première importance. Il s'agit ici de la concentration en substrat, teneur en TiO_2 , flux photonique, pH, température, nature du catalyseur et présence des anions et de capteurs d'électrons.

Concernant l'effet de la concentration en herbicide, les expérimentations réalisées dans le domaine choisi (5 à 20 mg.L^{-1}) en solutions aqueuses ont permis de dégager deux observations principales :

- la constante de vitesse est inversement proportionnelle à la concentration initiale de MLN.
- le modèle de Langmuir-Hinshelwood est bien adapté pour décrire la cinétique de disparition de cet herbicide.

En outre, nous avons pu montrer que le pH de la solution présente un impact important sur la constante de vitesse ; un maximum est observé au voisinage du pH_{PZC} du TiO_2 . À pH acide ($\text{pH} < 5$), la constante de vitesse dépend non seulement du pH du milieu réactionnel mais aussi de la nature de l'acide utilisé. Une augmentation de la constante de vitesse est observée avec le pH en présence d'acide chlorhydrique et une diminution lors de l'ajustement de la solution par l'acide perchlorique. Cette différence de cinétique est directement liée aux contre ions. En effet, les chlorures montrent un effet inhibiteur en s'adsorbant sur le photocatalyseur, alors que la présence des ions perchlorates (ClO_4^-) accélère la vitesse de dégradation du polluant en captant les électrons photo générés. Cependant, pour $\text{pH} > 5$ la constante de vitesse diminue quelle que soit la base utilisée. Cette diminution est expliquée par la répulsion des charges négatives entre les espèces TiO^- du catalyseur et les charges partielles localisées sur l'atome du soufre (fonction thiol).

En plus des ions chlorure qui inhibent la réaction photocatalytique, les ions nitrate, généralement présents dans les eaux naturelles, semble n'avoir aucun effet sur le processus de dégradation de MBT, ce qui oriente aussi vers l'hypothèse d'un impact limité de l'adsorption de ces ions sur celle de MBT.

Quant à la masse du catalyseur, elle est nettement mise en évidence dans le domaine de concentrations élevées de TiO_2 . En effet, la constante de vitesse augmente avec la teneur du catalyseur jusqu'à une limite qui correspond probablement à la saturation de l'absorbance photonique du catalyseur et de l'agrégation de ces particules, comme il a été reporté dans la littérature.

En ce qui concerne l'incidence du flux photonique irradiant, il résulte de ces travaux que l'utilisation d'une seule lampe est largement suffisante pour l'obtention d'un meilleur rendement de disparition de MBT. En effet, l'irradiation avec deux ou trois lampes engendre une diminution significative du taux de dégradation. Cette diminution peut être expliquée par la prédominance de la recombinaison très rapide des paires e^-/h^+ sur l'oxydation du substrat.

Une étude comparative de la dégradation du monolinuron en présence de quelques semiconducteurs de types PC Tiona (Millenium) a mis en évidence que l'échantillon de PC 500 est plus efficace que l'échantillon de TiO_2 degussa P25, considéré comme référence. Cette amélioration de l'activité photocatalytique est liée soit à l'augmentation de la surface spécifique, soit à la diminution de la recombinaison des e^-/h^+ .

Compte tenu de la réactivité très importante et rapide des radicaux $\bullet\text{OH}$ avec les alcools, l'ajout d'alcool dans le milieu réactionnel inhibe fortement l'activité photocatalytique tandis que les capteurs d'électrons limitant la recombinaison des charges, tels que H_2O_2 et KBrO_3 , l'augmente considérablement.

Le couplage adsorption/photocatalyse a mis en évidence un effet de synergie entre les deux procédés à faibles doses en charbon actif CAP V1, alors que les teneurs plus importantes conduisent à une élimination totale par adsorption et masquent ainsi la performance due au processus photocatalytique. La synergie à faibles masses en CAP est attribuée à la formation d'une interface Charbon actif/ TiO_2 qui permet une meilleure diffusion des Molécules de MBT adsorbés sur le charbon vers la surface du semiconducteur et par conséquent un meilleur contact avec les radicaux $\bullet\text{OH}$.

Enfin sur le plan pratique, les résultats obtenus au cours de cette étude indiquent que le procédé photocatalytique et d'adsorption peuvent constituer des techniques intéressantes pour la dépollution des eaux contaminées par les matières xénobiotiques.

Des études complémentaires, concernant :

- la détermination des propriétés physico-chimiques des différents adsorbants utilisés notamment la surface spécifique par la méthode BET et l'analyse aux Rayons X des différentes poudres utilisées, sera néanmoins nécessaire afin d'expliquer sur le plan fondamental le mécanisme d'adsorption du substrat étudié et de préciser sur le plan pratique le meilleur adsorbant.
- l'identification des intermédiaires réactionnels lors de l'oxydation de MBT par H_2O_2 et la dégradation en lumière solaire et par le processus photocatalytique. Dans ce cas, il est préférable d'utiliser d'autres méthodes d'identification tel que l'analyse LC/MS/MS qui permet la détermination exacte de la masse molaire de chaque pic. Ceci permettra l'établissement des différents mécanismes réactionnels.
- la toxicité des photoproduits. En effet, ces derniers peuvent être plus nuisible que la molécule de départ.

Pour les procédés étudiés, il est également intéressant d'approfondir les études cinétiques et analytiques par :

- l'étude d'un plan d'expérience approfondi en intégrant d'autres paramètres pour modéliser ou optimiser les cinétiques de dégradation du substrat choisi.
- le suivi de la minéralisation des composés organiques dans le cas du procédé photocatalytique et du système combiné adsorption/ photocatalyse.

REFERENCES BOIBLIOGRAPHIQUES

- Abdelouahab C., Ait Amar H., Obretenov T. Z., Gaid A., *analysis*, **16**, 292-299, (1988).
- Abdullah M., Low G.K.-C, Matthews R.W., *J. Phys. Chem.*, **94**, 6820, (1990).
- Akçay G., Yurdakuç K., Turkish J., *J. Chem.*, **23**, 105 (1999).
- Alemdaroğlu T., Akkus G., Önal M., Sarikaya Y., *Turkish J. Chem.*, **27**, 675, (2003)
- Amine-Khodja A., Abdelaziz Boulkamh A., Richard C., *J. Applied Catalysis B*, **59**, 147-154, (2005)
- Amine-Khodja A., Trubetskaya O., Trubetskoj O., Cavani L., Ciavatta C., Guyot G., Richard C., *J. Chemosphere*, **62**, 1021–1027, (2006).
- Amine-Khodja A., Thèse, Caractérisation des espèces réactives mise en jeu dans la photocyse de deux phénylureés (Métoxuron, Métobromuron) et dans la transformation de l'OPP photoinduite par les acides humiques en solution aqueuse. Université Constantine, Thèse d'octorat, (2003).
- Andreozzi R., Caprio V., Marotta R., *J. Chemical Technology et Biotechnology*, **76**, 196-202, (2001).
- Arias M., Barral M. T., Mejuto J. C., *J. Chemosphere*, **48**, 1081–1088, (2002)
- Atkins P.W., adsorption at surfaces, in Physical chemistry Edited by Oxford University press, Oxford (1978).
- Augugliaro V., Palmisano L., Schiavello M., Sclafani A., Marchese L., Martra G., Miano F., *J. Applied Catalysis*, **69**, 323-340, (1991).
- Avom J., Ketcha Mbadcam J., Matip M. R. L., Germain P., *J. African journal of science and technology*, **2**, 1-7, (2001).
- Bahnemann D., Henglein A., Lilie J., Spanhel L., *J. Phys. Chem.*, **88**, 709, (1984).
- Bandara J., *J. Adv. Oxid. Technol.*, **1**, 126-137, (1996).
- Bansal N. K., Sodha M. S., Bharadwaj S. S., *J. Energy Research*, **7**, 333-345, (1983)
- Baudin I., Laine J. M., Dionysiou D. D., Suidan M. T., *J. Applied Catalysis B: Environ.*, **26**, 153-171, (2000).
- Bekouche S., Etude de l'adsorption du phénol sur le TiO₂, Université Mentouri Constantine, Thèse Magistère, (2003).
- Bellir K., Caractérisation de la rétention du cuivre par des matériaux naturels utilisés dans l'imperméabilisation des décharges, Université Mentouri Constantine, Thèse Magistère, (2002).

- Benefield L. D, Judkins J.F., Weand B. L., *Prendice Hall Inc, Englewood Cliff (N.J)* 07632, p 510, (1982)
- Blake D.M., Bibliography of work on the photocatalytic removal of hazardous compounds from water and air, NREL/TP-430-22197, National Renewable Energy Laboratory, Golden Co., 1997, (1999).
- Bois L., Ribes A., Petit-Ramel M., Grenier-Loustalot M.F., *J. Chem. And Eco.*, **19**, 263-273, (2003)
- Brahmia O., Boulkamh A., Sehili T., Aguer J. P., Richard C., *International Journal of Photoenergy*, **4**, 1-5, (2002).
- Braun A.M., Maurette M.T et Oliveros E. ; *Technologie Photochimique, Presse Polytechniques Romandes*, (1986).
- Brezova V., Blazkova A., *J. Photoch. Photobio. A*, **109**, 177-183, (1997).
- Buxton G.U., Greestock C.L., Helman W.P. et Ross A.B.; *J. Phys. Chem.*, **17**, 513-886 (1988).
- Buxton G. U. et Wilmarth W. K.; *J. Phys. Chem.*, **67**, 2835-2841, (1963).
- Chen C. C., Lin C. E., *J. Anal. Chim. Acta.*, **321**, 215, (1996).
- Chen D., Ray A.K., *J. Water Res.*, **32**, 3223–3234, (1998).
- Chen H. Y., Zahraa O., Bouchy M., *J. Photochem. Photobiol*, **108**, 37-44, (1997).
- Chen S., Lui., *J. Chemosphere*, **67**, 1010-1017, (2007).
- Chen S.F., Liang X., Zhao J.H., et al., *J. Environ. Sci.*, **9**, 278–282, (2007).
- Chengshuai L., Fangbai L., Xiaomin L., Gan Z., Yaoqiu. K., *J. Molecular Catalysis A*, **252**, 40–48, (2006).
- Chiou C. T., Peters L. J., Freed V. H. *J. Environmental science and technology*, **11**, 475 – 478, (1979).
- Chu H. C., Chen K. M., *J. Process Biochem*, **37**, 595–600, (2002).
- Cookson J.T., Adsorption Mechanismes: the chemistry of organic adsorption on activated carbon, in "carbon adsorption Haudbook". Edited by chrimisinoff P. N. and Ellerbush F ; Ann Arbor science, USA, (1978).
- Cunningham. J., Al-Sayyed G., Sedlak P., Caffrey J., *J. Catalysis Today*, **53**, 145-158, (1999).
- Cunningham J. et Sedlak P., *J. Photoch. Photobio. A*, **77**, 255-263, (1994).

Deister U., Warneck P., Wurzinger C., *J. Ber. Bungenes. Phys. Chem.*, **94**, 594-599, (1990).

De Laat J., Contribution à l'étude du mode de l'élimination de molécules organiques modèles sur le charbon actif en grain. Interaction entre les processus d'adsorption et de biodégradation., Université de Poitiers , Thèse de doctorat de 3^{ème} cycle, (1988).

Demirbas A., Sari A., Isildak O., *J. hazardous Materials B*, **135**, 226-231, (2006).

Desjardins R. Le traitement des eaux 2^{ème} édition revue. Édition de l'école polytechnique de Montréal , (1990).

Destriau M., Dorthe G., Ben-Aim R. Cinétique et dynamique chimique. *Editions techni Paris*, (1981).

De Wever H., Besse P., Verachtert H., *J. Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **57**, 620-625, (2001).

Dipa G., Krishna G. B., *J. Applied Clay Science*, **20**, 295-300, (2002).

Djebbar K., Sehili T., *J. Pestic. Sci.*, **54**, 269, (1998).

D'oliveira J. C., Thèse, Université Claude Bernard- Lyon I, (1991).

D'oliveira J. C., Guillard C., Maillard C., Pichat P., *J. Environ. Sci. Heath.*, **A28(4)**, 941-962, (1993).

D'oliveira J. C., Maillard C., Guillard C., El-Sayyed G., Pichat P., « Innovation Industrial Progress and Environment » , M. C. I. (Paris), 421-432, (1991).

Dore M., Chimie des oxydants et traitement des eaux. *Lavoisier. Tech. et Doc.*, (1989).

Dubin M. M., *Uspekhi Khim.*, **24**, 3, (1955).

Durant G., Abad J. L., Sanchez-Baeza F. et Messeguer A., *J. Agric. Food Chem.*, **42**, 814-821, (1994).

Egerton T.A. and King C.J., *J. Oil Col. Chem. Assoc.* **62**, 386-391, (1979).

El Azzouzi M., Persistance, mobilité et photodégradation de l'imazapyr dans le sol et l'eau, Thèse d'état. (1999).

El Madani M., Contribution à l'étude de l'adsorption de l'imazethapyr et de la photodégradation catalysée de l'imazethapyr et du diuron, Thèse d'état (2004).

El M'rabet M., Contribution à l'étude de l'adsorption du carbofuran et du phénamiphos par les complexes argilo-humiques et par les sols et de la biodégradation du carbofuran. Thèse d'état, agadir, (2002).

- Ellis B., Griffiths P.J.F., *Spectrochim. Acta.*, **22**, 2005, 1966.
- Fiehn O., Wegener G., Jochimshn J., Jekel M., *J. Water Res.*, **32**, 1075, (1998).
- Flükiger P., Lüthi, H. P., Portmann, S., Weber, J. Molekel 4.3; Swiss. Center for Scientific Computing: Manno, Switzerland, (2000).
- Fox M. A., Draper R.P., Dulay M., O'shea K., Pelizzetti E., Schiavello M., *Eds., Kluwer Academic* (Dordrecht, the Netherlands), 323-336, (1991).
- Gaja M. A., Knapp J. S., *J. Water Res.*, **32**, 3786, (1998).
- Gao J. P., Maguhn J., Spitzauer P., *J. Water Research*, **32**, 1662-1672, (1998).
- Giles C.H., MC Evant M., Nakhawas S.W. and Smith D. J., *J. Chem. Soc.*, **3973**, (1960).
- Guittouneau S., De Laat J., Doré M., Duguet J.P et Bonnel C., *Environ. Technol. Letters.*, **9**, 1115-1128, (1988 b).
- Gupta G. S., PraSingh V. N., *J. Water Researches*, **24**, 45-50, (1990).
- Hashimoto K., Kawai T., Sakata T., *J. Phys. Chem.*, **88**, 4083-4088, (1984).
- Haber F. et Willstater R., *Ber. Deutch Chem. Ges.*, **64**, 2844, (1931).
- Habibi M. H., Tangestaninejad. S., Yadollahi B., *J. Appl.Catal. B*, **33**, 57, (2001).
- Hachem C., Bocquillon F., Zahraa O. et Bouchy M., *J. Dyes and Pigments*, **49**, 117-125, (2001).
- Heredia J. B.,Torregrosa J., Dominguez J., Peres J., *J., Hazardous Materials*, **83**, 255-264, (2001).
- Herrmann J., Mozzanega P., Pichat P., *J. Photochem*, **22**, 333-343, (1983).
- Hoffman. M., *J. Chem. Rev*, **95**, 69-96, (1995).
- Houas A., Bakir I., Ksibi M., Elaloui E., *J.Chim.Phys.*, **96**, 497-486, (1996).
- Hwang H. M., Hudson R.E., Lee R.F., A. C. S. Symposium series 327, R.D Zika et W. J. Cooper Eds., Chapitre 3, 27, (1987).
- Inel Y., Okte A. N., *J. Photochem. Photobiol A. Chem*, **96**, 175-180, (1996).
- Jamet P., André M., *J. Weed Res.*, **15**, 113-121, (1974).
- Jelly M., *Information Chimie*, **166**, 157-171 (1977).

Karickhoff S. W., Brown D. S., Scott T. A., *J. Water Research*, **13**, 241-248, (1997).

Kebiche Ounissa., Biodégradabilité, adsorbabilité et échange ionique de quelques colorants cationiques présents dans les effluents liquides de la teinturerie de l'unité couvertex de Ain DJASSER, Université Mentouri Constantine, Thèse de Magistère, (1996).

Khare S. K, Pondy K. K., Srivastrara R. M., Singh N. N., *J. Env. Technol.*, **9**, 1163-1172, (1988)

Kraepiel A.M.L., Keller K., Morel F. M. M., *J. Environ. Sci. Technol.*, **32**, 2829–2838, (1998).

Laming F. P., Buxton G. et Wilmarth W. K., *J. Phys. Chem.*, **73**, 4, 867-873, (1969).

Langmuir I., *J. Am. Chem. Soc*, **40**, 1361-1403, (1918).

Lawrence M. A. M., Kukkadapu R. K., Boyd S. A., *J. Appl. Clay Sci.*, **13**, 13-20, (1998).

Lea D.E., *J. Trans. Faraday Soc.*, **45**, 81-85, (1949).

Le Campion L., Gianotti C., Ouazzani J., *J. Chemosphere*, **38**, 1561-1570, (1999).

Li F. B., Li X. Z., Hou M. F., *J. Appl Catalysis B*, **48**, 185-194, (2004).

Li F. B., Li. X. Z., Hou M. F., Cheah K. W., Choy W. C. H., *J. Appl. Catal. A*, **285**, 181-189, (2005).

Lin H. F., Ravikrishna R., Valsaraj K. T., *J. Separation and Purification Technology*, **28**, 87-107, 2002.

Lindner M., Theurich J., Bahnemann D.W., *J. Wat. Sci. Technol.*, **35**, 79, (1997).

Litter. M., *Applied Catalysis B*, **23**, 89-114, (1999)..

Mansour M., *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **34**, 89-95, (1985).

Masschelein W.J., Denis M. et Ledent R., *J. Water and Sewage Works*, **8**, 69-72 (1977).
Matatov-Meytal Y., Sheintuch M., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 309-326, (1998)

Matos J., Laine J., Herrmann J. M., *J. Appl. Catal. B: Environ.*, **18**, 281–291, (1998).

Matos J., Laine J., Herrmann J. M., *Carbon*, **37**, 1870, (1999).

Matos J., Laine J., Herrmann J. M., *J. Catal.*, **200**, 10, (2001).

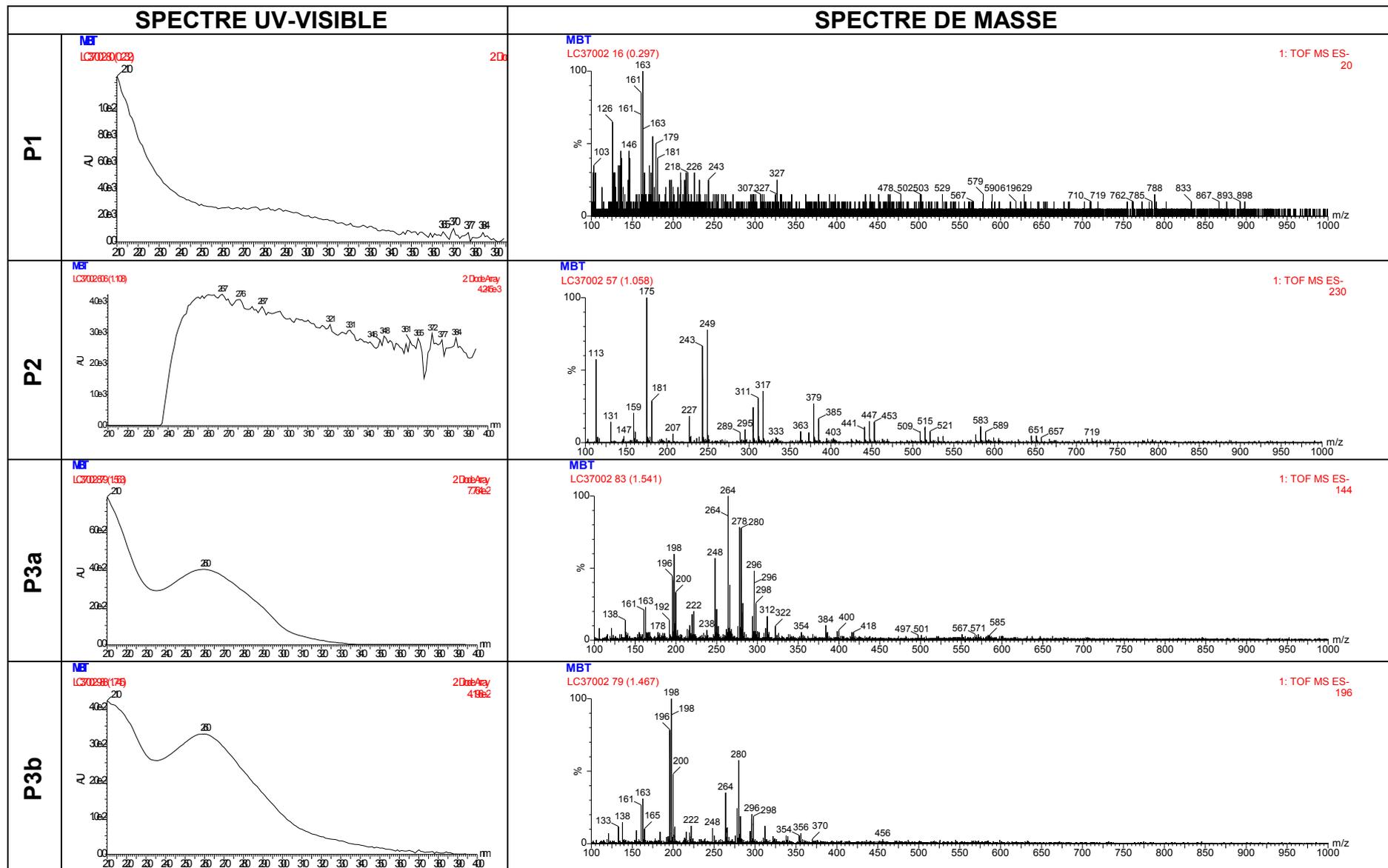
Matos J., Laine J., Herrmann J. M., Uzcategui D., Brito J.L., *J. Appl. Catal B: Environ*, **70**, 461–469, (2007).

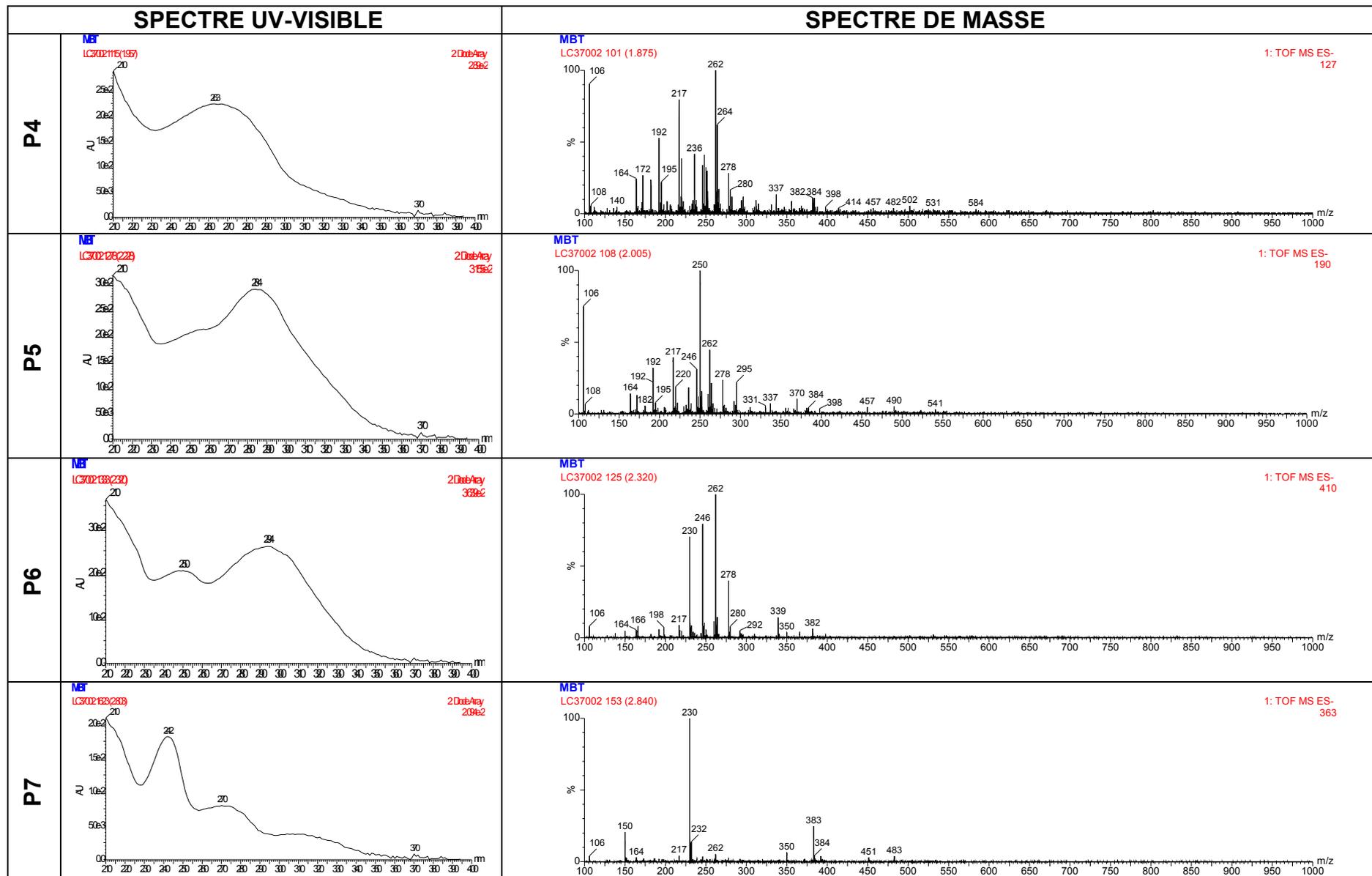
- Matson J. S. and Mark H. B., Activated carbon. Surface chemistry and adsorption from solution. Marcel Dekker, Inc. New York (1971).
- Matthews R W., *J. Waters Res.*, **20**, 569, (1986).
- Meallier P., Nury J., Pouyet B., Coste C. et Bastide J., *J. Chemosphere*, **12**, 815, (1977).
- Mechrafi E. Adsorption, désorption et mobilité des herbicides au contact des adsorbants organiques et minéraux. Thèse de doctorat (2002).
- Mekaoui M. Etude de l'adsorption, de la persistance et de la photodégradation de l'herbicide Tribenuron Méthyle (TBM) dans le sol et l'eau. Thèse d'état. (2001).
- Mellah A., Chegrouche S., *J. Water Researches*, **31**, 621-629, (1985).
- Mellouki M. A., Richard C., Zertal A., *J. Photochemistry and Photobiology A*, **167**, 121-126, (2004).
- Memento technique de l'eau. 9^{ème} Edition (1989).
- Miille M. J., Crosby D. G., *J. Marine Chem.*, **14**, 111-120, (1983).
- Mills. A et Le Hunte. S., *J. Photochem. Photobiol. A*, **108**, 1-35, (1997).
- Minero C., Catozzo F., Pelizetti E., *Langmuir*, **8**, 489, (1992).
- Monarrez I. M., Rétention de pesticides dans les sols des dispositifs tampon, enherbés et boisés rôle des matières organiques. Thèse d'octorat, institue agronomique Paris - Grignon (2004).
- Montacer H. Contribution à l'étude du devenir de la Therbuthylazine dans le sol et l'eau. Doctorat d'état. (1999).
- Morel. R: Les sols cultivés. *Edit Lavoisier, Paris*, (1996).
- Moza P. N., Fytianos K., Samanidou V. et Korte F., *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **41**, 678-682, (1988).
- Muruganandham M., Swaminathan M., *J. Dyes Pigments*, **68**, 133-142, (2006).
- Muneer M., Theurich J., Bahnemann D., *J. Photochem. Photobiol.A: Chem.*, **143**, 213-219, (2001).
- Muneer M., Singh H.K., Bahnemann D., *J. Chem*, **49**,193, (2002).
- Namasiavayam C., Senthilkumar S., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 2315-2324, (1998).

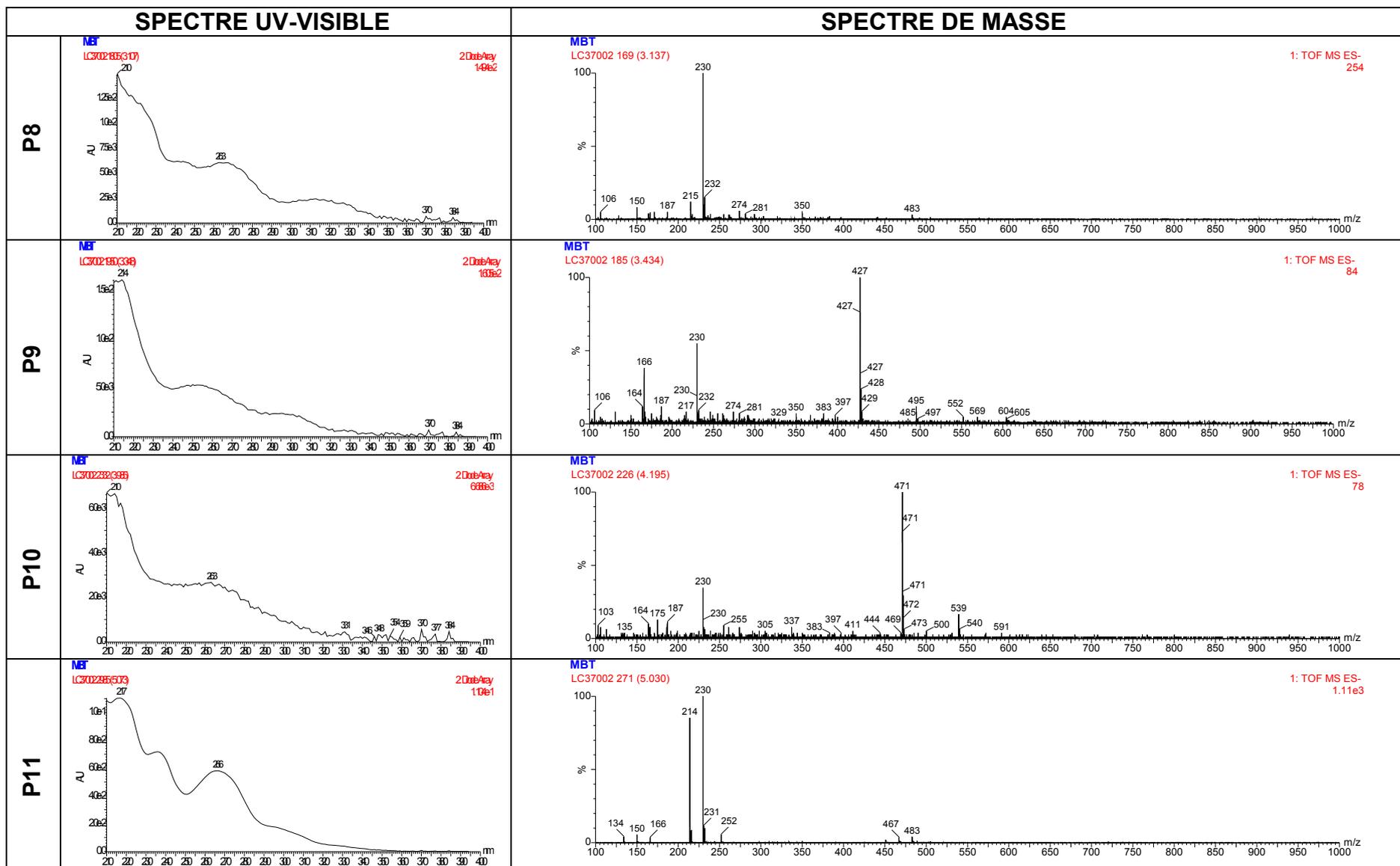
- Nicole I., Contribution à l'étude de la dégradation de quelques composés organatialogénés en milieu aqueux par photolyse du peroxyde d'hydrogène. Etude Cinétique et modélisation., université de Poitiers, Thèse de doctorat, (1990).
- Niessen R., Lenoir D., Boule P., *J. Chemosphere*, **17**, 1977, (1988).
- Okamoto K. I., Okamoto Y., Tanaka H., Itaya A., *J. Bull. Chem. Jpn.*, **58**, 2023-2028, (1985).
- Ollis D. F., Pelizzetti E. et Serpone N., *Photolysis Fundamentals and Applications*, eds. John. Wiley and sons (Toronto, Canada), Chapter **18**, 603-637, (1989).
- Parra S, Olivero J. Pulgarin. C, *J. Applied Catalysis B*, **946**, 1-11, (2001).
- Pàrkànyì C., Abdelhamid A.O., *J. Hétérocycles*, **23**, 2917, (1985).
- Paxeus N., *J. Water Res.*, **30**, 1115-1122, (1996).
- Pelizzetti E., Borgarello M., Minero C., Pramauro E., Borgaerllo E. et Serpone N., *J. Chemosphere*, **17**, 499-510, (1988).
- Perrat C., Devenir des pesticides dans les sols : Validation des méthodes d'analyse et isothermes d'adsorption. Mémoire de DEA (2001).
- Pramauro.E, Vincenti. M., *J. Environ. Sci. Technol*, **27**,1790-1795, (1993).
- Pusino A., Braschi I., petretto S., et Gessa C., *J. Pestic. Sci.*, **55**, 479-481, (1999).
- Pussemier L., *J. Revue de l'agriculture*, **31**, 405-411, (1978).
- Qamar M., Saquib and M. Muneer, *J. Desalination*, **186**, 255-271, (2006).
- Rachel A., Sarakha M., Subrahmanyam M., Boule P., *Applied Catalysis B: Environ*, **37**, 293-300, (2002).
- Rachidi M. H. Etude de l'adsorption de l'Octaéthylporphyrine de Nickel sur les apatites phosphocalciques. Mémoire de CEA. (1994).
- Rasaiah J., Hubbard J., Rubin R. et Lee S. H., *J. Physical Chemistry*, **94**, 652-662, (1990).
- Roques H. vol. **2**, *Lavoisier. Tech. et Doc.* (1990).
- Rothenberger G., Moser J., Gratzel M., Serpone N. et Sharma D. K., *J. American Chemical Society*, **107**, 8054-8059, (1985).
- Sarkar D., Chattoraj D. K., *J. Colloid Interface Sci*, **157**, 1179-1204, (1999).
- San N., Hatipoglu A., Kocturk G., et al., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **139**, 225–232, (2001).

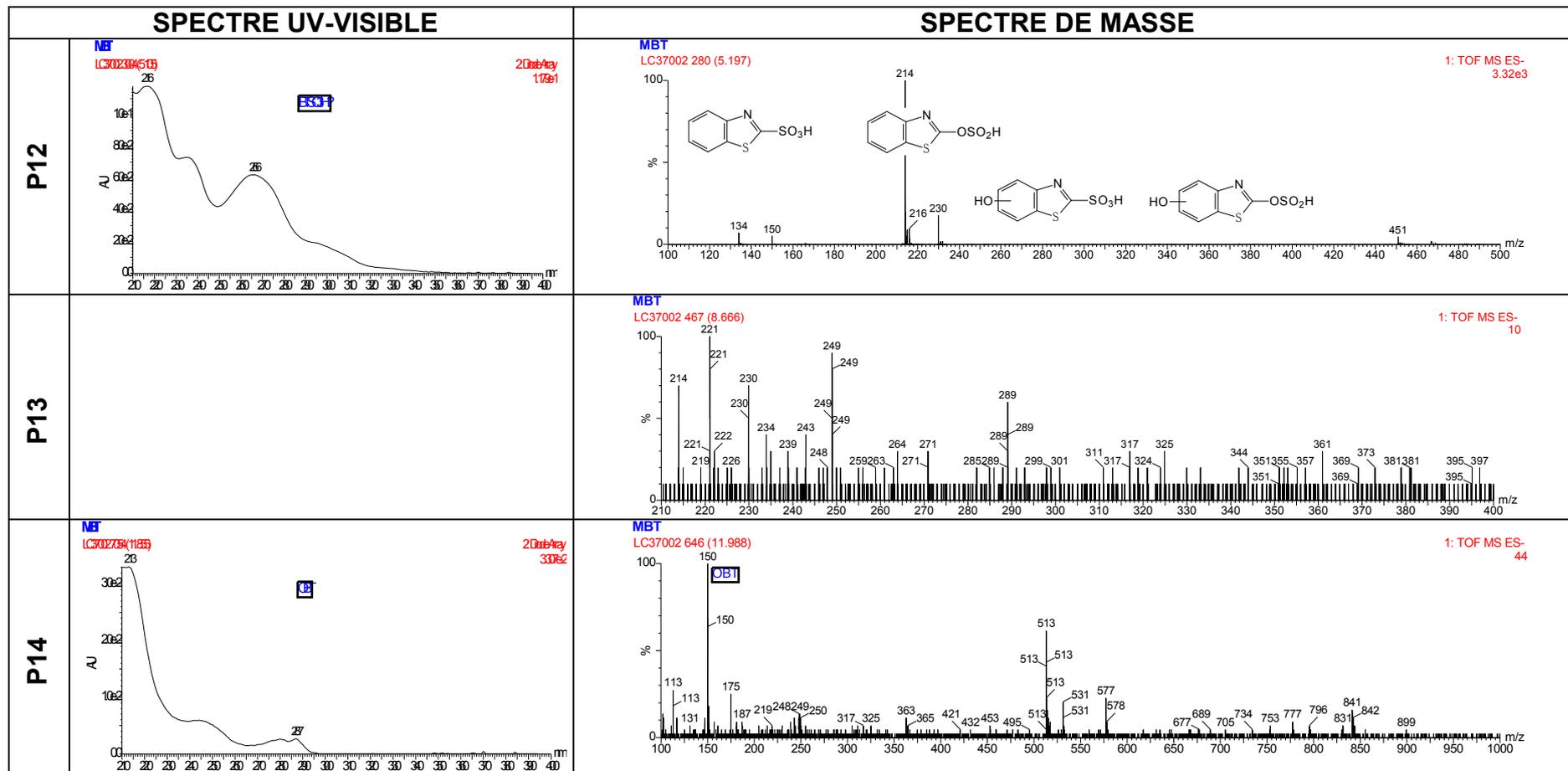
- Scrano L., Transformations photochimiques des diphenyléthers en phase liquide et sur support solides. Doctorat Européen (chimie industrielle). (1997)
- Seiber J. N., (Ed) .Ragsdale N.N. and Kuhr R. J., Acs. Symposium series, N° 336, 80-105. (1987).
- Senesi N., *J. The science of the total environment*, 123-124, 63-76, (1992).
- Senthilkumaar S., Kalaamani P., Subburaam C. V., *J. Hazardous Materials*, **136**, 800-808, (2006).
- Shifu C., Yunzhang L., *J. Chem*, **67**, 1010-1017, (2007).
- Singh B. K., Rawat N. S., *J. Chem. Technol. Biotechnol*, **61**, 307- 317, (1994).
- Singh K. P., Mohan D., Tondan G.S., Gosh D., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42**, 1965–1976, (2003).
- Singles S. K., Dean G. M., Kirkpatrick D. M., Mayo B. C., Langford-Pollard A. D., Barefoot A. C. et Bramble F. Q., *J. Pestic. Sci.*, **55**, 288-300, (1999).
- Slejko E. L. and Dekker M., Adsorption Technology ; A step by step approach to process avaluation and application (Chap 2, P 37) *Ed M. Dekker*, New York (1985).
- Smisek M., Cerney S., *Elsevier Publishing Company Amesterdam*, (1970).
- Snoyink V. L. and Weber W. J., *J. Environ Sci.Tech.*, **1**, 228-234, (1967).
- Suppan P., Principales of photochemistry, Monographs for teachers, *Chemical society* **22**, (1972).
- Suppan P., Chemistry and Light, *Royal Society of Chemistry*, Cambridge, **5**, (1994).
- Takeda N., Torimoto T., Sampath S., Kuwabata S., Yoneyama H., *J. Phys. Chem.*, **99**, 9986, (1995).
- Tanguay J.F., Suib S.L., Coughlin R.W., *J. Catal.*, **117**, 335, (1989).
- Tessier D., Maracoen J.M., Thore J., Manjoie A., Ministère de la région Wallonne: Manuel relatif aux matières naturelles pour barrières argileuses ouvragées, Version 1, (2000).
- Tomlin C. D. S., The Pesticide Manual, 12th ed., British Crop Protection Council, Farnham, UK, 110 and 548, 2000.
- Tucker M.E., Sedimentary petrology, An introduction, Backwell, (1981).

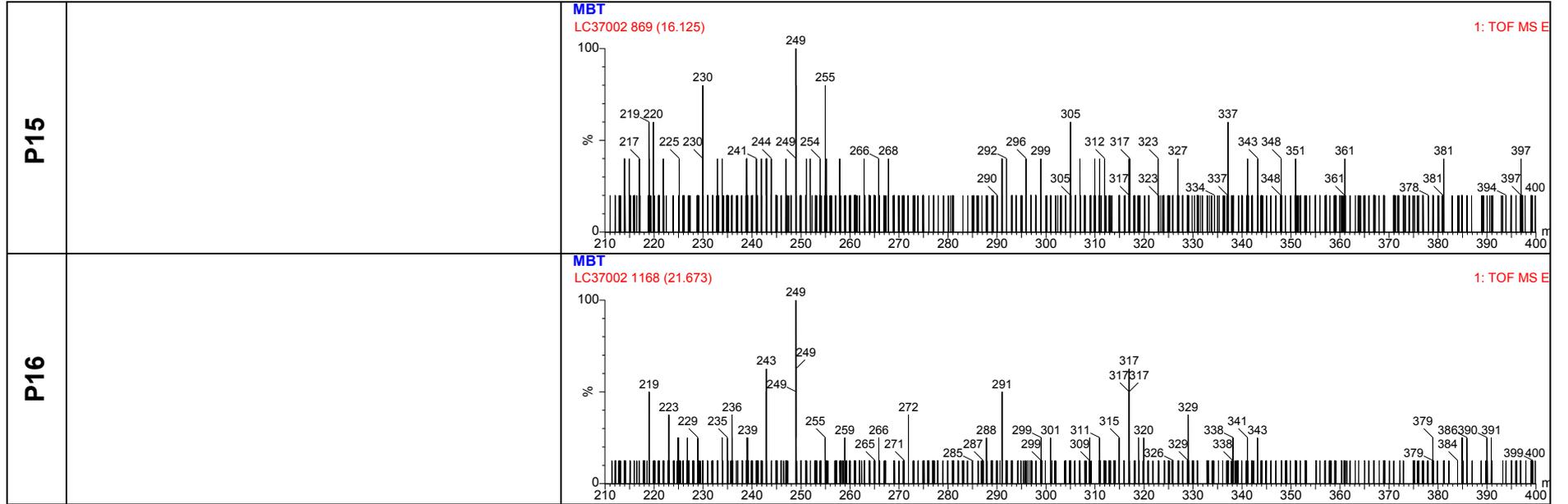
- Tue M., Huerd C. et Randall J. M., Weed Control Methods Handbook. The Nature Conservancy. (2001).
- Turchi CS., Ollis DF., *J. Catal.*, **122**, 178-192, (1990).
- Uchida H., Itoh S., Yoneyama H., *Chem. Lett.*, 1995, (1993).
- Valdes H., Sanchez-Polo M., Zaror C. A., *J. Latin American Appl. Res.*, **33**, 219-223, (2003).
- Viraraghavan T., Kappor A., *J. App. Clay Sci.*, **9**, 31-49, (1994).
- Vulliet E., Etude des dégradation photochimique et photocatalytique d'un herbicides de la famille des sulfonlurées. Thèse de Doctorat. (2002).
- Vulliet E., Chovelon J. M., Guillard C., Hermann J. M., *J. Photochem. Photobiol A. Chem*, **159**, 71-79, (2003)
- Wan H. B., Wong M. K. et Mok C. Y., *J. Agric. Food Chem.*, **42**, 2625-2630, (1994).
- Wang K. H., Hsieh Y. H., Wu C. H., Chang C. Y., *J. Chemosphere*, **40**, 389, (2000).
- Weber W. J., Mc Ginley R. M. and Katz L. E., *J. Water. Research.*, **25**, 499-528, (1991).
- Wu F. C., Tseng R. L., Juang R. S., *Environmental Technology*, **22**, 721-729, (2001).
- Xu.Y., Langford. H., *J. Photochem. Photobiol A . Chem*, 133, 67-71, (2000).
- Yager J. E. et Yue C.D., *J. Environ .toxicol. chem.*, **7**, 1003-1011, (1988).
- Yuksel I., *J.Photoch. Photobio*, **96**, 175-180, (1996).
- Zepp R. G., Braun. A. M., Hoigné J., Leenheer J. A., *J. Environ. Sci. Technol.*, **21**, 485, (1987).
- Zertal A., Jacquet M., Lavédrine B., Sehili T., *J. Chemosphere*, **58**, 1431-1437, (2005)
- Zertal A., Sehili T. et Boule P., *J. Photochem. Photobiol. A*, **146**, 37-48, (2001).
- Zhang F., Zhao J., Shen T., Hidaka H., Pelizzeti E., Serpone N., *J. Appli Catalysis B*, **15**, 14, (1998).
- Zouaghi R., Etude de la transformation photocatalytique de deux herbicides de la famille des phenylurées (Linuron et Monoluron) en solution aqueuse-couplage du procédé avec les ultrasons, Université Mentouri Constantine, Thèse d'état, (2006).











Résumé

Cette étude a eu pour but d'évaluer l'efficacité du traitement par une méthode de dépollution non destructive (adsorption) et par une technique de dégradation photocatalytique ainsi que les potentialités de la combinaison adsorption/photocatalyse pour l'élimination du 2-mercaptobenzothiazole (MBT).

L'adsorption de MBT sur les trois charbons actifs et les deux argiles utilisés est bien décrite par les deux isothermes de Freundlich et de Langmuir. Dans les deux cas, la cinétique de rétention est d'ordre deux.

L'étude de l'influence des différents paramètres opératoires (vitesse d'agitation, pH, concentration de MBT, masse du solide, température) a permis l'optimisation de l'adsorption du substrat sur les cinq adsorbants.

Dans le cas des deux charbons actifs CAP V1 et CAP A, le processus de rétention est spontané (enthalpie libre négative).

Dans tous les cas, le CAP V1 a présenté la meilleure performance d'élimination de l'adsorbat.

En photochimie, le MBT se dégrade rapidement en lumière solaire compte tenu du recouvrement important de son spectre d'absorption avec celui de l'émission solaire. Ce résultat indique que le substrat ne s'accumule pas dans l'environnement.

Le 2-mercaptobenzothiazole, composé soufré, est rapidement oxydé par le peroxyde d'hydrogène.

L'étude cinétique de la dégradation photocatalytique de MBT a montré que son élimination est très efficace par ce procédé, basé essentiellement sur la génération in situ des radicaux OH^\bullet non sélectifs et très réactifs. Ce processus est également affecté par les conditions opératoires ([MBT], $[\text{TiO}_2]$, pH initial, nature du catalyseur, flux lumineux).

La présence d'alcool inhibe fortement la vitesse de disparition alors que la présence d'accepteurs d'électrons tels que H_2O_2 et KBrO_3 l'augmente considérablement.

L'analyse LC/MS a montré que la transformation photocatalytique de MBT est accompagnée de la formation de MBTSO_3 , MBTSO_2 et OBT. D'autres photoproduits ont également été identifiés notamment les produits d'ouverture du cycle benzénique. La réaction des radicaux, entités principales, semble donc s'effectuer sur la fonction thiole de la molécule.

Enfin, le couplage charbon actif CAP V1/photocatalyse a montré un effet de synergie de la dégradation de MBT dans le cas des faibles doses en adsorbant.

Mots clés : MBT, Charbon actif, Argile, Adsorption, Isotherme d'adsorption, TiO_2 , Photocatalyse.

المخلص

تهدف هذه الدراسة إلى تحديد فعالية معالجة التلوث سواء بالطرق الغير هدامة كالإدمصاص و الهدامة بالإعتماد على تقنيات التحفيز الضوئي و كذلك فعالية طريقة دمج التقنيتين (إدمصاص- تحفيز الضوئي) لحذف الملوث MBT.

إدمصاص MBT على الفحوم الثلاثة و الصلصال موصوفة جيدا بعلاقتي فرنديش و لانغمير و كانت حركية التفاعل من الدرجة الثانية.

إن دراسة تيرمختلف ابعاد التجريبية (سرعة التحريك- pH- تركيز الملوث- كتلة الصلب- الحرارة) سمحت بمعرفة مدى إدمصاص الملوث MBT على مختلف الاجسام المازة الخمسة.

حالي الفحمين (CAPVI-CAPA) الإدمصاص كان تلقا و في كل الحالات CAPVI يعطي أ. هن النتائج لحذف الملوث.

في الكيمياء الضوئية الملوث يحذف بسرعة تحت أشعة الشمس و هذا راجع إلى التغطية المهمة لطيف الإمتصاص للملوث مع طيف انبعاث الشعاع الشمسي . هذه النتيجة تبين بأن المركب الملوث لايتراكم في البيئة .

MBT هو مركب كبريتي يتأكسد بسرعة بوجود فوق أكسيد الهيدروجين.

دراسة حركية حذف MBT بالتحفيز الضوئي بينت بأن حذفه كان فعالا جدا بهذه الطريقة التي تعتمد على تشكيل الجذور OH^{\bullet} الغير اختيارية و الفعالة جدا هذه الطريقة تتأثر بالشروط التجريبية (تركيز المحفز، تركيز الملوث، pH الابتدائي نوع المحفز الحزمة الضوئية...).

وجود الكحول يعرفل سرعة اختفاء MBT في حين وجود مستقبل الالكترونات مثل H_2O_2 $KBrO_3$ يساهم في زيادتها بشكل معتبر .

تحليلات LC/MS بينت بأن تحولات التحفيز الضوئي تكون مرفوقة بتشكيل النواتج: $MBTSO_3$ $MBTSO_2$. هناك نواتج ضوئية أخرى يمكن تحديدها

تفاعلات الجذور OH^{\bullet} تحدث على الوظيفة thiole للجزء .

في النهاية دمج التقنيتين (إدمصاص- تحفيز الضوئي) بين في حذف MBT.

الكلمات المفتاحية:

MBT الفحم الصلصال الإدمصاص معادلات متساوي الدرجة للامتزاز TiO_2 التحفيز الضوئي .

Abstract

The purpose of this study was to evaluate the effectiveness of the treatment by a method of non destructive depollution (adsorption) and by a technique of photocatalytic degradation as well as the potentialities of the combination adsorption/photocatalyse for elimination of the 2-mercaptobenzothiazole (MBT).

The adsorption of MBT on the three activated carbon and two clays used is well described by the two isotherms of Freundlich and Langmuir. In both cases, the kinetics of retention is of order two.

The study of the influence of different the operational parameters (stirring velocity, pH, concentration of MBT, masses solid, temperature) with licence optimization from the adsorption of the substrate on the five adsorbents.

In the case of the two activated carbon CAPE V1 and CAPE A, the process of retention is spontaneous (negative free enthalpy).

In all the cases, the CAPE V1 presented the best performance of elimination of the adsorbate.

In photochemistry, the MBT is degraded quickly in sunlight taking into account the significant covering of its absorption spectrum with that of the solar emission. This result indicates that the substrate does not accumulate in the environment.

The 2-mercaptobenzothiazole, sulphur compound, are quickly oxidized by hydrogen peroxide.

The kinetic study of the photocatalytic degradation of MBT showed that its elimination is very effective by this process, based primarily on the in situ generation of des radicaux OH^\bullet nonselective and very reagents. This process is also affected by the operating conditions ([MBT], [TiO_2], pH initial, nature of catalyst, luminous flow).

The presence of alcohol strongly inhibits the speed of disappearance whereas the presence of acceptors of electrons such as H_2O_2 and KBrO_3 increases it considerably.

Analysis LC/MS showed that the photocatalytic transformation of MBT is accompanied by the formation of MBTSO_3 , MBTSO_2 and OBT. Of others photoproducts were also identified in particular the products of opening of the benzene cycle. The reaction of the radicals, principal entities, thus seems to be carried out on the function thiole molecule.

Lastly, the coupling activated carbon CAPE V1/photocatalyse showed an effect of synergy of the degradation of MBT in the case of low dose while adsorbing.

Key words: MBT, Activated carbon, Clay ,Adsorption, Isotherm of adsorption, TiO_2 Photocatalysis.