

N° d'ordre :

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



UNIVERSITE DJILLALI LIABES
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
SIDI BEL ABBES



THESE DE DOCTORAT

Présentée par: M^{ELLE} TLEMSANI Rabha Salima

Domaine : Sciences de la Matière

Filière : Chimie

Intitulé de la formation : Chimie des Matériaux

Intitulée

**ETUDE DES PROPRIETES CATALYTIQUES DES
MATERIAUX ARGILEUX HYBRIDES POUR LA
DEGRADATION D'UN POLLUANT ORGANIQUE**

Soutenu le 09/05/2022

Devant le jury composé de :

Président : M. BENGHALEM Abdelrezak

Professeur-Université Djillali Liabès, Sidi Bel Abbès

Examineurs : Mme. DJELLOULI H. Mebarka
Mme. RAMDANI Amina
M. ADJDIR Mehdi

Professeur-Université Djillali Liabès, Sidi Bel Abbès
Professeur-Université Dr. Moulay Tahar, Saïda
Professeur-Université Dr. Moulay Tahar, Saïda

Directeur de thèse : Mme. TALEB Safia

Professeur-Université Djillali Liabès, Sidi Bel Abbès

Co-Directeur de thèse : Mme. PIRAULT-ROY Laurence

Professeur-Université de Poitiers, France

Année universitaire : 2021-2022

*« Don't wish it was easier, wish you were better.
Don't wish for less problems, wish for more skills.
Don't wish for less challenge, wish for more wisdom. »*

~ Jim Rohn

REMERCIEMENTS

Une thèse est un long voyage individuel mais irréalisable dans la solitude.

J'ai pu mener à bien ce programme de recherche avec le soutien et la coopération active des instances et autorités concernées, et de plusieurs personnes.

La présente étude a été réalisée au sein du Laboratoire de Matériaux et Catalyse (LMC), et l'Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP). Elle s'inscrit dans le cadre de co-direction internationale entre l'Université de Poitiers (France) et l'Université Djillali Liabès de Sidi Bel Abbès (Algérie).

Je remercie chaleureusement le soutien financier reçu de la bourse doctorale de fin de thèse « PROFAS B⁺ », décernée par le Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique (MESRS) afin de poursuivre mes intérêts de recherche.

*Je voudrais exprimer mes profonds sentiments de gratitude à **Mme. Safia TALEB**, directrice du Laboratoire de Matériaux & Catalyse de l'Université Djillali Liabès-Sidi Bel Abbès, mon professeur, et ma directrice de thèse. Ce fut un honneur d'être son étudiante depuis mon master. Elle m'a appris, consciemment et inconsciemment, à quel point la chimie est belle. J'apprécie toutes ses contributions de temps, d'idées, et de son expérience productive et stimulante à différentes étapes de ce programme. La joie et l'enthousiasme qu'elle a pour la recherche scientifique ont été contagieux et motivants pour moi, même pendant les moments difficiles. Je suis également reconnaissante pour l'excellent exemple qu'elle a fourni en tant qu'une femme chimiste et professeure à succès. Il aurait été tout à fait impossible d'en faire la forme finale d'une thèse sans ses conseils avisés et ses encouragements sympathiques. Sa foi en ma réussite restera gravée dans ma mémoire.*

*Ma gratitude va également au professeur **Laurence PIRAULT-ROY**, ma co-directrice de thèse, pour son soutien extraordinaire à l'ensemble du processus de ce projet de*

recherche. J'ai énormément bénéficié de son aide continue, ainsi de ses conseils sincères tout au long de mes séjours professionnels à Poitiers. Ses commentaires et suggestions pour renforcer l'approche méthodologique ont été importants pour améliorer le référentiel de cette thèse. Ce fut également un grand plaisir de travailler avec le corps professoral, le personnel et les étudiants de l'Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP).

Je suis également reconnaissante à **Mme. Zoubida TALEB**, Maître de conférences A, à l'Université Djillali Liabès-Sidi Bel Abbès, pour son soutien aux travaux de recherche. Je suis vraiment bénie pour ses inestimables idées contextuelles. Je la remercie également d'avoir rendu ces années de recherche plus douces, grâce à sa compréhension, sa sagesse et sa souplesse. Elle est devenue sans faille une indéfectible partisane de mon voyage scientifique.

Mes remerciements s'adressent à **Mme. Goussef MIMANNE**, professeur à l'Université Djillali Liabès-Sidi Bel Abbès et présidente du Comité de la Formation Doctorale CFD, option « Chimie des Matériaux » pour sa grande disponibilité.

Je suis particulièrement reconnaissante envers **M. Abderrazek BENGHALEM**, professeur à l'Université Djillali Liabès-Sidi Bel Abbès de m'avoir fait l'honneur de présider ce jury.

Je tiens également à remercier vivement **M. Mehdi ADJDIR & Mme. Amina RAMDANI**, professeurs à l'Université de Moulay Tahar-Saida, et **Mme. H. Mebarka DJELLOULI**, professeur à l'Université Djillali Liabès-Sidi Bel Abbès, pour m'avoir honoré de leur présence en acceptant d'être examinateurs de ce travail et de le juger.

Ma famille m'a donné une base solide pour commencer ce voyage qui a été plus tard une source de réconfort vital lors des problèmes affrontés. Je tiens à remercier **papa** et **maman** (my backbone) pour leur présence inconditionnelle, leurs sacrifices innombrables, leur patience et confiance. Ils m'ont élevé avec l'amour de la science et le

désir de savoir et ils m'ont soutenu dans toutes mes activités. En ce jour, j'espère réaliser l'un de vos rêves.

*Merci à mes petites sœurs solidaires **Noria** et **Samira** et mon petit frère d'amour **Ahmed**.*

*Enfin, mes plus sincères remerciements vont à ma tante **Zouzou**, mes cousins **Housssem**, **Issam** et **Sihem**, leurs encouragements m'ont toujours procuré beaucoup de joie et de détente.*

*Ma dernière pensée est dédiée spécialement à **mamie** (paix à son âme) qui m'a tant apporté, beaucoup d'amour bien sûr, ...*

**I'm not self made
I owe God everything.**

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE.....	37
Références bibliographiques.....	42

Chapitre I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Partie 1: Pollution et santé environnementale

I.1.1. Introduction.....	48
I.1.2. D'où vient la pollution ?.....	48
I.1.3. Impact de la pollution.....	49
I.1.4. Lutte contre la pollution.....	49
I.1.5. Pollution et réglementation en Algérie.....	50
I.1.6. Pollution par les pesticides.....	51
I.1.6.1. Définition des pesticides.....	51
I.1.6.2. Classification des pesticides.....	52
I.1.6.3. Importance des pesticides.....	52
I.1.6.4. Quels sont les dangers des pesticides ?.....	53
I.1.6.5. Utilisation des pesticides en Algérie.....	54

Partie 2: Généralités sur le Diuron

I.2.1. Introduction.....	56
I.2.2. Généralités sur le Diuron.....	56
I.2.3. Usage.....	58
I.2.4. Situation du Diuron dans le monde.....	58
I.2.5. Toxicologie.....	59
I.2.6. Ecotoxicologie.....	60
I.2.7. Règlementation et législation.....	60

Partie 3: Structure et propriétés chimiques des argiles

I.3.1. Introduction.....	64
I.3.2. Généralités sur les bentonites.....	64

I.3.2.1. Propriétés des bentonites.....	64
I.3.2.2. Structure des bentonites.....	65
I.3.2.3. Utilisation.....	66
I.3.2.4. Sodée ou calcique ?.....	67
I.3.3. Les argiles pontées (Pillared-Clays).....	68

Partie 4: Procédés de dépollution

I.4.1. Introduction.....	71
I.4.2. Phénomène d'adsorption.....	71
I.4.2.1. Définition.....	71
I.4.2.2. types d'adsorption.....	71
I.4.2.3. Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption.....	72
I.4.2.4. Les différents types d'isothermes d'adsorption.....	73
I.4.2.5. Les principaux adsorbants.....	74
I.4.3. Procédés d'oxydation avancés (POA _s).....	75
I.4.3.1. Définition.....	75
I.4.3.2. Les radicaux hydroxyls.....	75
I.4.3.3. Classification des procédés d'oxydation avancée.....	77
I.4.3.3.1. Procédés photochimiques.....	77
I.4.3.3.2. Procédés électrochimiques d'oxydation avancée (POAE).....	77
Références bibliographiques.....	79

Chapitre II

MATERIELS ET METHODES

II.1. Introduction.....	86
II.2. Préparation des matériaux argileux.....	86
II.2.1. Montmorillonite sodée (Mont-Na).....	86
II.2.2. Synthèse des argiles pontées par la méthode conventionnelle (PILC).....	87
II.2.3. Synthèse des argiles pontées par microondes (PILCM) et ul- trasons (PILCU).....	88
II.3. Méthodes de caractérisation.....	90
II.3.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	90
II.3.2. Diffraction des Rayons X (DRX).....	92
II.3.3. Mesure de la surface spécifique (Méthode BET).....	94
II.3.4. Analyse thermique (ATD/ATG).....	94

II.3.5. Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	95
II.3.6. Analyse élémentaire (C.H.N.S).....	96
II.3.7. Point de Zéro Charge pH_{pzc}	97
II.3.8. Capacité d'Echange Cationique (CEC).....	97
II.3.9. Caractéristiques minéralogiques et physico-chimiques.....	100
II.4. Application à l'adsorption et à l'oxydation catalytique	100
II.4.1. Choix de la molécule organique étudiée (Diuron).....	100
II.4.2. Préparation et étalonnage des solutions.....	100
II.4.3. Méthodes de dosage et d'analyse.....	101
II.4.3.1. Spectroscopie UV-Visible.....	101
II.4.3.2. Mesure du Carbone Organique Total (COT).....	102
II.4.3.3. Mesure du Carbone Organique Dissout (COD).....	103
II.4.3.4. Chromatographie liquide à haute performance cou- plée à un détecteur Ultraviolet Visible (HPLC/UV-Vis).....	103
II.4.4. Méthodologie des expériences d'adsorption.....	104
II.4.4.1. Expériences de type «batch»	104
II.4.4.2. Cinétique d'adsorption.....	105
II.4.4.3. Isothermes d'adsorption.....	106
II.4.4.4. Grandeurs thermodynamiques.....	108
II.4.5. Système expérimental d'oxydation catalytique.....	108
Références bibliographiques.....	109

Chapitre III

RESULTATS ET INTERPRETATIONS

Partie A: Résultats de caractérisation des matériaux argileux

III.A.1. Introduction.....	113
III.A.2. Caractérisation de Mont-Na et PILC.....	114
III.A.2.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	114
III.A.2.2. Diffraction des Rayons X (DRX).....	115
III.A.2.3. Mesure de la surface spécifique (Méthode BET).....	117

III.A.2.4. Analyse thermique (ATD/ATG).....	119
III.A.2.5. Microscope Electronique à Balayage (MEB).....	122
III.A.2.6. Analyse élémentaire (C.H.N.S).....	124
III.A.2.7. Point de Zéro Charge pH_{pzc}	125
III.A.2.8. Capacité d'Echange Cationique(CEC).....	126
III.A.2.9. Caractéristiques minéralogiques et physicochimiques....	127
III.A.3. Caractérisation de PILCM et PILCU.....	127
III.A.3.1. Mesure de la surface spécifique (Méthode BET).....	127
III.A.3.2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	128
III.A.4. Conclusion.....	129

Partie B: Résultats d'adsorption

III.B.1. Introduction.....	132
III.B.2. Détermination de la longueur d'onde λ_{max} du Diuron.....	133
III.B.3. Etablissement de la courbe d'étalonnage.....	134
III.B.4. Expériences de sorption du Diuron par Mont-Na.....	134
III.B.4.1. Détermination des conditions optimales à 45 °C.....	134
III.B.4.1.a. Effet du temps.....	134
III.B.4.1.b. Effet de pH	137
III.B.4.1.c. Effet de la concentration initiale du substrat	138
III.B.4.1.d. Modélisation des cinétiques d'adsorption...	140
III.B.4.1.e. Modélisation des isothermes d'adsorption...	143
III.B.4.1.f. Effet de la température et détermination des grandeurs thermodynamiques.....	148
III.B.4.2. Détermination des conditions optimales à pH =11.....	149
III.B.4.2.a. Effet de la masse.....	149
III.B.4.2.b. Effet du temps.....	151
III.B.4.2.c. Effet de la concentration initiale du substrat	152
III.B.4.2.d. Modélisation des cinétiques d'adsorption...	152
III.B.4.2.e. Modélisation des isothermes d'adsorption...	155
III.B.4.3. Caractérisation des propriétés de surface de Mont-Na après adsorption.....	158
III.B.4.3.a. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	158
III.B.4.3.b. Diffraction des Rayons X (DRX).....	160

III.B.4.3.c. Mesure de la surface spécifique (Méthode BET).....	161
III.B.4.3.d. Analyse thermique (ATD/ATG).....	162
III.B.5. Expériences de sorption du Diuron par les argiles pontées.....	163
III.B.5.1. Détermination des conditions optimales sur PILC.....	163
III.B.5.1.a. Effet du temps.....	163
III.B.5.1.b. Effet de la concentration initiale du substrat	164
III.B.5.1.c. Effet de pH	165
III.B.5.1.d. Effet de la masse	166
III.B.5.1.e. Modélisation des cinétiques d'adsorption...	167
III.B.5.1.f. Modélisation des isothermes d'adsorption....	170
III.B.5.1.g. Effet de la température et détermination des grandeurs thermodynamiques.....	173
III.B.5.2. Tests d'adsorption du Diuron sur PILCM et PILCU et analyse comparative avec PILC.....	175
III.B.5.2.a. Effet du temps.....	175
III.B.5.2.b. Effet de la masse.....	176
III.B.5.2.c. Modélisation des cinétiques d'adsorption...	177
III.B.5.3. Caractérisation des propriétés de surface de l'argile pontée après adsorption.....	180
III.B.5.3.a. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	180
III.B.5.3.b. Diffraction des Rayons X (DRX).....	181
III.B.5.3.c. Mesure de la surface spécifique (Méthode BET).....	181
III.B.5.3.d. Analyse thermique (ATD/ATG).....	182
III.B.6. Conclusion.....	183

Partie C: Résultats d'oxydation catalytique

III.C.1. Introduction.....	185
III.C.2. Etude de la cinétique d'oxydation du Diuron sur Mont-Na en présence de H ₂ O ₂	185
III.C.2.1. Effet du temps et de la masse.....	185
III.C.2.2. Effet de la température.....	186
III.C.2.3. Effet du pH.....	187
III.C.2.4. Effet du volume de H ₂ O ₂	189
III.C.2.5. Caractérisation des propriétés de surface de Mont-Na	

après oxydation.....	190
III.C.2.5.a. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	190
III.C.2.5.b. Diffraction des Rayons X (DRX).....	191
III.C.2.5.c. Mesure de la surface spécifique (Méthode BET).....	192
III.C.2.5.d. Analyse thermique (ATD/ATG).....	193
III.C.2.5.e. Analyse élémentaire (C.H.N.S).....	194
III.C.3. Etude de la cinétique d'oxydation du Diuron sur les argiles pon- tées en présence de H ₂ O ₂	194
III.C.3.1. Expériences d'oxydation du Diuron Sur PILC	194
III.C.3.1.a. Effet du temps.....	194
III.C.3.1.b. Effet de la température	195
III.C.3.1.c. Effet du pH	196
III.C.3.1.d. Effet du volume de H ₂ O ₂	197
III.C.3.1.e. Effet de la masse.....	198
III.C.3.2. Tests d'oxydation du Diuron Sur PILCM et PILCU et analyse comparative avec PILC.....	199
III.C.3.2.a. Effet du temps	199
III.C.3.3. Caractérisation des propriétés de surface de l'argile pon- tée après oxydation.....	200
III.C.3.3.a. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)	200
III.C.3.3.b. Diffraction des Rayons X (DRX)	201
III.C.3.3.c. Mesure de la surface spécifique (Méthode BET).....	202
III.C.3.3.d. Analyse thermique (ATD/ATG).....	203
III.C.3.3.e. Analyse élémentaire (C.H.N.S).....	203
III.C.4. Mesure de COD et COT.....	204
III.C.5. Chromatographie liquide à haute performance (HPLC).....	204
III.C.6. Conclusion.....	207
Références bibliographiques.....	209

CONCLUSION GENERALE.....	215
---------------------------------	------------

LISTE DES FIGURES

Chapitre I

<i>Figure. I.1: Application du Diuron.....</i>	58
<i>Figure. I.2: Structure d'une Montmorillonite.....</i>	66
<i>Figure. I.3: Représentation schématique des étapes mises en jeu dans la technique de pontage</i>	
<i>Etape 1 : intercalation de l'oligomère cationique du métal</i>	
<i>Etape 2 : calcination.....</i>	69
<i>Figure. I.4: Le reflet du comportement d'un solide vis-à-vis d'un adsorbat.....</i>	74
<i>Figure. I.5: Caractéristiques du radical OH•</i>	76

Chapitre II

<i>Figure. II.1: Pontage de l'argile sodée par microondes de type (ANTON PAAR PRO Solv 60HZ)- Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP).....</i>	89
<i>Figure. II.2: Bain à ultrasons modèle (ELMA Elmasonic S 30)- IC2MP.....</i>	89
<i>Figure. II.3: Techniques du pontage des argiles par microondes et ultrasons.....</i>	90
<i>Figure. II.4: Schéma de fonctionnement d'un spectrophotomètre infrarouge.....</i>	91
<i>Figure. II.5: Spectrophotomètre IR de type Perkin Elmer– Laboratoire de Matériaux et Catalyse (LMC).....</i>	92
<i>Figure. II.6: Diffractomètre Modèle EMPYREAN PANalytical - Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP).....</i>	93
<i>Figure. II.7 : Appareil volumétrique d'adsorption d'azote automatisé de type Micromeritics Smart VacPrep - Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP).....</i>	94
<i>Figure. II.8: Appareil type SDT Q66 V8.3 - Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP).....</i>	95
<i>Figure. II.9: MEB FEG JSM-7900F Jeol - Institut de Chimie des Milieux et</i>	

<i>Matériaux de Poitiers (IC2MP).....</i>	96
<i>Figure. II.10 : Formule développée du Diuron.....</i>	101
<i>Figure. II.11: Perkin Elmer Spectrophotomètre UV/VIS Lambda 45- LMC.....</i>	101
<i>Figure. II.12: Appareil de mesure de COT « Shimadzu modèle TOC-L » - IC2MP.....</i>	102
<i>Figure. II.13: Colorimètre type DR/890.....</i>	103
<i>Figure. II.14: Appareil de chromatographie liquide haute performance (HPLC) couplée à un détecteur Ultraviolet Visible (HPLC/UV-Vis) - IC2MP.....</i>	104

Chapitre III

<i>Figure. III.1: Spectres IRTF des échantillons argileux (Mont-Na et PILC).....</i>	114
<i>Figure. III.2: Diffractogrammes des échantillons argileux: Mont-Na et PILC....</i>	116
<i>Figure. III.3: Isotherme d'adsorption-désorption de Mont-Na.....</i>	118
<i>Figure. III.4 : Isotherme d'adsorption-désorption de PILC.....</i>	118
<i>Figure. III. 5: Analyse thermique (ATD/ATG) pour Mont-Na.....</i>	121
<i>Figure. III. 6: Analyse thermique (ATD/ATG) pour PILC.....</i>	121
<i>Figure. III.7: Observations au microscope électronique à balayage de Mont-Na</i>	123
<i>Figure. III.8: Observations au microscope électronique à balayage de PILC.....</i>	123
<i>Figure. III.9: Détermination de pH_{pzc} pour Mont-Na et PILC.....</i>	125
<i>Figure. III.10: Observations au microscope électronique à balayage de PILCM</i>	129
<i>Figure. III.11: Détermination de la longueur d'onde λ_{max} du Diuron.....</i>	133
<i>Figure. III.12: Courbe d'étalonnage du Diuron à $\lambda_{max} = 248 \text{ nm}$.....</i>	134
<i>Figure. III.13: Schéma du montage de chauffage à reflux.....</i>	135
<i>Figure. III.14: Adsorption du Diuron sur Mont-Na pendant 61 heures à $T=25$ $^{\circ}\text{C}$ ($C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $m_{argile} = 1 \text{ g}$).....</i>	135
<i>Figure. III.15: Cinétique d'adsorption du Diuron sur Mont-Na ($T=45 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $pH =$ 6.3).....</i>	136
<i>Figure. III.16: Influence de la concentration initiale du Diuron en solution à $T=45 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (5 heures, $m_{argile} = 1 \text{ g}$, $pH = 6.3$).....</i>	138
<i>Figure. III.17: Influence du pH sur l'adsorption de Diuron sur Mont-Na ($C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $T= 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 5 h).....</i>	139

<i>Figure. III.18: Cinétique de pseudo-premier ordre pour l'adsorption du Diuron sur Mont-Na à 45 °C.....</i>	141
<i>Figure. III.19: Cinétique de pseudo- second ordre pour l'adsorption du Diuron sur Mont-Na à 45 °C.....</i>	141
<i>Figure. III.20: Cinétique d'Elovich pour l'adsorption du Diuron sur Mont-Na à 45 °C.....</i>	142
<i>Figure. III.21: Cinétique de Webber et Morris pour l'adsorption du Diuron sur Mont-Na à 45 °C.....</i>	142
<i>Figure. III.22: Isotherme d'adsorption du Diuron sur Mont-Na à 45 °C.....</i>	144
<i>Figure. III.23: Modèle d'isotherme d'adsorption de Freundlich du Diuron sur Mont-Na à 45 °C.....</i>	145
<i>Figure. III.24: Modèle d'isotherme d'adsorption de Langmuir du Diuron sur Mont-Na à 45 °C.....</i>	145
<i>Figure. III.25: Modèle d'isotherme d'adsorption d'Elovich du Diuron sur Mont-Na à 45 °C.....</i>	146
<i>Figure. III.26: Modèle d'isotherme d'adsorption de Temkin du Diuron sur Mont-Na à 45 °C.....</i>	146
<i>Figure. III.27: Diagramme de Van 't Hoff d'adsorption du Diuron sur Mont-Na.</i>	148
<i>Figure. III.28: Influence de la masse de Mont-Na sur l'adsorption de Diuron à pH= 11 (C₀ = 20 mg/L, T= 25 °C, 5 h).....</i>	150
<i>Figure. III.29: Cinétique d'adsorption du Diuron sur Mont-Na à p H= 11 (T=25 °C, m_{argile} = 1 g , V= 50 mL).....</i>	151
<i>Figure. III.30: Influence de la concentration initiale du Diuron en solution à pH=11, (5 heures, m_{argile} = 1 g, T= 25 °C).....</i>	152
<i>Figure. III.31: Cinétique de pseud- premier ordre pour l'adsorption du Diuron sur Mont-Na à pH =11.....</i>	153
<i>Figure. III.32: Cinétique de pseudo -second ordre pour l'adsorption du Diuron sur Mont-Na à pH =11.....</i>	153
<i>Figure. III.33: Cinétique d'Elovich pour l'adsorption du Diuron sur Mont-Na à pH =11.....</i>	154
<i>Figure. III.34: Cinétique de Webber et Morris pour l'adsorption du Diuron sur</i>	

<i>Mont-Na à pH =11</i>	154
<i>Figure. III.35: Modèle d'isotherme d'adsorption de Freundlich du Diuron sur Mont-Na à pH =11</i>	156
<i>Figure. III.36: Modèle d'isotherme d'adsorption de Langmuir du Diuron sur Mont-Na à pH =11</i>	156
<i>Figure. III.37: Modèle d'isotherme d'adsorption d'Elovich du Diuron sur Mont-Na à pH =11</i>	157
<i>Figure. III.38: Modèle d'isotherme d'adsorption de Temkin du Diuron sur Mont-Na à pH = 11</i>	157
<i>Figure. III.39: Spectre IR du Diuron</i>	159
<i>Figure. III.40: Spectres IRTF des échantillons argileux avant et après adsorption</i>	160
<i>Figure. III.41: Diffractogrammes de Mont-Na et Mont-AA</i>	161
<i>Figure. III.42: Analyse thermique de Mont-Na après adsorption du Diuron</i>	163
<i>Figure. III.43: Cinétique d'adsorption du Diuron sur PILC (T=25 °C, pH =6.3)</i>	164
<i>Figure. III.44: Influence de la concentration initiale du Diuron en solution (5 heures, m_{PILC} = 0.01 g, T=25 °C, pH =6.3)</i>	165
<i>Figure. III.45: Influence du pH sur l'adsorption du Diuron sur PILC (m_{PILC} = 0.01 g, T= 25 °C, 5 h)</i>	166
<i>Figure. III.46: Influence de la masse de PILC sur l'adsorption du Diuron (V_{solution}=100 mL, T= 25 °C, 5 h)</i>	167
<i>Figure. III.47: Cinétique de pseudo- premier ordre pour l'adsorption du Diuron sur PILC</i>	168
<i>Figure. III.48: Cinétique de pseudo-second ordre pour l'adsorption du Diuron sur PILC</i>	168
<i>Figure. III.49: Cinétique d'Elovich pour l'adsorption du Diuron sur PILC</i>	169
<i>Figure. III.50: Cinétique de Webber et Morris pour l'adsorption du Diuron sur PILC</i>	169
<i>Figure. III.51: Modèle d'isotherme d'adsorption de Freundlich du Diuron sur PILC</i>	171
<i>Figure. III.52: Modèle d'isotherme d'adsorption de Langmuir du Diuron sur PILC</i>	171

<i>Figure. III.53: Modèle d'isotherme d'adsorption d'Elovich du Diuron sur PILC</i>	172
<i>Figure. III.54: Modèle d'isotherme d'adsorption de Temkin du Diuron sur PILC</i>	172
<i>Figure. III.55: Diagramme de Van 't Hoff d'adsorption du Diuron sur PILC</i>	174
<i>Figure. III.56: Cinétiques d'adsorption du Diuron sur PILC, PILCM, PILCU (T =25 °C, pH=6.3, m_{argile pontée} = 0 .01g)</i>	176
<i>Figure. III.57: Influence de la masse des argiles pontées sur l'adsorption du Diuron (T = 25 °C, 5 h, V_{solution}=100 mL)</i>	177
<i>Figure. III.58: Cinétique de pseudo-premier ordre pour l'adsorption du Diuron sur PILC, PILCM et PILCU</i>	178
<i>Figure. III.59: Cinétique de pseudo-second ordre pour l'adsorption du Diuron sur PILC, PILCM et PILCU</i>	178
<i>Figure. III.60: Cinétique d'Elovich pour l'adsorption du Diuron sur PILC, PILCM et PILCU</i>	179
<i>Figure. III.61: Spectres IRTF de PILC avant et après adsorption</i>	180
<i>Figure. III.62: Diffractogrammes de PILC et PILC-AA</i>	181
<i>Figure. III.63: Analyse thermique de PILC après adsorption du Diuron</i>	182
<i>Figure. III.64: Effet de la quantité de catalyseur et du temps sur l'oxydation catalytique du Diuron (20 mg/L). T=25 °C. pH= 6.3. [Diuron]:[H₂O₂] 1 :1. V_{solution} = 50 mL</i>	186
<i>Figure. III.65: Effet de la température sur l'oxydation catalytique du Diuron (20 mg/L). pH= 6.3. [Diuron]:[H₂O₂] 1 :1. Masse du catalyseur = 1g. V_{solution} = 50 mL</i>	187
<i>Figure. III.66: Effet du pH sur l'oxydation catalytique du Diuron (20 mg/L). T=25 °C. [Diuron]:[H₂O₂] 1 :1. Masse du catalyseur = 1g. V_{Solution} = 50 mL</i>	189
<i>Figure. III.67: Rendements de cinétique d'oxydation à différents volumes de H₂O₂. T= 25 °C. pH=6.3. m_{argile sodée} = 1g</i>	190
<i>Figure. III.68: Spectres IRTF de Mont-Na avant et après oxydation</i>	192
<i>Figure. III.69: Diffractogrammes de Mont-Na et Mont-AO</i>	192
<i>Figure. III.70: Analyse thermique de Mont-Na après oxydation du Diuron</i>	193

<i>Figure. III.71: Effet du temps sur l'oxydation catalytique du Diuron (20 mg/L) sur PILC. T=25 °C. pH= 6.3. m=0.01 g. V_{solution} = 100 mL</i>	195
<i>Figure. III.72: Effet de la température sur l'oxydation catalytique du Diuron(20 mg/L) sur PILC. pH= 6.3. [Diuron]:[H₂O₂] 1 :1. m=0.01 g. V_{solution}=100 mL</i>	196
<i>Figure. III.73: Effet du pH sur l'oxydation catalytique du Diuron (20 mg/L) sur PILC. T=25 °C. [Diuron]:[H₂O₂] 1 :1. m = 0.01g. V_{Solution} = 100 ml.....</i>	197
<i>Figure. III.74: Effet de volume sur l'oxydation catalytique du Diuron (20 mg/L) sur PILC. T=25 °C. [Diuron]:[H₂O₂] 1 :1. m = 0.01g</i>	198
<i>Figure. III.75: Effet de la masse de PILC sur l'oxydation catalytique du Diuron (20 mg/L). T=25 °C. pH= 6.3. [Diuron]:[H₂O₂] 1 :1.....</i>	199
<i>Figure. III. 76: Cinétiques d'oxydation du Diuron sur PILC, PILCM et PILCU. T=25 °C. pH= 6.3. m=0.01 g. V_{solution} = 100 mL</i>	200
<i>Figure. III.77: Spectres IRTF de PILC avant et après oxydation.....</i>	201
<i>Figure. III.78: Diffractogrammes de PILC et PILC-AO.....</i>	202
<i>Figure. III.79: Analyse thermique de PILC après oxydation du Diuron</i>	203
<i>Figure. III.80: Chromatogramme de dégradation du Diuron par Mont-Na, détecté à (a) = 248 nm (b) = 205 nm, PICS : DCA (1). Phase mobile: CH₃OH-H₂O 40 % - 60 % (V/V) ; débit : 1 mL min⁻¹ ; volume d'injection : 20 µL</i>	206
<i>Figure. III.81: Mécanisme de dégradation catalytique hétérogène du Diuron sur Mont-Na.....</i>	207

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I

Tableau. I.1: Les principales propriétés du Diuron.....	57
Tableau. I.2: Dates limites d'écoulement des stocks et d'utilisation des produits phytopharmaceutiques contenant les substances: carbosulfan, carbofuran, Diuron, cadusafos ou haloxyfop-R.....	61
Tableau. I.3: Utilisation du Diuron en Algérie.....	62

Chapitre III

Tableau. III.1: Paramètres de l'analyse BET de Mont-Na et de PILC.....	119
Tableau. III.2: Analyse élémentaire de Mont-Na et PILC en fractions massiques	124
Tableau. III.3: CEC des matériaux argileux (Mont-Na et PILC).....	126
Tableau. III.4: Paramètres physico-chimiques de Mont-Na et PILC.....	127
Tableau. III.5: Paramètres de l'analyse BET de PILC, PILCM et PILCU.....	128
Tableau. III.6: Constantes cinétiques de chaque modèle pour l'adsorption du Diuron par Mont-Na à 45 °C.....	143
Tableau. III.7: Constantes de chaque modèle d'isotherme d'adsorption du Diuron sur Mont-Na à 45 °C.....	147
Tableau. III.8: Grandeurs thermodynamiques du processus d'adsorption du Diuron sur Mont-Na.....	149
Tableau. III.9: Constantes cinétiques de chaque modèle pour l'adsorption du Diuron sur Mont-Na à pH = 11.....	155
Tableau. III.10: Constantes de chaque modèle d'isotherme d'adsorption du Diuron sur Mont-Na à pH = 11.....	158
Tableau. III.11: Fréquences de vibrations des principales fonctions du Diuron...	159
Tableau. III.12: Paramètres de l'analyse BET de Mont-Na et de Mont-AA	162
Tableau. III.13: Constantes cinétiques de chaque modèle pour l'adsorption du	

<i>Diuron sur PILC</i>	170
<i>Tableau. III.14: Constantes de chaque modèle d'isotherme d'adsorption du Diuron sur PILC</i>	173
<i>Tableau. III. 15: Grandeurs thermodynamiques du processus d'adsorption du Diuron sur PILC</i>	174
<i>Tableau. III.16: Constantes cinétiques de chaque modèle pour l'adsorption du Diuron sur PILC, PILCM et PILCU</i>	179
<i>Tableau. III.17: Paramètres de l'analyse BET de PILC et de PILC-AA</i>	182
<i>Tableau. III.18: Paramètres de l'analyse BET de Mont-Na et de Mont-AO</i>	193
<i>Tableau. III.19 : Analyse élémentaire en fractions massiques</i>	194
<i>Tableau. III.20: Paramètres de l'analyse BET de PILC et de PILC-AO</i>	202
<i>Tableau. III.21: Analyse élémentaire de PILC et PILC-AO en fractions massiques</i>	204

NOMENCLATURE

- A** API: American Petroleum Institute
- AQA: Apport Quotidien Acceptable
- ATG: Analyse Thermogravimétrique
- B** BET: Brunauer, Emmett et Teller
- BM: Bleu de Méthylène
- C** CEC: Capacité d'Echange Cationique
- CIRC: Centre International de Recherche sur le Cancer
- COD: Carbone Organique Dissout
- COIA: Complexes Organo-Inorgano-Argileux
- COT: Carbone Organique Total
- D** DO: Densité Optique
- DRX: Diffraction des Rayons X
- E** ENOF: Entreprise Nationale des Produits Miniers non Ferreux
- H** HPLC: Chromatographie Liquide à Haute Performance
- I** IRTF: Infrarouge à Transformée de Fourier
- M** MEB: Microscopie Electronique à Balayage
- N** NPOC: Carbone Organique Non-Purgeable
- O** OMS: Organisation Mondiale de la Santé
- ONG: Organisation Non Gouvernementale Française

P pH_{pzc} : Point de Zéro Charge

PILC: Pillared Interlayered Clays

POAs: Processus d'Oxydation Avancés

PPSP: Produits Pharmaceutiques et Produits de Soins Personnels

T TMR: Teneur Maximale en Résidus

U UE: Union Européenne

Abstract

The phenylurea herbicide Diuron: 3-(3,4-dichlorophényl)-1,1-diméthylurée is categorized as a probable human carcinogen by the United States Environmental Protection Agency (EPA). This research is focused on the adsorbent and the catalytic performances of a local Montmorillonite (Mont-Na), for the elimination of Diuron in aqueous solutions.

The materials were characterized before and after processing using X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, specific surface area (S_{BET}), scanning electron microscopy (SEM), elemental analysis, and thermal analysis (TGA/DTA). The surface charge was determined by measuring the point of zero charge.

The adsorption experiments are carried out on Mont-Na at 45 °C, then on Mont-Na at pH = 11, and finally on pillared clay (PILC-Al). With 1 g of Mont-Na added to 50 mL of Diuron (20 mg / L), the equilibrium is reached after 5 hours and the adsorption capacity is between 0.74 mg/g at 45 °C and 0.91 mg/g at pH = 11. On 0.01 g of PILC-Al at 25 °C, it is 100 mg / g at pH = 6.3. The kinetic modeling shows that the pseudo-first order describes the experimental data of the Diuron adsorption on Mont-Na and PILC-Al and the equilibrium data were modeled perfectly by applying the Elovich model. The thermodynamic quantities indicate that the adsorption process on Mont-Na and PILC-Al is spontaneous ($\Delta G < 0$) and endothermic ($\Delta H = 31.80 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $\Delta H = 25.53 \text{ kJ.mol}^{-1}$, respectively).

Next, the optimal conditions for the catalytic degradation of Diuron in an aqueous solution with H_2O_2 using (Mont-Na) and PILC-Al as the catalysts were determined. The initial concentration of Diuron used was 20 mg/L, Diuron/ H_2O_2 (1:1 molar ratio). Tests with H_2O_2 without Mont-Na or PILC-Al provided a 32 % conversion rate after 8 h. However, a mixture of 1 g Mont-Na and H_2O_2 increased the conversion rate to 91 % after 180 min. The total Diuron disappearance was demonstrated through the use of high-performance liquid chromatography using a UV-vis detector (HPLC/UV-vis). The only by-product obtained in small quantities is: 3,4-dichloroaniline (DCA). The basic pH = 9 and pH = 11 gives a 72.5 % of degradation onto 1 g of Mont-Na after 150 min in the experiment, and 65 % after 90 min with 0.01 g of PILC-Al. On the other hand, the increase in temperature decreased the degradation rate of Diuron.

In conclusion, under the operating conditions used, local sodium Montmorillonite and pillared clay proved to be excellent materials for the adsorption and heterogeneous catalytic degradation of Diuron in aqueous solutions. They could be very promising for sewage treatment.

Key-words: *Wastewater, Pesticide, Diuron, Adsorption, Catalytic Oxidation, Sodium Clay, Al-pillared Clay, Hydrogen peroxide*

Résumé

Le Diuron : 3-(3,4-dichlorophényl)-1,1-diméthylurée est un herbicide dérivé de l'urée. Il est classé comme cancérigène probable pour la santé humaine par L'Agence de Protection de l'Environnement des États-Unis (EPA). A cet effet, ce travail de recherche est axé sur les performances adsorbantes d'une part et catalytiques d'autre part, d'une Montmorillonite locale (Mont-Na), pour l'élimination du Diuron en solutions aqueuses.

Les matériaux ont été caractérisés avant et après le traitement, en utilisant la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la surface spécifique (S_{BET}), la microscopie électronique à balayage (MEB), l'analyse élémentaire et l'analyse thermique (ATD/ATG). La charge de surface a été déterminée en mesurant le point de zéro charge (pH_{pzc}).

Les expériences d'adsorption sont réalisées sur Mont-Na à 45 °C, puis sur Mont-Na à pH = 11, et enfin sur une Montmorillonite à piliers d'oxydes d'Aluminium (PILC-Al). Avec 1 g de Mont-Na ajouté à 50 mL de Diuron (20 mg/L), l'équilibre est atteint au bout de 5 heures, et la capacité d'adsorption est entre 0.74 mg/g à 45 °C et 0.91 mg/g à pH = 11. Sur 0.01 g de PILC-Al à 25 °C, elle est de 100 mg/g à pH= 6.3. La modélisation cinétique montre que le pseudo-premier ordre décrit au mieux les données expérimentales de l'adsorption de Diuron sur Mont-Na et PILC-Al et les données d'équilibre ont été modélisées parfaitement en appliquant le modèle d'Elovich. Les grandeurs thermodynamiques indiquent que le processus d'adsorption sur Mont-Na et PILC-Al est spontané ($\Delta G < 0$) et endothermique ($\Delta H = 31.80 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $\Delta H = 25.53 \text{ kJ.mol}^{-1}$, respectivement).

Ensuite, les conditions optimales pour la dégradation catalytique du Diuron dans une solution aqueuse avec H_2O_2 en utilisant (Mont-Na) et PILC-Al comme catalyseurs ont été déterminées. La concentration initiale de Diuron utilisée est 20 mg/L, Diuron/ H_2O_2 (rapport molaire 1:1). Les tests avec H_2O_2 sans l'ajout de Mont-Na ou PILC-Al ont donné un taux de conversion de 32 % après 8 h. Cependant, un mélange de 1 g de Mont-Na et de H_2O_2 a augmenté le taux de conversion à 91 % après 180 min. La disparition totale du Diuron a été mise en évidence par l'utilisation de la chromatographie liquide à haute performance couplé à un détecteur UV-vis (HPLC/UV-vis). Le seul sous-produit obtenu en faible quantité est: le 3,4-dichloroaniline (DCA). Le pH basique (pH = 9, pH = 11) donne 72.5 % de dégradation sur 1 g de Mont-Na après 150 min, et 65 % après 90 min avec 0.01 g de PILC-Al. D'autre part, l'augmentation de la température diminue la vitesse de dégradation du Diuron.

En conclusion, dans les conditions opératoires utilisées, la Montmorillonite sodique locale et l'argile pontée, se sont avérées d'excellents matériaux pour l'adsorp-

tion et la dégradation catalytique hétérogène du Diuron en solutions aqueuses. Ils pourraient être très prometteurs pour l'épuration des eaux usées.

Mots clés: *Eaux usées, Pesticide, Diuron, Adsorption, Oxydation Catalytique, Argile Sodée, Argile à Piliers d'Aluminium, Peroxyde d'hydrogène*

ملخص

الديورون هو مبيد أعشاب مشتق من اليوريا، وقد تم تصنيفه على أنه مادة مسرطنة محتملة على صحة الإنسان من قبل وكالة حماية البيئة الأمريكية. يركز هذا البحث على الصفات الماصة والمحفزة لمونتموريلونيت محلي، لامتزاز واكسدة الديورون المتواجد في المحلول المائي.

تم تمييز المواد قبل المعالجة وبعدها، باستخدام الأشعة السينية والتحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء ومساحة السطح المحددة والفحص المجهر الإلكتروني والتحليل الأولي والتحليل الحراري، و تم تحديد شحنة السطح عن طريق قياس شحنة نقطة الصفر.

تم البدء بتجارب الامتزاز الدفعية، التي تم إجراؤها على 1 غ من المونتموريلونيت عند 45 درجة مئوية ثم عند درجة حموضة قاعدية، وأخيراً على الطين ذا عمود الألمنيوم. يتحقق التوازن بعد 5 ساعات مع سعة امتصاص تقدر ب 0.74 مغ/غ عند 45 درجة على 1 غ من طين الصوديوم . فيما ان سعة الامتصاص هي 100 مغ/غ على 0.01 غ من الطين ذا أعمدة الألمنيوم عند درجة حرارة تعادل 25. تؤكد الملاحظات الرئيسية ان عمليات الامتزاز الثلاث تتبع المقياس الخطي لالوفيش و أن الترتيب الزائف الأول يقدم أفضل خطية. اما من الدراسة الديناميكية الحرارية ، فأن العملية عفوية وممتصة للحرارة.

بعد ذلك تم تحديد المعايير القياسية للتحلل التحفيزي للديورون باستخدام المواد التحفيزية و بوجود ماء الاوكسجين. الاختبارات التجريبية بدون اضافة مونتموريلونيت الصوديوم و طين اعمدة الألمنيوم حققت معدل قدره 32% بعد 8 ساعات. فيما ان خليط من 1 غ من مونتموريلونيت الصوديوم و بيروكسيد الأوكسجين زاد من المعدل حتى 91% بعد 180 د. تم الكشف عن الديكلورانلين كمنتج ثانوي من خلال استخدام كروماتوغرافيا عالية الاداء. درجة الحموضة القاعدية تحقق معدل تحلل قدره 72.5% مع 1 غ من مونتموريلونيت الصوديوم بعد 150 د و 65% مع 0.01 غ من طين اعمدة الألمنيوم بعد 90 د . من جهة أخرى ارتفاع درجة الحرارة يثبط سرعة تحلل الديورون.

في الختام ، في ظل ظروف التشغيل المستخدمة ، أثبت الصوديوم المحلي وطين اعمدة الألمنيوم أنهما مواد ممتازة لامتصاص التحلل التحفيزي غير المتجانس للديورون في المحاليل المائية. يمكن أن تكون واعدة جداً لمعالجة مياه الصرف الصحي.

الكلمات المفتاحية: مياه الصرف الصحي ، مبيدات ، الديورون ، الامتزاز ، الأكسدة التحفيزية ، طين الصوديوم ، طين عمود الألمنيوم ، بيروكسيد الهيدروجين

PUBLICATION SCIENTI-
FIQUE

Heterogeneous Catalytic Degradation of Diuron Using Algerian Sodium Montmorillonite

Salima Tlemsani, Zoubida Taleb, Laurence Pirault-Roy, and Safia Taleb*

Diuron is categorized as a probable human carcinogen by the United States Environmental Protection Agency (EPA). This work is aimed to determine the optimal conditions for the catalytic degradation of Diuron in an aqueous solution with H_2O_2 using Algerian sodium Montmorillonite (Mont-Na) as the catalyst. The material is characterized before and after the experiment using X-ray diffraction, Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, specific surface area (S_{BET}), elemental analysis, and thermal analysis (TGA/DTA). The surface charge is determined by measuring the point of zero charge. Tests with H_2O_2 without Mont-Na provide a 32% conversion rate after 8 h. However, a mixture of 1 g Mont-Na and H_2O_2 increases the conversion rate to 91% after 180 min at 25 °C and pH 6.3. The Diuron disappearance is evidenced by high-performance liquid chromatography using a UV-vis detector (HPLC/UV-vis). Specifically, 3,4-dichloroaniline (DCA) is the only by-product. At the basic pH values 9 and 11, a conversion rate of 72.5% is achieved with a lower contact time of 150 min. A change in temperature toward higher values results in a decrease in the degradation rate. Overall, Algerian sodium Montmorillonite is used successfully for the heterogeneous catalytic degradation of Diuron from polluted water.

1. Introduction

The substantial use of chemical compounds is essential to achieve the social and economic goals of the global community. The current best practices demonstrate that they can be widely used with a high degree of safety. However, much remains to be done to ensure the environmentally friendly use of toxic chemicals in accordance with the principles of sustainable development and to improve the quality of human life.^[1] Researchers and government entities need to explore solutions to mitigate a

large amount of pollutants released into the environment, including pharmaceuticals and personal care products, in addition to endocrine disrupting compounds, alkylphenols, perfluorinated compounds, industrial organic chemicals, and pesticides.^[2]


The need of modern industrial societies to increase their level of agricultural production has led to an increase in the use of pesticides. Herbicides applied in excess to fields cause serious problems. During their application, this can lead to a loss of biodiversity. In addition, intensive farming operations can potentially contaminate the groundwater with a variety of pesticides.^[3] The level of global pesticide consumption is around 2 million tonnes per year (45% of which is used in Europe alone).^[4] Recently, a study examined the presence of the water phase of the 31 target pesticides used for consumption.

The analysis within the ecological risk assessments revealed a high level of risk associated with the presence of pesticides in the aquatic environment, including the risk to organisms.^[5] Diuron (3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea) is a substituted urea herbicide registered for both occupational and residential uses, and it is commonly used worldwide.^[6] It is generally applied as a pre-emergent and nonselective herbicide in agricultural and nonagricultural sites.^[7,8] Its half-life is about 370 days. Relatively high concentrations of this pollutant have been noted around the world.^[9] The phenylurea herbicide Diuron is a priority substance in the European Water Framework Directive, specifically directive 2000/06/EC.^[10,11]

According to the European Union regulations, the maximum authorized concentration of Diuron in drinking water is 0.1, and 4.5 $\mu\text{g L}^{-1}$ according to the World Health Organization. Diuron is classified as a probable carcinogen in relation to human health by the United States Environmental Protection Agency.^[12] As a result of its broad use, Diuron and its metabolites have been detected in the marine sediments, surface water, and groundwater derived from both agricultural and urbanized catchments. Microbial degradation is considered to be the primary mechanism of Diuron dissipation from soil and water.^[13,14] It is, therefore, necessary to apply appropriate techniques to reduce and minimize the leaching of herbicides from the application sites. Various methods have been proposed and among them are advanced oxidation processes (AOPs), membrane technology, adsorption, and

S. Tlemsani, Z. Taleb, S. Taleb
Laboratory of Materials & Catalysis
Faculty of Exact Sciences
Djillali Liabès University
Site 1, BP 89, Sidi Bel Abbès 22000, Algeria
E-mail: safia.taleb@univ-sba.dz

L. Pirault-Roy
Institute of Chemistry of Poitiers: Materials and Natural Resources
UMR CNRS
University of Poitiers
4 rue Michel Brunet, Poitiers, CEDEX 9 86073, France

 The ORCID identification number(s) for the author(s) of this article can be found under <https://doi.org/10.1002/clen.202000468>

DOI: 10.1002/clen.202000468

ozonation.^[15] Advanced oxidation processes are radical-mediated oxidation processes that have the capability to enable the complete mineralization of organic compounds. They are often called “zero sludge” processes. The types of AOP depend on the type of chemicals used, in addition to the specific technique and catalyst used in the process of the ultimate goal of oxidizing, thereby, mineralizing the target pollutant or compound.^[16]

Advanced oxidation processes are widely reported for the degradation of several pesticides. To our knowledge, Diuron has been reviewed and compared for degradation using ozone + H₂O₂,^[17] photocatalysis,^[18] and chemical oxidation.^[19] Catalytic transformations as efficient and environmentally friendly protocols have been broadened as a promising avenue in academic research laboratories and the chemical industry.

The use of heterogeneous nanocatalysts is a promising method, and it presents a promising option for the synthesis of organic compounds to obtain exceptional performance in terms of high activity, simple recovery, and recycling.^[1,20] Clays possess certain properties which make them an ultimate choice as adsorbents or a catalysis support. This is due to their low cost, and high mechanical and chemical stability.^[18] Montmorillonite (MMT) clays have a 2:1 aluminosilicate layered structure with high surface areas. It is a kind of nanoclay due to the characteristics of the minerals.^[20,21] Generally, whatever the application is, the degradation or adsorption efficiency strongly depends on the catalyst origin and properties, as well as on the operational conditions.^[18] To date, Algerian Montmorillonite has been explored in relation to the adsorption of organic pollutants, such as methylene blue,^[22] fluoride,^[23] and chlorobenzene.^[24] However, the oxidative removal of Diuron has not yet been studied. The oxidation processes in the liquid phase in the presence of H₂O₂ are known to be highly effective and it is important to emphasize that the use of this oxidant alone is not effective for most organic products.^[25] The main objective of this study was the determination of the catalytic properties of Algerian sodium Montmorillonite (Mont-Na) by using it in the degradation of Diuron from water samples in the presence of H₂O₂. The catalyst was characterized using different techniques, and the metabolites produced during the process were also reported using high-performance liquid chromatography coupled to an ultraviolet-visible detector (HPLC/UV-vis).

2. Experimental Section

2.1. Materials

The clay chosen in this study was sodium Montmorillonite (Mont-Na) obtained from an Algerian company (National Company of Non-Ferrous Mining Products, ENOF). It was prepared from raw bentonite mixed with 3% of Na₂CO₃. Diuron (98% pure; C₉H₁₀Cl₂N₂O) was purchased from Sigma-Aldrich (Poitiers, France) and used as a pollutant. The aqueous solution of the Diuron at different concentrations was covered with aluminum foil and was prepared in darkness by dissolving the required proportion of Diuron (20 mg L⁻¹) in distilled water under heating without reaching the boiling temperature of Diuron (180 °C). The study of its UV spectrum allowed for the determination of the maximum adsorption wavelength, λ_{max}, of the order of 248 nm.

2.2. Characterization of the Catalyst (Mont-Na)

The interlayer distance d_{hkl} of the material was detected by X-ray diffraction (XRD) (EMPYREAN PANalytical diffractometer, France) operated at the K α copper wavelength ($\lambda = 1.5406$) and coupled with an Xcelerator linear detector.

To identify the bands that characterize the normal modes of vibration, and the remarkable functional groups present in Mont-Na, Fourier transform infrared spectroscopy was performed (Perkin Elmer FTIR Spectrometer Frontier, Algeria).

The specific surface (S_{BET}) of Mont-Na was estimated using the Brunauer, Emmett, and Teller (BET) method. The textural measurements were realized using a volumetric adsorption device (Micromeritics Smart VacPrep type, France). The S_{BET} surface area was calculated by the nitrogen gas adsorption/desorption isotherms at 77 K under standard pressure conditions.

The mass content (%) of carbon, nitrogen, and hydrogen in the clay samples was determined using C.H.N.S elemental analysis (Flash 2000, Thermo, France) after combustion.

The thermal analysis (TGA/DTA) was carried out under argon in a temperature range of 20–500 °C with a heating rate of 20 °C min⁻¹. This was done using a thermal analysis device (SDT Q66 V8.3, France).

The adsorption properties of an adsorbent depend largely on its surface charge. This indicates the acidic or basic character of its surface. To analyze the surface charge of Mont-Na, the point of zero charge (pH_{pzc}) was measured by following the method by Babic.^[26] Six flasks, each filled with 50 mL of 0.1 N KCl and an adjusted pH of 2–12 using HNO₃ (0.1 N) and a NaOH solution (0.1 N). Following this, 0.05 g of Mont-Na was added to each of the flasks. The solutions were stirred overnight. The next day, the final pH of the solutions was recorded and was plotted as a function of the initial pH. The pH at which the change is negligible was considered to be the pH_{pzc}.

2.3. Methodology of Oxidation Experiments

2.3.1. Experimental System

Batch oxidation experiments were performed in the Laboratory of Materials and Catalysis (LMC) in Algeria to study the effect of different physicochemical parameters on Diuron–Mont-Na interactions. The amount of Mont-Na catalyst was modified from 0.5 to 2 g, contact time from 30 to 270 min, 2 < pH < 11 and temperature between 25 and 45 °C. The initial concentration of Diuron used was 20 mg L⁻¹ prepared in 50 mL distilled water, Diuron/H₂O₂ (1:1 molar ratio) The samples were centrifuged (Centrifugal Apagee Swing 3000 centrifuge) and then filtered by syringe filters (0.45 μm) to obtain cleaner samples for the purpose of eliminating the interference caused by Mont-Na. The filtrates were finally analyzed using UV-vis spectrophotometry (PERKIN ELMER-Lambda 45 type).

The conversion of Diuron was calculated according to the following equation

$$\% \text{ Conversion} = \left(\frac{C_0 - C_e}{C_0} \right) \times 100 \quad (1)$$

where C_0 and C_e (mg L⁻¹) are the initial and equilibrium Diuron concentrations, respectively.

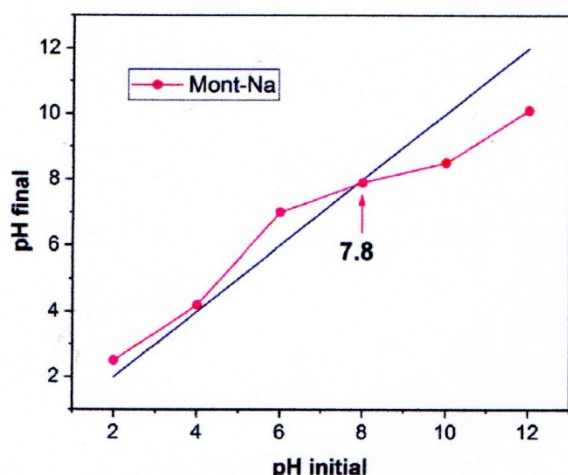


Figure 1. Determination of pH_{pzc} of Mont-Na

2.3.2. High-Performance Liquid Chromatography Coupled to an Ultraviolet Visible Detector (HPLC/UV-Vis)

The Diuron oxidation tests were carried out using HPLC/UV-vis (Shimadzu Prominence UFLCXR, France) on an Aminex HPX-87H column. Isocratic elution was done using $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ 40–60% v/v as a mobile phase. The injection volume and flow rate of the eluent were 20 μL and 1 mL min^{-1} , respectively. The temperature was maintained at 20 $^\circ\text{C}$. Detection was performed across a continuum of wavelengths in the range of 205, 209, 210, and 248 nm. The device was fitted to a data logging station using the LabSolution software. At the end of each oxidation test, the main by-products of the reaction were identified.

3. Results and Discussion

3.1. Characterization of Mont-Na before and after Diuron Degradation Experiments

3.1.1. Point of Zero Charge pH_{pzc}

As shown in Figure 1, the results indicate that the pH_{pzc} value for Mont-Na was 7.8. When the pH is lower than the value of pH_{pzc} , the surfaces are positively charged and can release cations. When the pH is higher than the value of pH_{pzc} , the surfaces are negatively charged and can fix cations.^[26] The pH_{pzc} value of Mont-Na in the previous work was 5.11.^[26]

3.1.2. XRD

X-ray diffraction was carried out for Mont-Na before and after the catalytic oxidation of Diuron (Mont-AO). The spectrum presented in Figure 2A of Mont-Na indicates the presence of certain lines linked to crystalline impurities such as those found in quartz, granite (mica and feldspar), calcite, etc., in addition to the lines relating to Montmorillonite. Through the X-ray diffractogram, the predominant peaks are those of α -quartz type silica SiO_2 ($2\theta = 27^\circ$), and Montmorillonite (5°). In addition, characteristic illite peaks (9° and 29.36°) were observed.^[26]

The diffractogram of Mont-Na shows a basal spacing of 12.29 Å. Previously, the examination of the diffractogram of the local clay (Mont-N) also indicated a grating distance of 12.6 Å.^[25] In the diffractogram of Mont-AO in the presence of the oxidant H_2O_2 , a decrease in the basal distance of Mont-Na was observed, from 12.6 to 11.5 Å. This is probably due to the retention of Diuron on the Mont-Na surface because of the large size of the pollutant molecule compared to its interfoliar space or due to the exchangeable cations of Montmorillonite.

3.1.3. FTIR Study

The spectrum of Mont-Na in Figure 2B represents the two absorption bands characterizing the OH bonds with a peak at 3622 cm^{-1} , related to the characteristics of Montmorillonite.^[27] The recorded spectrum represents an absorption band centered at 1005 cm^{-1} . This band characterizes the stretching vibrations of the Si–O bond and the low intensity band at 1450 cm^{-1} is characteristic for carbonate ions (CO_3^{2-}). The IR spectrum of the Mont-AO sample shows a slight decrease in the intensity of the band corresponding to CO_3^{2-} . In parallel, the characteristic bands for the valence and deformation vibrations of the various groups of Diuron are assigned between 3300 and 3200 cm^{-1} attributed to the valence vibrations (stretching) of the NH bond. The C=O bond is around 1650 cm^{-1} , therefore the pollutant is well retained by Mont-Na.

3.1.4. Specific Surface Area (S_{BET})

It should be noted that the BET equation is generally applicable only over a certain range of relative pressures (between 0.05 and 0.35) where the theoretical and practical curves agree. As is presented in Table 1, the specific surface of Mont-Na increased after the oxidation of Diuron from 43 to 65 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. This supports the probability of Diuron adsorption occurring on the surface of Mont-Na. The micropore volume also increased. This can be explained by the elimination of impurities like carbonates as also shown in the IR spectrum of Mont-AO.

3.1.5. C.H.N.S Elemental Analysis

According to Table 2, the results indicate that the dominant elements were carbon and hydrogen. The mass percentage of carbon decreased after the catalytic degradation of Diuron onto Mont-Na, indicating the probability of breaking one of the functional groups linked to carbonate ions CO_3^{2-} . This is in agreement with the IR spectrum of Mont-AO and the textural measurements.

3.1.6. Thermal Analysis

The thermogravimetric analysis (TGA) of endothermic reactions consists of different stages corresponding to the loss of different water behaviors. In Zone 1 (<100 $^\circ\text{C}$), the first step corresponds to the elimination of hygroscopic water (departure of water molecules free from hydration) at a low temperature. Zone 2

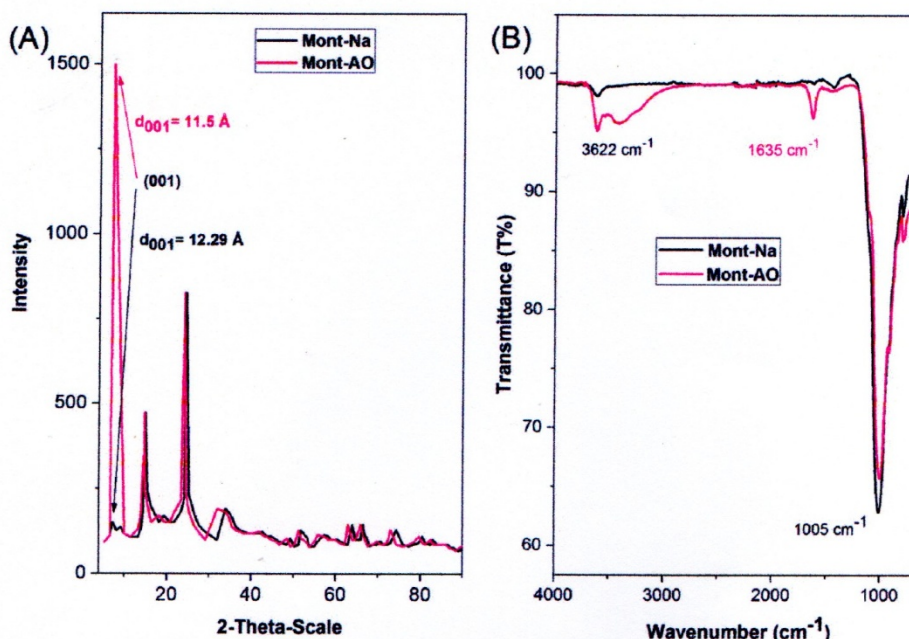


Figure 2. A) X-ray diffractograms of Mont-Na and Mont-AO, B) FTIR spectra of Mont-Na and Mont-AO.

Table 1. Specific surface area (S_{BET}) values of Mont-Na and Mont-AO.

Sample	Mont-Na	Mont-AO
S_{BET} [$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$]	43	65
Volume of micropores [$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$]	0.007	0.016
Pore diameter [Å]	69	51

Table 2. Elemental analysis in mass fractions.

Clay support	Nitrogen [N]	Carbon [C]	Hydrogen [H]
Mont-Na	0.00	0.51	0.76
Mont-AO	0.00	0.32	1.38

(at 450 °C) is where the second level corresponds to the loss in weight associated with the departure of water adsorbed in the interfoliar space. Zone 3 (at T around 600 °C) is the last step that corresponds to the elimination of water from which clay is formed, in addition to the dehydroxylation of the sheets' OH^- and the structure of the clays (crystalline water) adsorbed in the interfoliar space.^[28] In Figure 3A, for Mont-Na, two levels were noticed.

An endothermic peak at 90 °C was found to be associated with a weight loss of about 1.8%. The latter is related to the elimination of the physisorbed water on the surfaces of the particles. A second endothermic peak around 450 °C was accompanied by a weight loss of about 2.3%. This peak corresponds to the water adsorbed in the interfoliar space. The curves of the TGA/DTA analysis of Mont-Na after Diuron oxidation in Figure 3B shows that the thermogravimetric evolution also included the two endothermic stages discussed previously, in addition to the third between 120 and 160 °C relative to the melt-

ing point of Diuron (158.5 °C). The weight loss corresponding to this step for Mont-AO was 3.41%. The loss of mass produced by the increase in temperature is attributed to the desorption of the surface and/or structural water formed due to the presence of Diuron.

3.2. Catalytic Oxidation Studies in the Presence of H_2O_2

3.2.1. Effect of the Catalyst Amount and Contact Time

First, Diuron degradation kinetics have been studied in relation to different amounts of Mont-Na (0.5, 1, 1.5, and 2 g) over 270 min in order to optimize the appropriate amount and reaction time in further experiments. The initial concentration of Diuron used was 20 mg L^{-1} at room temperature and a medium pH value. Before the catalytic degradation process, Mont-Na was tested as an adsorbent. Despite the addition of 1 g of Mont-Na to the Diuron solution during a contact time of 61 h, no adsorption and therefore no results were obtained. Moreover, the experiments with H_2O_2 were realized due to Mont-Na. The oxidation test resulted in a conversion of 30% after 8 h. However, the use of Mont-Na as a catalyst of the H_2O_2 oxidation of Diuron resulted in an increasing rate of Diuron degradation such has been noticed in (Figure 4). The conversion rate increased due to increasing the catalyst amount from 0.5 to 1 g. In this last case, 91% of the conversion rate was obtained after 180 min of stirring. Beyond this time, the conversion remained constant. The conversion rate decreased slightly at 83.5% when the amount of Mont-Na was higher than 1 g. In this case, conversion was reached at 120 min.

The previous study on Diuron oxidation by the coupled ozone-hydrogen peroxide was done under the chosen experimental con-

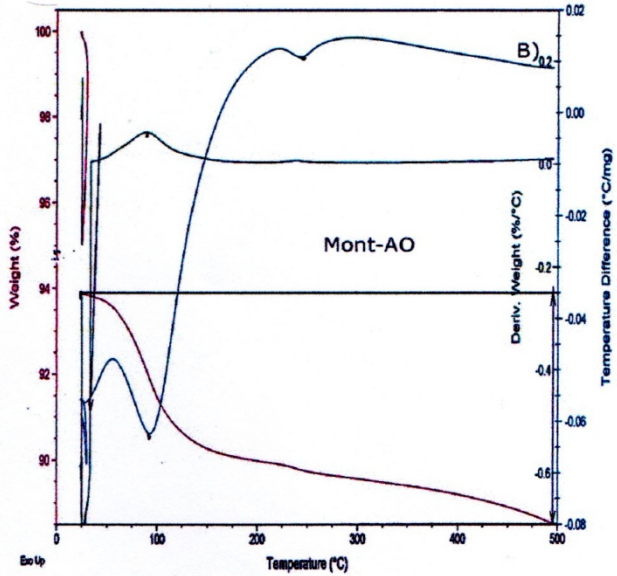
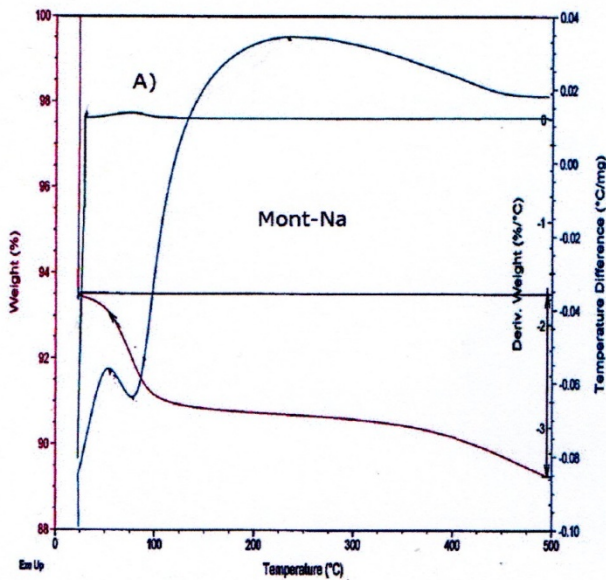


Figure 3. Thermogravimetric analysis of: A) Mont-Na, B) Mont-AO.

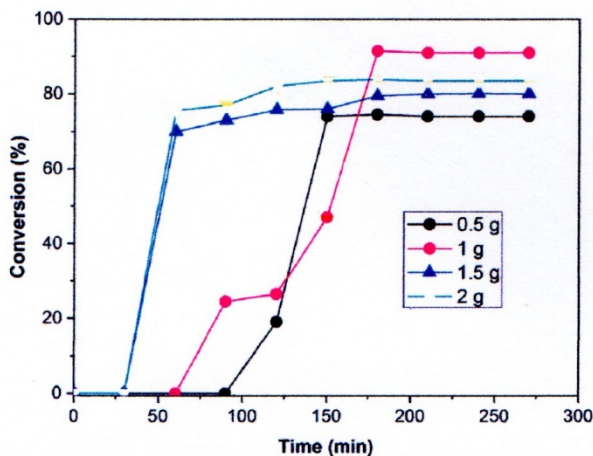


Figure 4. Effect of the catalyst amount and contact time on the catalytic oxidation of Diuron (20 mg L^{-1}). $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, pH 6.3, Diuron/ H_2O_2 (1:1 molar ratio), $V_{\text{solution}} = 50 \text{ mL}$.

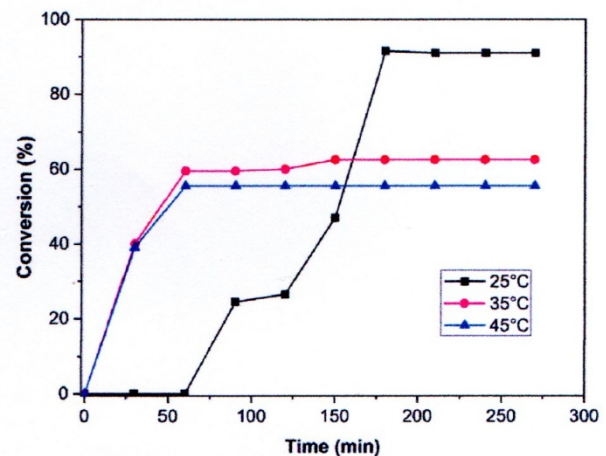


Figure 5. Effect of temperature on the catalytic oxidation of Diuron (20 mg L^{-1}). pH 6.3, Diuron/ H_2O_2 (1:1 molar ratio), catalyst weight = 1 g, $V_{\text{solution}} = 50 \text{ mL}$, contact time = 180 min.

ditions: $C_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$, reaction time = 30 min, ozone applied = 6 mg L^{-1} , pH 7. The study indicated that Diuron was degraded by ozone along at a conversion of 80%, whereas it reached 90% in the presence of hydrogen peroxide.^[17]

3.2.2. Effect of Temperature

The oxidation kinetics in the presence of 1 g of Mont-Na at 25, 35, and $45 \text{ }^\circ\text{C}$ at a fixed reaction time of 180 min is shown in Figure 5. The conversions increase quickly at 60 min when the temperature was higher than $35 \text{ }^\circ\text{C}$. The maximum point of the conversions was 62.5% at $35 \text{ }^\circ\text{C}$ after 150 min and at 55.5% after 60 min at a temperature of $45 \text{ }^\circ\text{C}$. This indicates that the increase in temperature diminishes the degradation of the pollutant by sodium

Montmorillonite. Furthermore, it has been demonstrated in the previous research that the optimal biodegradation of Diuron by *Pseudomonas aeruginosa* FN was obtained at $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ using an initial Diuron concentration of (0.5 mg L^{-1}) and an initial optical density of 0.2.^[4]

3.2.3. Effect of pH

The pH had a significant effect on the oxidation rate of the organic compounds. For this, the kinetics of the catalytic degradation of Diuron using Mont-Na have been studied by varying the pH of the system from 2 to 11. These were adjusted by adding the NaOH (0.1 M) and HCl (0.1 M) solutions. The presented results in Figure 6 show that degradation is favorable in a basic

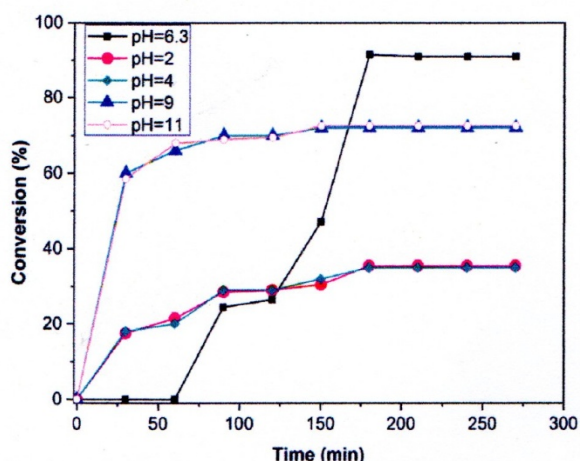


Figure 6. Effect of pH on the catalytic oxidation of Diuron (20 mg L^{-1}). $T = 25^\circ \text{C}$, Diuron/ H_2O_2 (1:1 molar ratio), catalyst weight = 1 g, $V_{\text{solution}} = 50 \text{ mL}$, contact time = 180 min.

medium. In the presence of Mont-Na, the pH of the medium (pH 6.3) was more optimal for a good conversion (91%). At the basic pH values 9 and 11, a conversion rate of 72.5% was achieved with a lower contact time of 150 min. However, the Diuron oxidation gradually decreased at the acidic pH values 2 and 4, and a conversion rate of 35% was obtained after 180 min.

The results can be explained by the pH_{pzc} value of Mont-Na (Figure 1) and by understanding the behavior of Diuron in both acidic and basic environments. The pH_{pzc} value of Mont-Na was 7.8. It is specified previously that at $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$, the surface of the material remains positively charged.^[29] This means that it has more affinity with the molecular form of Diuron. This explains the strong degradation at pH 6.3. At $\text{pH} > 9$, the best rate of conversion is probably due to the precipitation of Diuron under extreme alkaline conditions and not the increased interaction with the Mont-Na surface. Moreover, Diuron molecules ($\text{C}_9\text{H}_9\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}$) have strongly negative polar regions corresponding to pairs of the oxygen atom. This is as well as very positive polar hydrogen atoms around the N–H group. Therefore, the oxygen and N–H groups can be considered highly polar and potential hydrogen bond acceptors and donors.^[30] In the previous research, the efficiency of the photocatalytic Diuron degradation depended on the initial pH of the solution to be irradiated.

The best photocatalytic activity was obtained without modifying the initial pH (6.8) of the Diuron solution (20 mg L^{-1}). This was the case with the catalytic degradation onto Mont-Na. In general, the best degradation efficiencies of Diuron have been obtained at the initial pH values between 5 and 8.^[31]

3.2.4. Analysis of the Samples after the Catalytic Oxidation of Diuron by (HPLC/UV–Vis)

Oxidation processes do not always make it possible to achieve the complete mineralization of phytosanitary substances. This generally results in the formation of by-products whose molecular structure is close to that of the initial compound.^[17] This work

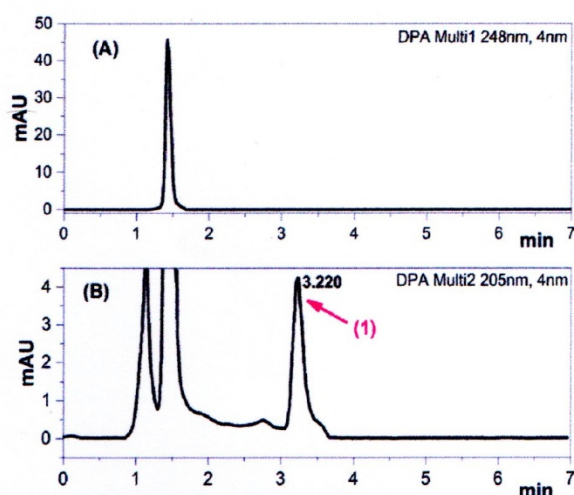


Figure 7. Chromatogram of Diuron degradation by Mon-Na, detected at a) $\lambda = 248 \text{ nm}$ b) $\lambda = 205 \text{ nm}$, PICS: DCA (1). Mobile phase: water: $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ 40–60% v/v; flow rate: 1 mL min^{-1} ; injection volume: $20 \mu\text{L}$.

aimed to examine the evolution of Diuron during its oxidation through Mont-Na. The results of the previous work related to the oxidation of the other phenylureas enabled us to formulate hypotheses on the reaction mechanisms and the compounds likely to form from Diuron, whose wavelength is $\lambda = 248 \text{ nm}$.^[17] It seems that three degradation paths are possible: an attack on the methyl groups or dimethylation with the formation of N^m -(3,4-dichlorophenyl)- N -(methyl)-urea (DCPMU) and of N^m -(3,4-dichlorophenyl)-urea (DCPU), $\lambda = 210 \text{ nm}$, an attack on the chlorine atoms or dehalogenation to lead to N^m -(3-chloro-4-hydroxyphenyl)- N -(methyl)-urea and to the chloride ion, $\lambda = 209 \text{ nm}$, or an attack on the amide group with a formation in the final stage of dichloroaniline and nitrate at $\lambda = 205 \text{ nm}$.^[32]

The formation of the main by-products of Diuron using the visible UV spectrophotometer could not have been detected because of the presence of the second band corresponding to phenol. Its maximum wavelength is around 110 nm, which is close to that of the by-products. At the end of each test, the main reaction products were identified using HPLC/UV–vis.

The criteria used for the identification of the by-products include the retention time ($\pm 0.05 \text{ min}$), and the detection on a continuum of wavelengths in the range of 205, 209, 210, and 248 nm corresponding to DCA, DCPMU, DCPU, and Diuron, respectively. Under the experimental conditions used, a residual of Diuron and the presence of DCA as the only by-products were observed. Notably in Figure 7, which shows the chromatogram relating to the Diuron oxidation detailed previously by Mont-Na with a 91% conversion rate, after 180 min of stirring at 25°C and at the pH of the medium, the disappearance of Diuron and its transformation into 3,4-dichloroaniline (DCA) was demonstrated. An appropriate mechanism is proposed in Figure 8. Previously, by monitoring the metabolites, it was determined that the chemical oxidation process irreversibly resulted in 3,4-dichloroaniline as the only by-product.^[19] In addition, it has been proven that few bacterial isolates degrading Diuron have been described to date. Most of them partially degraded Diuron, giving rise to the metabolite 3,4-DCA.^[13]

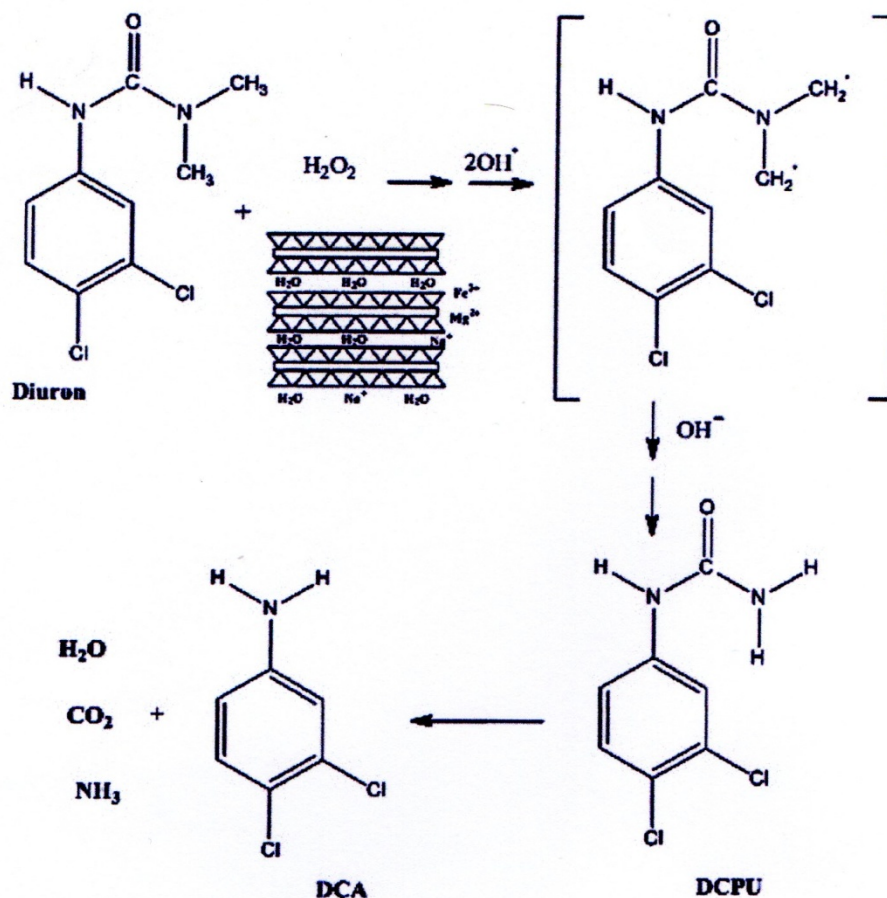


Figure 8. Mechanism of heterogeneous catalytic degradation of Diuron onto Mont-Na.

4. Conclusion

The focus of the present study was to assess the feasibility of Algerian sodium Montmorillonite in the catalytic oxidation of Diuron in the presence of oxygen peroxide. Using H₂O₂ to oxidize Diuron without the Mont-Na catalyst resulted in a conversion of 30% after 8 h in the experiment. Specifically, 91% Diuron degradation was obtained using 1 g of Mont-Na after 180 min of stirring in the presence of H₂O₂ at 25 °C and pH 6.3. The beneficial effect of basic pH was highlighted. In this case, the Diuron conversion was 72.5%. The increase in temperature decreased the degradation conversion. To identify the by-products formed during the reaction, the samples were analyzed using HPLC/UV-vis.

The results prove that Diuron completely disappeared and transformed into 3,4-dichloroaniline (DCA). Possible modifications of the structural, textural, and chemical properties of Mont-Na were detected after the catalytic degradation of Diuron using several techniques (X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis, elemental analysis, and specific surface area). This affirms the retention of the pollutant by this material. Thus, although Mont-Na is a sustainable and efficient catalyst particularly for Diuron removal, evidently more Mont-Na is needed in a tertiary treatment plant to ensure the complete removal of the pollutants as its efficiency de-

creases with its reuse in successive degradation cycles. This study suggests that it is possible to further improve Algerian Montmorillonite's performance in the future through different pillaring techniques.

Acknowledgements

The Algerian Directorate General of Scientific Research and Technological Development (DGRSDT), and the Algerian Ministry of Higher Education and Scientific Research (MESRS) are greatly thanked for their financial support, even for making it possible to join the Algerian-French doctoral scholarships program: PROFAS B + 2019–2020, in order to accomplish and innovate this research work. The authors would like to thank the collaboration of the Institute of Chemistry of Poitiers (IC2MP) for having facilitated the analysis and characterization techniques.

Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

Author Contributions

Z.T.: Investigation; Methodology; Supervision; Writing – original draft; Writing – review & editing. S.T.: Methodology; Validation; Writing – review & editing.

Data Availability Statement

The data that support the findings of this study are available from the corresponding author upon reasonable request.

Keywords

catalytic oxidation, diuron, pesticide, sodium montmorillonite, wastewater

Received: December 20, 2020

Revised: June 15, 2021

Published online:

- [1] M. O. Miranda, B. C. Viana, L. M. Honório, P. Trigueiro, M. G. Fonseca, F. Franco, J. A. Osajima, E. C. Silva-Filho, *Minerals* **2020**, *10*, 132.
- [2] L. Qiu, Z. Dong, H. Sun, H. Li, C. C. Chang, *Water Environ. Res.* **2016**, *88*, 1855.
- [3] S. Kurwadkar, *Water Environ. Res.* **2019**, *91*, 1001.
- [4] D. Kučić Grgić, V. Očelić Bulatović, M. Cvetnić, Z. Dujmić Vučinić, M. Vuković Domanovac, M. Markić, T. Bolanča, *Water Environ. Res.* **2020**, *34*, 61.
- [5] B. S. Choudri, Y. Charabi, *Water Environ. Res.* **2019**, *91*, 1342.
- [6] D. Eletto, F. Reppucci, A. Ronga, V. Altieri, S. Brongo, R. Martinelli, M. De Marco, L. Marzullo, *J. Cell Physiol.* **2021**, *236*, 2616.
- [7] S. Salvestrini, J. Jovanović, B. Adnadjević, *Desalin. Water Treat.* **2016**, *57*, 22868.
- [8] B. Chen, X. Wang, *J. Food Sci.* **2019**, *84*, 2402.
- [9] S. Meephon, T. Rungrotmongkol, S. Puttamat, S. Praserttham, V. Pavarajarn, *J. Environ. Sci.* **2019**, *84*, 97.
- [10] European Food Safety Authority, Review of the existing maximum residue levels (MRLs) for diuron according to Article 12 of Regulation (EC) No 396/2005, *EFSA J.* **2011**, *9*, 2324.
- [11] J. Neury-Ormanni, C. Doose, N. Majdi, J. Vedrenne, S. Morin, S. Höss, W. Traunspurger, *Invertebr. Biol.* **2019**, *138*, e12272.
- [12] S. K. Deokar, G. S. Bajad, P. Bhone, R. P. Vijayakumar, S. A. Mandavgane, *Waste J. Polym. Environ.* **2017**, *25*, 165.
- [13] S. R. Sørensen, R. K. Juhler, J. Aamand, *Pest Manage. Sci.* **2013**, *69*, 1239.
- [14] T. C. Egea, R. da Silva, M. Boscolo, J. Rigonato, D. A. Monteiro, D. Grünig, H. da Silva, F. van der Wielen, R. Helmus, J. R. Parsons, E. Gomes, *Heliyon* **2017**, *3*, e00471.
- [15] M. Khosravi, N. Mehrdadi, G. Nabi Bidhendi, M. Baghdad, *Water Environ. Res.* **2020**, *92*, 588.
- [16] A. P. Bhat, P. R. Gogate, *J. Hazard. Mater.* **2021**, *403*, 123657.
- [17] R. M. Ramirez Zamora, R. Seux, *J. Water Sci.* **1999**, *12*, 545.
- [18] H. Bel Hadjtaief, M. E. Galvez, M. Ben Zina, P. Da Costa, *Arabian J. Chem.* **2019**, *12*, 1454.
- [19] S. Salvestrini, P. Di Cerbo, S. Capasso, *Chemosphere* **2002**, *48*, 69.
- [20] M. Atarod, J. Safari, *ChemistrySelect* **2020**, *5*, 8394.
- [21] S. E. Hearon, M. Wang, T. D. Phillips, *Environ. Toxicol. Chem.* **2020**, *39*, 517.
- [22] I. Feddal, A. Ramdani, S. Taleb, E. M. Gaigneaux, N. Batis, N. Ghaffour, *Desalin. Water Treat.* **2014**, *52*, 2654.
- [23] A. Ramdani, S. Taleb, A. Benghalem, A. Deratani, N. Ghaffour, *Desalin. Water Treat.* **2015**, *54*, 3444.
- [24] R. Sennour, G. Mimane, A. Benghalem, S. Taleb, *Appl. Clay Sci.* **2009**, *43*, 503.
- [25] H. Herbache, A. Ramdani, Z. Taleb, R. Ruiz-Rosas, S. Taleb, E. Morallon, L. Pirault-Roy, N. Ghaffour, *Water Environ. Res.* **2019**, *91*, 165.
- [26] H. Herbache, A. Ramdani, A. Maghni, Z. Taleb, S. Taleb, E. Morallon, B. Rachid, *Desalin. Water Treat.* **2016**, *57*, 20511.
- [27] J. Madejova, *Vib. Spectrosc.* **2003**, [https://doi.org/10.1016/S0924-2031\(02\)00065-6](https://doi.org/10.1016/S0924-2031(02)00065-6).
- [28] A. Toumi, A. Benyocef, A. Yahyaoui, C. Quijada, E. Morallon, *J. Alloys Compd.* **2013**, *551*, 212.
- [29] M. Chauhan, V. K. Saini, S. Suthar, *J. Porous Mater.* **2020**, *27*, 383.
- [30] M. Quirantes, R. Nogales, E. Romero, *J. Hazard. Mater.* **2017**, *331*, 300.
- [31] H. Gallard, J. de Laat, B. Legube, *New J. Chem.* **1998**, *22*, 263.
- [32] D. J. Lapworth, D. C. Gooddy, I. Harrison, J. Hookey, Nottingham, UK, British Geological Survey, 26 pp. (IR/05/049)

INTRODUCTION GENE- RALE

L'utilisation substantielle des composés chimiques est essentielle pour atteindre les objectifs sociaux et économiques de la communauté mondiale et les meilleures pratiques actuelles démontrent qu'ils peuvent être largement utilisés avec un degré élevé de sécurité. Cependant, beaucoup reste à faire pour garantir une utilisation respectueuse de l'environnement des produits chimiques toxiques conformément aux principes du développement durable et pour améliorer la qualité de la vie humaine [1].

Les chercheurs et les entités gouvernementales explorent des solutions pour atténuer la grande quantité de polluants rejetés dans l'environnement, notamment les textiles, les produits pharmaceutiques et de soins personnels (PPSP), les perturbateurs endocriniens (EDC), les alkyphénols, les composés perfluorés, les produits chimiques organiques industriels et les pesticides [2].

Le besoin des sociétés industrielles modernes d'augmenter la production agricole a conduit à une augmentation de l'utilisation des pesticides. Classiquement, les herbicides appliqués en excès dans les champs causant de graves problèmes, et lors de leur application, ils peuvent conduire à la perte de la biodiversité, alors les opérations agricoles intensives pourraient potentiellement contaminer les eaux souterraines avec une variété de pesticides [3].

La consommation mondiale de pesticides est d'environ 2 millions de tonnes par an (dont 45 % pour l'Europe seulement) [4]. Récemment, une étude a examiné la présence de 31 pesticides dans la phase eau, cibles utilisés pour la consommation. L'analyse des évaluations des risques écologiques a révélé un niveau de risque élevé associé à la présence des pesticides dans le milieu aquatique, y compris les organismes [5].

Le Diuron 3-(3,4-dichlorophényl)-1,1-diméthylurée est un herbicide dérivé de l'urée, substitué et homologué pour les usages professionnels et résidentiels. Il est couramment utilisé dans le monde [6]. Il est généralement appliqué comme un herbicide

de prélevée et non sélectif dans les sites agricoles et non agricoles [7, 8]. Sa demi-vie est d'environ 370 jours.

Des concentrations relativement élevées de ce polluant ont été observées dans le monde [9], bien que le Diuron fasse parti des substances classées prioritaires par la directive-cadre européenne (2000/06/CE) [10, 11]. Selon la réglementation de l'Union Européenne (UE), la concentration maximale autorisée de Diuron dans l'eau potable est de 0.1 g/L, et de 4.5 µg/L selon l'OMS. Le Diuron est classé en tant que cancérigène probable pour la santé humaine par L'Agence de Protection de l'Environnement des États-Unis (EPA) [12].

En raison de cette large utilisation, le Diuron et ses métabolites ont été détectés dans les sédiments marins, les eaux de surface et les eaux souterraines, provenant à la fois des bassins versants agricoles et urbanisés.

La dégradation microbienne est considérée comme étant le mécanisme principal de la dissipation du sol du Diuron. [13, 14]. Par conséquent, il est nécessaire d'appliquer des techniques appropriées pour réduire et minimiser le lessivage des herbicides.

Différentes méthodes ont été proposées, parmi lesquelles: les procédés d'oxydation avancés (POA_s), la technologie membranaire, l'adsorption et l'ozonation [15].

L'adsorption est l'une des techniques de purification de l'eau les plus étudiées, car elle est simple et relativement une solution à faible coût et généralement produit une grande qualité à l'effluent traité. Au cours de plusieurs années; des matériaux ont été testés pour l'adsorption du Diuron y compris les minéraux aluminosilicates et les matériaux à base du carbone [7]. Nous pouvons citer par exemple: les multi-parois des nanotubes du carbone (MWCNTs). En effet, l'étude aide à comprendre que leur capacité d'adsorption est supérieure à celle de la Montmorillonite, de la sépiolite, et des cendres [12].

Les procédés d'oxydation avancée sont des processus à médiation radicalaire qui ont la capacité de minéraliser complètement les composés organiques et sont souvent appelés processus « zéro boue ». Les types de POA_s dépendent du type du produit

chimique utilisé, des techniques et des catalyseurs utilisés, dans le but ultime d'oxyder et ainsi de minéraliser le polluant [16]. Les procédés d'oxydation avancés sont largement rapportés pour la dégradation de plusieurs pesticides et, à notre connaissance, le Diuron a été étudié pour sa dégradation en utilisant : l'ozone + H₂O₂ [17], la photocatalyse [18] et l'oxydation chimique [19].

Les transformations catalytiques en tant que protocoles respectueux de l'environnement ont été élargies dans les laboratoires de recherche universitaires et l'industrie chimique. L'utilisation des nanocatalyseurs hétérogènes présente une option prometteuse pour la synthèse des composés organiques afin d'obtenir des performances exceptionnelles en termes de haute activité, de récupération simple et de recyclabilité [1, 20].

Les argiles possèdent certaines propriétés qui en font un choix ultime comme adsorbants ou support de catalyse, tels que le faible coût, la stabilité mécanique et chimique élevée [18]. Les Montmorillonite (MMT) ont une structure en couches d'aluminosilicate 2: 1 avec des surfaces élevées: ce sont des sortes de nano argiles en raison des caractéristiques particulières de ces minéraux [20, 21].

Généralement, quelle que soit l'application particulière, l'efficacité de dégradation ou d'adsorption atteinte dépend fortement de l'origine et des caractéristiques du catalyseur, ainsi que des conditions opératoires employées [18].

Jusqu'à présent, plusieurs oxydes métalliques, tels que : Al, Zr, Cr, Ti et des amas de cuivre ont été incorporés dans des argiles stratifiées [22]. Bien que le comportement des cations métalliques dans l'hydrolyse soit généralement compris, celui des ions d'aluminium est mieux connu. Pour cette raison, les argiles à piliers en Al ont été les premières à être préparées et bien documentées [23], et elles ont des propriétés structurales microporeuses bien définies, une surface spécifique élevée, une bonne stabilité thermique et une charge efficace élevée, par exemple (+) 0.5 % d'Al échangé avec MMT [24].

De manière générale, la Montmorillonite algérienne a été explorée en relation avec l'adsorption des polluants organiques tels que le bleu de méthylène [25], le fluorure [26] et le chlorobenzène [27]. En revanche, la dégradation oxydative de l'ortho-crésol sur MMT a été récemment développée. Les auteurs ont utilisé Mont-Na avec de

l'ozone et ont obtenu un taux de conversion compris entre 96 % et 99 % pour des concentrations initiales d'o-Cr entre 250 et 62.5 mg/L, respectivement [28]. Auparavant, Mont-Na était testé comme catalyseur en présence de H₂O₂ [29]. Les tests catalytiques ont montré un niveau élevé d'activité catalytique. Cela a permis d'atteindre un taux de conversion de 84.6 % après 90 min de temps de réaction à 55 °C [29]. Il est important de souligner que l'utilisation de cet oxydant seul n'est pas efficace pour la plupart des produits organiques [29]. Cependant, l'élimination oxydative du Diuron n'a pas encore été étudiée.

Intérêt du sujet:

Le sujet concerne la protection de l'environnement et le développement durable: la thématique de recherche est axée sur la dépollution des eaux usées par des polluants organiques persistants ciblant un herbicide, le Diuron pour cette étude. Ce dernier pourrait être éliminé grâce à un matériau naturel et très abondant en Algérie, à savoir une bentonite locale. Celle-ci sera donc valorisée pour ses propriétés adsorbantes et catalytiques à dégrader ce polluant.

La démarche scientifique adoptée consiste à utiliser d'abord, la Montmorillonite sodique algérienne (Mont-Na), et à la modifier avec des piliers d'oxyde d'Al, afin de déduire les propriétés adsorbantes et catalytiques de (Mont-Na) et de l'argile pontée (PILC).

Afin de contribuer à une meilleure connaissance de l'adsorption du Diuron, une série d'expérimentations a été adoptée et entreprise. Nous avons mis en évidence trois processus d'adsorption du Diuron (sur Mont-Na, puis sur Mont-Na à pH = 11, et enfin sur PILC) en déterminant les conditions optimales, et en appliquant les cinétiques et les isothermes d'adsorption et les études thermodynamiques.

Ensuite, nous avons étudié l'élimination oxydative du Diuron sur Mont-Na et PILC en présence de peroxyde d'hydrogène H₂O₂.

Les surfaces des matériaux ont été caractérisées avant et après traitement, à l'aide de différentes techniques instrumentales. Il s'agit de la spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF), la diffraction des rayons X (DRX), la mesure de la surface spécifique (méthode BET), l'analyse thermique (ATD/ATG), la microscopie

électronique à balayage (MEB), et l'analyse élémentaire (C.H.N.S). Ainsi que, nous déterminons le point de zéro charge pH_{pzc} , la capacité d'échange cationique (CEC), et les caractéristiques minéralogiques et physico-chimiques.

Les échantillons après le processus d'oxydation ont été analysés par les techniques du dosage et d'analyse, notamment la spectroscopie UV-visible, la mesure du carbone organique total (COT), la mesure du carbone organique dissout (COD). Le métabolite produit a été également analysé à l'aide de la chromatographie liquide à haute performance couplée à un détecteur Ultraviolet Visible (HPLC/UV-Vis).

Structure de la thèse:

Le manuscrit se présente en trois chapitres.

- Dans un premier chapitre, un aperçu bibliographique est présenté sur le phénomène de la pollution environnementale, les propriétés du Diuron, les caractéristiques microscopiques et macroscopiques les plus significatives des matériaux argileux, et les procédés de dépollution, plus particulièrement, l'adsorption et les procédés d'oxydation avancés (POA_s).
- Le deuxième chapitre est plus spécifiquement consacré à la présentation des méthodes utilisées dans la caractérisation minéralogiques et chimiques des matériaux étudiés et des techniques du dosage et d'analyse. Suit, une description des systèmes expérimentaux pour la synthèse d'argiles pontées et les expériences d'adsorption et d'oxydation catalytique du Diuron.
- Le troisième chapitre porte dans un premier temps sur les résultats de caractérisations des matériaux avant le traitement. Dans un deuxième temps, l'adsorption du Diuron par la Montmorillonite Algérienne et l'argile pontée est étudiée. En dernier, le processus de dégradation catalytique du Diuron sur les matériaux étudiés en présence de peroxyde d'hydrogène est détaillé.

Références bibliographiques

- [1]. Maicon O M, Bartolomeu C V, Honório L M, Trigueiro P, Fonseca M G, Francisco F, Josy A O, Edson C S, Oxide-Clay Mineral as Photoactive Material for Dye Discoloration, *Miner.* 10 (2020), 132, <https://doi.org/10.3390/min10020132>
- [2]. Qiu L, Dong Z, Sun H, Li H, Chang C C, Emerging Pollutants – Part I: Occurrence, Fate and Transport, *Water Environ Res.* 88(2016), 1855-75, <https://doi.org/10.2175/106143016x14696400495811>
- [3]. Kurwadkar S, Occurrence and distribution of organic and inorganic pollutants in groundwater, *Water Environ Res.* 91(2019), 1001-1008, <https://doi.org/10.1002/wer.1166>
- [4]. Kučić Grgić D, Ocelić Bulatović V, Cvetnić M, Dujmić Vučinić Z, Vuković Domanovac M, Markić M, Bolanča T, Biodegradation kinetics of Diuron by *Pseudomonas aeruginosa* FN and optimization of biodegradation using response surface methodology, *Water Environ Res.* 34(2020), 61-73, <https://doi.org/10.1111/wej.12505>
- [5]. Choudri B S, Charabi Y, Pesticides and herbicides, *Water Environ Res.* 91(2019), 342-1349, <https://doi.org/10.1002/wer.1227>
- [6]. Eletto D, Reppucci F, Ronga V, Altieri A V, Brongo S, Martinelli R, De Marco M, Marzullo L, Modulation of BAG3 expression in human normal urothelial cells by Diuron., *J Cell Physiol.* 236(2021), 2616-2619, <https://doi.org/10.1002/jcp.30016>
- [7]. Salvestrini S, Jovanović J, Adnadjević B, Comparison of adsorbent materials for herbicide Diuron removal from water, *Desalin. Water Treat.* 57 (2016), 22868-22877, <https://doi.org/10.1080/19443994.2016.1180484>
- [8]. Chen B, Wang X, Combined Approach for Determining Diuron in Sugarcane and Soil: Ultrasound-Assisted Extraction, Carbon Nanotube-Mediated Purification, and Gas Chromatography–Electron Capture Detection, *J. Food Sci.* 84 (2019), 2402-2411, <https://doi.org/10.1111/1750-3841>
- [9]. Meephon S, Rungrotmongkol T, Puttamat S, Praserttham S, Pavarajarn V, Heterogeneous photocatalytic degradation of Diuron on zinc oxide: Influence of surface de-

pendent adsorption on kinetics, degradation pathway, and toxicity of intermediates, *J. Environ. Sci.* 84 (2019), 97-111, <https://doi.org/10.1016/j.jes.2019.04.016>

[10]. European Food Safety Authority, Review of the existing maximum residue levels (MRLs) for Diuron according to Article 12 of Regulation (EC) No 396/2005, *EFSA J.* 9 (2011), 2324

[11]. Neury-Ormanni J, Doose C, Majdi N, Vedrenne J, Morin S, Höss S, Traunspurger W, Tolerance of free-living nematode species to imidacloprid and Diuron, *Invertebr Biol.* 138 (2019), e12272, <https://doi.org/10.1111/ivb.12272>

[12]. Deokar S K, Bajad G S, Bhonde P, Vijayakumar R P, Mandavgane S A, Adsorptive Removal of Diuron Herbicide on Carbon Nanotubes Synthesized from Plastic, Waste. *J Polym Environ.*, 25 (2017), 165-175, <https://doi.org/10.1007/s10924-016-0794-3>

[13]. Sørensen S R, Juhler R K, Aamand J, Degradation and mineralisation of diuron by *Sphingomonas* sp. SRS2 and its potential for remediating at a realistic $\mu\text{g L}^{-1}$ diuron concentration, *Pest Manag Sci*, 69 (2013), 1239-44, <https://doi.org/10.1002/ps.3490>

[14]. Egea T C, Da Silva R, Boscolo M, Rigonato J, Monteiro D A, Grünig D, Da Silva H, Van der Wielen F, Helmus R, Parsons J R, Gomes E, Diuron degradation by bacteria from soil of sugarcane crops, *Heliyon.* 3 (2017), e00471, <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2017.e00471>

[15]. Khosravi M, Mehrdadi N, Nabi Bidhendi G, Baghdad M, Synthesis of sewage sludge- based carbon/TiO₂/ZnO nanocomposite adsorbent for the removal of Ni(II), Cu(II), and chemical oxygen demands from aqueous solutions and industrial wastewater, *Water Environ Res.* 92(2020), 588-603, <https://doi.org/10.1002/wer.1253>

[16]. Bhat A P, Gogate P R, Degradation of nitrogen-containing hazardous compounds using advanced oxidation processes: A review on aliphatic and aromatic amines, dyes, and pesticides, *J. Hazard. Mater.* 403 (2021), 123657, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123657>

- [17]. Ramirez Zamora R M, Seux R, Oxydation du Diuron et identification de quelques sous-produits de la réaction, *J. Water Sci*, 12 (1999), 545–560, <https://doi.org/10.7202/705365>
- [18]. Bel Hadjltaief H, Galvez M E, Ben Zina M, Da Costa P, TiO₂/clay as a heterogeneous catalyst in photocatalytic / photochemical oxidation of anionic reactive blue 19, *Arabian J. Chem*, 12 (2019), 1454-1462, <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.11.006>
- [19]. Salvestrini S, Cerbo P Di, Capasso S S, Kinetics of the chemical degradation of Diuron, *Chemosphere*, 48 (2002), 69-73, [https://doi.org/10.1016/s0045-6535\(02\)00043-7](https://doi.org/10.1016/s0045-6535(02)00043-7)
- [20]. Atarod M, Safari J, Comparative Study of CuO, Fe₃O₄ and CuFeO₄/CuO over Montmorillonite Clay: Green Synthesis, Characterization and Catalytic Activity, *ChemistrySelect*. 5 (2020), 8394-8404, <https://doi.org/10.1002/slct.202001849>
- [21]. Hearon S E, Wang M, Phillips T D, Strong Adsorption of Dieldrin by Parent and Processed Montmorillonite Clays, *Environ Toxicol Chem*. 39 (2020), 517-525, <https://doi.org/10.1002/etc.4642>
- [22]. Chauhan M, Saini V K, Suthar S, Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from water by adsorption on aluminum pillared clay, *J Porous Mater.*, 27 (2020), 383-393, <https://doi.org/10.1007/s10934-019-00817-8>
- [23]. Vicente M A, Gil A, Bergaya F, Pillared Clays and Clay Minerals, *Dev. Clay Sci*. 5 (2013), 523-557, <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098258-8.00017-1>
- [24]. Nistor D, Dron P I, Surpățeanu G G, Optimized procedure for clay pillaring with aluminum species used in depollution. *J Therm Anal Calorim* , 84 (2006) , 527–530, <https://doi.org/10.1007/s10973-005-6632-9>
- [25]. Feddal I, Ramdani A, Taleb S, Gaigneaux E M, Batis N, Ghaffour N, Adsorption capacity of methylene blue, an organic pollutant by Montmorillonite clay, *Desalin. Water Treat.* 52 (2014), 2654-2661, <https://doi.org/10.1080/19443994.2013.865566>
- [26]. Ramdani A, Taleb S, Benghalem A, Deratani A, Ghaffour N, Enhancement of Saharan groundwater quality by reducing its fluoride concentration using different m

terials, Desalin. Water Treat. 54 (2015), 3444-3453, <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.910838>

[27]. Sennour R, Mimane G, Benghalem A, Taleb S, Removal of the persistent pollutant chlorobenzene by adsorption onto activated Montmorillonite., Appl. Clay Sci. 43 (2009), 503-506, <https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.06.019>

[28]. Taleb Z, Ramdani A, Berenguer R, Ramdani N, Adjir M, Taleb S, Morallón E, Nemmich S, Tilmatine A, Combined ozonation process and adsorption onto bentonite natural adsorbent for the o-cresol elimination, J. Environ. Anal. Chem. 2021, (in press), <https://doi.org/10.1080/03067319.2020.1865335>

[29]. Herbache H, Ramdani A, Taleb Z, Ruiz-Rosas R, Taleb S, Morallon E, Pirault-Roy L, Ghaffour N, Catalytic Degradation of o-Cresol Using H₂O₂ onto Algerian Clay-Na, Water Environ Res. 91 (2019), 165-174, <https://doi.org/10.1002/wer.1022>

Chapitre I

**ETUDE BIBLIOGRA-
PHIQUE**

Partie 1

Pollution et santé environ-
nementale

I.1.1. Introduction:

Robert Pampalon définit la santé environnementale en termes de relation entre l'homme et son milieu, qui se traduit notamment par la capacité de mener à bien ses activités habituelles. Dans la plupart des villes hautement industrialisées, la santé et la qualité de vie des individus semblent être affectées par la présence de nombreuses usines polluantes [1].

La pollution est une contamination de l'environnement due à une nouvelle répartition dans la biosphère de molécules initialement présentes sur terre ou à l'introduction d'une nouvelle substance. Pour les écosystèmes, il s'agit la plupart du temps de molécules exogènes, mais parfois de molécules endogènes à la terre [2].

Partout dans le monde, des milliers de produits chimiques constituent un risque pour les populations et les écosystèmes. Les populations des pays en développement sont particulièrement vulnérables, car elles sont généralement mal informées [3].

L'homme est une partie intégrante des écosystèmes terrestres. Pour répondre à ses besoins sans cesse plus importants en termes alimentaire et sanitaire, il a synthétisé volontairement toutes sortes de molécules de plus en plus complexes, comme les produits phytosanitaires. Ses activités ont généré ou augmenté la présence naturelle d'autres contaminants, sans réelle maîtrise de leur gestion. In fine, il a modifié les cycles naturels, comme celui de l'eau, en dégradant sa qualité et en cherchant à canaliser son écoulement [4].

L'augmentation considérable de la productivité agricole à l'hectare en Europe depuis 1945 n'aurait pas été possible sans la généralisation de l'emploi des engrais et pesticides. Mais aujourd'hui, ces produits sont mis en cause dans la dégradation de l'environnement, particulièrement sensible dans les régions d'agriculture intensive, notamment à travers la pollution des rivières et des nappes par les pesticides [5].

I.1.2. D'où vient la pollution ?

Depuis l'Antiquité et jusqu'au XVIIIe siècle, le principal combustible utilisé était le bois. Outre son utilisation pour les constructions, il permettait de chauffer les

métaux dans les forges artisanales. La force musculaire des animaux et des hommes ou la force mécanique de l'eau ont été utilisées pour faire fonctionner des machines. Au XIXe siècle, la révolution industrielle a permis de passer d'une société agricole à une société industrielle grâce à des nouvelles sources d'énergie : le charbon puis le pétrole et le gaz. Cette révolution a complètement transformé les sociétés humaines, avec notamment l'avènement de nouveaux modes de transport, le développement de nombreuses industries et le passage à une agriculture industrielle intensive. Malheureusement, tous ces progrès nécessitent des sources d'énergies qui ne sont pas toutes inépuisables et ont également une grande incidence sur l'environnement en termes de pollution. La combustion des matières premières fossiles, les différentes industries mais également l'agriculture engendrent des substances polluantes qui sont émises dans l'air, le sol ou l'eau [6].

I.1.3. Impact de la pollution:

On distingue différents types de pollution atmosphérique ayant des effets sur la santé. Parmi eux, on peut citer le smog, issu de réactions entre des oxydes d'azote et des composés organiques volatiles, qui limite la visibilité atmosphérique. Les particules, libérées notamment par les pots d'échappement, peuvent engendrer des pathologies respiratoires et cardiaques. La pollution atmosphérique peut également engendrer des pluies acides qui vont contaminer le milieu aquatique. Les différents polluants peuvent avoir un effet néfaste sur la santé humaine et provoquer des cancers. Ils œuvrent également à la perte de la biodiversité dans de nombreux écosystèmes [6].

I.1.4. Lutte contre la pollution:

La relation entre l'économie et l'environnement a beaucoup évolué. Actuellement, il est nécessaire de réaliser une intégration efficace de l'économie et de l'environnement et de développer des outils et des stratégies qui satisfont les exigences d'un développement durable, et qui luttent contre la pollution, tels que :

- Les politiques réglementaires concernent un ensemble de mesures et législations mis en place dans un but de trouver des solutions et de diminuer des problèmes environnementaux en définissant des normes, des standards, et des seuils limites qu'il ne faut pas dépasser.
- Les instruments économiques reposent sur les principes et les forces du marché. Il s'agit d'utiliser les prix, c'est-à-dire de modifier les coûts et les avantages des options offertes aux agents économiques, en fonction d'objectifs environnementaux.
- La certification environnementale et labels écologiques [7].

I.1.5. Pollution et réglementation en Algérie :

L'état Algérien a commencé d'abord par établir un rapport national sur l'état et l'avenir de l'environnement en l'an 2000, qui a été adopté par le conseil des ministres le 12 Août 2001 et un autre en 2003. A partir de ce rapport, est né un certain nombre d'instruments réglementaires, nous retrouvons d'un côté des instruments juridiques par la promulgation des lois, et d'autres instruments économiques et des incitations financières [7]:

- Loi n° 83-03 du 5 février 1983 relative à la protection de l'environnement ;
 - Art. 9. La protection des terres contre la désertification, l'érosion et la remontée des sels dans les terres à vocation agricole est d'utilité publique.
 - Art. 32. Nous entendons par pollution de l'atmosphère, au sens de la présente loi, l'émission dans l'atmosphère de gaz, de fumées ou de particules solides ou liquides, corrosives, toxiques ou odorantes, de nature à incommoder la population, à compromettre la santé ou la sécurité publique ou à nuire aux végétaux, à la production agricole et aux produits agro-alimentaires, à la conservation des constructions et monuments ou au caractère des sites.

- Art. 89. Tout résidu d'un processus de production, de transformation ou d'utilisation, toute substance, matériau, produit ou, plus généralement, tout bien, meuble abandonné ou que son détenteur destine à l'abandon.
 - Art. 109. Les dispositions du présent chapitre tendent à protéger l'homme et son environnement contre les risques qui peuvent résulter des substances chimiques, tels qu'ils se présentent à l'état naturel ou qu'ils sont produits par l'industrie tant à l'état pur qu'incorporés dans les préparations.
-
- Loi n° 01 - 19 du 12 décembre 2001 relative à la gestion, au contrôle et à l'élimination des déchets.
 - Loi n° 01 - 20 du 12 décembre 2001 relative à l'aménagement et au développement durable du territoire.

D'autre part, la réglementation récente du traitement des déchets est précisée par le décret exécutif n° 04-410 du 2 Dhou El Kaada 1425 correspondant au 14 décembre 2004 fixant les règles générales d'aménagement et d'exploitation des installations de traitement des déchets et les conditions d'admission de ces déchets au niveau de ces installations [8].

Vient ensuite, le décret exécutif n° 2006-104 du 29 Moharram 1427 correspondant au 28 février 2006 fixant la nomenclature des déchets, y compris les déchets spéciaux dangereux [8].

I.1.6. Pollution par les pesticides

I.1.6.1. Définition des pesticides:

‘Pesticide’ ou action de tuer un nuisible. Les pesticides chimiques de synthèse sont des substances chimiques ou des mélanges de substances destinés à lutter contre les nuisibles tels que les insectes, les champignons, les moisissures ou les mauvaises herbes. Les substances utilisées sont également connues sous le nom de « produits de protection des plantes » ou « produits phytosanitaires » [9].

I.1.6.2. Classification des pesticides:

Les pesticides peuvent être classés soit par rapport à leur action et nous retrouvons :

- Les herbicides: ils éliminent les végétaux qui gênent la croissance des plantes à protéger.
- Les fongicides: ils combattent la prolifération des maladies provoquées par les champignons ou les bactéries.
- Les insecticides: ils éliminent les insectes nuisibles aux végétaux. Ils sont aussi utilisés en milieu urbain contre tout type d’insectes.

D’autres aussi moins utilisés peuvent être cités tels que les acaricides, les nématicides les rodenticides, etc. [10]

I.1.6.3. Importance des pesticides:

Parmi les avantages des pesticides, nous pouvons citer:

- Protéger les végétaux ou les produits végétaux contre tous les organismes nuisibles ou à prévenir leurs actions.
- Exercer une action sur les processus vitaux des végétaux, pour autant qu’il ne s’agisse pas de substances nutritives (par exemple, les régulateurs de croissance).

- Assurer la conservation des produits végétaux, sauf si ces substances ou produits font l'objet de dispositions particulières concernant les agents conservateurs.
- Détruire les végétaux indésirables ou détruire des parties de végétaux, freiner ou prévenir une croissance indésirable des végétaux.
- L'utilisation des pesticides peut aussi jouer un rôle en matière de la santé publique, soit vis-à-vis certains insectes comme les moustiques qui représentent des vecteurs de maladies graves tel que la malaria, soit vis-à-vis certains végétaux comme l'ambroisie; c'est une plante invasive possédant un pollen très allergisant qui provoque chez les personnes sensibles des pathologies notamment respiratoire (rhinite, trachéite) ou cutané (urticaire). [11]

I.1.6.4. Quels sont les dangers des pesticides ?

Les dangers des pesticides sur l'environnement sont nombreux. En plus de tuer l'espèce visée, ils peuvent aussi très bien contaminer et tuer les autres acteurs de la chaîne alimentaire. Les oiseaux, par exemple, sont très souvent atteints par les pesticides en mangeant des insectes contaminés. De plus, les pesticides polluent l'air que nous respirons, et cela peut être le cas des réserves d'eau au point de rendre cette dernière non potable.

Difficile de quantifier avec exactitude tous les méfaits des pesticides sur la santé, mais beaucoup de dangers sont déjà connus. Même avec une faible exposition, les pesticides peuvent avoir de graves conséquences sur l'organisme, comme provoquer l'infertilité masculine, des cancers, mais aussi atteindre gravement les fœtus. Les pesticides peuvent, en effet, provoquer des avortements spontanés ou de graves malformations fœtales. De nombreux cas d'intoxication aiguë aux pesticides, parfois mortels, ont aussi déjà été décelés en milieu agricole, où l'exposition aux pesticides est la plus importante [12].

I.1.6.5. Utilisation des pesticides en Algérie:

En Algérie, l'usage des insecticides, des fertilisants, des engrais, de détergents et autres produits phytosanitaires se répand de plus en plus avec le développement de l'agriculture, mais aussi dans le cadre des actions de lutte contre les vecteurs nuisibles. La lutte antiacridienne menée au cours de cette dernière décennie a entraîné le déversement de milliers de tonnes d'insecticides représentés par (des organophosphorés, des carbamates et la deltaméthrine). Ces divers types de traitements par les pesticides se font généralement pour parer à l'urgence, mais sans souci aucun des conséquences environnementales directes et des conséquences sanitaires sur le long terme liées aux infiltrations de ces substances non dégradables dans les sols, dans les sources et les nappes, puis vers les écosystèmes: les végétaux, les animaux et nécessairement l'homme [13].

La fabrication des pesticides a été assurée par des entités autonomes de gestion des pesticides, mais avec l'économie du marché actuelle, plusieurs entreprises se sont spécialisées dans l'importation d'insecticides et divers produits apparentés. Ainsi, environ 100 produits phytosanitaires sont homologués en Algérie, dont une quarantaine de variétés sont largement utilisées par les agriculteurs [13].

Partie 2

Généralités sur le Diuron

I.2.1. Introduction:

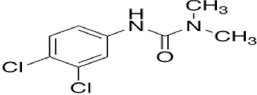
Les pesticides sont largement utilisés dans le monde entier pour contrôler les mauvaises herbes afin d'augmenter la production agricole. Classiquement, les herbicides appliqués en excès dans les champs causant de graves problèmes et au cours de leur application, ils peuvent conduire à la perte de la biodiversité. En fonction de leurs propriétés chimiques, ils peuvent être facilement transformés en biotique / abiotiques ou persistent dans le sol en un état adsorbé dans les eaux souterraines et de surface [14].

Bien que le Diuron soit principalement dégradé par les micro-organismes, il conduit à la formation de la 3,4-dichloroaniline, qui se révèle être plus nocif que le composé parent. La matière organique joue un rôle important dans l'adsorption du Diuron à la surface du sol, et peut également agir comme un catalyseur efficace lors de sa dégradation abiotique [14].

I.2.2. Généralités sur le Diuron:

Le Diuron (de nom IUPAC, 3-(3,4-dichlorophényl)-1,1-diméthyl-urée) est un produit phytosanitaire (pesticide) ayant un effet herbicide [15-17] dont les principales propriétés sont consignées dans le tableau suivant:

Tableau. I.1: Les principales propriétés du Diuron [18].

Description	Formule moléculaire brute: C ₉ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O 
Principaux synonymes	Noms Français : <ul style="list-style-type: none"> (DICHLORO-3,4- PHENYL)-3- DIMETHYL-1,1- UREE Noms Anglais : <ul style="list-style-type: none"> Diuron
Apparence	Solide cristallin, blanc, inodore
Propriétés physico-chimiques	Masse molaire : 233.1 g/mol Point de fusion : 158.5 °C Point d'ébullition : décomposition à 180 °C Solubilité dans l'eau : 0.042 g/l à 20 °C Pression de vapeur saturante : 1.1×10 ⁻³ m Pa (25 °C)
Inflammabilité et explosibilité	Ininflammable
Réactivité	Stabilité : Ce produit est instable dans les conditions suivantes: Lorsqu'il est chauffé, il se décompose à 189 degrés Celsius en diméthylamine et isocyanate de dichloro-3,4 phényle. Incompatibilité : Ce produit est incompatible avec les acides et les alcalis.

Ce pesticide s'adsorbe facilement à partir du sol par le système racinaire des plantes, et dont il agit au niveau de la photosynthèse en inhibant la réaction de Hill. En

effet, il empêche la production d'oxygène et bloque le transfert des électrons au niveau du photosystème II de la photosynthèse [19].

I.2.3. Usage:

Cet herbicide a été largement utilisé afin de contrôler les graminées et une grande variété de mauvaises herbes annuelles et persistantes à feuilles larges (Figure. I.1) [20].



Figure. I.1 : Application du Diuron [20].

I.2.4. Situation du Diuron dans le monde:

L'apport alimentaire maximal de Diuron absorbé par un adulte canadien serait, en théorie, d'environ 0.48 mg/jour, en supposant que chaque culture pour laquelle l'emploi est homologué renferme la Teneur Maximale en Résidus (TMR) (1986). [21]

Le Diuron n'a pas été souvent inclus dans les enquêtes sur la contamination des eaux canadiennes; il a été décelé une fois lors d'une enquête couvrant 15 puits privés

de l'Ontario. Aux États-Unis, le Diuron a été trouvé dans 0.03 % de plus de 900 échantillons d'eaux souterraines (1988) [22].

Une enquête en Australie, y compris PPSP (56 produits pharmaceutiques et 3 produits de soins personnels), et 38 pesticides ont été analysés dans l'eau provenant de 30 sites à côté des eaux pluviales prises dans l'ensemble de Sydney. Les chercheurs ont déterminé la distribution et l'abondance des polluants émergents dans le site d'étude. Le paracétamol et le Diuron ont été détectés dans l'ensemble des eaux de 30 sites répartis à travers l'ensemble de l'estuaire [23].

93 % des fleuves et rivières français sont contaminés par des pesticides interdits qui sont toujours présents en 2011, et parmi les substances les plus quantifiées «le Diuron» [24].

En 2016 L'Organisation Non Gouvernementale Française (ONG), qui milite pour une meilleure prise en compte de l'impact des pesticides sur la santé, a fait analyser une vingtaine d'échantillons de poussière de maisons situées à proximité de cultures, et rechercher 61 pesticides différents, dont une majorité de perturbateurs endocriniens qui provoquent des dérèglements hormonaux. L'ONG signale aussi que trois produits ont été retrouvés dans tous les échantillons: le perméthrine, le tebuconazole et le diméthomorphe, et une autre substance, le Diuron, et pourtant interdit depuis 2008, a été retrouvée dans 90% des habitations [25].

I.2.5. Toxicologie:

Le Diuron est absorbé majoritairement par les voies respiratoires et digestives. Chez l'homme, il est métabolisé assez rapidement par hydroxylation et N-désalkylation et fini majoritairement dans les urines. Dans le cas des tests sur les rats et les chiens, on les retrouve principalement dans les fèces et lors d'une exposition prolongée, on constate peu de stockage dans les tissus [20].

Du point de vue de la toxicité aiguë, la DL50 par voie orale sur les rats est de 3.4 g/kg et dans le cas de la DL50 cutanée, elle est supérieure à 2 g/kg. Les effets,

toxiques s'accroissent sur les individus en carence de protéine. Pour ce qui est des intoxications chroniques par ingestion, elles entraînent une perte de poids et divers anomalies dans le sang, la rate et le foie [20].

Actuellement, le groupe de travail du Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC) a intégré 4 nouveaux pesticides dans sa classification des produits cancérogènes, notamment ; le 3,3', 4,4' -tétrachloroazobenzène ou TCAB. Le TCAB résulte de la dégradation de plusieurs molécules couramment employées dans les herbicides : le Propanile, le Linuron, le Néburon et le Diuron [26].

I.2.6. Ecotoxicologie:

Le Diuron est légèrement toxique pour les oiseaux et la faune aquatique. Des effets négatifs sur la structure des communautés bactériennes ainsi que sur leur activité ont néanmoins été observés. Nous savons que le 3,4-dichloroaniline présente une plus importante toxicité que le Diuron. Donc le réel problème que pose le Diuron pour l'environnement provient de son principal produit de dégradation [20].

Un point d'exemple; le nombre de pêcheurs actifs sur l'étang de Thau, baisse encore cette année, la raison est simple : selon Emmanuelle Roques, responsable du laboratoire Environnement- Ressource d'Ifremer, il n'y a plus de larves de palourdes, d'escargots, d'oursins. Et probablement c'est dû au manque d'apport d'eau douce vers l'étang ou cette fameuse algue, le "tabac" (un macrophyte de type dictyota), qui a envahi les fonds ; les conséquences d'une pollution au Diuron, un pesticide qui a longtemps été utilisé par les agriculteurs en bord de lagune [27].

I.2.7. Règlementation et législation :

En se fondant sur les évaluations de la Direction des aliments du ministère de la santé nationale et du bien-être social en 1986; l'Apport Quotidien Acceptable (AQA) de Diuron est de 0.15 mg/L [28].

Selon la réglementation de l'Union Européenne (UE), la concentration maximale autorisée d'un herbicide tel que le Diuron dans l'eau potable est de 0.1 µg /L, et 4.5 µg/L selon l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) [29]. Pour ce qui est du milieu agricole, la législation française a interdit son utilisation en tant que produit non associé à partir du 30 juin 2003 [20].

Et puis, le ministère de l'agriculture et de la pêche indique des délais à la distribution et à l'utilisation aux fabricants de produits phytopharmaceutiques contenant les substances citées ci-dessous (Tableau. I.2) [30].

Tableau. I.2: Dates limites d'écoulement des stocks et d'utilisation des produits phytopharmaceutique contenant les substances: carbosulfan, carbofuran, Diuron, cadusafos ou haloxyfop-R. [30].

Substances	RETRAIT AMM	Dates limites d'écoulement des stocks	
		A la distribution	A l'utilisation
<i>carbosulfan</i>	<i>1^{er} décembre 2007</i>	<i>30 mai 2008</i>	<i>13 décembre 2008</i>
<i>carbofuran</i>	<i>1^{er} décembre 2007</i>	<i>31 août 2008</i>	<i>13 décembre 2008</i>
<i>Diuron</i>	<i>1^{er} décembre 2007</i>	<i>30 mai 2008</i>	<i>13 décembre 2008</i>
<i>cadusafos</i>	<i>1^{er} décembre 2007</i>	<i>30 mai 2008</i>	<i>15 décembre 2008</i>
<i>haloxyfop-R</i>	<i>1^{er} décembre 2007</i>	<i>30 mai 2008</i>	<i>15 décembre 2008</i>

Du point de vue Européen en 1998, 19 producteurs/fournisseurs de Diuron ont été comptés. Dans le cas de la législation de l'Union Européenne, cet herbicide a d'abord été interdit par la décision 2007/417/CE à la suite de l'examen relatif à l'inscription à l'annexe I de la directive 91/414/CE, puis autorisé par la décision 2008/91/CE du 29 septembre 2008. Toutefois, le Diuron fait à présent parti des substances dangereuses qui se verront progressivement supprimées dans les 20 ans de prestation, selon la directive 2000/60/CE [20].

Les objectifs de réduction des rejets de substances dangereuses dans les eaux de surface sont désormais connus : une note technique précise les inclinaisons que devront adopter les futurs schémas directeurs d'aménagement et de gestion des eaux (Sdage). Ces outils permettent de planifier la gestion de l'eau durant six ans (2015-

2021), et d'essayer d'atteindre le bon état prévu par la Directive Cadre Européenne sur l'eau.

Du point de vue national, c'est la loi n° 87-17 du 1^{er} août 1987, relative à la protection phytosanitaire, qui a instauré au départ les mécanismes qui permettent une utilisation efficace des pesticides en Algérie [13]. L'édition de l'index des produits phytosanitaires à usage agricole en Juillet 2015, traite ces derniers y compris le Diuron par catégorie avec des indications sur les caractéristiques qui ont prévalu à leurs homologations en Algérie [31]. L'édition la plus récente de 2017 nous a servi pour fixer les conditions d'utilisation du Diuron en Algérie (Tableau. I.3) [32]

Tableau. I.3: Utilisation du Diuron en Algérie [32]

Matière active	Concentration	Culture	Dose d'utilisation	Observation	Firme	Représentant
Diuron	80 G/L	Culture maraichère /	2 L/ha	Mentionner sur l'étiquette - Toxique pour les poissons et les Crustacées. - Eviter de traiter près des plans d'eau	ZELL CHIMIE INTERNATIONAL S.L.U -Espagne	EURL AGRO-SEM CONSULTING
		Pomme de terre				
		Pépinière	1-1.5 L/ha			
		Maïs	1 à 2 L/ha			
		Agrumes	2 à 4 L/ha			

Partie 3

**Structure et propriétés
chimiques des matériaux
argileux**

I.3.1. Introduction:

La bentonite est une argile dont le nom vient de Fort Benton aux Etats-Unis, connue aussi sous le terme de terre à foulon, elle peut être considérée comme une smectite, étant essentiellement type de phyllosilicate constitué de Montmorillonite de formule $(\text{Na}, \text{Ca})_{0.3}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Cette dernière fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne (France). Les gisements de bentonites sont d'origines volcanique et hydrothermale [33].

A cause de leur grande performance et leur stabilité thermique, de nombreux laboratoires de recherches scientifiques se sont intéressés aux bentonites pontées (modifiées). Le pontage des argiles réside dans l'intercalation entre leurs feuillets de gros polycations simples ou mixtes dans le but d'obtenir des matériaux microporeux, à structure rigide, avec un grand espacement interfoliaire [34-37].

I.3.2. Généralités sur les bentonites

I.3.2.1. Propriétés des bentonites:

La bentonite possède de diverses propriétés, notamment elle absorbe les protéines. Les boues bentoniques (recelant une fraction de bentonite), sont utilisées dans les travaux de terrassement, de parois moulées, du fait de leur capacité à laisser la place rapidement et facilement aux bétons, elles peuvent être ajoutées au compost [33].

Il existe une certaine diversité parmi les matériaux commercialisés sous le terme de bentonite [33], dont les performances dépendent de:

- La teneur en montmorillonite présente dans le produit.
- La concentration relative de la bentonite en sodium et en calcium.
- La finesse de mouture qui a une conséquence indirecte sur l'activité de la bentonite, à poids égal, une bentonite fortement broyée a une surface

d'exposition supérieure et s'hydrate plus rapidement que la bentonite plus grossière.

- Des additifs chimiques éventuellement introduits lors de la fabrication du matériau commercialisé.

I.3.2.2. Structure des bentonites:

- Le feuillet: La charge d'un feuillet varie de 0.2 à 0.6 électrons par maille, selon la localisation des substitutions et le taux d'occupation des couches octaédriques. La montmorillonite possède environ 0.3 à 0.4 électrons par maille.
- La particule primaire: Les particules constituent le premier niveau d'organisation, elles sont caractérisées par un empilement de feuillets identiques parallèlement à leur plan de base. Les forces de cohésion entre feuillets sont plus faibles que celles existant au sein du feuillet. Si nous considérons les principales espèces minéralogiques; la structure de la particule observée dans un plan perpendiculaire au plan des feuillets peut se présenter suivant trois grands types d'empilements: empilement ordonné, empilement semi-ordonné (ou désordre translationnel) et empilement désordonné.
- L'agrégat: C'est un ensemble de particules primaires orientées dans toutes les directions. Les agrégats ont une taille qui varie de 0.1 à 10 microns. Il s'agit d'un assemblage de particules dont l'arrangement est gouverné par le type de forces résultant des interactions entre particules (et du degré de compaction). [33].

La forme et la distribution des espaces poreux dépendent de la granulométrie de l'argile, de son caractère gonflant et aussi du fluide interstitiel et des contraintes auxquelles la bentonite est soumise. Les trois types d'espaces liés à l'organisation de la phase solide dans des argiles ont été décrits [33]:

- L'espace interfoliaire; sépare deux feuillets dans un empilement, il est généralement occupé par les couches d'eau adsorbée (1 à 4) et des cations échangeables, et son épaisseur est compris entre 1.5 et 2.5 nm.
- L'espace interparticulaire; séparant les particules argileuses qui forment les agrégats (Figure I.2), il est susceptible de diminuer jusqu'à atteindre la valeur de l'espace interfoliaire pour les argiles fortement compactées.
- L'espace interagrégats; a une section moyenne comprise entre 1.6 et 16 nm où l'eau circule librement (eau libre) limitant les effets électrostatiques de la double couche.

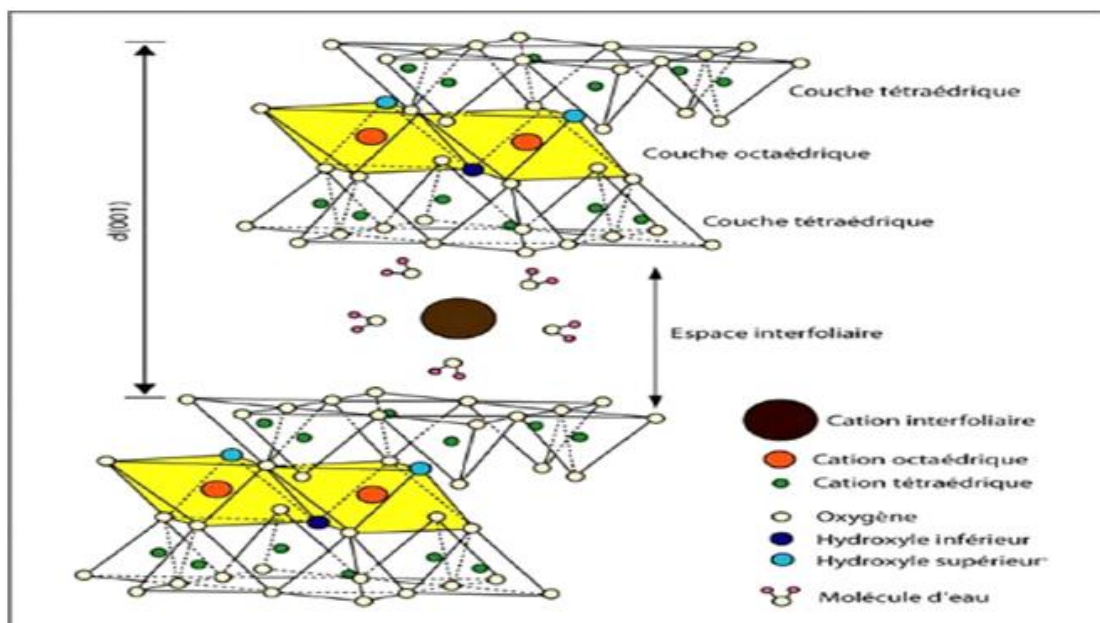


Figure. I.2: Structure d'une Montmorillonite [38]

I.3.2.3. Utilisation:

De maintes applications, toujours plus nombreuses et dans différents domaines (forage, fonderie, céramique, peinture, pharmacie, terres décolorantes...).

La majeure partie de la bentonite exploitée dans le monde est utilisée comme terre décolorante et dans l'industrie du pétrole en tant que catalyseur de craquage et

hydrocraquage. Dans le domaine de la dépollution, la bentonite connaît un vaste champ d'application visant soit la dégradation des composés organiques polluants, soit leur transformation sous des formes moins nocives, et dans un autre domaine, la Montmorillonite a été utilisée dans la synthèse des zéolithes comme une source de silice [39].

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 bentonites les plus importants économiquement se trouvent à Oran (ouest algérien). Nous révélons en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes [40].

I.3.2.4. Sodée ou calcique ?

Il existe plusieurs variétés de bentonite; grise, beige, rose, verte et blanche qui est la plus pure. Et cette différence se fonde sur les différents éléments dont elle est constituée. Le calcium, le potassium, le sodium, et l'aluminium, sont ainsi présents en proportions différentes.

Les plus disponibles sont les bentonites sodiques naturelles, les bentonites calciques, les bentonites calciques activées, les bentonites sodiques activées [41].

La bentonite de calcium (où le calcium est le cation échangeable majoritaire) et la bentonite de sodium (où le sodium est le cation échangeable majoritaire); sont deux types bien connus. La seconde citée est faite à partir d'un flocon de cristal plat, la Montmorillonite qui a une forte charge négative. Elle est appelée bentonite de sodium ou bentonite de calcium du fait de l'absorption d'un cation à l'intérieur de la molécule. Ce dernier joue un rôle très important. Les deux types de bentonite sont des agents de liaison efficaces [41].

En raison de sa capacité à se développer, la bentonite de sodium joue un rôle majeur dans l'industrie du forage de pétrole et de gaz. Pomper une suspension de ben-

tonite, de l'eau et d'autres additifs vers le bas à travers le train de tiges de forage. La nature de gonflement de la bentonite de sodium s'avère utile dans l'étanchéité des trous de forage afin d'éviter des ruptures de forage et d'infiltration [41].

La bentonite de sodium est l'agent de liaison préféré pour une utilisation dans le collage de métaux et des sables de fonderie, même si la bentonite de calcium améliore l'aptitude à l'écoulement et les chiffres de sable de fonderie pour la fabrication de pièces moulées non ferreux. Les fonderies emploient également la bentonite de sodium [42].

En médecine; la bentonite de calcium apporte du calcium à l'organisme tout en éliminant les toxines [43].

I.3.3. Les argiles pontées (Pillared-Clays):

Les argiles à piliers d'oxydes métalliques (traduit du terme en anglais Pillared Interlayered Clays (P.I.L.C)) peuvent être obtenues par le procédé dit de pontage (pillaring en anglais). Ce procédé consiste à échanger en première étape les cations interfoliaires du minéral argileux avec des polycations de métal issus au préalable de l'hydrolyse de l'élément métallique et à calciner par la suite à température élevée (300 – 500 °C) pour transformer les polycations en piliers d'oxydes métalliques (Figure I.3). La distance basale interlamellaire d_{001} de la smectite intercalée par des espèces de polycations métalliques augmente par rapport à celle caractéristique du minéral argileux de départ. Le pontage confère au minéral argileux une stabilité thermique accrue et l'ouverture de ses espaces interfoliaires engendrant par conséquent une augmentation de sa surface spécifique et de son volume microporeux [44].

De nombreux travaux sur les argiles pontées rapportent des informations sur les différentes méthodes de synthèse et de caractérisation texturales. Dans le domaine de l'adsorption, les Complexes Organo-Argileux (COA), hydrophobes et organophiles, ont été largement utilisés dans la dépollution des eaux contaminées par certains micropolluants organiques tels que des phénols, des pesticides, des colorants, ... Quelques autres laboratoires ont développé une troisième catégorie de matrices adsorbantes désignées sous l'appellation "Complexes Organo-Inorgano-Argileux" (COIA) ou argiles pontées mixtes destinées essentiellement au traitement des eaux par adsorption [45].

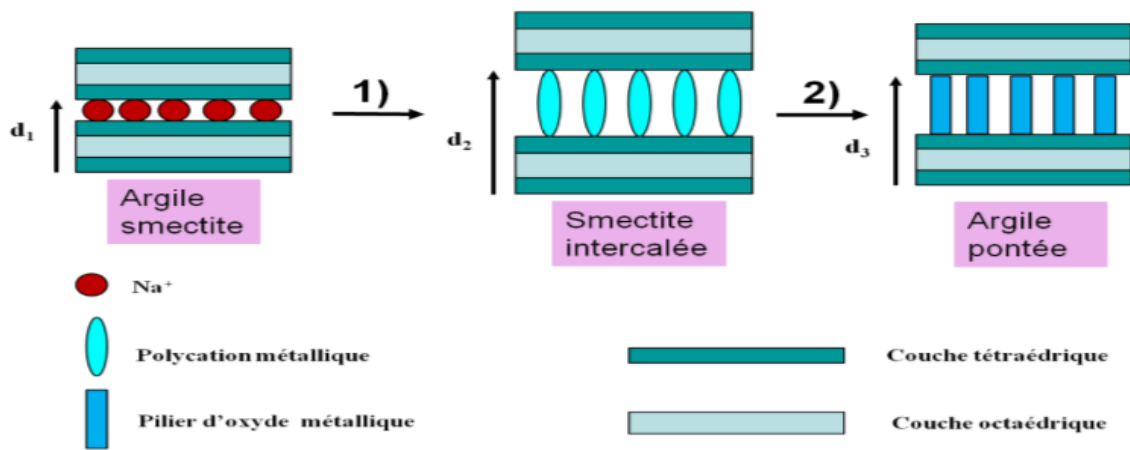


Figure. I.3: Représentation schématique des étapes mises en jeu dans la technique de pontage

Etape 1 : intercalation de l'oligomère cationique du métal

Etape 2 : calcination

Partie 4

Procédés de dépollution

I.4.1. Introduction:

L'adsorption est l'une des techniques de purification de l'eau les plus étudiées, car elle est simple et relativement une solution à faible coût et généralement produit une grande qualité à l'effluent traité. Au cours de plusieurs années; des matériaux ont été testés pour l'adsorption du Diuron y compris les matériaux à base du carbone [46]. En effet, l'étude aide à comprendre que leur capacité d'adsorption est supérieure à celle de la montmorillonite, de la sépiolite, et de cendres [29].

Les Processus d'Oxydation Avancés (POA_S) ont la capacité de minéraliser complètement les composés organiques et sont souvent appelés processus «sans boue». Les types de POA_S dépendent du type des produits chimiques utilisés, des techniques et des catalyseurs utilisés [47]. Ils sont largement rapportés pour la dégradation de plusieurs pesticides. Les transformations catalytiques présentent une option prometteuse en termes de forte activité, de récupération simple et de recyclabilité.

I.4.2. Phénomène d'adsorption

I.4.2.1. Définition:

L'adsorption est un procédé de traitement qui définit la propriété de certains matériaux à fixer sur leur surface des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.) d'une manière plus ou moins réversible. Il y'aura donc un transfert de matière de la phase aqueuse ou gazeuse vers la surface solide. Le solide acquiert des propriétés superficielles (hydrophobie ou hydrophilie) susceptibles de modifier l'état d'équilibre du milieu (dispersion, floculation) [40].

I.4.2.2. Types d'adsorption:

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: Ce type d'adsorption résulte de l'établissement d'un échange de forces de faible énergie entre la surface d'un solide et les molécules à proximité de cette surface. Dans ce cas, la rétention est le résultat des liaisons de nature électrostatique de type Van Der Walls. Du point de vue énergétique, la physisorption se produit aux basses températures avec des énergies de l'ordre de 10 Kcal.mol⁻¹. 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 du produit adsorbé.

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. L'adsorption chimique se distingue par des énergies d'adsorption plus élevées (20 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. 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 [40].

I.4.2.3. Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption:

Température: L'adsorption est un processus exothermique et par conséquent son déroulement doit être favorisé à basse température.

Nature de l'adsorbant: L'adsorption d'une substance donnée croît avec la diminution de la taille des particules de l'adsorbant, ce qui permet aux composés de la solution de pénétrer dans les capillaires de la substance, donc la subdivision de la particule du solide influe directement sur les pores de ce dernier ainsi que sur sa surface spécifique qui va être développée.

Nature de l'adsorbat: Pour qu'il y'ait une bonne adsorption il faut qu'il y'ait d'abord une affinité entre le solide et le soluté. En règle générale, les solides polaires, adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Par contre les solides non polaires, adsorbent préférentiellement des substances non polaires et l'affinité pour le substrat croît avec la masse moléculaire de l'adsorbat.

Surface spécifique: La surface spécifique est une donnée essentielle de la caractérisation des solides et des matériaux poreux. Il est clair que l'on cherche à conférer aux adsorbants une grande surface spécifique, cette grandeur désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant.

pH: Ce paramètre détermine la solubilité d'un constituant dans l'eau et par conséquent sa mobilité qui influe sur son adsorption [48].

I.4.2.4. Les différents types d'isothermes d'adsorption:

Une isotherme d'adsorption est la courbe reliant l'activité de l'adsorbat contenu dans une atmosphère donnée et connue à la quantité d'adsorbat adsorbée sur un solide en équilibre avec cette atmosphère.

L'isotherme d'adsorption est ainsi le reflet des interactions entre un solide et un adsorbat. Nous admettons généralement la classification suivante (Figure I.4) :

Type I: Présence d'un plateau horizontal jusqu'à saturation $P/P_0 = 1$. Ce type d'isotherme est caractéristique du remplissage de micropores (de dimension moléculaire, Ia, ou de dimension plus élevée, Ib).

Type II: Ces isothermes sont très répandues, pour des solides non poreux ou macroporeux.

Type III: Ces isothermes correspondent à des solides non poreux ou macroporeux, caractéristiques de faibles interactions adsorbat/adsorbant comparées aux interactions adsorbant/adsorbant, (surface/surface).

Type IV: Ici il y a remplissage de mésopores et condensation capillaire dans les pores.

Type V: Ici il y a remplissage de mésopores et condensation capillaire dans les pores, comme pour le type IV, mais les interactions adsorbat/adsorbant sont plus faibles.

Type VI: Ce type d'isotherme en « marches » est très rare : il ne se rencontre que pour des surfaces très homogènes.

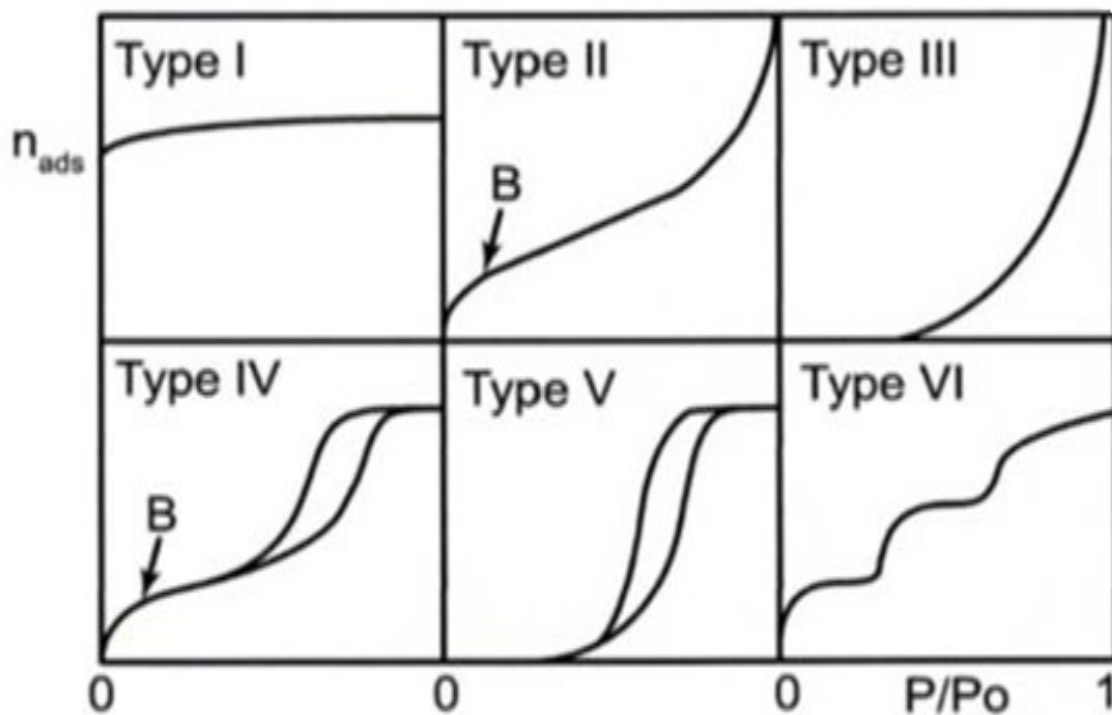


Figure. I.4: Le reflet du comportement d'un solide vis-à-vis d'un adsorbat.

I.4.2.5. Les principaux adsorbants:

La capacité d'adsorption du solide dépend de la surface développée ou surface spécifique du matériau. Les solides dans les milieux naturels (argiles, silice...) possédant des surfaces spécifiques variables avec l'état physico-chimique du milieu aqueux

(pH, nature des cations liés, saturation de la surface par des molécules organiques...). Ainsi pour atteindre un effet d'adsorption important, il est nécessaire que la surface de l'adsorbant soit la plus grande possible [48].

Parmi les adsorbants utilisés en pratique, citons en premier lieu les différentes espèces de charbons adsorbants spécialement préparés (charbon de bois, d'os, etc..). Ils peuvent acquérir une porosité très développée et, par conséquent, une très grande surface des pores. Ainsi, 1 g de bon charbon adsorbant (charbon actif ou activé) à une surface poreuse interne de 400 à 900 m² [48].

En plus des charbons actifs, nous utilisons comme adsorbants d'autres substances très poreuses ou fortement dispersées, comme le silicagel, l'alumine, le Kaolin et certaines Alumino-silicates. 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, 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 [48].

I.4.3. Procédés d'oxydation avancés (POA_s)

I.4.3.1. Définition:

Le terme POA se réfère à un ensemble de procédés d'oxydation, caractérisé par une utilisation commune des radicaux HO• pour détruire les composés organiques complexes et non biodégradables en produits finis à l'état ultime.

I.4.3.2. Les radicaux hydroxyles:

Les POA_s sont basés sur la formation in situ et l'utilisation des espèces radicalaires (en particulier les radicaux hydroxyles) très oxydantes et non sélectives. Ces dernières peuvent être produites par différents procédés: chimique, photochimique, sonochimiques ou électrochimique [49].

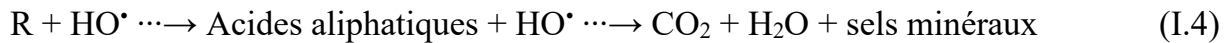
Le transfert de ces processus naturels à des dimensions techniques industrielles nécessite des méthodes pour la production efficace des radicaux hydroxyles « libres » OH^\bullet en concentration suffisante à partir de précurseurs appropriés. Sur la Figure I.5 suivante, nous illustrons les principales caractéristiques des radicaux hydroxyles libres OH^\bullet [50].



Figure. I.5: Caractéristiques du radical OH^\bullet [50]

Les radicaux oxydatifs générés (tels que $\bullet\text{OH}$) sont capables d'attaquer les polluants organiques avec des constantes de vitesse généralement dans l'ordre de $10^8 - 10^{10} \text{ M s}^{-1}$, conduisant à la formation des acides aliphatiques, puis à la minéralisation (Eq. I.4). Les réactions d'oxydation impliquant les radicaux hydroxyles et des substrats organiques (RH, PhX, RX) sont classées comme des réactions d'arrachement d'un atome d'hydrogène (Eq. I.1), d'addition sur une liaison insaturée (Eq. I.2) et de transfert d'électrons (Eq. I.3) [49, 51].





I.4.3.3. Classification des procédés d'oxydation avancée

I.4.3.3.1. Procédés photochimiques:

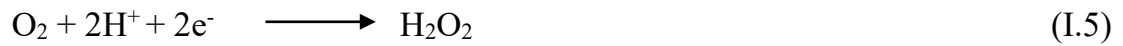
Les technologies photochimiques présentent les avantages d'être simples, propres, relativement peu coûteuses et généralement plus efficaces que les POA_s chimiques. En outre, ils peuvent désinfecter les eaux et détruire les polluants. Par conséquent, les rayonnements UV ont été couplés avec des oxydants puissants tels que O₃ et H₂O₂, y compris, dans certains cas, une catalyse avec Fe³⁺ ou TiO₂, résultant en divers types de POA_s photochimiques importants. Ces processus photochimiques sont capables de dégrader et / ou détruire les polluants au moyen de trois réactions possibles, dont la photodécomposition, basée sur l'irradiation UV, l'excitation et la dégradation des molécules polluantes, l'oxydation par action directe de O₃ et H₂O₂ et l'oxydation par photocatalyse ou TiO₂, induisant la formation de radicaux •OH [52].

I.4.3.3.2. Procédés électrochimiques d'oxydation avancée (POAE):

Les procédés électrochimiques d'oxydation avancée permettent d'éliminer ou de réduire les quantités de réactifs chimiques en produisant les oxydants directement dans le milieu par électrochimie. Généralement, nous rencontrons deux catégories de procédés électrochimiques pour produire les radicaux hydroxyles:

- La méthode électrochimique classique la plus habituelle pour la destruction des polluants organiques est l'oxydation anodique. Cette méthode est basée sur la génération des radicaux hydroxyles adsorbés (•OH) sur la surface d'une anode de haute surtension d'oxygène par l'oxydation de l'eau [53].
- Le procédé électro-Fenton se distingue des autres POA par la génération in situ du réactif de Fenton conduisant à la production des radicaux hydroxyles. Il s'agit de la réaction de Fenton assistée par électrochimie. Le principal intérêt

de ce procédé réside dans la génération catalytique des radicaux hydroxyles en utilisant comme seul réactif l'oxygène (air comprimé) dissous pour former du peroxyde d'hydrogène (Eq. I.5). Le fer (catalyseur) est piégé dans le cycle d'oxydoréduction (Eq. I.6) et il n'est pas observé de précipité ferrique, à cause de sa faible concentration et du pH du milieu [53].



Références bibliographiques

- [1]. Pampalon R, Raymond G, Beaudry D, Gauthier D, Les variations géographiques de la santé au Québec : une analyse de l'enquête Santé Québec par aire homogène. Cahiers de géographie du Québec, 34(1990), 137–160. <https://doi.org/10.7202/022101a>
- [2]. Planète viable, La pollution dans tous ses états, (2013)
- [3]. Centre de recherches pour le développement international, l'écosanté porte fruit, programme écosystèmes et santé humaine, Ottawa, Canada (2010)
- [4]. ZGHEIB S, Flux et sources des polluants prioritaires dans les eaux urbaines en lien avec l'usage du territoire, thèse de doctorat, école nationale des ponts et chaussées, (2009)
- [5]. Institut National de la Recherche Agronomique (INRA), La lutte contre la pollution des eaux par les pesticides Limiter les apports, réduire les fuites, Paris
- [6]. Résumé d'après le documentaire de Michael ANDREWS, Martin HUGUES GAMES et Jacques COLIN (BBC) "La naissance de l'Europe, 3ème partie: la révolution industrielle", <http://cm1cm2.ceyreste.free.fr/revolution.html> (site consulté le 15 novembre 2020)
- [7]. Commission mondiale sur l'environnement et le développement, 1988, p.51
- [8]. TALEB Z, Étude de la dépollution de l'O-crésol des effluents industriels par électro-adsorption, thèse de doctorat, Université Djillali Liabès Sidi Bel-Abbès, (2015)
- [9]. Ma commune sans pesticides Guide des solutions [archive], 2017
- [10]. McGrath M T, What are Fungicides. The Plant Health Instructor. (2016), <https://doi.org/10.1094/PHI-I-2004-0825-01> (site consulté le 15 novembre 2020)

[11]. Pesticides, 2015, NIH. <https://www.niehs.nih.gov/health/topics/agents/pesticides/> (site consulté le 15 novembre 2020)

[12]. Quels sont les dangers des pesticides? <https://www.futurasciences.com/planete/questions-reponses/pollution-sont-dangers-pesticides-4105> (site consulté le 15 novembre 2020)

[13]. Mustapha Bouziani, L'usage immodéré des pesticides : De graves conséquences sanitaires, <http://www.santetropicale.com/santemag/algerie/poivue51.htm> (site consulté le 15 novembre 2020)

[14]. Salvestrini S, Di Cerbo P, Capasso S, Kinetics of the chemical degradation of Diuron, Chemosphere, 48 (2002), 69-73, [https://doi.org/10.1016/s00456535\(02\)000437](https://doi.org/10.1016/s00456535(02)000437)

[15]. Eletto D, Reppucci F, Ronga A, Altieri V, Brongo S, Martinelli R, De Marco M, Marzullo L, Modulation of BAG3 expression in human normal urothelial cells by Diuron., J Cell Physiol. (2021), 2616-2619, <https://doi.org/10.1002/jcp.30016>

[16]. Meephon S, Rungrotmongkol T, Puttamat S, Praserttham S, Pavarajarn V, Heterogeneous photocatalytic degradation of Diuron on zinc oxide: Influence of surface dependent adsorption on kinetics, degradation pathway, and toxicity of intermediates, J. Environ. Sci., 84 (2019), 97-111, <https://doi.org/10.1016/j.jes.2019.04.016>

[17]. Egea T C, Da Silva R, Boscolo M, Rigonato J, Monteiro D A, Grünig D, Da Silva H, Van der Wielen F, Helmus R, Parsons J R, Gomes E, Diuron degradation by bacteria from soil of sugarcane crops, Heliyon., 3 (2017), e00471, <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2017.e00471>

[18]. Fiche complète CNESST (commission des normes, de l'équité, de la santé et de sécurité de travail)

[19]. Moncada A, Environmental fate of Diuron, Environmental Monitoring Branch, (2004)

[20]. Mesquita Fernandes D, Chimie environnementale : Étude des effets du Diuron sur l'environnement, page 12, (2010)

- [21]. Ministère de la Santé Nationale et du Bien-être Social, National pesticide residue limits in foods, Direction des aliments, Ottawa, (1986)
- [22]. Hiebsch S.C, The occurrence of thirty-five pesticides in Canadian drinking water and surface water, Rapport non publié préparé pour la Direction de l'hygiène du milieu, Ministère de la Santé Nationale et du Bien-être Social, (1988)
- [23]. Qiu L, Dong Z, Sun H, Li H, Chang CC, Emerging Pollutants – Part I: Occurrence, Fate and Transport, Water Environ Res., 88 (2016), 1855-75, <https://doi.org/10.2175/106143016X14696400495811>
- [24] Santé: 93% des fleuves et rivières français sont contaminés par les pesticides (2013), <https://www.bioaddict.fr/article/sante-93-des-fleuves-et-rivieres-francais-sont-contamines-par-les-pesticides-a4101p1.html> (site consulté le 20 novembre 2020)
- [25]. Inquiétants pesticides (2016), <https://www.lapresse.ca/vivre/sante/201611/08/01-5039000-inquietants-pesticides.php> (site consulté le 20 novembre 2020)
- [26]. <https://www.lequotidiendumedecin.fr/specialites/cancerologie/cinq-nouveaux-pesticides-entrent-dans-la-classification-du-circ> (site consulté le 20 novembre 2020)
- [27]. Thau : "Il n'y a plus une palourde et ça me rend malade", <https://www.midilibre.fr/2016/01/09/il-n-y-a-plus-une-palourde-et-ca-me-rend-malade,1267607.php> (site consulté le 20 novembre 2020)
- [28]. Le Diuron (1989) <https://www.canada.ca/content/dam/canada/health/canada/migration/healthy-canadians/publications/healthy-living-vie-saine/water-diuron-eau/alt/water-diuron-eau-fra.pdf> (site consulté le 20 novembre 2020)
- [29]. Deokar S K, Bajad G S, Bhonde P, Vijayakumar R P, Mandavgane S A, Adsorptive Removal of Diuron Herbicide on Carbon Nanotubes Synthesized from Plastic, Waste. J Polym Environ., 25 (2017), 165-175, <https://doi.org/10.1007/s10924-016-0794-3>
- [30]. Ministère de L'Agriculture et de la Pêche, Avis aux fabricants distributeurs et utilisateurs de produits phytopharmaceutiques contenant les substances Carbosulfan,

Carbofuran, Diuron, Cadusafos, Haloxyfop-R, journal officiel de la république française, (2007)

[31]. Directrice de la Protection des Végétaux et des Contrôles Techniques, Index des produits phytosanitaires à usage agricole, Algérie, (2015)

[32]. Directrice de la Protection des Végétaux et des Contrôles Techniques, Index des produits phytosanitaires à usage agricole, Algérie, (2017)

[33]. BOUTARFA M, Caractérisation physique et rhéologique de la bentonite de Maghnia, mémoire de Magister, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed BOUDIAF, (2012)

[34]. Maicon O M, Bartolomeu C V, Honório L M, Trigueiro P, Fonseca M G, Francisco F, Josy A O, Edson C S, Oxide-Clay Mineral as Photoactive Material for Dye Discoloration, Miner., 10 (2020), 132, <https://doi.org/10.3390/min10020132>

[35]. Bel Hadjltaief H, Galvez M E, Ben Zina M, Da Costa P, TiO₂/clay as a heterogeneous catalyst in photocatalytic / photochemical oxidation of anionic reactive blue 19, Arabian J. Chem., 12 (2019), 1454-1462, <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.11.006>

[36]. Atarod M, Safari J, Comparative Study of CuO, Fe₃O₄ and CuFeO₄/CuO over Montmorillonite Clay: Green Synthesis, Characterization and Catalytic Activity, ChemistrySelect., 5 (2020), 8394-8404, <https://doi.org/10.1002/slct.202001849>

[37]. Hearon S E, Wang M, Phillips T D, Strong Adsorption of Dieldrin by Parent and Processed Montmorillonite Clays, Environ Toxicol Chem., 39 (2020), 517-525, <https://doi.org/10.1002/etc.4642>

[38]. RAMDANI A, Réduction de la salinité des eaux saumâtres sahariennes par rétention d'ions fluorures sur des matériaux naturels actives : comparaison avec les procédés membranaires, thèse de doctorat, Université Djillali Liabès Sidi Bel Abbès, (2012)

- [39]. MANSRI A, Vanadium supporté sur Montmorillonite intercalée au titane V/TI - PILC: Préparation, caractérisation et réactivité en peroxydation du cyclohexane, mémoire de Master, Université Abou-Bakr Belkaid – Tlemcen, (2011)
- [40]. BOUZIANE N, Elimination du 2- Mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre, mémoire de Magister, Université Mentouri de Constantine, (2007)
- [41]. Stabilité protéique et collage des vins blancs a la bentonite, <https://www.vignevin-occitanie.com/fiches-pratiques/stabilite-proteique-et-collage-des-vins-blancs-a-la-bentonite/> (site consulté le 22 novembre 2020)
- [42]. Qu'est-ce que l'argile bentonite utilisés pour ? <http://fr.winesino.com/alternative-medicine/other-alternative-medicine/1007049772.html> (site consulté le 22 novembre 2020)
- [43]. L'argile de bentonite: composition, utilisation et effets secondaires, <https://fr.medlicker.com/837-argile-de-bentonite-composition-avantages-et-effets-secondaires> (site consulté le 22 novembre 2020)
- [44]. BOUNA L, Fonctionnalisation des minéraux argileux d'origine marocaine par TiO₂ en vue de l'élimination par photocatalyse de micropolluants organiques des milieux aqueux, thèse de doctorat, Université de Toulouse, (2012)
- [45]. BOURAS O, Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles: synthèse et caractérisation, thèse de doctorat, Université de Limoges, (2003)
- [46]. Salvestrini S, Jovanović J, Adnadjević, Comparison of adsorbent materials for herbicide: Diuron removal from water, Desalin. Water Treat., 57(2016), 22868-22877, <https://doi.org/10.1080/19443994.2016.1180484>
- [47]. Bhat A P, Gogate P R, Degradation of nitrogen-containing hazardous compounds using advanced oxidation processes: A review on aliphatic and aromatic amines, dyes and pesticides, J. Hazard. Mater., 403 (2021), 123657, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123657>.

- [48]. BOUGDAH N, Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite, Mémoire de Magister, Université de 20 Août 55, Skikda, (2007)
- [49]. MAMMERRI L, Dégradation photocatalytique du 1-Naphtol en présence d'oxyde de fer naturel chromophore et de TiO₂ en solution aqueuse, thèse de doctorat, Université Mentouri de Constantine, (2016)
- [50]. CHEBLI D, Traitement des eaux usées industrielles: Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique, thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas de Sétif., (2012)
- [51]. Herbache H, Etude de la dégradation oxydative du crésol par adsorption sur la bentonite, thèse de doctorat, Université Djillali Liabès de Sidi Bel-Abbes, (2019)
- [52]. SAAIDIA S, Dégradation d'un colorant cationique par photocatalyse, électrooxydation et leur couplage, thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar d'Annaba, (2018)
- [53]. Oturan M.A, Pinson J, Hydroxylation by electrochemically generated $\cdot\text{OH}$ radicals. Mono- and polyhydroxylation of benzoic acid: products and isomers' distribution, J. Phys. Chem. 99 (1995) 13948-13954, <https://doi.org/10.1021/j100038a029>

Chapitre II
MATERIELS ET
METHODES

II.1. Introduction:

L'objectif de ce chapitre est de décrire les techniques analytiques ainsi que les protocoles expérimentaux utilisés.

En premier lieu, les méthodes de caractérisation des matériaux argileux seront présentées telles que ; la spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF), la diffraction des rayons X (DRX), la mesure de la surface spécifique (méthode BET), l'analyse thermique (ATD/ATG), la microscopie électronique à balayage (MEB), et l'analyse élémentaire (C.H.N.S). Ainsi que, le point de zéro charge pH_{pzc} , la capacité d'échange cationique (CEC), et les caractéristiques minéralogiques et physico-chimiques seront déterminés.

Les techniques du dosage et d'analyse seront décrites, notamment la spectroscopie UV-visible, la mesure du carbone organique total (COT), la mesure du carbone organique dissout (COD) et la chromatographie liquide à haute performance couplée à un détecteur Ultraviolet Visible (HPLC/UV-Vis).

En second lieu, les systèmes expérimentaux seront détaillés pour la synthèse d'argiles pontées et les expériences d'adsorption et d'oxydation catalytique du Diuron sur les différents adsorbants et catalyseurs.

II.2. Préparation des matériaux argileux

II.2.1. Montmorillonite sodée (Mont-Na):

L'argile choisie en premier, dans cette étude, est une argile de type bentonite sodée obtenue d'une entreprise algérienne: Entreprise Nationale des Produits Miniers non Ferreux (l'ENOF), prête à être utilisée.

Cette bentonite sodée est préparée par l'ENOF à partir de la bentonite brute selon un mode opératoire précis avec 3 % de Na_2CO_3 [1]. Le choix de ce dopant pour activer la bentonite a permis de préparer une bentonite de forage de bonne qualité et

qui présente des propriétés en accord avec les exigences de la norme API (American Petroleum Institute) [1].

II.2.2. Synthèse des argiles pontées par la méthode conventionnelle (PILC):

Le mode opératoire opté pour la synthèse de l'argile pontée par le chlorure d'aluminium est le suivant:

- Préparation de la solution pontante (formation du pilier aluminique : le polyca-tion $AlOH_3$):

À une température ambiante, une solution de $AlCl_3$ (0.4M) a été titrée par une solution de NaOH (1.2M) selon le rapport molaire ($\frac{OH}{Al} = 3$), goutte à goutte à l'aide d'une burette.

Afin d'éviter la formation du précipité, l'homogénéisation de la solution est réalisée par un agitateur rapide et puissant modèle (KM02 Electronic-Jankeand Kunkel IKA-WERK-) [2].

Cette opération est suivie par un temps de vieillissement ou de maturation de 24 h.

Simultanément, une suspension aqueuse d'argile sodée à 2 % a été agitée fortement pendant 1 h. Le délai de décantation est de 24 heures.

- Dosage par le sel de sodium (NaCl) en excès :

100 mL d'argile en suspension ont été titrés par 200 mL de la solution pontante, en goutte à goutte, sous une agitation rapide.

Les réactifs se sont interagis pendant 4 h. Puis le milieu réactionnel a été chauffé pendant 1 h à 80 °C, ayant pour objectif d'intercaler le pilier aluminique dans l'espace interfoliaire de l'argile.

Le délai de décantation du mélange est de 24 h.

L'argile a été filtrée et lavée à l'aide d'une centrifugeuse de type « Horizontal-centrifuge-Apatee Swing 3000 » jusqu'à l'élimination des chlorures.

➤ Traitement thermique:

- Séchage à l'étuve, à 80 °C pendant 20 h
- Calcination à 350 °C pendant 1h30.

II.2.3. Synthèse des argiles pontées par microondes (PILCM) et ultrasons (PIL-CU):

➤ À une température ambiante, une solution d' AlCl_3 (0.4M) a été titrée par une solution de NaOH (1.2M) selon le rapport molaire ($\text{OH}/\text{Al} = 3$), goutte à goutte à l'aide d'une burette. Afin d'éviter la formation du précipité, l'homogénéisation de la solution est réalisée par un agitateur rapide et puissant.

La solution pontante obtenue a vieilli par irradiation pendant 5 min à 200 W dans un four à micro-ondes de type (ANTON PAAR PRO Solv 60HZ) à l'Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP) (Figure II.1) [3].

2 g d'argile a été mélangés avec 200 mL de la solution pontante, sous une agitation rapide de 30 min. La suspension résultante a vieilli par rayonnement micro-ondes pendant 5 min à 200 W, ayant pour objectif d'intercaler le pilier aluminique dans l'espace interfoliaire de l'argile. L'argile a été récupérée par filtration et lavage, par centrifugation, jusqu'à l'élimination des chlorures.

Ensuite, le solide a été séché à 80 °C pendant 20h. Enfin, les solides en colonne ont été calcinés par rayonnement micro-ondes pendant 10 min à 300 W [3].



Figure. II.1: Pontage de l'argile sodée par microondes de type (ANTON PAAR PRO Solv 60HZ)- Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP)

➤ Pour le pontage par les ultrasons, le processus de vieillissement et d'intercalation a été effectué en utilisant un bain à ultrasons modèle (ELMA Elma-sonic S 30) pendant 20 min à 400 W [4] (Figure II.2), à l'Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP). Après le processus d'intercalation, les matières solides ont été séchées à 80 °C pendant 20h et calcinées à 350 °C pendant 1h30.



Figure. II.2: Bain à ultrasons modèle (ELMA Elma-sonic S 30)- IC2MP

Le pontage par microondes et ultrasons est schématisé ci-dessous (Figure II.3)



Figure. II.3: Techniques du pontage des argiles par microondes et ultrasons [4]

II.3. Méthodes de caractérisation

II.3.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF):

La technique de la spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) repose sur les interactions entre la matière et la lumière: excitation après absorption d'un quanta d'énergie $h\nu$ \Rightarrow transitions entre deux niveaux d'énergie [5] (Figure II.4).

L'énergie du rayonnement infrarouge (0.78 - 300 μm) est insuffisante pour exciter des transitions électroniques. Ce sont plutôt des transitions vibrationnelles qui sont induites [5].

Un spectre infrarouge (4000 – 400 cm^{-1}) est caractérisé par des pics d'absorption étroits, très rapprochés, qui résultent de transitions entre les différents

niveaux quantiques de vibration. Le nombre de modes de vibration d'une molécule dépend du nombre de liaisons qu'elle contient. Les pics servent à l'identification des groupements fonctionnels (ex. C=O, NH, OH, etc.) [5].

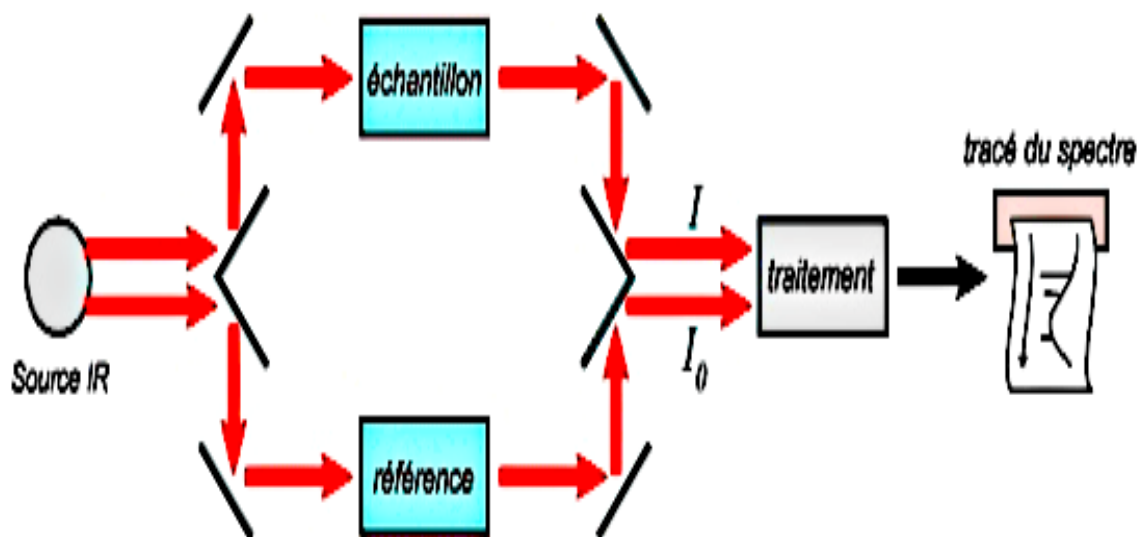


Figure. II.4: Schéma de fonctionnement d'un spectrophotomètre infrarouge [6]

Le principe est d'exposer l'échantillon à une gamme de rayonnements électromagnétiques d'IR moyen. Certains provoquent des modifications de l'état énergétique vibrationnel de la molécule étudiée. Traiter le signal obtenu pour faire apparaître les bandes (ou pics) d'absorption qui correspondent aux radiations absorbées, celles dont l'énergie a été convertie en énergie vibro-rotationnelle. Essayer ensuite sur le spectre d'absorption ainsi obtenu d'identifier des bandes qui caractérisent les modes normaux de vibrations des groupes d'atomes et de groupements fonctionnels remarquables, présents dans la molécule [5].

Le spectrophotomètre IR utilisé lors de notre analyse est de type: Perkin Elmer (Figure II.5).

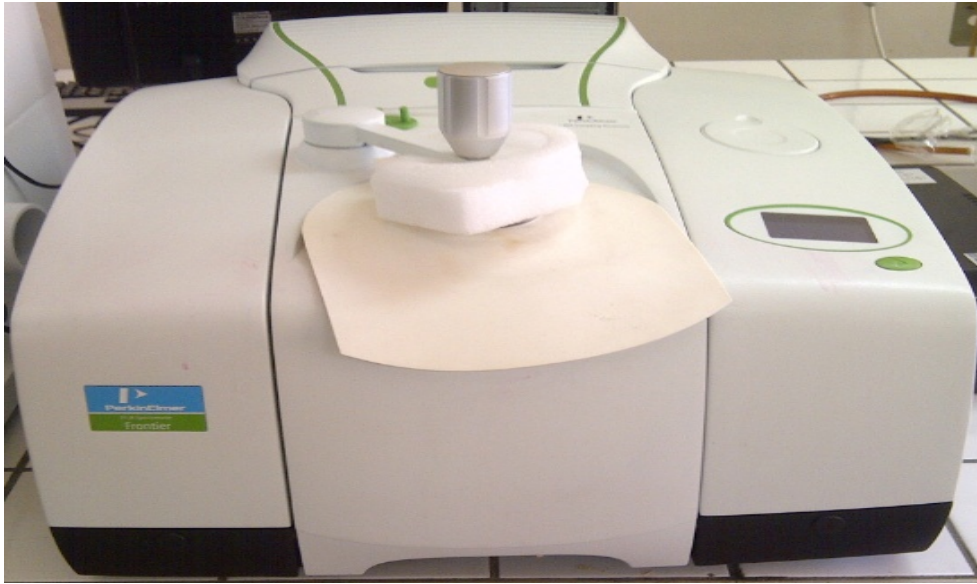


Figure. II.5: Spectrophotomètre IR de type Perkin Elmer – Laboratoire de Matériaux et Catalyse (LMC)

II.3.2. Diffraction des Rayons X (DRX):

Cette méthode est basée sur la diffusion des rayons X sur la matière, lorsqu'un déplacement du nuage électronique est provoqué par les ondes électromagnétiques. En effet, les oscillations induites créent une réémission d'ondes électromagnétiques avec la même fréquence: ce phénomène est appelé diffusion RAYLEIGH.

La longueur d'onde des rayons X est de l'ordre de quelques Å et les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives.

L'intérêt de la DRX est de connaître la distance interfoliaire d_{hkl} des matériaux tels que les argiles. Elle est calculée par la loi de Bragg (Eq. II.1) [1].

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

Où :

λ : la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident.

d_{hkl} : la distance inter-réticulaire des plans cristallins d'indice de Miller h, k et l

θ : l'angle d'incidence du faisceau incident par rapport à ces plans et l'angle de diffraction, défini comme l'angle entre le faisceau incident et le faisceau diffracté est égal à 2θ .

n : un nombre entier ($n=1, 2, 3..$)

L'analyse de diffraction des rayons X a été réalisée en utilisant le diffractomètre EMPYREAN PANalytical à l'Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP), fonctionnant à la longueur d'onde du cuivre $K\alpha$ ($\lambda = 1.5406$) couplé à un détecteur linéaire Xcelerator (Figure II.6).



Figure. II.6: Diffractomètre Modèle EMPYREAN PANalytical - Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP)

II.3.3. Mesure de la surface spécifique (Méthode BET):

La surface spécifique des argiles est estimée par la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller). Cette technique consiste à déterminer l'isotherme d'adsorption de l'azote gazeux à une température voisine de son point d'ébullition. Ces mesures d'adsorption nécessitent une surface bien dégazée et il faut en particulier retirer l'eau adsorbée pour que les surfaces soient accessibles aux molécules d'azote [2].

Les mesures texturales sont effectuées à l'aide d'un appareil volumétrique d'adsorption d'azote automatisé de type Micromeritics Smart VacPrep à l'Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP) (Figure II.7).

La surface spécifique S_{BET} a été calculée par l'isotherme d'adsorption/désorption de gaz inerte d'azote à 77 K dans les conditions standards de pression.



Figure. II.7: Appareil volumétrique d'adsorption d'azote automatisé de type Micromeritics Smart VacPrep - Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP)

II.3.4. Analyse thermique (ATD/ATG):

L'analyse thermique permet d'établir la courbe d'analyse thermopondérale des argiles étudiées, c'est à dire la courbe donnant l'évolution du poids de l'échantillon en fonction de la température à laquelle il est soumis (température allant de 20 jusqu'à 500 °C).

Pour l'étude de la stabilité thermique, tous les échantillons argileux en poudre sont calcinés dans un four sous argon. Le gradient de température est fixé à 20 °C.mn⁻¹.

L'étude est réalisée à l'aide d'un appareil type SDT Q66 V8.3 à IC2MP (Figure II.8).



Figure. II.8: Appareil type SDT Q66 V8.3 - Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP)

II.3.5. Microscopie Electronique à Balayage (MEB):

La microscopie à balayage (MEB) permet d'observer la texture des échantillons argileux et de caractériser les assemblages minéralogiques, et les espaces inter et intra granulaires.

Le principe du MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont

analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface.

Aujourd'hui, la microscopie électronique à balayage est utilisée dans des domaines allant de la biologie aux sciences des matériaux et un grand nombre de constructeurs proposent des appareils de série équipés de détecteurs d'électrons secondaires et dont la résolution se situe entre 0.4 nm^2 et 20 nm^2 .

L'observation au MEB a été réalisée en utilisant MEB FEG JSM-7900F Jeol à l'Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP), équipé d'un détecteur de Flat QUAD, permettant de réaliser des cartographies chimiques dans des temps d'acquisition très courts (Figure II.9).



Figure. II.9: MEB FEG JSM-7900F Jeol - Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP)

II.3.6. Analyse élémentaire (C.H.N.S):

L'Analyse élémentaire est configurée pour l'analyse des sols et végétaux, permettant de déterminer les taux de carbone, hydrogène, azote, soufre après combustion.

La teneur massique (exprimée en %) de carbone, azote et hydrogène dans les échantillons d'argile est déterminée à l'aide du dispositif (Flash 2000, Thermo) à IC2MP.

II.3.7. Point de Zéro Charge pH_{pzc} :

Les propriétés d'adsorption d'un adsorbant dépendent largement de sa charge superficielle qui indique le caractère acide ou basique de sa surface.

Pour analyser la charge superficielle de Mont-Na et PILC, le point de charge nulle pH_{pzc} a été mesuré en suivant une méthode donnée par Babic [7].

Dans cette méthode, 6 flacons contenant chacun 50 mL de solution de KCl (0.1 N) leur pH a été maintenu de 2 à 12 en utilisant HNO_3 (0.1 N) et une solution de NaOH (0.1 N). Ensuite, 0.05 g du matériau a été ajouté à chacun de ces flacons pour une agitation pendant une nuit. Le jour suivant, le pH final des solutions a été enregistré par rapport à leur pH initial. L'évolution du pH est tracée en fonction du pH initial de la solution.

II.3.8. Capacité d'Echange Cationique (CEC):

La capacité d'échange cationique (CEC) correspond au nombre de cations monovalents qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs pour compenser la charge négative de 100 grammes d'argile. Elle est exprimée généralement en milliéquivalents pour 100 grammes [8].

Dans ce travail, la CEC des deux argiles sodée et pontée est déterminée par la méthode colorimétrique au bleu de méthylène (BM).

La capacité d'échange cationique est déterminée à partir de la saturation de la courbe d'adsorption du bleu de méthylène sur les argiles.

La manipulation est réalisée dans des erlenmeyers de 250 mL contenant 30 mL de chaque suspension du matériau et un volume variable de solution de BM. Les milieux réactionnels sont ajustés à 125 mL par l'eau distillée, puis sont agités pendant 1 heure à température ambiante. Après centrifugation, les échantillons sont filtrés et les quantités adsorbées de BM sont mesurées par UV-Visible de type PERKIN ELMER-Lambda 45, à une longueur d'onde de 664 nm.

II.3.9. Caractéristiques minéralogiques et physico-chimiques:

Les caractéristiques minéralogiques, chimiques et physico-chimiques des matières argileuses utilisées comme support dans les expériences d'adsorption et d'oxydation du Diuron sont ainsi présentées:

- **Mesure du taux d'humidité**

La différence du poids de l'échantillon frais (m_1) et du poids de l'échantillon sec (m_2) permet de calculer le poids d'eau évaporée. Celui-ci rapporté en pour cent du poids de l'échantillon frais donne le taux d'humidité (Eq. II.2) [9]:

$$T\% = (m_1 - m_2) / m_1 \quad (II.2)$$

Avec ;

m_1 : poids en (g) d'un échantillon humide

m_2 : poids en (g) d'un échantillon séché

1 g de poudre d'argile frais a été pesé dans un creuset et étuvé à une température atteinte environ 105 °C durant 24 h.

- **Détermination du pH**

La détermination du pH est nécessaire pour quantifier l'apport de l'acidité lorsque le solide est en contact avec la solution.

1 g d'argile a été ajouté sur 100 mL d'eau distillée. Le mélange en suspension a été agité pendant 18 h. Puis, le pH des solutions a été mesuré par un pH- mètre de type (Inolab level 1).

- **Indice de gonflement**

Par la mise en suspension, l'argile peut fixer une quantité notable d'eau, ce qui a pour effet d'écartier les uns des autres en produisant ainsi un gonflement. Une éprouvette graduée de 100 mL a été remplie avec 50 mL d'eau distillée et 0.5 g d'argile a été ajouté. Après 45 min, 0.5 g d'argile a été encore ajouté. Après 2 h, le volume de gonflement a été noté. L'indice de gonflement est mesuré par la formule suivante (Eq. II.3):

$$\text{Indice de gonflement (\%)} = (\text{volume de gonflement} \times 50) / (50 - \text{humidité}) \quad (\text{II.3})$$

- **Densité**

La mesure de la densité apparente de l'argile sodée et pontée étudiée a été réalisée par la détermination de la masse d'un volume de 10 mL à l'aide d'un tube gradué de 10 mL (Eq. II.4).

$$\text{Densité} = \text{Masse du volume de l'échantillon} / \text{masse du même Volume d'eau} \quad (\text{II.4})$$

- **Porosité**

La détermination de la porosité permet d'évaluer le pourcentage du vide dans le matériau. Elle est due alors à la présence dans la structure du solide des pores, de canaux et des cavités de différentes dimensions. Elle influence la diffusion des molécules à l'intérieur des solides. Dans une éprouvette de 10 mL un volume d'argile de masse M_1 a été mis. Le méthanol M_2 a été ajouté jusqu'à atteindre le volume de 2 mL dans l'éprouvette. La porosité (P) est déterminée par la formule suivante (Eq. II.5):

$$P = V_1/V_t = \{[(M_2 - M_1) / \rho_{\text{méthanol}}] - V_2\} / V_t \quad (\text{II.5})$$

Avec ;

$$\rho_{\text{méthanol}} = 0,79 \text{ g/cm}^3$$

$$V_t = 2 \text{ mL}$$

II.4. Application à l'adsorption et à l'oxydation catalytique

II.4.1. Choix de la molécule organique étudiée (Diuron):

Le Diuron (pur à 98 %; $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}$) (Figure II.10) a été acheté chez Sigma Aldrich (Poitiers, France) et utilisé comme modèle de polluant.

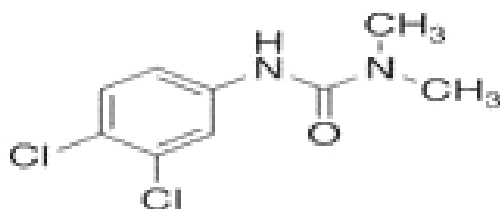


Figure. II.10 : Formule développée du Diuron

II.4.2. Préparation et étalonnage des solutions:

Les solutions aqueuses de Diuron à différentes concentrations ont été préparées à l'abri de la lumière, en dissolvant une proportion requise de Diuron dans l'eau distillée sous chauffage sans atteindre la température d'ébullition du Diuron (180 °C). L'étude de son spectre UV a permis de déterminer la longueur d'onde qui correspond à l'adsorption maximale (λ_{max}) par balayage automatique entre 200 et 400 nm. La méthode d'étalonnage consiste d'abord à préparer une solution-mère de concentration donnée, à partir de laquelle une série de solutions de concentrations bien déterminées au même pH ont été préparées par dilutions successives. Ainsi, la droite d'étalonnage est établie en représentant la densité optique DO, au maximum de la

bande d'absorption, en fonction de la concentration C et qui obéit à la relation de Beer-Lambert (Eq. II.6) [10].

$$DO = A = \varepsilon \times C \times l \quad (\text{II.6})$$

Où:

l : longueur de la cuve (1cm)

C : concentration de la solution

ε : coefficient d'extinction

II.4.3. Méthodes de dosage et d'analyse

II.4.3.1. Spectroscopie UV-Visible:

La technique utilisée lors de ce travail pour le dosage du Diuron, la caractérisation des solutions, et pour les mesures d'adsorption et d'oxydation du Diuron par l'argile sodique et pontée est la spectrophotométrie ultraviolet-visible.

Le spectrophotomètre utilisé est un appareil qui permet de mesurer directement les densités optiques. Les analyses sont effectuées sur un spectrophotomètre de type PERKIN ELMER- Lambda 45, piloté par un ordinateur (Figure II.11).



Figure. II.11: Perkin Elmer Spectrophotomètre UV/VIS Lambda 45 - LMC

II.4.3.2. Mesure du Carbone Organique Total (COT):

Le Carbone Organique Total (COT) est un paramètre important pour définir la qualité d'une eau, ou son degré de pollution.

La mesure du COT a été réalisée sur un appareil de marque Shimadzu modèle TOC-L (Figure II.12) à IC2MP, en adoptant la méthode d'oxydation par combustion catalytique à 680 °C.

La combustion catalytique à 680 °C permet la combustion complète de l'échantillon par le chauffage à haute température dans un environnement riche en oxygène. Cela est facilité par l'emploi d'un tube à combustion rempli de catalyseur à base de platine. Comme le principe simple d'oxydation à travers le chauffage et la combustion est utilisé, le prétraitement ou post traitement en utilisant des agents oxydants n'est pas nécessaire ce qui simplifie beaucoup le système. Le dioxyde de Carbone produit est ensuite détecté par un Infra Rouge Non Dispersif NDIR [11].

Le COT est déterminé par la mesure du carbone organique non-purgeable (NPOC).

Le COT est le paramètre le plus important pour déterminer si les échantillons du Diuron après traitement contiennent encore des matières organiques polluantes.



Figure. II.12 : Appareil de mesure de COT « Shimadzu modèle TOC-L » - IC2MP

II.4.3.3. Mesure du Carbone Organique Dissout (COD) :

COD ou Carbone Organique Dissout (DOC en anglais); Carbone lié aux molécules organiques dont la taille est inférieure au seuil de coupure du filtre utilisé par l'opérateur pour séparer le filtrat de la phase particulaire. Les seuils de coupure les plus souvent utilisés sont $0.22\ \mu\text{m}$ et $0.45\ \mu\text{m}$. Le compartiment "dissous" ainsi isolé reste cependant un compartiment complexe rassemblant des composés aux propriétés physico-chimiques très différentes, notamment en matière de granulométrie [12].

Le COD des échantillons du Diuron avant et après traitement a été mesuré par la méthode colorimétrique à l'aide d'un colorimètre type DR/890 (Figure II.13).



Figure. II.13: Colorimètre type DR/890

II.4.3.4. Chromatographie liquide à haute performance couplée à un détecteur Ultraviolet Visible (HPLC/UV-Vis):

Les procédés d'oxydation ne permettent pas toujours d'atteindre une minéralisation complète des substances phytosanitaires. Ceci a généralement pour conséquence la formation de sous-produits dont la structure moléculaire et la phytotoxicité sont plus ou moins proches de celle du composé initial [13].

Cette analyse a pour objet d'examiner l'évolution du Diuron lors de son oxydation par les matériaux argileux en identifiant les principales étapes réactionnelles.

Le dosage des échantillons est réalisé en chromatographie liquide à haute performance en utilisant un détecteur à barrette de diodes Ultraviolet Visible (HPLC/UV-Vis) (Shimadzu Prominence UFLCXR, IC2MP) sur une colonne Aminex HPX-87H (Figure II.14). L'éluion de 20 μ L d'échantillon est effectuée en mode isochratique par une phase mobile $\text{CH}_3\text{OH-H}_2\text{O}$ 40 % - 60 % (V/V) au débit de 1 mL/min. La température a été maintenue à 20 °C. La détection a été effectuée sur un continuum de longueurs d'onde de l'ordre de [205, 209, 210, 248 nm]. L'appareil utilisé est muni d'une station d'enregistrement de données par le logiciel LabSolution.

À l'issue de chaque essai, les principaux produits de la réaction ont été identifiés.



Figure. II.14: Appareil de chromatographie liquide haute performance couplée à un détecteur Ultraviolet Visible (HPLC/UV-Vis) - IC2MP

II.4.4. Méthodologie des expériences d'adsorption

II.4.4.1. Expériences de type « batch » :

En premier lieu, l'influence de différents paramètres physico-chimiques a été étudiée sur les interactions Diuron- Mont-Na (temps, concentration initiale, du soluté, pH, température). Pour chaque expérience l'argile est mise en contact avec une solution d'eau distillée dans laquelle le Diuron a été dissous. Des volumes de solution identiques (50 mL) ont été traités par une quantité d'argile sodée. Après un temps prédéterminé les échantillons sont centrifugés pendant 1h30, et ensuite filtrés avec des filtres à seringues de 0.45 μm , afin d'obtenir des échantillons plus propres, en éliminant les interférences provoquées par l'argile. Les filtrats sont enfin analysés par spectrophotomètre UV / Vis.

En second lieu, l'influence de ces paramètres (masse, temps, concentration initiale du soluté) a été réétudiée à pH basique (pH =11), tout en gardant les mêmes conditions opératoires précédentes.

En troisième lieu, les paramètres physico-chimiques d'adsorption du Diuron par une quantité d'argile pontée synthétisée ont été optimisés (temps, concentration initiale du soluté, pH, masse et température). Des volumes de solution identiques (100 mL) ont été traités par l'argile. Après un temps prédéterminé les échantillons sont centrifugés pendant 15 min et ensuite filtrés sur des papiers filtres. Les filtrats sont enfin analysés par spectrophotométrie UV / Vis.

Le pourcentage d'élimination, la capacité d'adsorption à l'instant t (q_t ; mg / g) et la capacité d'adsorption à l'équilibre (q_e ; mg / g) ont été calculés selon les équations suivantes (Eq. II.7, II.8 et II.9) [14]:

$$R (\%) = \left(\frac{C_0 - C_e}{C_0} \right) \times 100 \quad (\text{II.7})$$

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} \times V \quad (\text{II.8})$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \times V \quad (\text{II.9})$$

Où: C_0 et C_e (mg / L) sont respectivement les concentrations initiale et à l'équilibre de Diuron; V (L) est le volume de la solution et m (g) est la masse d'adsorbants.

II.4.4.2. Cinétique d'adsorption:

Afin de déterminer l'ordre de la cinétique de rétention du Diuron sur l'argile sodée et pontée synthétisée, trois modèles cinétiques sont appliqués: pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et Elovich, comme suit [14]:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (\text{II.10})$$

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 \cdot t \quad (\text{II.11})$$

$$q_t = \frac{\ln(\alpha_E \times \beta_E)}{\beta_E} + \frac{1}{\beta_E} \cdot \ln t \quad (\text{II.12})$$

Où: K_1 (min^{-1}) est la constante cinétique du pseudo-premier ordre; et K_2 représente la constante cinétique du pseudo-second ordre; le paramètre β_E est lié à la surface recouverte et à l'énergie d'activation ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$); α_E représente le taux d'adsorption initiale ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

Ainsi, il suffit de porter sur des graphiques les allures représentatives des équations précédentes.

La cinétique d'adsorption du Diuron pourrait être décrite par une cinétique plus complexe où doivent figurer des ordres fractionnaires dans l'expression de la vitesse. Conformément aux travaux de Weber et Morris, l'expression cinétique de la diffusion intra-particulaire est souvent présentée simplement par l'équation suivante (Eq. II.13) [14]:

$$q_t = K^{id} \cdot t^{1/2} + C_i \quad (\text{II.13})$$

Avec: K_{id} est la constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ($\text{mg/g} \cdot \text{min}^{1/2}$);

C_i est le paramètre de l'équation de Webber-Morris (mg/g).

II.4.4.3. 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 étudier.

Les résultats de l'influence de la concentration initiale du Diuron obtenus ont servi pour les tracer.

Il existe de nombreux modèles théoriques qui ont été développés pour décrire les isothermes d'adsorption. Cependant, les modèles de Langmuir, Freundlich, Elovich et Temkin ont été choisis.

Ces isothermes d'adsorption peuvent être obtenues par la représentation graphique de $q_e = f(C_e)$; q_e étant la quantité du Diuron adsorbée et C_e : la concentration à l'équilibre.

L'exploitation de la formule $q_e = f(C_e)$ sous sa forme linéaire de Freundlich (Eq. II.14) et également celle de Langmuir (Eq. II.15), Elovich (Eq. II.16) et Temkin (Eq. II.17) a permis de déduire les principaux paramètres caractérisant chaque modèle [14]:

$$\log(q_e) = \log(k_F) + n \log(C_e) \quad (\text{II.14})$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{C_e} \frac{1}{q_m K_L} + \frac{1}{q_m} \quad (\text{II.15})$$

$$\ln \frac{q_e}{C_e} = \ln(q_m K_E) - \frac{q_e}{q_m} \quad (\text{II.16})$$

$$q_e = B_T \ln k_T + B_T \ln C_e \quad (\text{II.17})$$

Avec;

K_F: constante de vitesse de Freundlich [(mg/g) / (mg/L) 1/n]

n: intensité d'adsorption de Freundlich

K_L: constante de vitesse de Langmuir (L/mg)

q_m: capacité maximale d'adsorption (mg/g)

K_E: constante de vitesse d'Elovich (L/mg)

R: constante de gaz universelle (8.314 J / mol.K)

T: Température (K)

K_T: constante de vitesse de Temkin (L/mg)

B_T: liée à l'énergie d'activation (J/mol)

II.4.4.4. Grandeurs thermodynamiques :

Les propriétés thermodynamiques telles que l'enthalpie, l'entropie et l'énergie libre (Gibbs) sont essentielles à la conception et à l'étude de tout système d'adsorption. Ces propriétés déterminent la nature de l'adsorption, la spontanéité et le caractère favorable du processus d'adsorption. Les relations thermodynamiques (équations II.18 et II.19) ont été utilisées pour déterminer le changement d'enthalpie standard (ΔH), le changement d'entropie standard (ΔS) et le changement d'énergie libre de Gibbs standard (ΔG) [15].

$$\ln K_p = - \frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (\text{II.18})$$

$$\Delta G = -RT \ln K_p \quad (\text{II.19})$$

Où ; **K_p** est la constante d'équilibre thermodynamique et le rapport de la concentration en adsorbat dans les phases solide et liquide. ΔH et ΔS ont été dérivés de la pente et de l'interception du graphique linéaire (c'est-à-dire du graphique de Van't Hoff) de $\ln K_p$ en fonction de $1 / T$ (K) [15].

II.4.5. Système expérimental d'oxydation catalytique:

Tout en gardant les mêmes conditions opératoires suivies lors de l'adsorption du Diuron sur les matériaux argileux, une cinétique d'oxydation catalytique à différents paramètres (temps, masse, pH, température, volumes de H₂O₂) a été expérimentée en présence de H₂O₂ (SIGMA-ALDRICH, 30-31 %) en utilisant l'argile sodée et pontée synthétisée comme des catalyseurs. La concentration initiale utilisée du Diuron est de 20 mg/L, le rapport molaire de [Diuron]:[H₂O₂] est 1:1

Références bibliographiques

- [1]. HERBACHE H, Etude de la dégradation oxydative du crésol par adsorption sur la bentonite, thèse de doctorat, Université Djillali Liabès de Sidi Bel-Abbes, (2019)
- [2]. Nistor D, Dron P I, Surpățeanu G G, Optimized procedure for clay pillaring with aluminum species used in depollution. J Therm Anal Calorim , 84 (2006) , 527–530, <https://doi.org/10.1007/s10973-005-6632-9>
- [3]. Sassi H, Lafaye G, Ben Amor H et al, Wastewater treatment by catalytic wet air oxidation process over Al-Fe pillared clays synthesized using microwave irradiation, Front. Environ. Sci. Eng. 12 (2018), 2, <https://doi.org/10.1007/s11783-017-0971-1>
- [4]. Barakan S, Aghazadeh V, Synthesis and characterization of hierarchical porous clay heterostructure from Al, Fe-pillared nano-bentonite using microwave and ultrasonic techniques. Microporous and Mesoporous Materials, Microporous and Mesoporous Materials, 278 (2018), 138-148, <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.11.031>
- [5]. <http://jean-jacques.auclair.pagesperso-orange.fr/ftirUV/protocole.htm> (site consulté le 06 mars 2018)
- [6]. <https://www.maxicours.com/se/cours/spectres-infrarouge/> (site consulté le 06 mars 2018)
- [7]. Chauhan M, Saini V K, Suthar S, Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from water by adsorption on aluminum pillared clay, J Porous Mater., 27 (2020), 383-393, <https://doi.org/10.1007/s10934-019-00817-8>
- [8]. MAZIZ K, Photo et thermodégradation de nanocomposite polythiophène/Montmorillonite organomodifiée, Mémoire de Magister, Université Mohammed BOUDIAF d’Oran, (2011)

- [9]. Argile et minéraux argileux: propriétés physico-chimiques, https://www.memoireonline.com/06/15/9140/m_Argile-et-mineraux-argileux-proprietes-physico-chimiques-et-proprietes-et-proprietes-collo11.html (site consulté le 20 septembre 2018)
- [10]. <https://www.kartable.fr/ressources/physique-chimie/cours/lanalyse-spectrale-uv-visible-ir-et-rmn/22556> (site consulté le 20 septembre 2018)
- [11]. Principes de mesure de la méthode par combustion catalytique a 680 °C, <https://www.shimadzu.fr/principes-de-mesure-de-la-methode-par-combustion-catalytique-680%C2%B0c> (site consulté le 30 novembre 2018)
- [12]. Petitjean P, Henin O, Gruau G, Dosage du carbone organique dissous dans les eaux douces naturelles, Intérêt, Principe, Mise en Œuvre et Précautions Opératoires, Cahiers Techniques de Géosciences-Rennes, 64 (2004), 2-914375-18-2, <https://hal-insu.archives-ouvertes.fr/insu-01193114>
- [13]. Ramirez Zamora R M, Seux R, Oxydation du Diuron et identification de quelques sous-produits de la réaction, J. Water Sci., 12 (1999), 545–560, <https://doi.org/10.7202/705365>
- [14]. <https://cours.espci.fr/> (site consulté le 10 avril 2019)
- [15]. Deokar S K, Bajad G S, Bhonde P, Vijayakumar R P, Mandavgane S A, Adsorptive Removal of Diuron Herbicide on Carbon Nanotubes Synthesized from Plastic, Waste. J Polym Environ., 25 (2017), 165-175, <https://doi.org/10.1007/s10924-016-0794-3>

Chapitre III

**RESULTATS ET INTER-
PRETATIONS**

Partie A

**Résultats de caractérisation
des matériaux argileux**

III.A.1. Introduction:

La porosité des argiles naturelles et modifiées a été utilisée pour le traitement de l'eau par adsorption en raison de leur capacité d'adsorption élevée, de leur sélectivité, de leur faible coût et de leur stabilité thermique [1, 2]. La Montmorillonite qui est une argile stratifiée appartenant à la famille des smectites [1], est un matériau d'un intérêt considérable. Cette argile a une forte propriété de gonflement très appropriée pour ses applications d'adsorption post-modification. Ses ions intercouches (Na^+ ou Ca^{2+}) peuvent être facilement remplacés par d'autres poly-ions inorganiques, des ions organiques ou des nanostructures appropriées [3]. Cet échange, également appelé intercalation / pilier, peut modifier la surface et donc la propriété d'adsorption du matériau d'argile d'origine [4, 5]. Le pilier d'oxyde métallique entre ces couches donne une augmentation permanente de l'espacement basal qui se traduit par une amélioration de sa surface et du volume de ses pores [6].

Les argiles modifiées sont connues sous le nom de structure d'argile intercalaire à piliers (PILC). Ces PILC représentent une classe polyvalente d'adsorbants et présentent une application potentielle pour l'adsorption et la catalyse [7]. Parmi les autres oxydes métalliques, l'Al est largement utilisé pour les piliers, car les argiles (Al-PILC) ont des propriétés structurelles microporeuses bien définies, une surface spécifique élevée, une bonne stabilité thermique et une charge efficace élevée [8]. Les propriétés adsorbantes des argiles à piliers ont été étudiées pour l'élimination des polluants de l'eau.

Pour mieux comprendre l'étude de l'adsorption et l'oxydation catalytique du Diuron sur les matériaux étudiés (Mont-Na, PILC, PILCM et PILCU), nous avons commencé par les caractériser. Il est nécessaire de rappeler ici que Mont-Na, est la Montmorillonite sodée, PILC, est l'argile pontée synthétisée par la méthode conventionnelle. PILCM, est l'argile pontée synthétisée par microondes, et PILCU est l'argile pontée synthétisée par ultrasons.

Il s'agit de la spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF), la diffraction des rayons X (DRX), la mesure de la surface spécifique (méthode BET), l'analyse thermique (ATD/ATG), la microscopie électronique à balayage (MEB), et l'analyse

élémentaire (C.H.N.S). Ainsi que, le point de zéro charge pH_{pzc} , la capacité d'échange cationique (CEC), et les caractéristiques minéralogiques et physico-chimiques sont déterminés.

III.A.2. Caractérisation de Mont-Na et PILC

III.A.2.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF):

Les spectres IRTF superposés de Mont-Na et PILC étudiées sont présentés sur la Figure III.1.

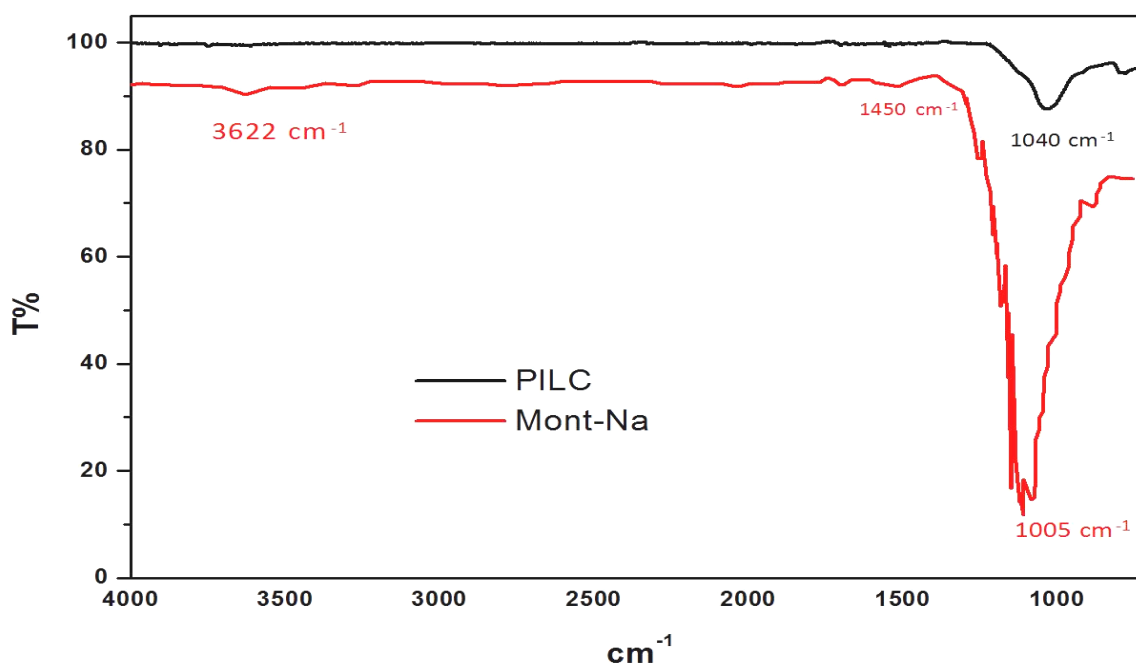


Figure. III.1: Spectres IRTF des échantillons argileux (Mont-Na et PILC)

Le spectre de Mont-Na représente une bande d'absorption caractérisant les liaisons OH, avec un pic à 3622 cm^{-1} caractéristique des Montmorillonites [9], elle est due aux bandes de vibration d'élongation des hydroxyles dans les espèces [Al-Al-OH] de la couche octaédrique du phyllosilicate [10], montrant que la phase smectitique a un

caractère dioctaédrique [11]. Une bande de faible intensité à 1450 cm^{-1} caractéristique des ions carbonate (CO_3^{2-}) a apparu. Le spectre enregistré montre également une bande d'absorption d'instance, centrée à 1005 cm^{-1} qui caractérise les vibrations d'étirement de la liaison Si-O [12]. Ceci consolide le fait que les ions Fe^{3+} occupent les sites octaédriques plutôt que les sites tétraédriques. A cet effet, la position de la bande d'élongation de Si-O dans les minéraux argileux se déplace aux faibles valeurs de fréquence (1001 cm^{-1}) lorsque la quantité des ions Fe^{3+} dans les sites tétraédriques augmente [10]. La bande d'absorption à 779 cm^{-1} , correspondant au quartz avec une intensité relativement faible.

Les différences structurelles dans l'échantillon d'argile après le processus de pilier ont été déterminées par l'analyse FTIR. L'examen du spectre obtenu de PILC nous montre une réduction des bandes OH due à l'activation physique après le traitement thermique. La bande centrée à 1040 cm^{-1} correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O. Le partage du groupe OH entre les atomes octaédriques Al peut déplacer les vibrations Al-OH vers les basses fréquences à 782 cm^{-1} . Les piliers d'oxyde qui se sont probablement formés après le traitement thermique ont été déterminés comme étant AlOH_3 en raison d'une absorbance accrue du mode d'étirement symétrique. Le mode d'étirement asymétrique de l' AlOH_3 n'a pas été observé en raison de l'intensité du pic d'absorption de silice libre qui existait à 780 cm^{-1} . Ce pic d'absorption IR de silice libre provient du processus d'activation acide à la suite de l'attaque de protons sur la couche tétraédrique, et ce pic couvrait le pic du mode d'étirement asymétrique d' AlOH_3 [13].

III.A.2.2. Diffraction des Rayons X (DRX):

Les diffractogrammes présentés sur la figure III.2 de Mont-Na et PILC indiquent la présence de certaines raies liées à des impuretés cristallines telles que le quartz, le granite (mica et feldspath), la calcite, etc., et des raies relatives à la Montmorillonite. Sur ces deux diffractogrammes aux rayons X, les pics prédominants sont ceux de la silice SiO_2 de type quartz α ($2\theta = 27^\circ$) et de la montmorillonite (5°). De

plus, des pics d'illite caractéristiques (9° et $29,36^\circ$) sont observés [14, 15]. Il n'y avait aucune preuve de ce pic dans le modèle PILC, indiquant que l'échantillon est intercalé par le pilier en aluminium.

L'examen des deux spectres montre principalement les raies intenses (en dessous de $2\theta = 10^\circ$, raies entre 15 et 30°) de diffractions des RX, spécifiques de la Montmorillonite [12].

Le diffractogramme de PILC montre une augmentation de d_{001} de $12,29 \text{ \AA}$ à $17,63 \text{ \AA}$. Cette variation affirme la présence du pilier en aluminium incorporé dans l'espace interfoliaire lors du pilage. Auparavant, l'examen du diffractogramme de l'argile locale (Mont-N) indique également une distance de réseau de $12,6 \text{ \AA}$ [16].

L'espacement libre entre les couches peut être calculé en soustrayant $9,6 \text{ \AA}$, l'épaisseur de la couche d'argile, de l'espacement d_{001} . La valeur de $8,03 \text{ \AA}$ a ainsi été obtenue pour l'espacement entre les couches sur l'argile à piliers en Al [7]. Ces valeurs sont conformes avec celles obtenues dans des recherches antérieures [17].

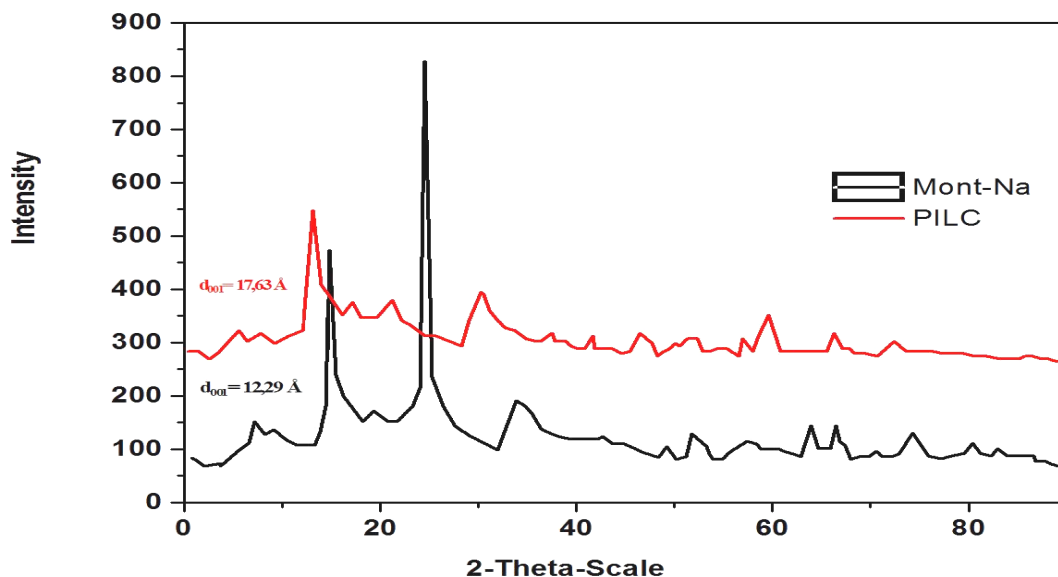


Figure. III.2: Diffractogrammes des échantillons argileux: Mont-Na et PILC

III.A.2.3. Mesure de la surface spécifique (Méthode BET):

Il convient de noter que l'équation BET n'est généralement applicable que sur un certain intervalle de pressions relatives (entre 0.05 et 0.35), où les courbes théoriques et pratiques se concordent. Après avoir atteint la saturation ($P / P_0 = 1$), l'isotherme de désorption a été obtenu, qui est la distance des molécules de gaz à la surface du solide.

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote de Mont-Na et de PILC à 77 K sont présentées sur les Figures III.3 et III.4. Mont-Na montre une isotherme naturelle typique de la Montmorillonite, avec son adsorption de N_2 à basse température et à basse pression relative, qui est due à une petite quantité de micropores [18]. Une augmentation supplémentaire de l'adsorption jusqu'à la pression relative médiane est due à la présence de mésopores générés dans les vides intraparticulaires de Mont-Na. À une pression relative plus élevée, l'augmentation de l'adsorption est due à la présence des mésopores plus gros, probablement liés aux vides dans les agrégats de particules. L'échantillon en pilier présente une forme d'isotherme de type IV, ce qui révèle le remplissage des mésopores et condensation capillaire dans les pores. La microporosité de l'échantillon en pilier est également évidente par une forte adsorption à basse pression relative. L'adsorption sur PILC dans la région multicouche est similaire à Mont-Na, ce qui indique que la formation de piliers n'a pas perturbé la structure externe et les pores interparticulaires.

Mont-Na montre une boucle d'hystérésis de type H1 (type IV_a), ce type d'hystérésis se trouve pour des adsorbants ayant une distribution des pores cylindriques, et PILC montre une boucle d'hystérésis d'une forme mixte entre H1 et H2 (type IV_b) ce qui indique la présence de mésopores, probablement en raison d'agrégats de particules en forme de plaques donnant lieu à des pores en forme de bouteille et/ou à des pores de formes différentes interconnectés selon la classification de Boer.

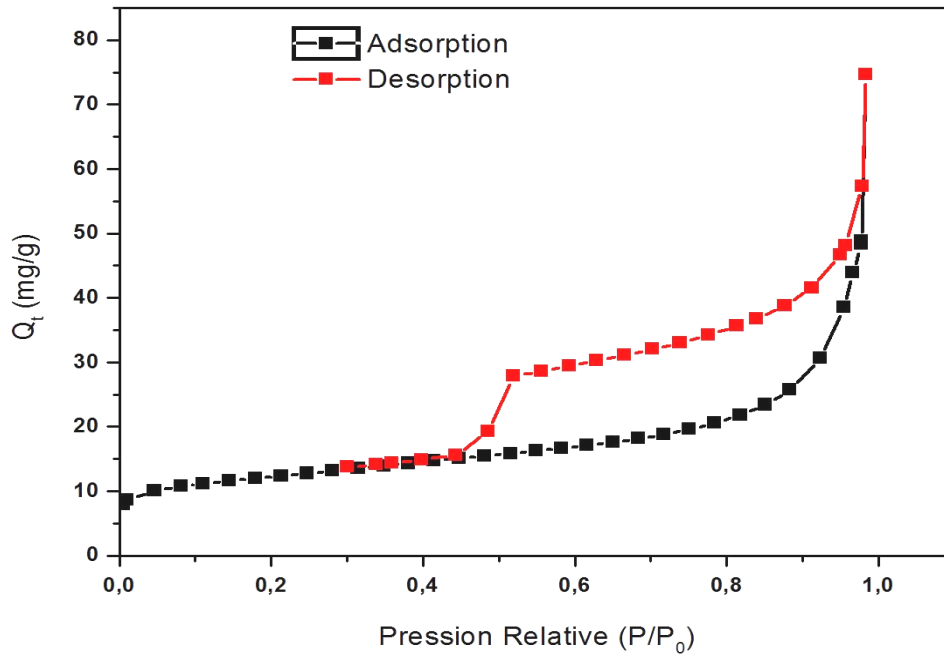


Figure. III.3: Isotherme d'adsorption-désorption de Mont-Na

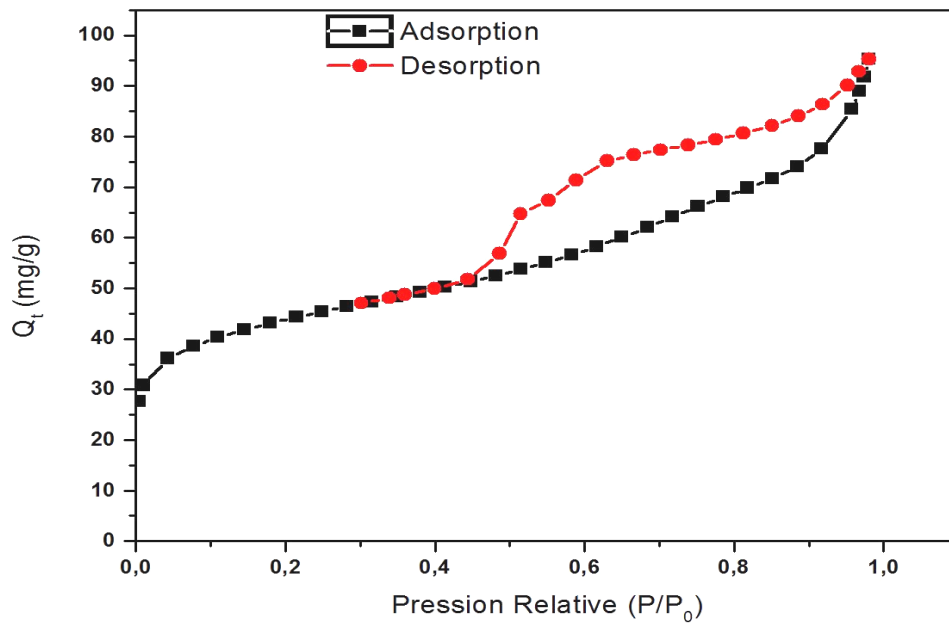


Figure. III.4 : Isotherme d'adsorption-désorption de PILC

Les paramètres de surface des échantillons ont été calculés à partir des données isothermes en fonction des résultats (Tableau. III.1). Après pilage, la surface de Mont-Na est passée de 43 m² / g à 156 m² / g dans PILC. De même, le volume microporeux de Mont-Na (0.007 cm³ / g) a également été augmenté à 0.039 cm³ / g dans PILC. Le volume des micropores et la surface spécifique plus élevés dans PILC sont attribués à une adsorption plus élevée d'azote à basse pression relative. Pour PILC la taille des particules est moins grande, ce qui implique qu'elles sont très bien dispersées et donc qu'elles peuvent contribuer de façon significative à un blocage des pores. Ces résultats sont en parfait accord avec les résultats de DRX et de la spectroscopie IRTF.

Tableau. III.1: Paramètres de l'analyse BET de Mont-Na et de PILC

Echantillons	Mont-Na	PILC
S _{BET} (m ² /g)	43	156
Volume microporeux (cm ³ /g)	0.007	0.039
Diamètre des pores (Å)	69	37

III.A.2.4. Analyse thermique (ATD/ATG):

L'analyse thermique différentielle (ATD) et l'analyse thermique gravimétrique (ATG) sont des techniques importantes utilisées pour montrer distinctement l'effet du chauffage sur les performances et la stabilité thermique du matériau solide.

L'analyse thermogravimétrique des réactions endothermiques se compose de différentes étapes correspondant à la perte des trois différents types d'eau:

- Zone 1 (moins de 100 °C): La première étape correspond à l'élimination de l'eau hygroscopique (départ de molécules d'eau exemptes d'hydratation) à basse température.
- Zone 2 (à 450 °C): Le deuxième niveau correspond à la perte de poids associée au départ d'eau adsorbée dans l'espace interfoliaire.
- Zone 3 (à T autour de 600 °C): La dernière étape correspond à l'élimination de l'eau dont se forme l'argile, déshydroxylation des feuilles OH⁻ de la structure des argiles (eau cristalline) adsorbées dans l'espace interfoliaire [19].

Sur la figure III.5, pour la Mont-Na deux niveaux sont remarqués ; un pic endothermique à 90 °C, associé à une perte de poids d'environ 1.8 %. Cette dernière est liée à l'élimination de l'eau physisorbée à la surface des particules. La forte intensité du premier pic confirme la présence d'une phase de gonflement (smectite) interstratifiée avec de l'argile non gonflante [20]. Un deuxième pic endothermique vers 450 °C accompagné d'une perte de poids d'environ 2.3 %, ce pic correspond à l'eau adsorbée dans l'espace interfoliaire. L'absence d'épaule qui apparaît normalement proche du pic endothermique de 90 °C dans la courbe ATD dans le cas de la Montmorillonite a prouvé que ce martial est de type sodique. Ceci est conforme aux données de diffraction des rayons X ainsi. Selon (Zulfugarov et al, 1962), la capacité d'adsorption de l'argile est directement proportionnelle à la quantité d'eau adsorbée sur la surface de l'argile, représentée par le premier pic endothermique à 90 °C.

Ce résultat est également corroboré par l'analyse ATD / ATG de PILC sur la figure III.6. Il indiquait une perte de masse de 2 % vers 150 °C, correspondant au premier plateau dû à la déshydratation et une perte de masse de 8 % jusqu'à 500 °C, qui peut être attribuée à la déshydroxylation, cette étape est liée à la stabilité des piliers, une diminution significative des valeurs d'espacement basal, qui se produit à cette température, indique l'effondrement de la structure argileuse.

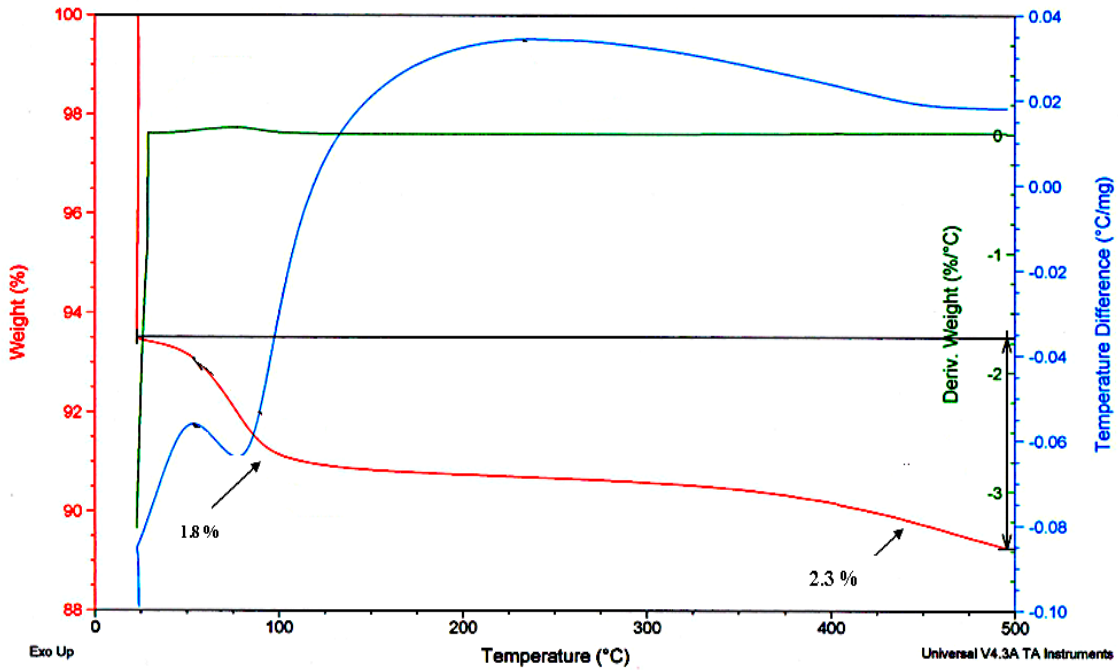


Figure. III. 5: Analyse thermique (ATD/ATG) de Mont-Na

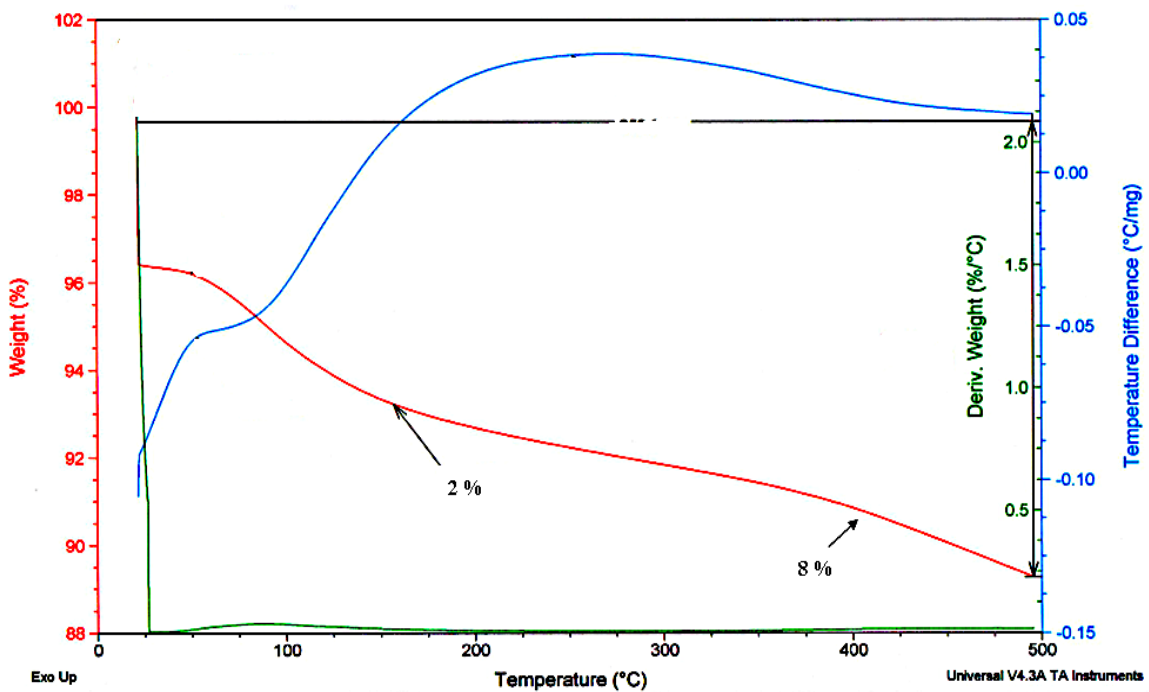


Figure. III. 6: Analyse thermique (ATD/ATG) de PILC

III.A.2.5. Microscope Electronique à Balayage (MEB) :

Les micrographies MEB de Mont-Na et PILC montrent la différence dans leurs structures morphologiques.

Les particules de Mont-Na présentent des agrégats face à face ou face à bord, ce qui est un arrangement typique de smectite [19] (figure III.7). L'empilement des feuillets est désordonné; chaque feuillet est tourné dans son plan par rapport au précédent. Les substitutions d'atomes sont importantes. Ce désordre et la faible charge des feuillets facilitent leur écartement et l'adsorption des molécules variées (eau, cations, molécules organiques) au niveau de l'espace interfoliaire. Les smectites, ou Montmorillonites, sont formées dans les sols mal drainés plutôt alcalins. Les feuillets des smectites peuvent s'intercaler régulièrement ou irrégulièrement avec d'autres feuillets argileux, souvent illitiques [21].

La morphologie PILC montre principalement une interaction face-à-face par rapport à face-à-bord résultant une morphologie plus uniforme [19]. Les plaques courbes dans l'argile purifiée se transforment en couches plates. Après l'insertion du pilier aluminique, des changements significatifs ont été observés (figure III.8). La morphologie de la surface a perdu sa structure feuillée et est devenue plus rugueuse avec de nombreuses particules petites et agrégées, et les plaques sont devenues relativement plates. Ceci est probablement dû à la pénétration d' Al-OH_3 dans l'espace interfoliaire; les plaques courbes de Mont-Na se changeront en couches plates [11].

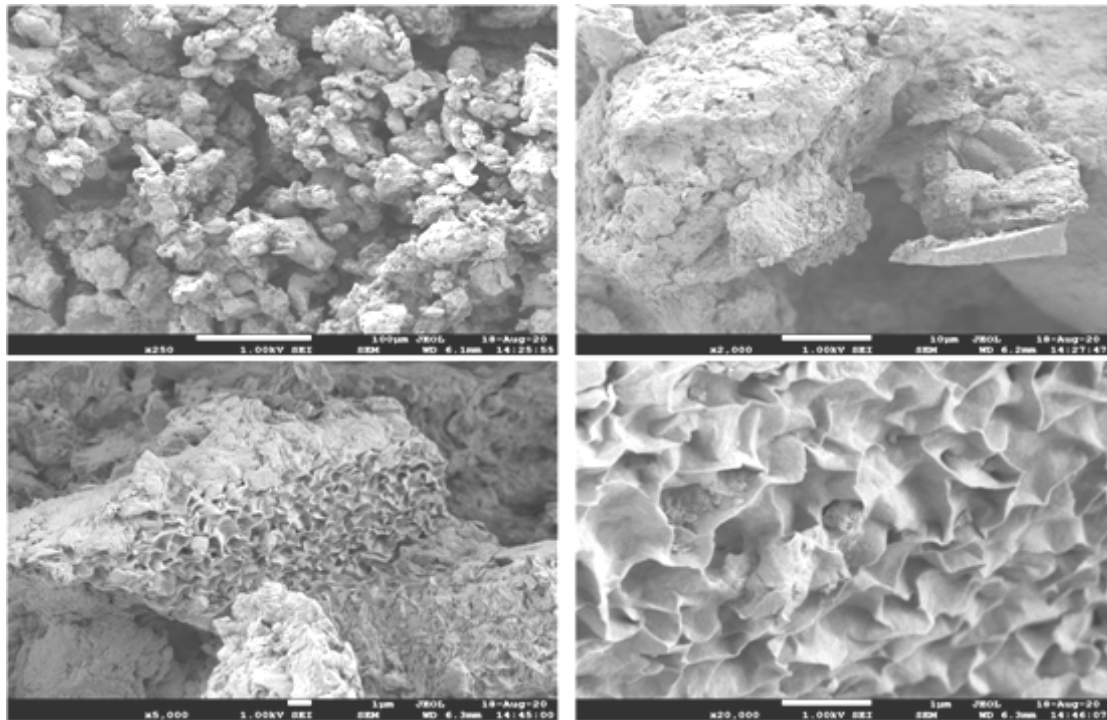


Figure. III.7: Observations au microscope électronique à balayage de Mont-Na

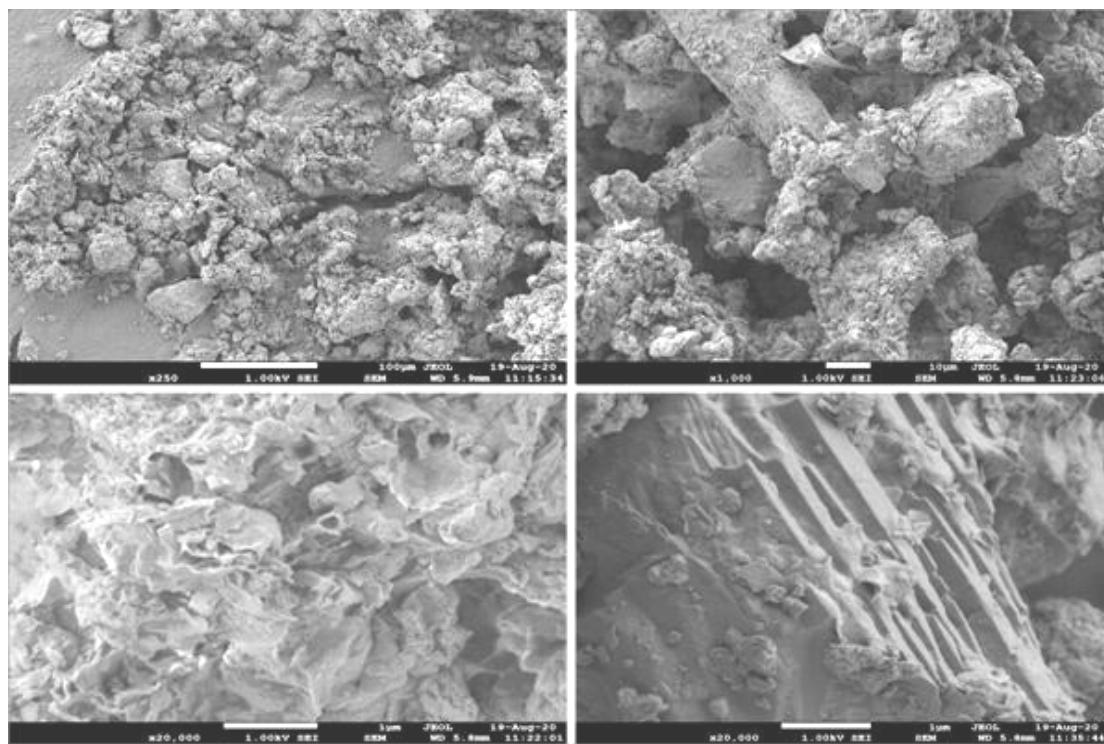


Figure. III.8: Observations au microscope électronique à balayage de PILC

III.A.2.6. Analyse élémentaire (C.H.N.S):

L'analyse des éléments organiques requiert des poids d'échantillon relativement faibles. Les poids réels des échantillons varient en fonction de la nature de la substance, des seuils de détection, du niveau de précision requis et du type d'analyseur élémentaire utilisé. Les quantités finales de chaque élément sont généralement indiquées en pourcentage du poids de l'échantillon de départ. Ce dernier doit donc impérativement être pesé avec précision. En raison des quantités infimes de substance, une microbalance de haute précision est recommandée [22].

Selon le tableau III.2; les résultats montrent que les éléments dominants dans Mont-Na et PILC sont le carbone et l'hydrogène, et ils révèlent clairement que le pourcentage de teneur en hydrogène a augmenté après le pontage. Cela indique que le processus d'intercalation d' Al-OH_3 dans l'espace interfoliaire a réussi.

Tableau. III.2: Analyse élémentaire de Mont-Na et PILC en fractions massiques

Matériaux argileux	Azote (N)	Carbone (C)	Hydrogène (H)
Mont-Na	0.00	0.51	0.76
PILC	0.01	0.28	1.37

III.A.2.7. Point de Zéro Charge pH_{pzc} :

Le résultat indique que la valeur de pH_{pzc} pour Mont-Na est de 7.8, tandis que celle de PILC est de 5.8 (figure III.9). Ces résultats indiquent l'augmentation de la propriété acide de l'argile après le pontage. En outre, il spécifie également qu'à $pH < pH_{pzc}$ la surface du matériau reste chargée positivement et se charge négativement à $pH > pH_{pzc}$ [19].

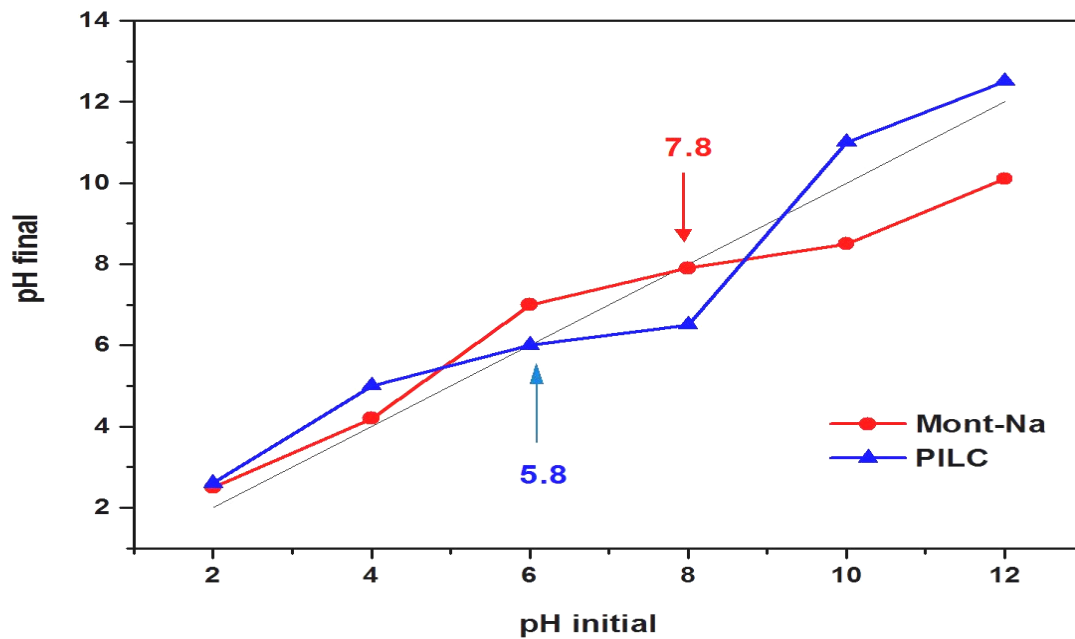


Figure. III.9: Détermination de pH_{pzc} pour Mont-Na et PILC

III.A.2.8. Capacité d'Echange Cationique (CEC):

A partir des résultats obtenus, nous déduisons que la CEC de l'argile sodée et pontée sont 83.5 et 17 meq/100 g respectivement (Tableau III.3).

Tableau. III.3: CEC des matériaux argileux (Mont-Na et PILC)

Matériaux argileux	Mont-Na	PILC
CEC (meq/100 g)	83.5	17

Ceci appuie l'argument qu'il faut rappeler encore une fois de l'hétérogénéité de l'espace interfoliaire. Il est important de souligner à ce stade que le traitement de Mont-Na par les solutions pontantes fait apparaître, dans tous les cas, deux phénomènes bien distincts que nous décrivons de la manière suivante [23]:

- Phénomène 1: un pontage interparticulaire par adsorption où les polycations parviennent jusqu'au contact de la particule qui, en se déstabilisant, s'agrège à d'autres colloïdes selon un mécanisme de floculation.
- Phénomène 2: un pontage interfoliaire se traduisant par une bonne insertion des polycations et par conséquent un grand espacement basal et une surface spécifique bien développée.

Pour toutes ces considérations, les complexes polycationiques doivent parvenir jusqu'à cet espace et ceci n'est réalisable qu'avec une forte agitation et une quantité suffisante de la solution pontante [23].

Du point de vue mécanisme, cette insertion des piliers est due à un échange cationique grâce à la capacité que possède Mont-Na (CEC = 80 meq/100 g) à remplacer tous ces cations de sodium interfoliaires facilement échangeables [23].

III.A.2.9. Caractéristiques minéralogiques et physico-chimiques:

Les principaux paramètres physico-chimiques de l'argile sodée et pontée sont regroupés dans le tableau suivant:

Tableau. III.4: Paramètres physico-chimiques de Mont-Na et PILC:

Matériaux	T %	pH	Indice de gonflement %	Densité	Porosité
Mont-Na	10	9.72	23.75	0.88	1.06
PILC	8	10.8	19	1.36	-

Le taux d'humidité (T%) de l'argile sodée est élevé [24].

Le pH trouvé dans ce travail est en accord avec tous les résultats antérieurs [25]. Les groupements hydroxyles sont cependant dépendant du pH: À bas pH, les hydroxyles de surfaces sont entièrement protonés (OH) et l'argile montre une charge de bordure globalement positive. À haut pH, les hydroxyles se déprotonent, la surface est globalement négative (O^{2-}). Les charges variables sont nettement moins importantes que les charges permanentes, mais jouent tout de même un rôle dans la capacité d'échange de l'argile.

D'autres auteurs ont montré que la présence de certains métaux ou cations d'un grand rayon ionique pouvaient diminuer le gonflement interfoliaire [26].

III.A.3. Caractérisation de PILCM et PILCU

III.A.3.1. Mesure de la surface spécifique (Méthode BET):

Les solides synthétisés par microondes PILCM et par ultrasons PILCU présentent une surface spécifique et un volume microporeux plus élevés que l'argile pontée (PILC) préparée de manière conventionnelle (Tableau. III.5). Ces résultats confirment la réussite du pontage du matériau (Mont-Na) par les deux méthodes. Par ailleurs, PILCM et PILCU ont des surfaces de 190 et 178 m^2/g , respectivement. Cette

augmentation peut être due à une plus grande introduction d' Al-OH_3 dans Mont-Na. Cependant, elles se forment de particules moins grandes, ce qui implique une meilleure dispersion et une plus grande homogénéité produite par les effets physiques des micro-ondes ou d'ultrasons. Ceci témoigne la modification exceptionnelle de la texture de l'argile par la génération des structures microporeuses [27].

La tendance dans les changements de texture des argiles synthétisées avec des micro-ondes est très similaire à la tendance trouvée dans les matériaux à piliers par les ultrasons.

Tableau. III.5: Paramètres de l'analyse BET de PILC, PILCM et PILCU

Echantillons	Mont-Na	PILC	PILCM	PILCU
S_{BET} (m^2/g)	43	156	190	178
Volume microporeux (cm^3/g)	0.007	0.039	0.058	0.041
Diamètre des pores (Å)	69	37	15	24

III.A.3.2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB):

La microscopie électronique à balayage a été utilisée pour examiner le changement des caractéristiques morphologiques de l'argile modifiée par microondes par rapport à l'argile pontée par la méthode conventionnelle. L'image MEB de PILCM (figure III.10) montre que la structure s'est transformée en petits flocons stratifiés d'aspect doux, suggérant l'occupation de l'espace intraparticulaire par les molécules de Al-OH_3 , comme rapporté par Meera et al. (2012) [28].

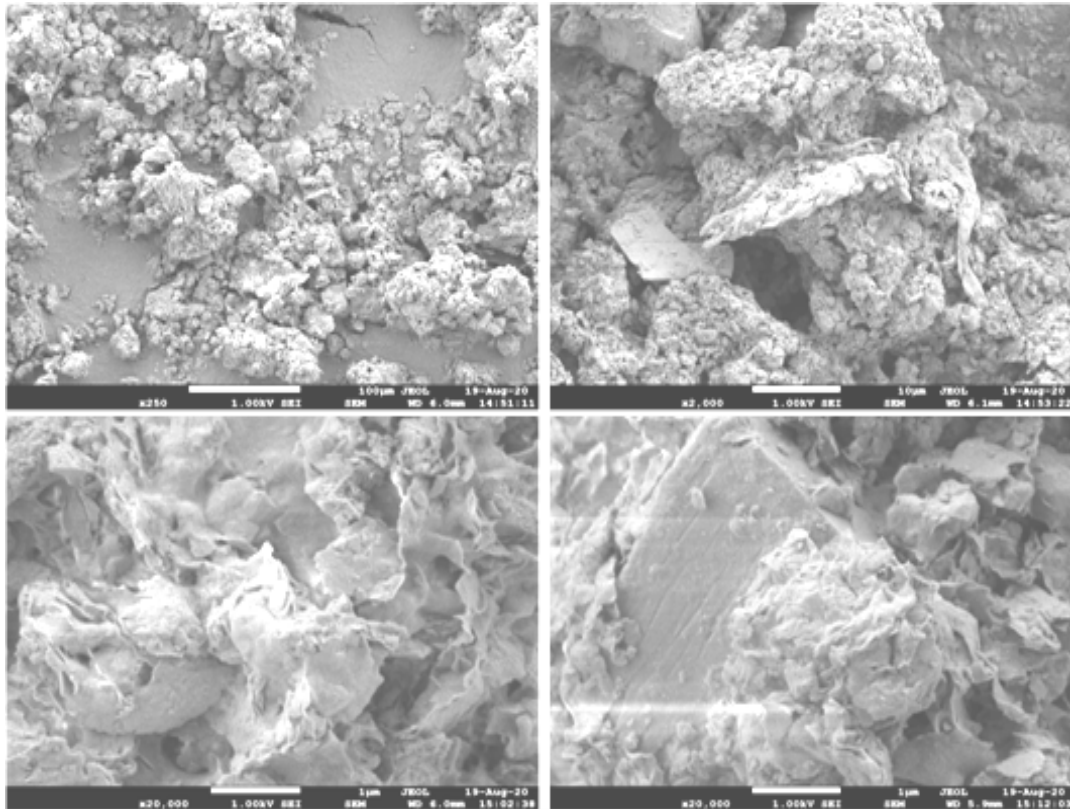


Figure. III.10: Observations au microscope électronique à balayage de PILCM

III.A.4. Conclusion:

L'objectif de la présente partie était de caractériser les matériaux argileux utilisés lors de notre étude.

La Montmorillonite Algérienne locale a été modifiée avec succès avec le pilier aluminique ($Al-OH_3$) en adoptant la méthode conventionnelle en premier, et une autre nouvelle méthodologie de synthèse des argiles à piliers, dans laquelle l'argile est ajoutée directement à la solution pontante, et des micro-ondes ou des ultrasons sont utilisés pendant le processus d'intercalation.

La caractérisation de Mont-Na, PILC, PILCM et PILCU confirme les changements des propriétés de surface et structurales de l'échantillon après le pontage.

L'insertion des piliers (Al-OH_3), est confirmée à la fois par les mesures texturales (BET), l'analyse thermique et la spectroscopie IRTF.

En effet, Mont-Na montre une boucle d'hystérésis de type H1 (type IV_a), et PILC montre une boucle d'hystérésis d'une forme mixte entre H1 et H2 (type IV_b), ce qui indique la présence de mésopores en raison d'agrégats de particules en forme de plaques. Ceci est confirmé par l'analyse MEB, probablement dû à la pénétration d' Al-OH_3 dans l'espace interfoliaire.

L'augmentation de l'espace basale d_{001} de 12.29 Å à 17.63 Å a affirmé aussi la présence du pilier en aluminium incorporé dans l'espace interfoliaire lors du pilage.

Les solides synthétisés par microondes et par ultrasons présentent une surface spécifique et un volume microporeux plus élevés que l'argile pontée préparée de manière conventionnelle. Cette augmentation peut être due à une plus grande introduction d' Al-OH_3 dans Mont-Na et à une plus grande homogénéité produite par les effets physiques.

Sur le plan pratique, par rapport à la méthode conventionnelle de synthèse des argiles à piliers, le pontage par microondes et par ultrasons a l'avantage de diminuer entre 90 et 95 % la consommation d'eau et le temps de traitement, contribuant à la génération des voies de synthèse plus intéressantes pour étendre ce procédé à une échelle industrielle. .

Partie B

Résultats d'adsorption

III.B.1. Introduction:

Les pesticides sont largement utilisés dans le monde pour lutter contre les mauvaises herbes afin d'augmenter la production agricole. Classiquement, les herbicides appliqués en excès dans les champs posent de sérieux problèmes et peuvent conduire à la perte de la biodiversité.

L'un des plus connus est le Diuron 3-(3,4-dichlorophényl)-1,1-diméthylurée. Il est généralement appliqué comme un herbicide de prélevée et non sélectif dans les sites agricoles et non agricoles. Bien qu'il soit principalement dégradé par les micro-organismes, il conduit à la formation de 3,4-dichloroaniline, qui s'avère plus nocif que le composé parent [29]. Des concentrations relativement élevées de ce polluant ont été notées dans le monde [30].

De diverses méthodes d'élimination ont été proposées, parmi lesquelles: la technologie membranaire, l'oxydation, l'ozonation et le processus d'adsorption [31]. Au cours de plusieurs années; des matériaux ont été testés pour l'adsorption du Diuron, y compris les minéraux d'aluminosilicate et les matériaux à base de carbone [29]. Nous nous sommes intéressés aux caractéristiques adsorbantes d'une Montmorillonite algérienne locale, qui retient l'attention de nombreux chercheurs, compte tenu de son aspect environnemental, sociétal et économique. Pour obtenir une meilleure efficacité, nous avons opté pour le pontage de notre matériau en intercalant un pilier en aluminium.

Afin de contribuer à une meilleure connaissance de l'adsorption du Diuron, une série d'expérimentations a été entreprise. Quatre processus d'adsorption se sont mis en évidence:

- Sur la Montmorillonite sodée (Mont-Na).
- Sur Mont-Na à pH = 11.
- Sur l'argile pontée synthétisée par la méthode conventionnelle (PILC)
- Sur l'argile pontée synthétisée par microondes (PILCM), et l'argile pontée synthétisée par ultrasons (PILCU).

En déterminant les conditions optimales, et en appliquant les cinétiques et les isothermes d'adsorption et les études thermodynamiques. Les surfaces des matériaux ont été également caractérisées après l'élimination de l'herbicide.

III.B.2. Détermination de la longueur d'onde λ_{max} du Diuron:

Les solutions du Diuron utilisées sont préparées en tenant compte de sa solubilité. La méthode consiste d'abord à préparer une solution mère de 45 mg/L, à partir de laquelle une série de solutions de concentrations bien déterminées (40, 35, 30, 25, 20, 15, 10, 5 mg/L) ont été préparées par dilutions successives au même pH.

Une étude de son spectre UV par balayage automatique entre 200 et 400 nm a permis de déterminer la longueur d'onde qui correspond au maximum d'adsorption (figure III.11). λ_{max} est de l'ordre de 248 nm. Cette valeur est confirmée lors d'une série d'expériences d'adsorption du Diuron par de différents matériaux adsorbants: Tamis moléculaires du carbone, silice précipitée, zéolite Y [29].

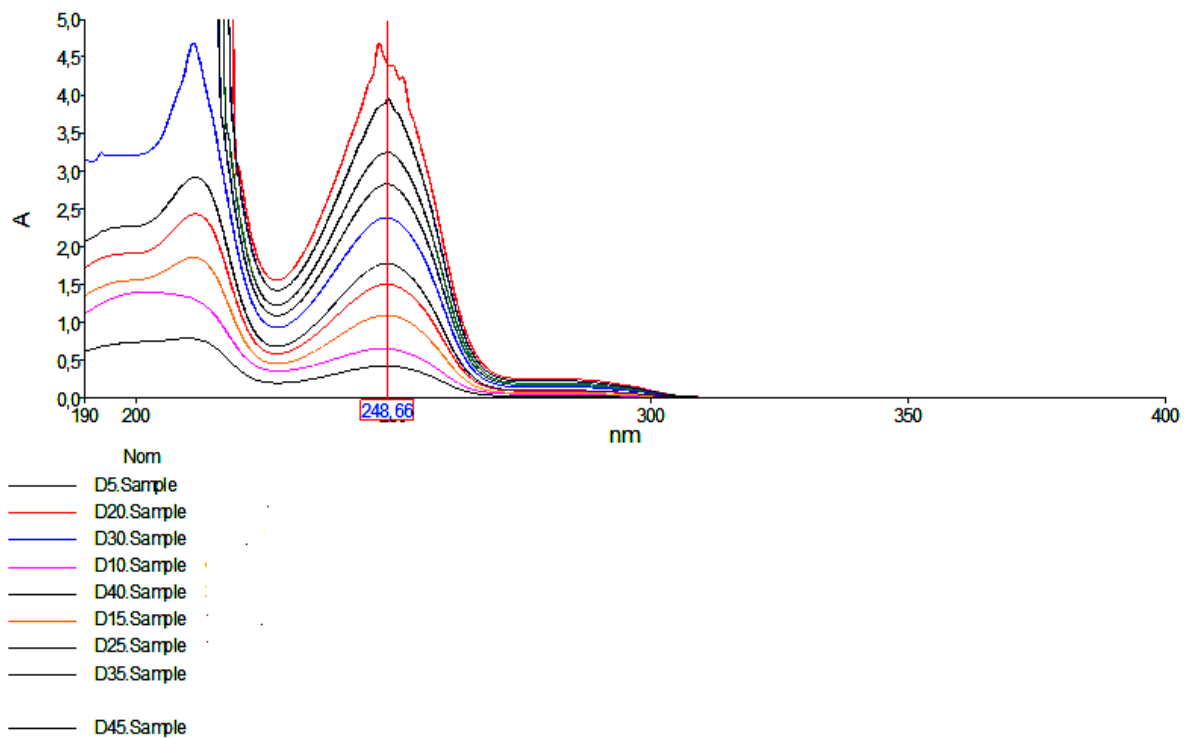


Figure. III.11: Détermination de la longueur d'onde λ_{max} du Diuron

III.B.3. Etablissement de la courbe d'étalonnage :

La droite d'étalonnage obtenue (figure III.12) vérifie la linéarité de la loi de Beer-Lambert dans le domaine des concentrations utilisées et le coefficient d'adsorption molaire ϵ est de 0.08 L/mg.

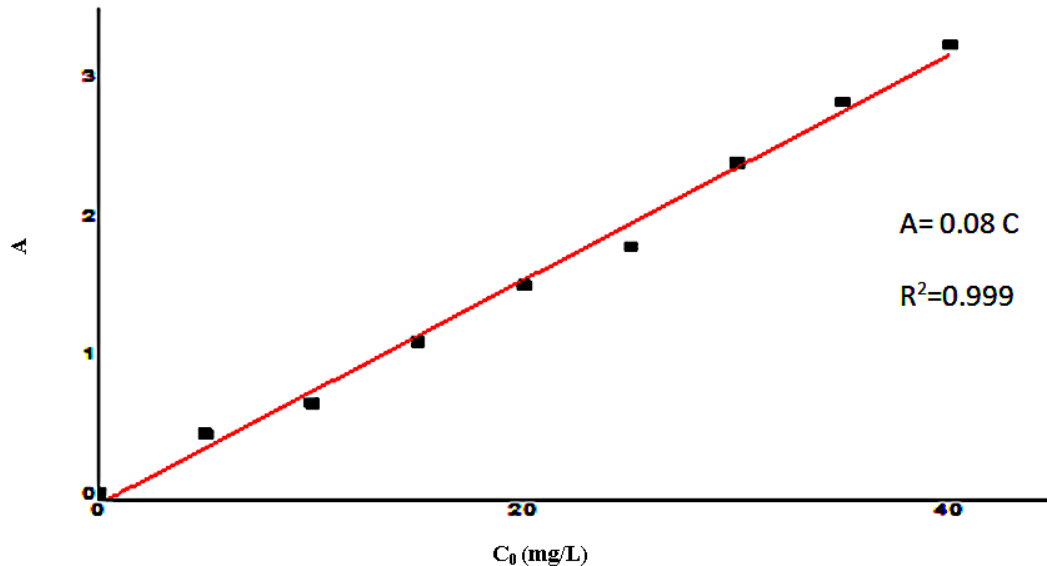


Figure. III.12: Courbe d'étalonnage du Diuron à $\lambda_{max} = 248 \text{ nm}$

III.B.4. Expériences de sorption du Diuron par Mont-Na

III.B.4.1. Détermination des conditions optimales

III.B.4.1.a. Effet du temps:

Pour examiner l'influence du temps sur l'élimination du Diuron, 1g d'argile sodée a été introduite dans 50 mL de la solution du Diuron (20 mg/L), au pH du milieu. D'abord les manipulations sont exécutées à température ambiante (25 °C), en faisant varier le temps d'agitation de 0 à 61 heures.

Puis, nos expériences ont été effectuées au cours de 6 heures à une température de 45 °C en réalisant un montage de chauffage à reflux qui permet la conduite d'une réaction à température constante sans perte de matières (Figure III.13).

La manipulation s'achève lorsque l'équilibre est atteint.

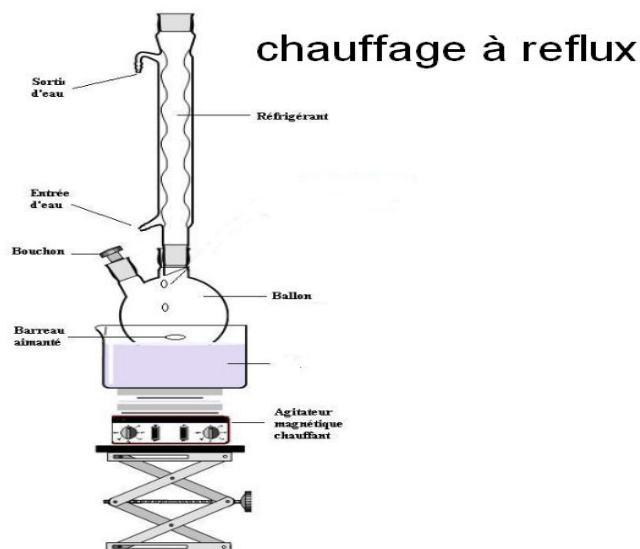


Figure. III.13: Schéma du montage de chauffage à reflux

L'évaluation des absorbances pendant 61 heures à $T = 25\text{ °C}$ sont présentées sur le graphe ci-dessous.

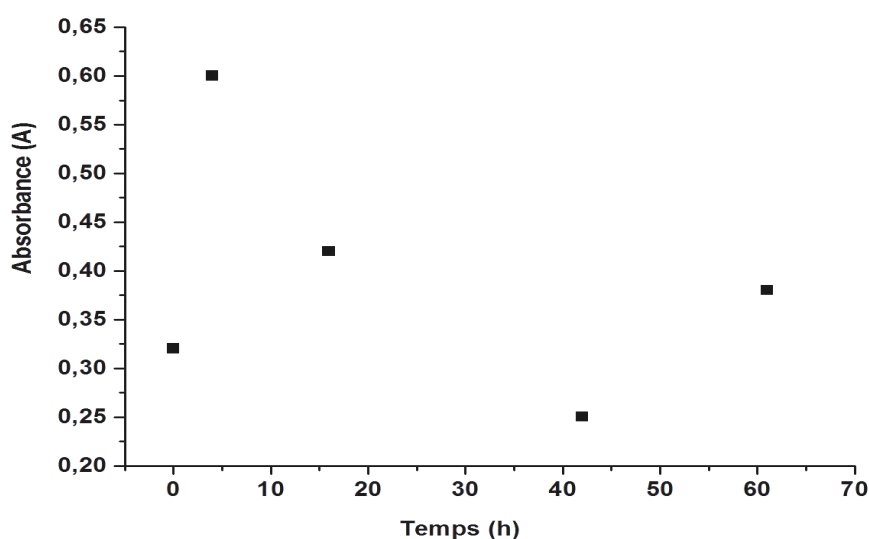


Figure. III.14: Adsorption du Diuron sur Mont-Na pendant 61 heures à $T = 25\text{ °C}$ ($C_0 = 20\text{ mg/L}$, $m_{\text{argile}} = 1\text{ g}$)

La diminution des absorbances n'a pas été réalisée au cours d'un temps de contact de 61 heures à 25 °C, ce qui empêche la détermination des quantités adsorbées, et des rendements de rétention du Diuron sur l'argile sodée.

La cinétique d'adsorption du Diuron par Mont-Na pendant 6 h, à pH = 6.3 et à T = 45 °C est présentée sur la figure III.15.

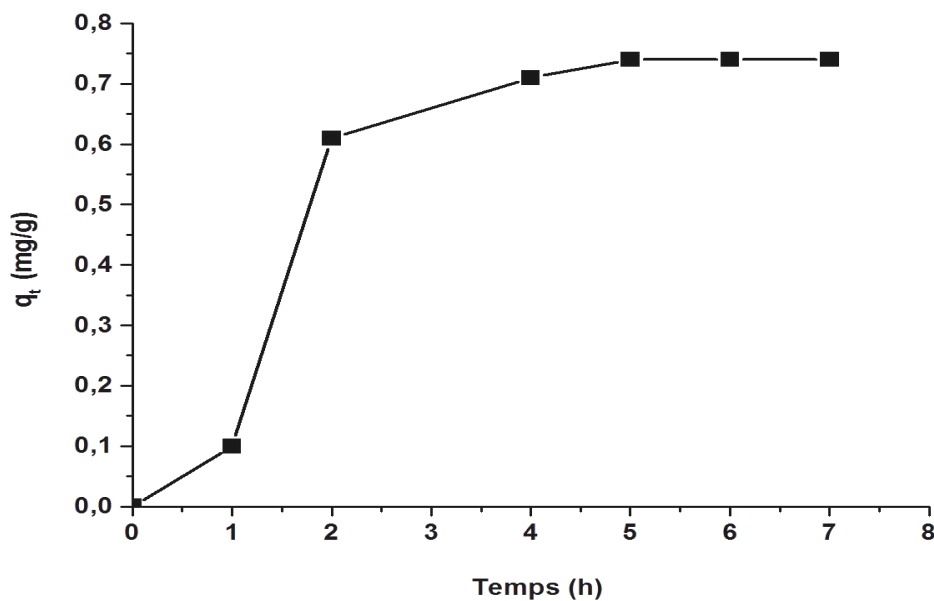


Figure. III.15: Cinétique d'adsorption du Diuron sur Mont-Na (T=45 °C, pH =6.3).

L'allure de la courbe permet de mettre en évidence que l'équilibre est atteint au bout de 5 heures (l'adsorption est lente) avec une capacité d'adsorption de 0.74 mg/g. En effet, la température à 45 °C favorise la cinétique d'adsorption du Diuron sur l'argile sodée, en minimisant le temps du contact et en réalisant un bon rendement.

Cependant, des expériences ont été effectuées en fonction du temps de contact avec CNTs (les nanotubes du carbone synthétisés) pour une concentration initiale du Diuron de 20 mg/L à 30 °C. Le taux d'adsorption du Diuron sur CNT était rapide dans la période initiale d'adsorption et environ 50 % de Diuron a été adsorbé dans les 30

minutes en raison de la présence de plus de sites au cours de la phase initiale d'adsorption. Plus tard, l'adsorption a été plus lente et l'équilibre a été atteint à environ 4 heures [32].

III.B.4.1.b. Effet de la concentration initiale du substrat:

Afin d'examiner le comportement de Mont-Na vis-à-vis du Diuron lorsque sa concentration est modifiée, six concentrations initiales différentes ont été choisies: 15, 20, 25, 30, 35, et 40 mg/L. Ce choix est limité par la solubilité de Diuron.

50 mL de la solution du polluant sont mélangés avec 1 g d'argile à 45 °C, et ils sont agités pendant 5 h.

D'après les résultats ci-dessous (figure III.16), l'argile adsorbe une quantité importante et maximale de Diuron pour une concentration de 20 mg/L, ce qui indique qu'à cette concentration le substrat possède un grand nombre de sites spécifiques disponibles et s'adsorbe mieux. En revanche la rétention s'accroît légèrement à 30 mg/L après une diminution bien évidente, pour qu'elle devienne stable par la suite, puisque tous les sites d'argile sont occupés ou difficilement accessibles.

Cependant, la compétition pour l'adsorption spécifique par l'argile sodée n'est pas importante avec l'augmentation de la concentration initiale du Diuron.

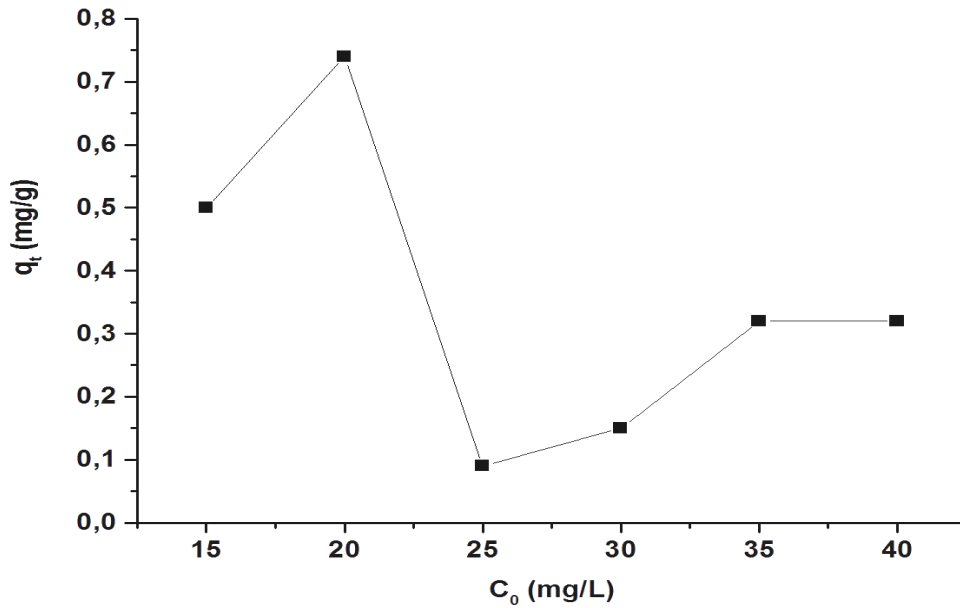


Figure. III.16: Influence de la concentration initiale du Diuron en solution à $T=45$ °C.

(5 heures, $m_{argile} = 1$ g, $pH = 6.3$)

III.B.4.1.c. Effet de pH:

Pour étudier l'influence du pH sur l'adsorption du Diuron par Mont-Na, 1 g d'argile sodée a été introduite dans 50 mL de solution de Diuron (20 mg/L), maintenu à une agitation de 5 h et à une température ambiante (25 °C). Avant l'ajout de Mont-Na, le pH a été ajusté avec des solutions de HCl (0.1M) et de NaOH (0.1M), en le faisant varier de 2 à 11. Un pH- mètre de type Inolab level 1 a été utilisé pour cette mesure.

L'influence du pH sur les rendements d'élimination du Diuron est présentée sur la figure III.17.

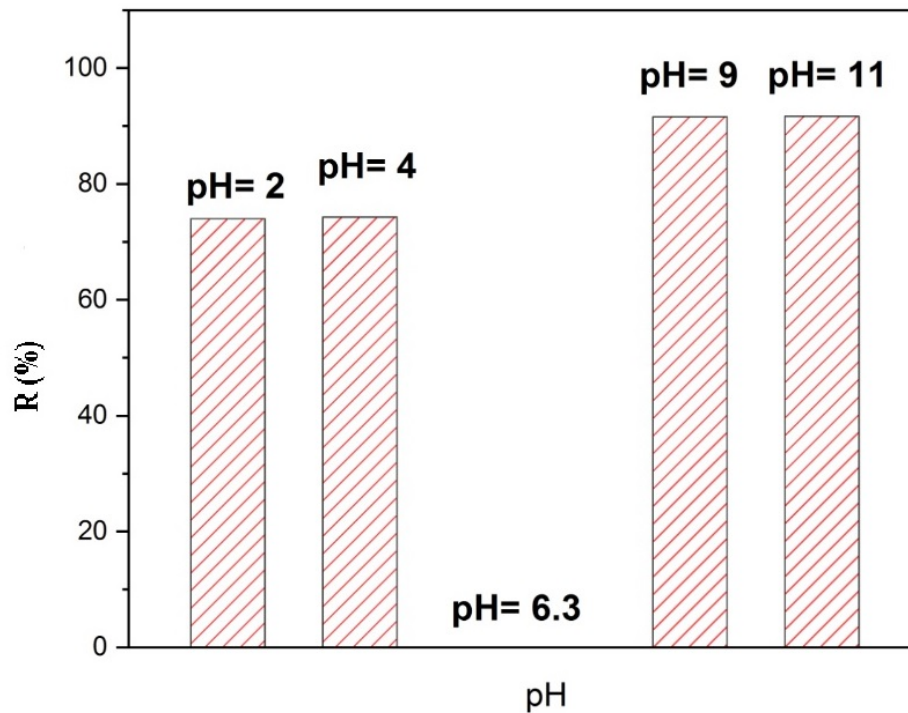


Figure. III.17: Influence du pH sur l'adsorption de Diuron sur Mont-Na

($C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, 5 h)

L'examen de l'influence de ce paramètre sur l'adsorption du Diuron indique clairement que le pH a un rôle important (figure III.17). Le passage au milieu basique (pH = 9) entraîne un accroissement considérable du rendement d'élimination et de rétention sur Mont-Na, il est passé de 74 % (pH = 6.3, $T = 45 \text{ }^\circ\text{C}$) à 91 % (pH = 11, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$). Ceci nous a incités à optimiser les paramètres de l'adsorption de Diuron sur Mont-Na à pH = 11 et $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, et les résultats ont été favorables sans avoir besoin d'augmenter la température.

Ceci s'expliquerait par le fait que: Les groupements hydroxyles sont cependant dépendant du pH: À bas pH, les hydroxyles de surfaces sont entièrement protonés (OH) l'argile montre une charge de bordure globalement positive. À haut pH, les hydroxyles se déprotonent, la surface est globalement négative (O^{2-}). Les charges variables sont nettement moins importantes que les charges permanentes, mais jouent tout de même un rôle dans la capacité d'échange de l'argile. D'autre part, les molécules de Diuron ($\text{C}_9\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}$) présentent des régions polaires fortement négatives correspondant à

des paires de l'atome d'oxygène, ainsi que des atomes d'hydrogène polaires positifs autour du groupe N-H. Par conséquent, l'oxygène et les groupes N-H peuvent être considérés comme des accepteurs et des donneurs de liaisons hydrogène [33].

Tandis, la meilleure adsorption de Diuron sur HTC @ ANS-200 s'est produite à une valeur de pH proche de la valeur de (7.3) [34].

III.B.4.1.d. Modélisation des cinétiques d'adsorption:

Les résultats des équations du premier et second -pseudo ordre, modèle d'Elovich, Webber et Morris pour notre étude de cinétique d'adsorption du Diuron sur Mont-Na sont représentés ci-dessous sur les figures III.18, III.19: III.20 et III.21:

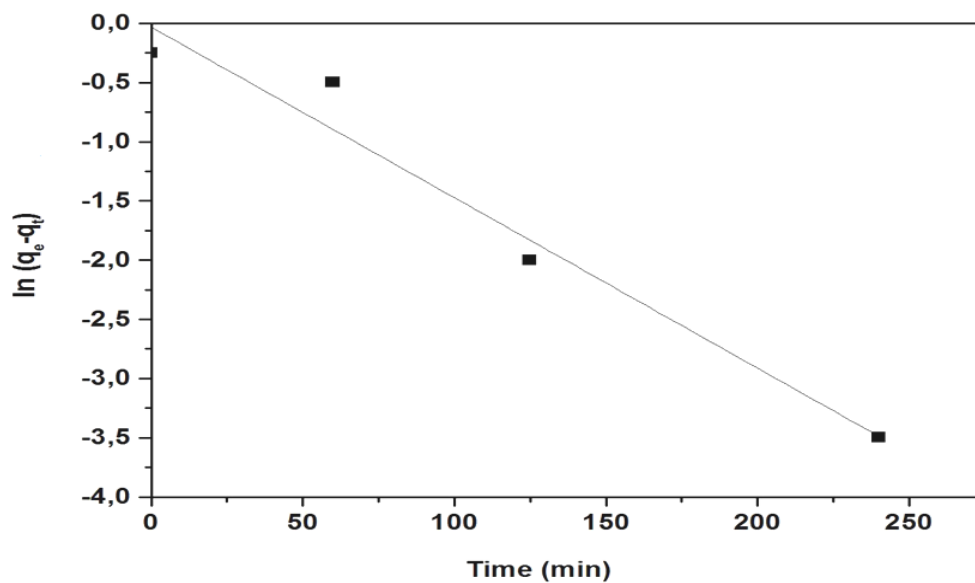


Figure. III.18: Cinétique de pseudo-premier ordre pour l'adsorption du Diuron sur Mont-Na à 45 °C

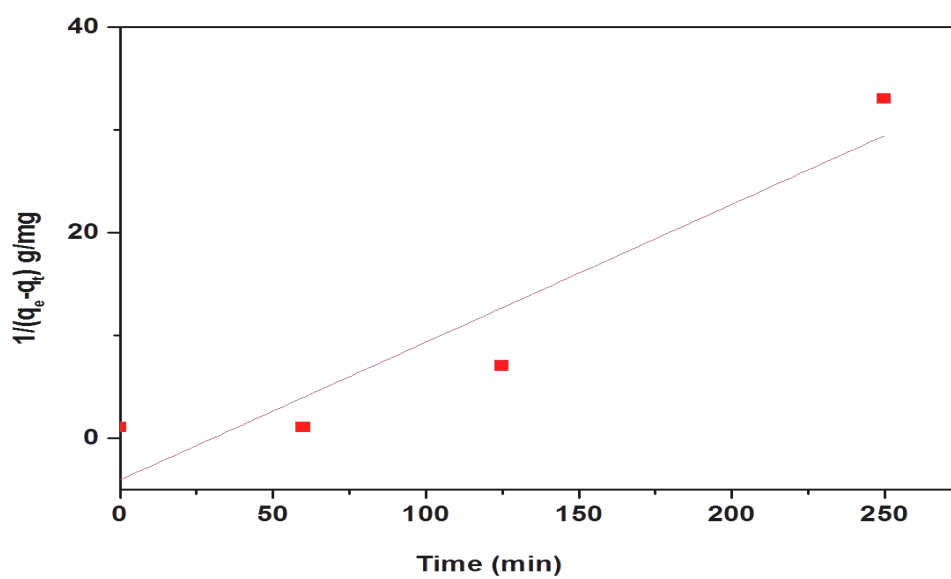


Figure. III.19: Cinétique de pseudo-second ordre pour l'adsorption du Diuron sur Mont-Na à 45 °C

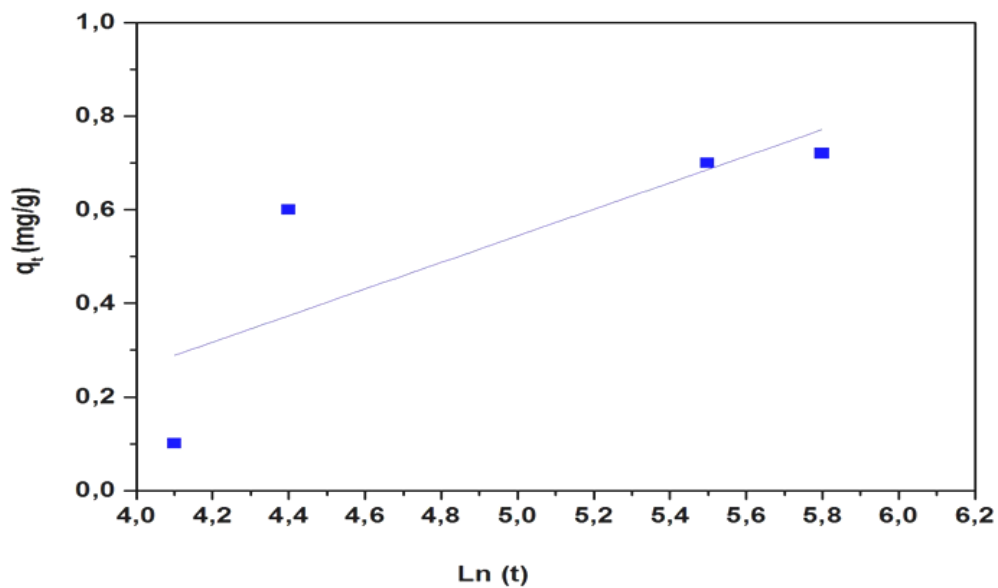


Figure. III.20: Cinétique d'Elovich pour l'adsorption du Diuron sur Mont-Na à 45 °C

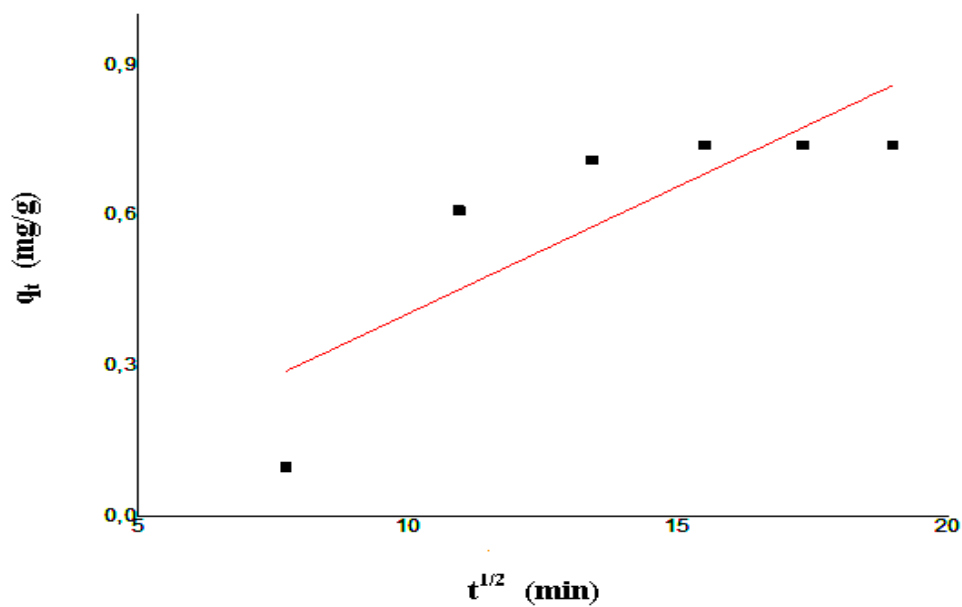


Figure. III.21: Cinétique de Webber et Morris pour l'adsorption du Diuron sur Mont-Na à 45 °C

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

Tableau. III.6: Constantes cinétiques de chaque modèle pour l'adsorption du Diuron par Mont-Na à 45 °C

Modèles cinétiques	Constantes cinétiques	Coefficient de corrélation	Fonction erreur non linéaire
Pseudo premier-ordre	$K_1 = - 0.014 \text{ min}^{-1}$ $q_e = 0.93 \text{ mg / g}$	$R^2 = 0.948$	SSE= 0.965
Pseudo second - ordre	$K_2 = 0.139 \text{ g /mg.min}$ $q_e = 0.27 \text{ mg / g}$	$R^2 = 0.889$	SSE= 0.886
Modèle d'Elovich	$\alpha_E = 0.01 \text{ mg /g.min}$ $\beta_E = 2.63 \text{ g / mg}$	$R^2 = 0.862$	SSE= 0.648
Webber et Morris	$K_{id} = 0.05076$ $C = - 0.10291$	$R^2 = 0.834$	SSE= 0.834

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

- * des coefficients de corrélation qui se rapprochent le plus de l'unité (≥ 0.984),
- * de q_e calculées qui sont bien conformes avec celle obtenue expérimentalement ($q_{\text{expt}} = 0.74 \text{ mg/g}$);

La rétention de Diuron sur l'argile sodée est très bien décrite par une cinétique du premier ordre. Ce qui indique que la quantité de Mont-Na demeure constante pendant la réaction, parce qu'elle est catalyseur et la vitesse de réaction est dépendante de la concentration des réactifs.

Tandis que le processus d'adsorption du Diuron sur les CNTs (les nanotubes du carbone synthétisées); suivait le modèle de pseudo-second ordre [32].

III.B.4.1.e. Modélisation des isothermes d'adsorption:

L'isotherme simple d'adsorption du Diuron sur Mont-Na est illustrée sur la figure III.22.

Le résultat montre que l'isotherme est de type 'S' ou VI selon la classification de Gilles. Ce type < en marches > où la courbe est sigmoïdale et elle présente un point d'inflexion. Il est le résultat d'au moins deux mécanismes opposés ; dès qu'une couche d'argile est couverte par le Diuron, d'autres molécules sont adsorbées plus facilement sur une seconde couche. Ce phénomène est appelé l'adsorption coopérative ou non-idéale [35].

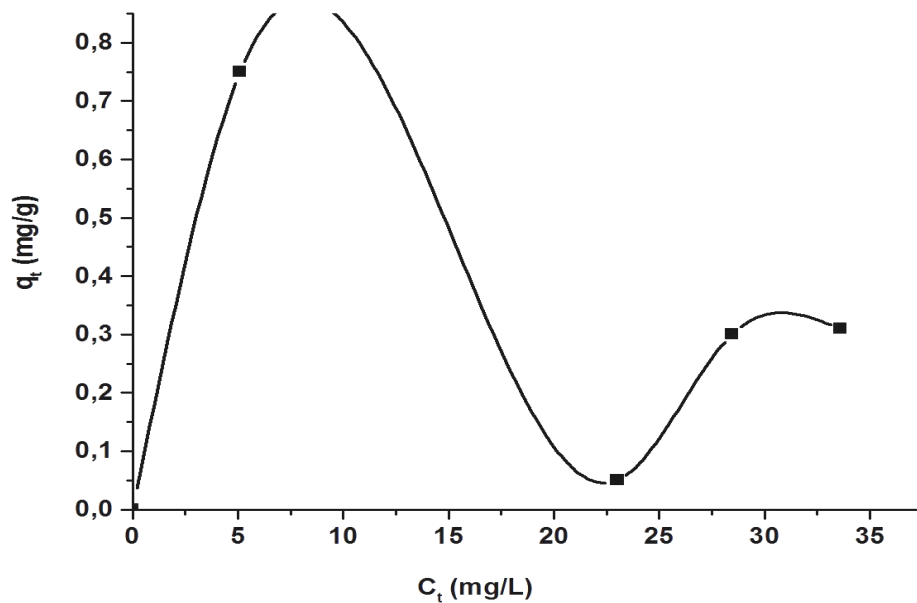


Figure. III.22: Isotherme d'adsorption du Diuron sur Mont-Na à 45 °C

Les modèles d'isothermes de Langmuir, Freundlich, Elovich et Temkin sont obtenus par la représentation graphique de $q_e = f(C_e)$.

Les valeurs des constantes sont regroupées dans le tableau III.7

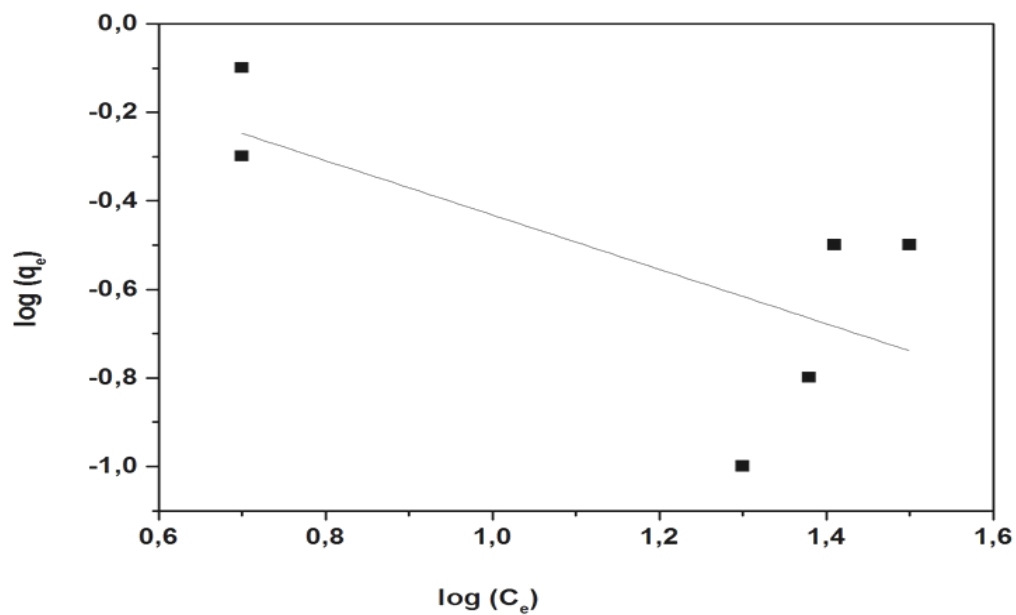


Figure. III.23: Modèle d'isotherme d'adsorption de Freundlich du Diuron sur Mont-Na à 45 °C

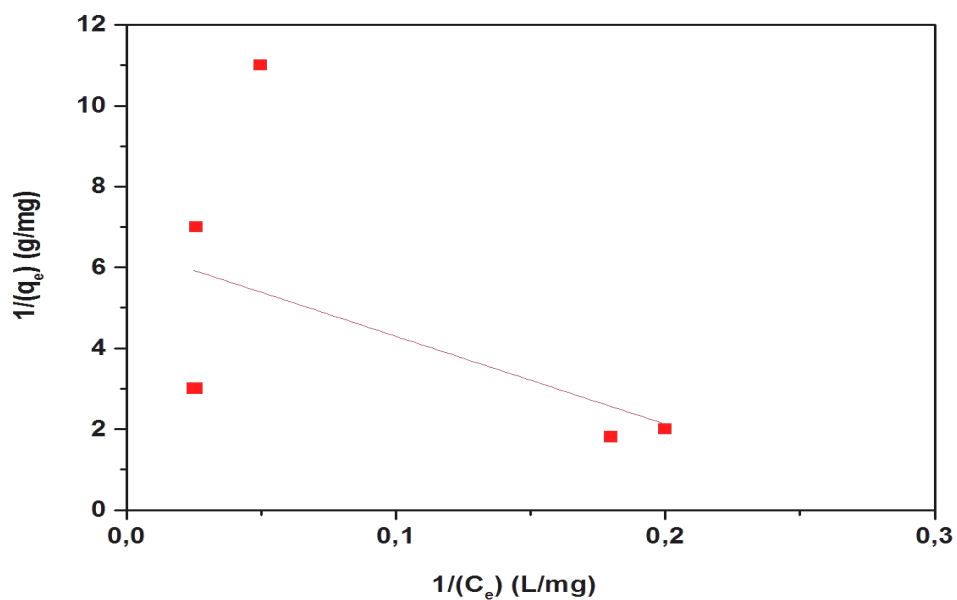


Figure. III.24: Modèle d'isotherme d'adsorption de Langmuir du Diuron sur Mont-Na à 45 °C

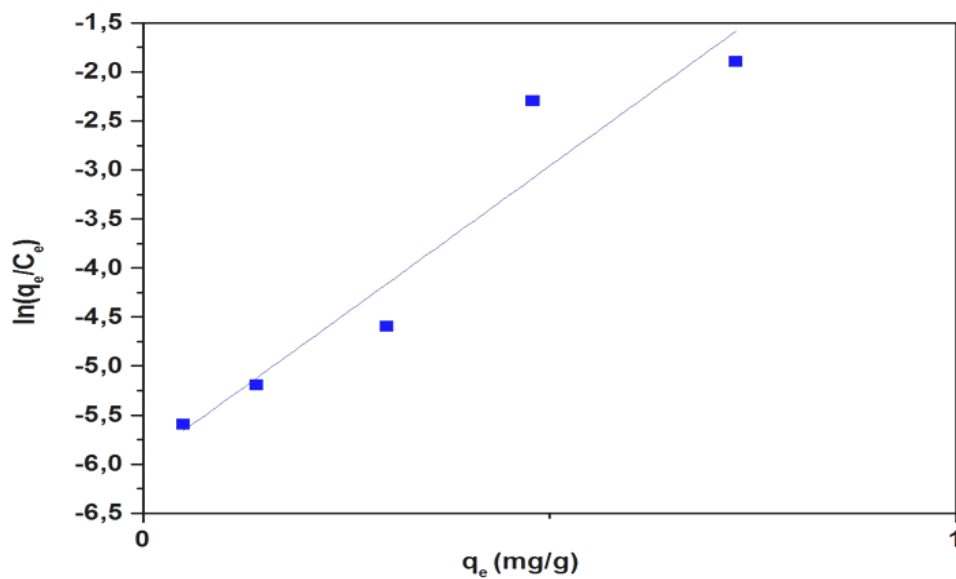


Figure. III.25: Modèle d'isotherme d'adsorption d'Elovich du Diuron sur Mont-Na à 45 °C

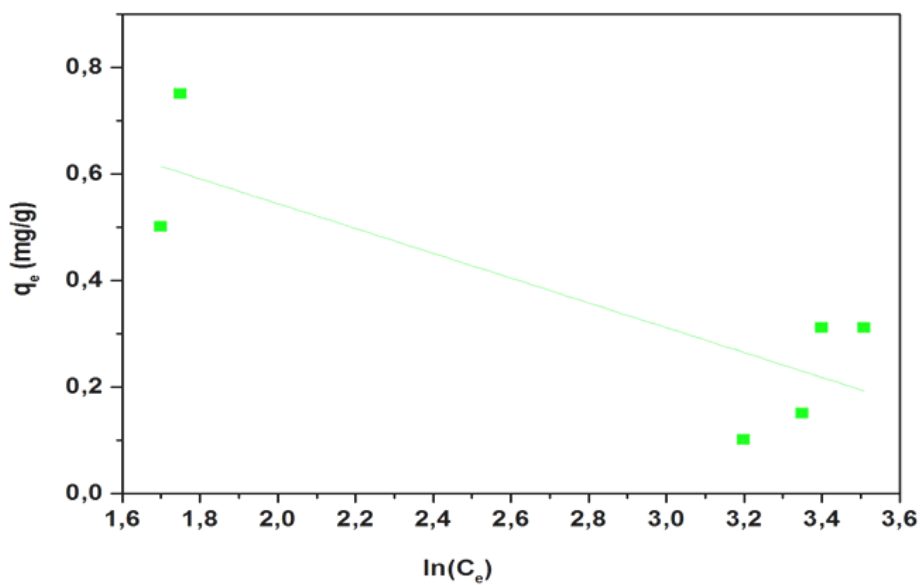


Figure. III.26: Modèle d'isotherme d'adsorption de Temkin du Diuron sur Mont-Na à 45 °C

Tableau. III.7: Constantes de chaque modèle d'isotherme d'adsorption du Diuron sur Mont-Na à 45 °C

Modèles d'isothermes	Constantes	Coefficient de corrélation	Fonction erreur non linéaire
Freundlich	$K_F [(mg/g)/(mg/L) 1/n] = 0.70$ $n = - 0.58$	$R^2 = 0.463$	SSE= 0.473
Langmuir	$q_m (mg/g) = 0.15$ $K_L (L/mg) = - 0.28$	$R^2 = 0.302$	SSE= 0.242
Elovich	$K_E (L/mg) = 3.3 \times 10^{-4}$ $q_m (mg/g) = 0.16$	$R^2 = 0.911$	SSE= 0.921
Temkin	$K_T (L/mg) = 0.01$ $B_T (J/mol) = - 0.21$	$R^2 = 0.655$	SSE= 0.685

D'après les valeurs reportées sur le tableau précédent concernant les facteurs de corrélation R^2 , SSE, et $q_{\text{expt}} (mg/g) = 0.74$, la rétention de Diuron par l'argile sodée suit l'isotherme d'adsorption d'Elovich. Ce qui reflète un développement cinétique faisant l'hypothèse que les sites d'adsorption augmentent exponentiellement avec l'adsorption, ce qui implique une adsorption en multicouches [36].

Parmi les diverses isothermes envisagées; Temkin, Hill et Koble-Corrigan sont appropriés pour l'adsorption du Diuron sur les CNTs (Nanotubes de carbone synthétiques) [32].

III.B.4.1.f. Effet de la température et détermination des grandeurs thermodynamiques :

Des expériences d'adsorption ont été réalisées à trois températures différentes (298, 318, 333 et 353 K) en utilisant une dose d'argile sodée de 1 g pour 50 mL de solution pendant 5 h d'agitation. L'élimination du Diuron sur Mont-Na s'arrête au delà de 45 °C. Les changements dans les propriétés thermodynamiques standards ont été évalués pour le Diuron (20 mg / L) adsorbé sur Mont-Na, à l'aide du diagramme de Van't Hoff (figure III.27). Les valeurs d'enthalpie standard (ΔH), d'entropie standard (ΔS) et d'énergie libre de Gibbs standard (ΔG) ont été calculées et montrées dans le tableau III.8.

Les valeurs négatives de ΔG à différentes températures indiquent la faisabilité et la spontanéité du processus d'adsorption. Des valeurs de ΔG comprises entre 0 et -20 kJ / mol ont été attribuées pour le processus de physisorption. La diminution des valeurs de ΔG avec l'augmentation de la température indique que l'adsorption est inversement proportionnelle à la température. La valeur positive de ΔS (0.104 KJ/.K.mol) représente l'augmentation du caractère aléatoire à l'interface de la solution solide pendant l'adsorption. La valeur positive de ΔH (31.80 kJ.mol⁻¹) suggère que le processus est endothermique ce qui signifie que la réaction d'adsorption consomme de l'énergie [32].

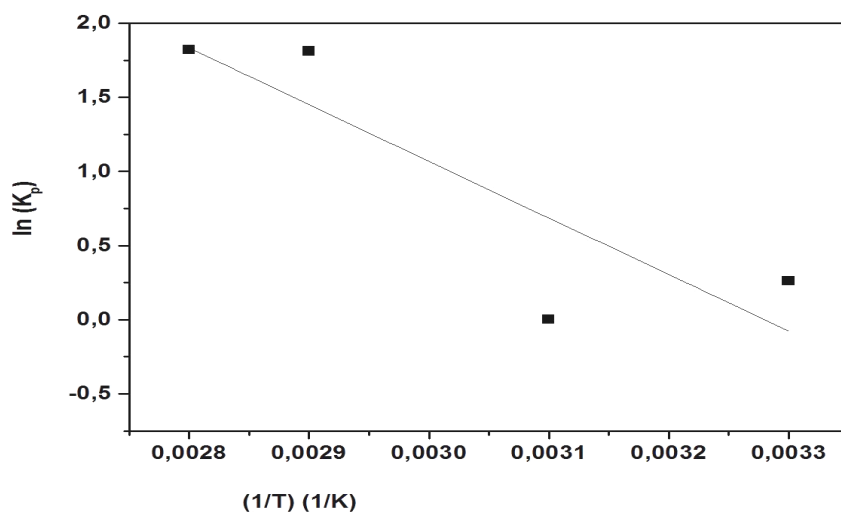


Figure. III.27: Diagramme de Van't Hoff d'adsorption du Diuron sur Mont-Na

Tableau. **III.8**: Grandeurs thermodynamiques du processus d'adsorption du Diuron sur Mont-Na

Paramètres	Valeurs			
ΔH (kJ.mol ⁻¹)	31.804			
ΔS (KJ/.K.mol)	0.104			
T (K)	298	318	338	353
ΔG (kJ.mol ⁻¹)	- 0.64	0	- 5.088	- 5.343

III.B.4.2. Détermination des conditions optimales à pH = 11

III.B.4.2.a. Effet de la masse:

Les masses de Mont-Na ont été variées de 0.2 à 1.5 g, le volume de la solution et la concentration initiale sont de 50 mL et 20 mg/L respectivement, sous agitation de 5 h, à température ambiante (25 °C).

Avant l'ajout de l'argile, Le pH a été ajusté à 11 avec une solution de NaOH (0.1M).

L'influence de la masse sur les rendements d'élimination du Diuron est présentée sur la figure **III.28**.

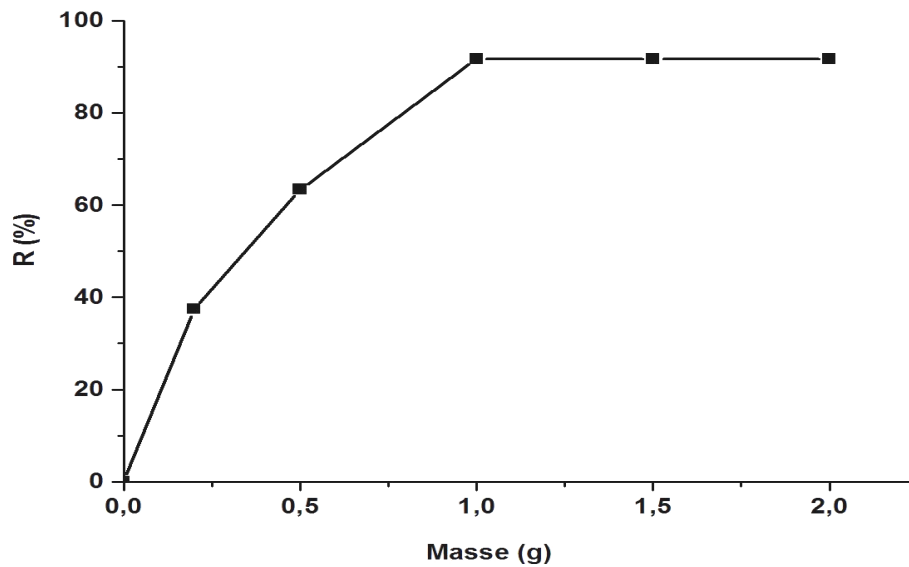


Figure. III.28: Influence de la masse de Mont-Na sur l'adsorption de Diuron à pH= 11
($C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, 5 h)

Ce graphique montre que le pourcentage d'élimination du Diuron augmente lorsque la masse de l'adsorbant augmente et l'équilibre est atteint à partir de 1 g d'argile. Ceci est facilement compréhensible, car l'augmentation de la masse de Mont-Na augmente les sites spécifiques d'adsorption et donc l'augmentation de la quantité adsorbée du Diuron.

La petite diminution du pourcentage d'élimination pour une masse de 1.5 g est expliquée par le phénomène de désorption.

D'autre part, des expériences ont été effectuées sur l'influence de la masse des charbons actifs préparés à partir des coques de noix de coco, montrant que l'élimination d'une concentration de 20 mg/L de Diuron nécessite 125 mg de charbon actif, pour traiter 1 m³ d'eau polluée [32].

III.B.4.2.b. Effet du temps:

Toutes les cinétiques d'adsorption sont réalisées suivant le même protocole expérimental. 1g de Mont-Na a été introduit dans 50 mL de la solution du Diuron (20 mg/L), en ajustant le pH à 11. Puis, les expériences sont effectuées au cours de 6 h. La manipulation s'achève lorsque l'équilibre est atteint.

La cinétique d'adsorption du Diuron sur Mont-Na pendant 6 h, à $T = 25$ °C et $\text{pH} = 11$ est présentée sur la figure III.29.

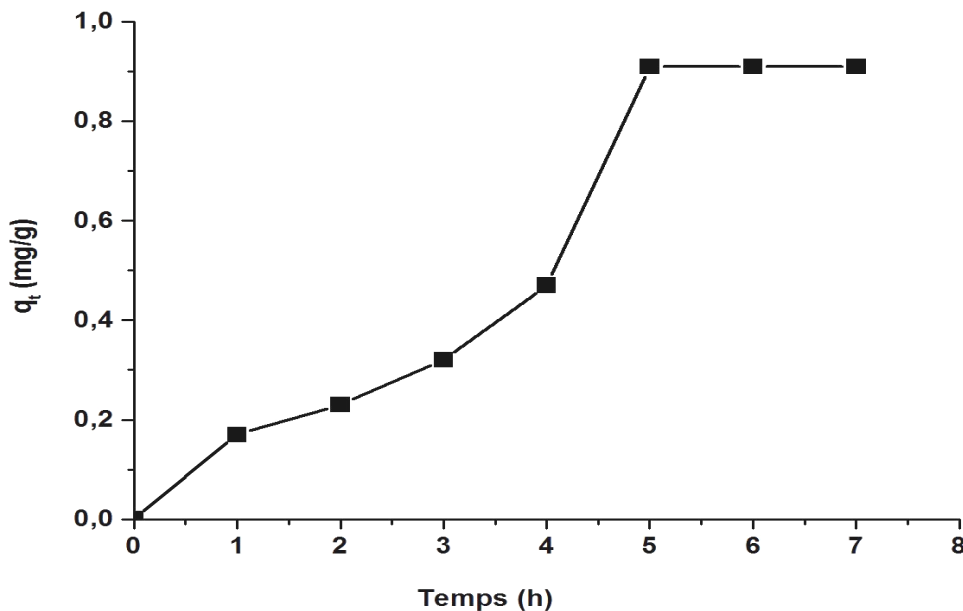


Figure. III.29: Cinétique d'adsorption du Diuron sur Mont-Na à $\text{pH} = 11$

($T = 25$ °C, $m_{\text{argile}} = 1$ g, $V = 50$ mL)

La quantité d'adsorption augmente à 0,91 mg/g pour un temps d'équilibre de 5 h (adsorption très lente). Un phénomène de désorption à 6 h a pu être observé, démontrant la réversibilité d'échange mis en jeu.

D'autre part, l'adsorption de Diuron sur le charbon actif, a montré que le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption est de 3 h [37].

III.B.4.2.c. Effet de la concentration initiale du substrat:

Afin d'examiner le comportement de Mont-Na vis-à-vis du Diuron lorsque ce dernier change de concentration, six concentrations initiales ont été choisies: 15, 20, 25, 30, 35, et 40 mg/L. 50 mL de la solution de polluant sont mélangés avec 1g d'argile à température ambiante, et à pH= 11, agités pendant 5 h.

D'après les résultats ci-dessous (Figure III.30); il est quasi difficile d'obtenir la concentration optimale fiable, et la rétention s'accroît évidemment pour une concentration de 40 mg/L.

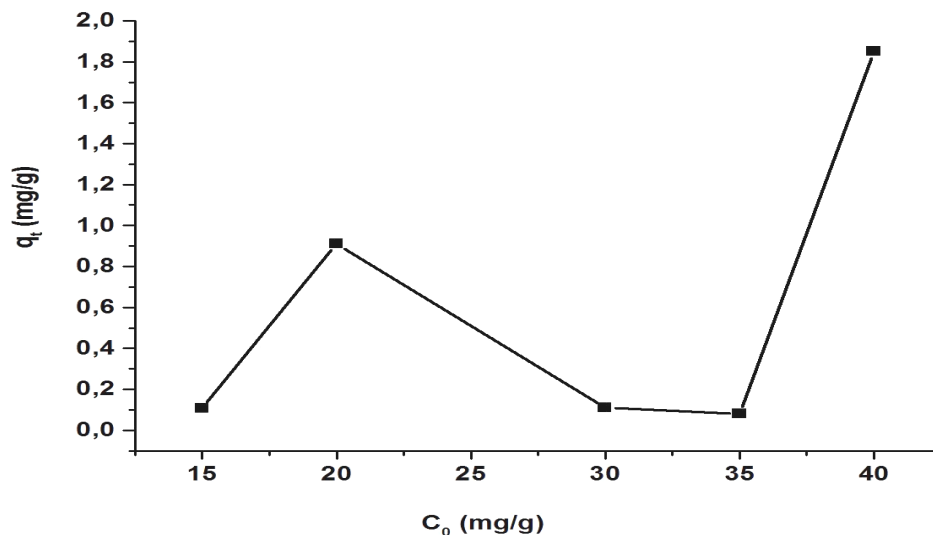


Figure. III.30: Influence de la concentration initiale du Diuron en solution à pH=11, (5 heures, $m_{argile} = 1$ g, $T = 25$ °C)

III.B.4.2.d. Modélisation des cinétiques d'adsorption:

Les résultats des équations du premier et second -pseudo ordre, modèle d'Elovich, Webber et Morris pour l'étude de cinétique d'adsorption du Diuron sur Mont-Na à pH 11= sont représentés ci-dessous sur les figures III.31, III.32, III.33 et III.34:

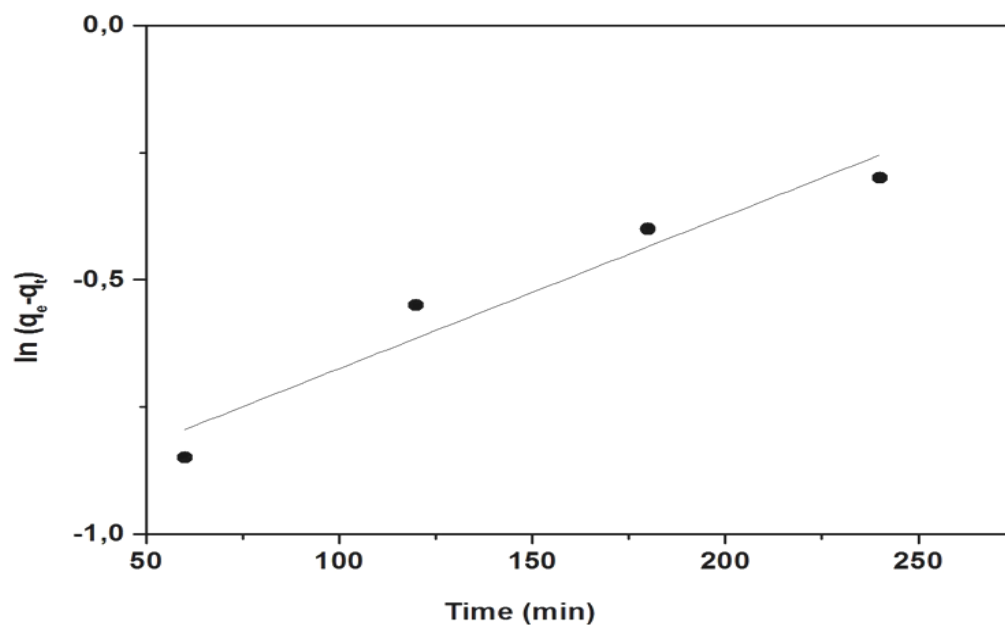


Figure. III.31: Cinétique de pseudo-premier ordre pour l'adsorption du Diuron sur Mont-Na à pH = 11

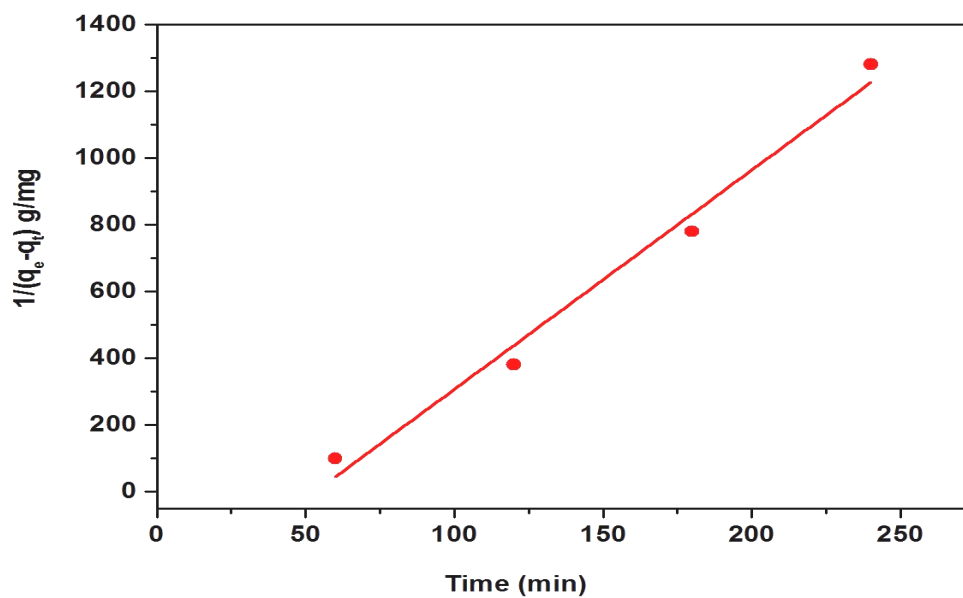


Figure. III.32: Cinétique de pseudo-second ordre pour l'adsorption du Diuron sur Mont-Na à pH = 11

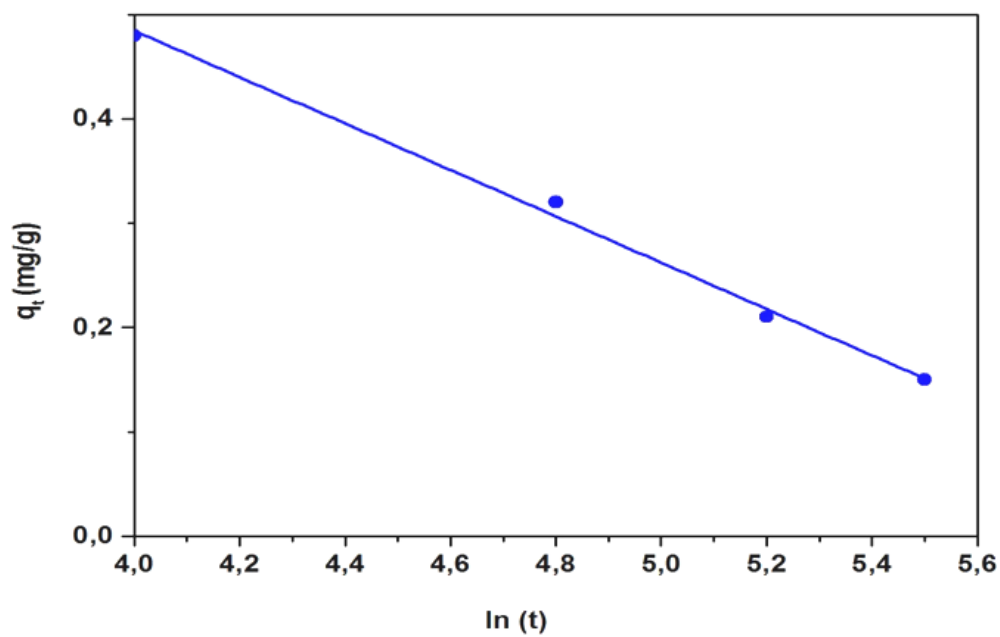


Figure. III.33: Cinétique d'Elovich pour l'adsorption du Diuron sur Mont-Na à pH =11

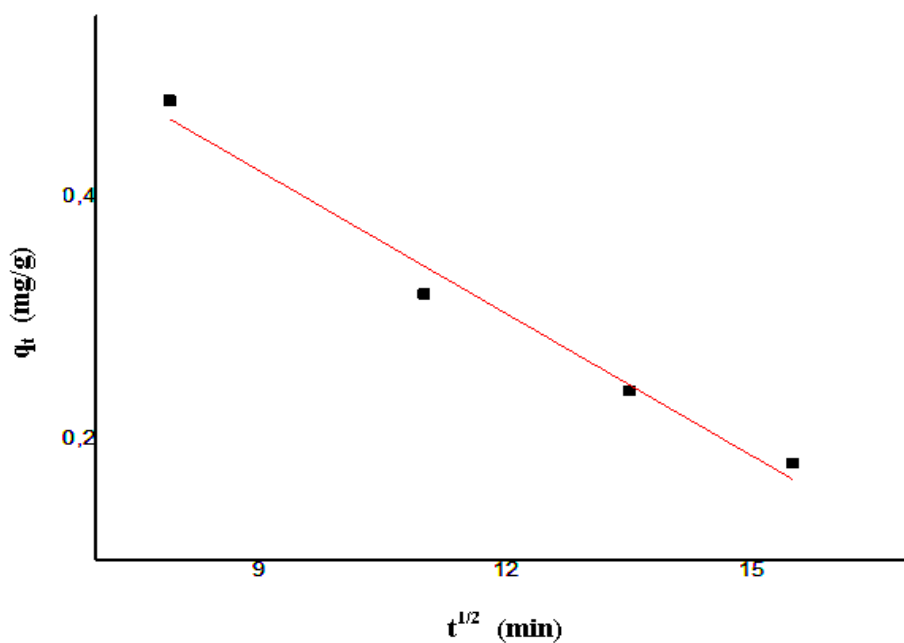


Figure. III.34: Cinétique de Webber et Morris pour l'adsorption du Diuron sur Mont-Na à pH =11

En fait cette série de cinétique d'adsorption a permis de calculer les constantes cinétiques de chaque modèle. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau. III.9:

Tableau. III.9: Constantes cinétiques de chaque modèle pour l'adsorption du Diuron sur Mont-Na à pH = 11

Modèles cinétiques	Constantes cinétiques	Coefficient de corrélation	Fonction erreur non linéaire
Pseudo premier-ordre	$K_1 = - 0.0029 \text{ min}^{-1}$ $q_e = 0.39 \text{ mg/g}$	$R^2 = 0.927$	SSE = 0.939
Pseudo second – ordre	$K_2 = - 0.13$ g/mg.min $q_e = 0.14 \text{ mg/g}$	$R^2 = 0.963$	SSE = 0.984
Modèle d'Elovich	$\alpha = 8.5 \times 10^{-3}$ mg/g.min $\beta = - 4.7 \text{ g/mg}$	$R^2 = 0.999$	SSE = 0.995
Webber et Morris	$K_d = - 0.0394$ $C = 0.77$	$R^2 = 0.990$	SSE = 0.980

La rétention du Diuron sur l'argile sodée à pH=11 est très bien décrite par le modèle d'Elovich ($R^2 = 0.999$).

En se référant au graphe du modèle de Webber et Morris, le processus d'adsorption est contrôlé également par la diffusion intraparticulaire, qui représente l'adsorption progressive des molécules de Diuron dans les pores de Mont-Na jusqu'à fixer la couche limite C_2 .

III.B.4.2.e. Modélisation des isothermes d'adsorption:

Les modèles d'isothermes de Langmuir, Freundlich, Elovich et Temkin sont représentés sur les figures III.35, III.36, III.37 et III.38:

Les valeurs des constantes sont regroupées dans le tableau III.10

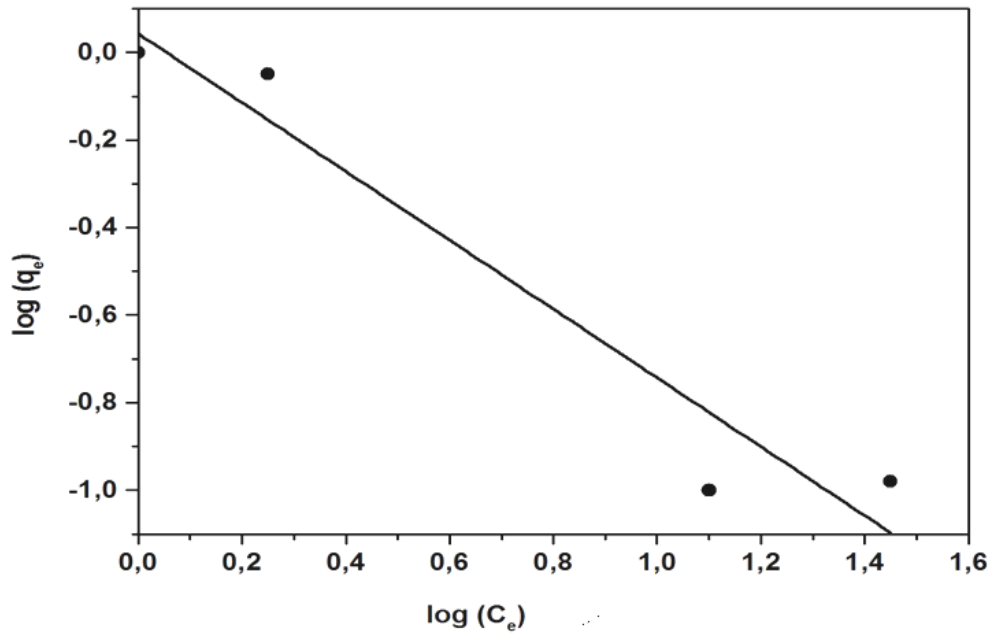


Figure. III.35: Modèle d'isotherme d'adsorption de Freundlich du Diuron sur Mont-Na à $pH = 11$

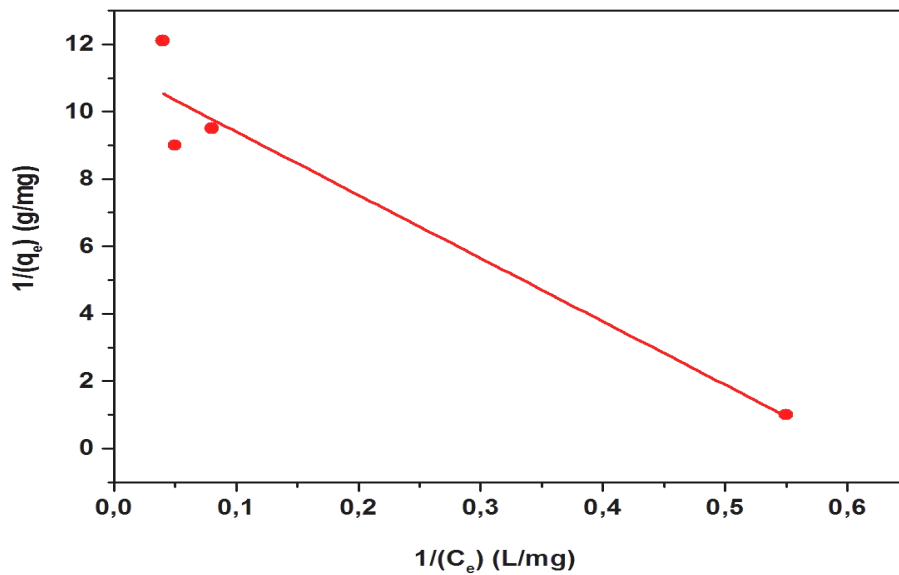


Figure. III.36: Modèle d'isotherme d'adsorption de Langmuir du Diuron sur Mont-Na à $pH = 11$

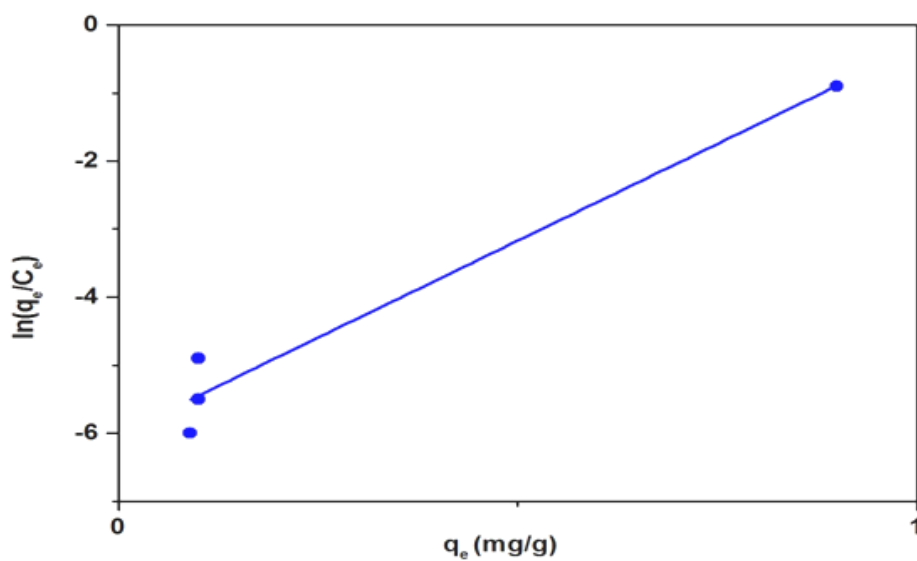


Figure. III.37: Modèle d'isotherme d'adsorption d'Elovich du Diuron sur Mont-Na à $pH = 11$

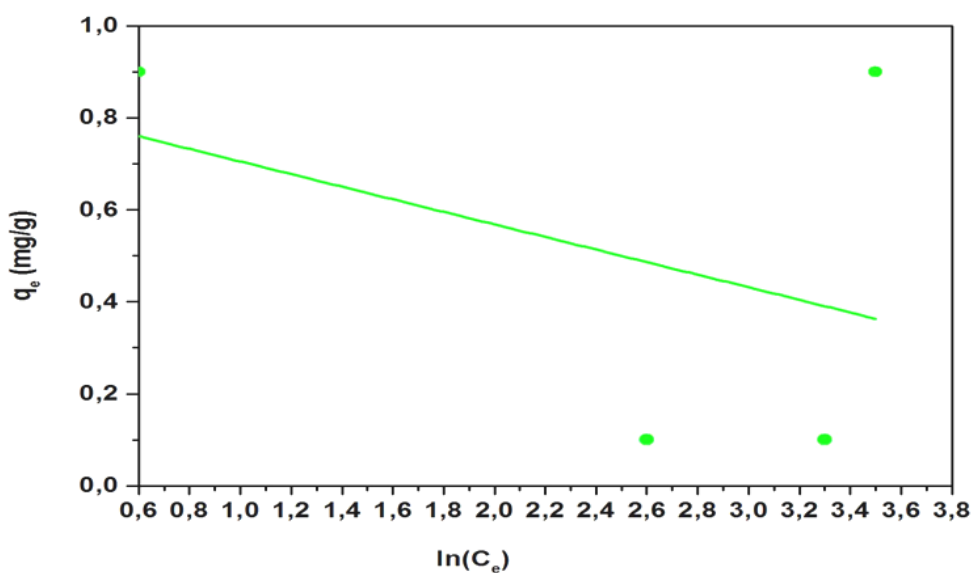


Figure. III.38: Modèle d'isotherme d'adsorption de Temkin du Diuron sur Mont-Na à $pH = 11$

Tableau. III.10: Constantes de chaque modèle d'isotherme d'adsorption du Diuron sur Mont-Na à pH = 11

Modèles d'isothermes	Constantes	Coefficient de corrélation	Fonction erreur non linéaire
Freundlich	$K_F = 1.29$ [(mg/g)/(mg/L) ^{1/n}] $n = - 1.23$	$R^2 = 0.933$	SSE = 0.685
Langmuir	$K_L = - 0.612$ (L/mg) $q_m = 0.089$ (mg/g)	$R^2 = 0.919$	SSE = 0.685
Elovich	$K_E = 2.05$ (L/mg) $q_m = 0.17$ (mg/g)	$R^2 = 0.965$	SSE = 0.982
Temkin	$K_T = 0.029$ (L/mg) $B = - 0.2906$ (J/mol)	$R^2 = 0.914$	SSE = 0.153

D'après les valeurs reportées sur le tableau précédent concernant les facteurs de corrélation R^2 , SSE, et q_{expt} (mg/g) = 0.91, la rétention de Diuron sur Mont-Na à pH = 11 suit également l'isotherme d'adsorption d'Elovich ($R^2 = 0.965$).

III.B.4.3. Caractérisation des propriétés de surface de Mont-Na après adsorption

Il est important d'indiquer que les résultats de caractérisation de Mont-Na après l'adsorption du Diuron sont similaires que ce soit à pH neutre ou basique, et que le pH n'a pas influencé l'introduction du Diuron dans l'argile.

III.B.4.3.a. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF):

Tout d'abord le spectre IR du Diuron a été examiné (figure III.39), il est similaire à celui présenté sur le site SDBS (Spectral Database for Organic Compounds). Parmi les bandes observées, nous citons principalement celles qui correspondent aux vibrations des liaisons: C-Cl, C-N, C=O (tableau III.11).

Tableau. III.11: Fréquences de vibrations des principales fonctions du Diuron

Fréquences (cm^{-1})	Vibrations caractéristiques
3280.94	NH stretching
2900	CH_x stretching
1652.62	C=O stretching
1585.60	NH déformation
1513.77	C=C stretching
1474.79	CH_x stretching
1299.47	C-N stretching
1187.56	Aromatique
1073.12	C-Cl
755.90	Aromatique bending

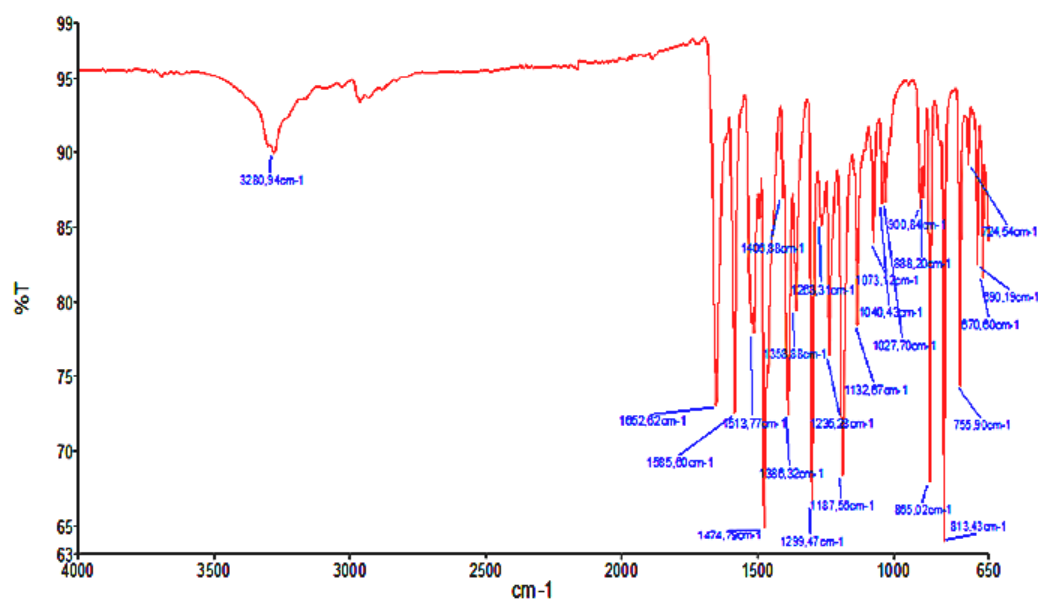


Figure. III.39: Spectre IR du Diuron

Les spectres IR de Mont-Na après l'adsorption du Diuron (Mont-AA) sur la figure III.40, montre que Les bandes caractéristiques des différents groupes de Diuron sont attribuées comme; NH (3300 cm^{-1}), C = O (1635 cm^{-1}) et C-N (1299 cm^{-1}). Ceci permet de dire que le polluant est bien retenu par notre matériau.

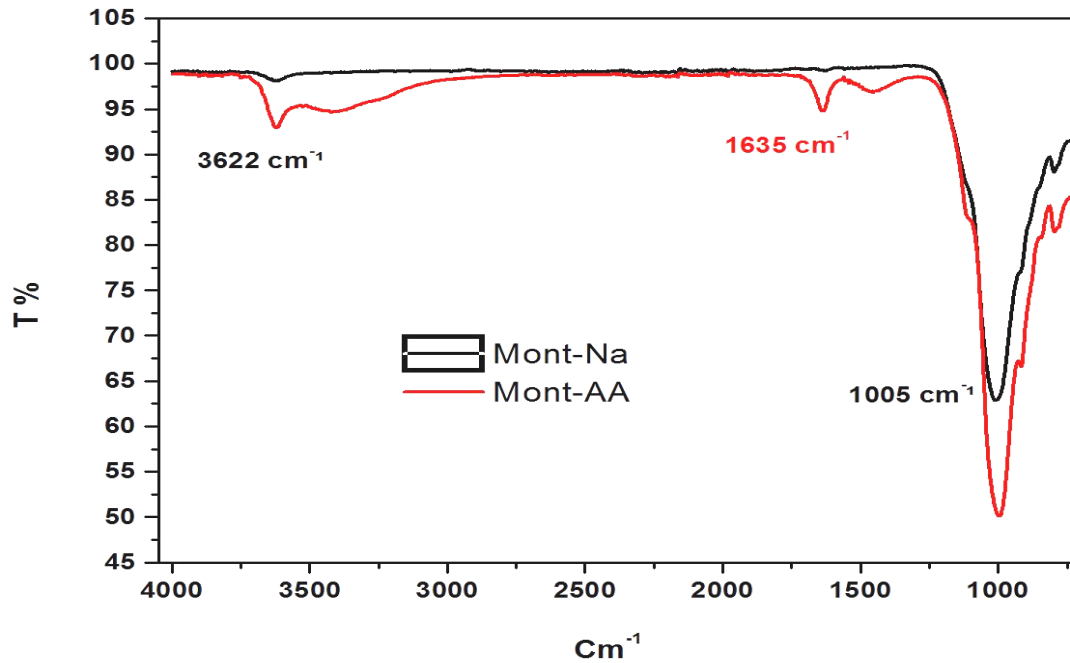


Figure. III.40: Spectres IRTF des échantillons argileux avant et après adsorption

III.B.4.3.b. Diffraction des Rayons X (DRX) :

Dans le diffractogramme de Mont- AA après adsorption (figure III.41), une augmentation de d_{001} est observée, elle passe de 12.61 à 18.75 Å. Cette variation est due probablement à la présence des molécules de Diuron incorporées dans l'espace interfoliaire lors de l'adsorption [16].

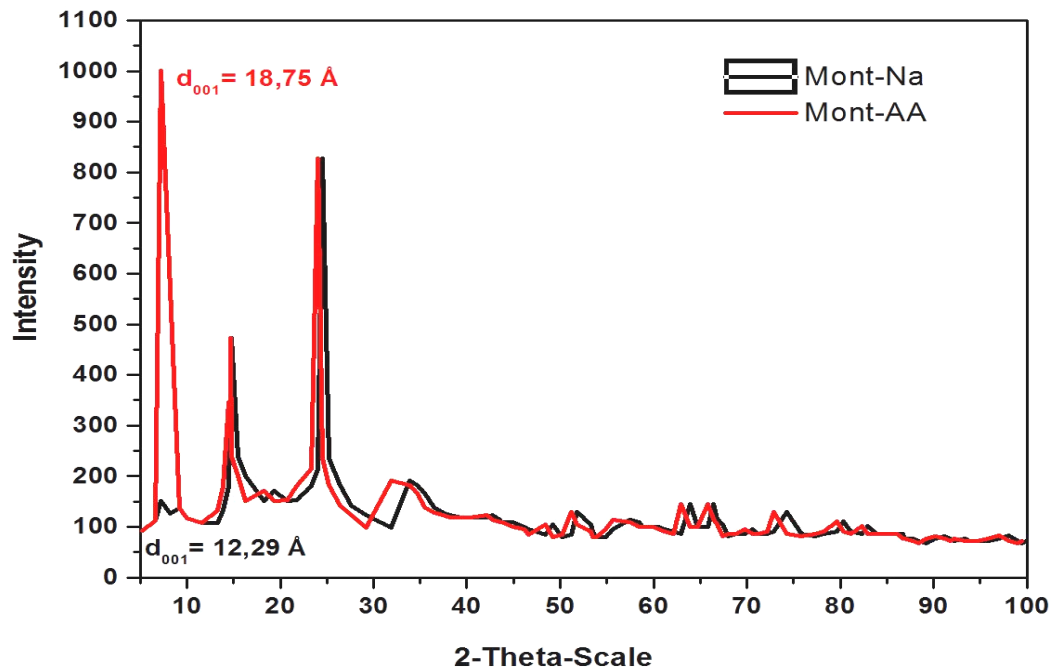


Figure. III.41: Diffractogrammes de Mont-Na et Mont-AA

III.B.4.3.c. Mesure de la surface spécifique (Méthode BET):

La surface spécifique de Mont-Na a augmenté de 43.03 m²/g à 58.23 m²/g après l'adsorption du Diuron (tableau III.12). Le volume des micropores a également augmenté de 0.007 à 0.016 cm³/g. En revanche, la taille des particules a diminué de 69 à 51 Å, ce qui s'explique probablement par le blocage des pores par le Diuron.

Tableau. III.12: Paramètres de l'analyse BET de Mont-Na et de Mont-AA

Echantillons	Mont-Na	Mont-AA
S_{BET} (m ² /g)	43	65
Volume microporeux (cm ³ /g)	0.007	0.016
Diamètre des pores (Å)	69	51

III.B.4.3.d. Analyse thermique (ATD/ATG):

Les courbes de l'analyse ATD/ATG de Mont-Na après adsorption se représentent dans la figure III.42. L'évolution thermogravimétrique de traitement du Diuron comprend deux paliers endothermiques qui correspondent à la perte des deux différents types d'eau discutés précédemment, et un troisième situé vers 150 °C, relative à la température de fusion de Diuron (158.5 °C). La perte en poids est de 3 % pour Mont-AA. Cette perte de masse produite par l'augmentation de la température est attribuée à la désorption de l'eau de surface et/ou de structure formée à cause de la présence du Durion.

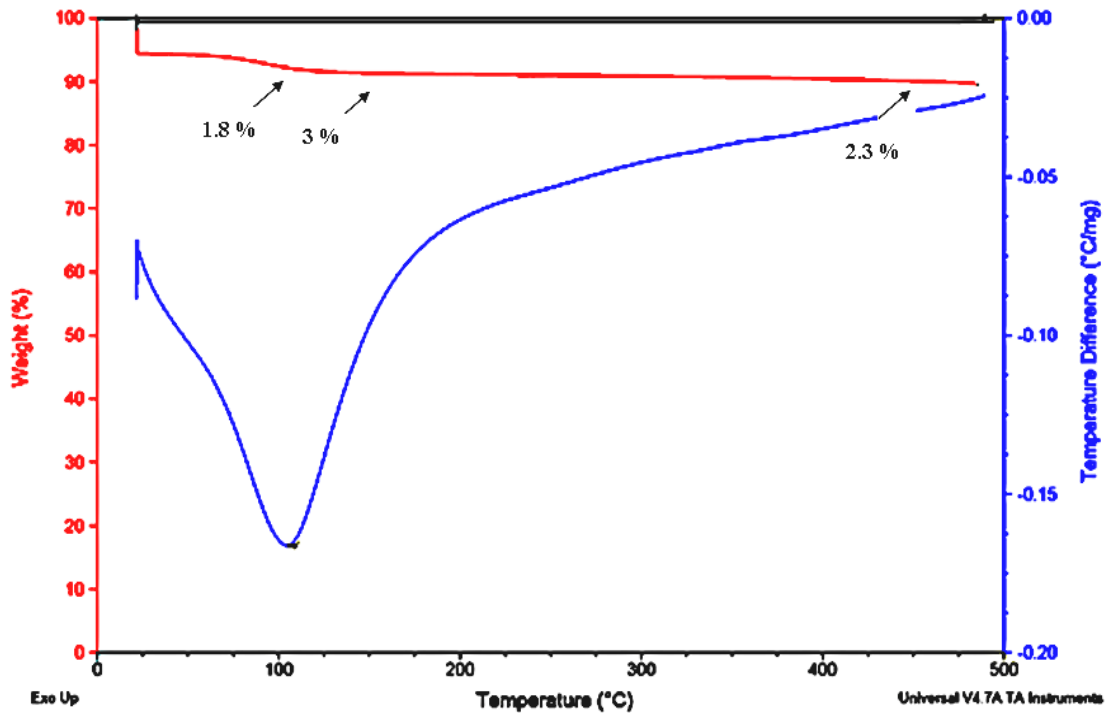


Figure. III.42: Analyse thermique de Mont-Na après adsorption du Diuron

III.B.5. Expériences de sorption du Diuron par les argiles pontées

III.B.5.1. Détermination des conditions optimales sur PILC

III.B.5.1.a. Effet du temps:

0.01 g d'argile pontée a été introduit dans 100 mL de la solution du Diuron (20 mg/L), au pH du milieu, au cours de 7 h, à une température ambiante. La manipulation s'achève lorsque l'équilibre est atteint.

La cinétique d'adsorption du Diuron par PILC est présentée sur la figure III.43

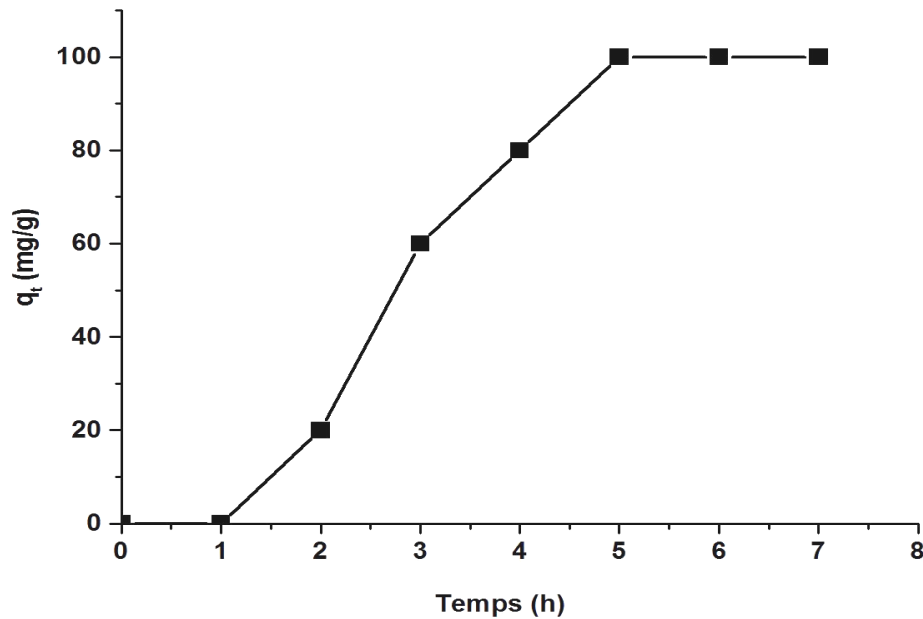


Figure. III.43: Cinétique d'adsorption du Diuron sur PILC ($T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 6.3$)

L'allure de la courbe permet de mettre en évidence que l'équilibre est atteint au bout de 5 heures avec une capacité d'adsorption de 100 mg/g.

III.B.5.1.b. Effet de la concentration initiale du substrat:

Six concentrations initiales différentes ont été choisies: 15, 20, 25, 30, 35, et 40 mg/L. 100 mL de la solution de Diuron sont mélangés avec 0.01 g de PILC à 25 °C, et sont agités pendant 5 h.

D'après les résultats ci-dessous (figure III.44), l'argile pontée adsorbe une quantité importante et maximale de Diuron (131 mg/g) pour une concentration de 40 mg/L, ce qui indique que le substrat possède un grand nombre de sites spécifiques disponibles. Or, la compétition pour l'adsorption spécifique par Mont-Na n'est pas importante avec l'augmentation de la concentration initiale du Diuron, et le meilleur rendement était pour une concentration de 20 mg/L.

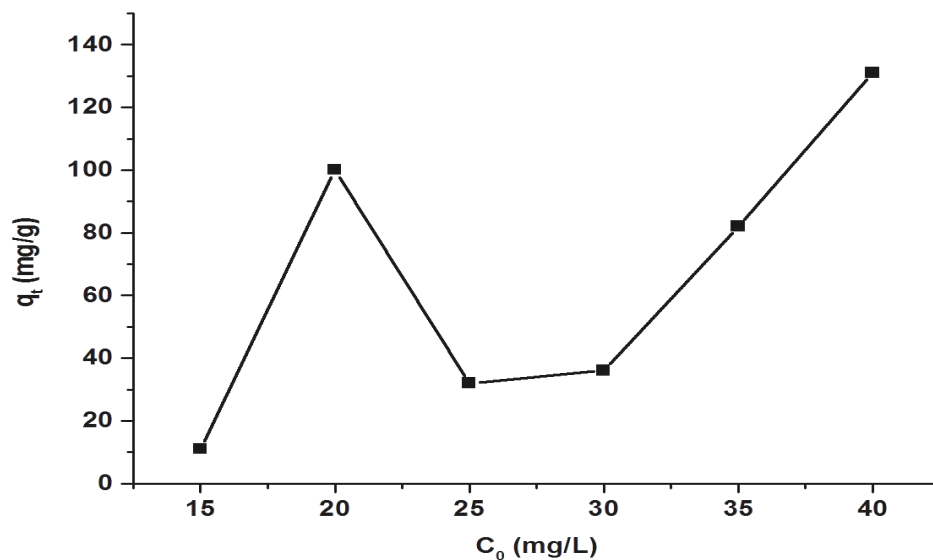


Figure. III.44: Influence de la concentration initiale du Diuron en solution

(5 heures, $m_{PILC} = 0.01$ g, $T=25$ °C, $pH = 6.3$)

III.B.5.1.c. Effet de pH:

Dans un erlenmeyer de 250 mL, 0.01 g de PILC a été introduit dans 100 mL de solution du Diuron, maintenus à une agitation de 5 h et à une température ambiante (25 °C).

Avant l'ajout de l'argile, Le pH a été ajusté avec des solutions de HCl (0.1M) et de NaOH (0.1M); en le faisant varier de 2 à 11. L'influence du pH sur les rendements d'élimination du Diuron est présentée sur la figure III.45

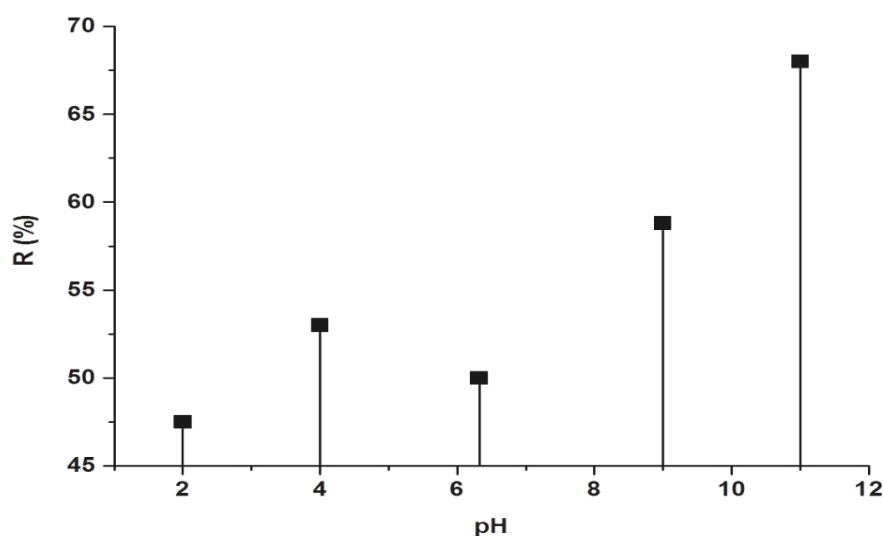


Figure. III.45: Influence du pH sur l'adsorption du Diuron sur PILC

($m_{PILC} = 0.01$ g, $T = 25$ °C, 5 h)

L'examen de l'influence de ce paramètre sur l'adsorption du Diuron indique clairement que le pH adopte toujours un rôle important. Le passage au milieu basique (pH = 9, pH = 11) entraîne un accroissement du rendement d'élimination et de rétention sur PILC tout comme sur Mont-Na, une augmentation de 20 % a été remarquée (de 50 % à 68 %).

III.B.5.1.d. Effet de la masse:

Les masses d'argile pontée choisies sont (0.01, 0.05, 0.1, 0.5, 1 et 1.5 g), le volume de solution est de 100 mL, sous agitation de 5 h et à température ambiante.

L'influence de la masse sur les rendements d'élimination du Diuron est présentée sur la figure III.46

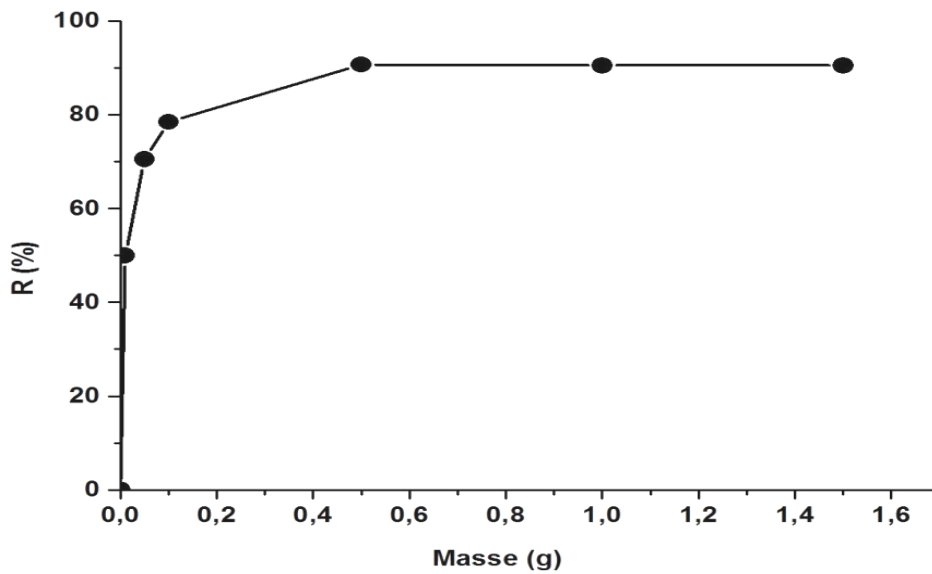


Figure. III.46: Influence de la masse de PILC sur l'adsorption du Diuron

($V_{solution}=100\text{ mL}$, $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 5 h)

Ce graphe montre que le pourcentage d'élimination du Diuron augmente lorsque la masse de l'adsorbant augmente (0.01 à 1.5 g) pour donner un rendement de 90.7 %. Ceci est facilement compréhensible, car l'augmentation de la masse de PILC augmente les sites spécifiques d'adsorption et donc l'augmentation de la quantité adsorbée du Diuron. L'équilibre est atteint à partir de 0.5 g de PILC (saturation) et à des doses de 1 et 1.5 g d'argile, certains sites d'adsorption sont restés inoccupés, entraînant une légère diminution du rendement d'adsorption du Diuron.

III.B.5.1.e. Modélisation des cinétiques d'adsorption:

Les résultats des équations du premier et second -pseudo ordre, modèle d'Elovich, Webber et Morris pour la cinétique d'adsorption du Diuron sur PILC sont représentés ci-dessous sur les figures III.47, III.48, III.49 et III.50:

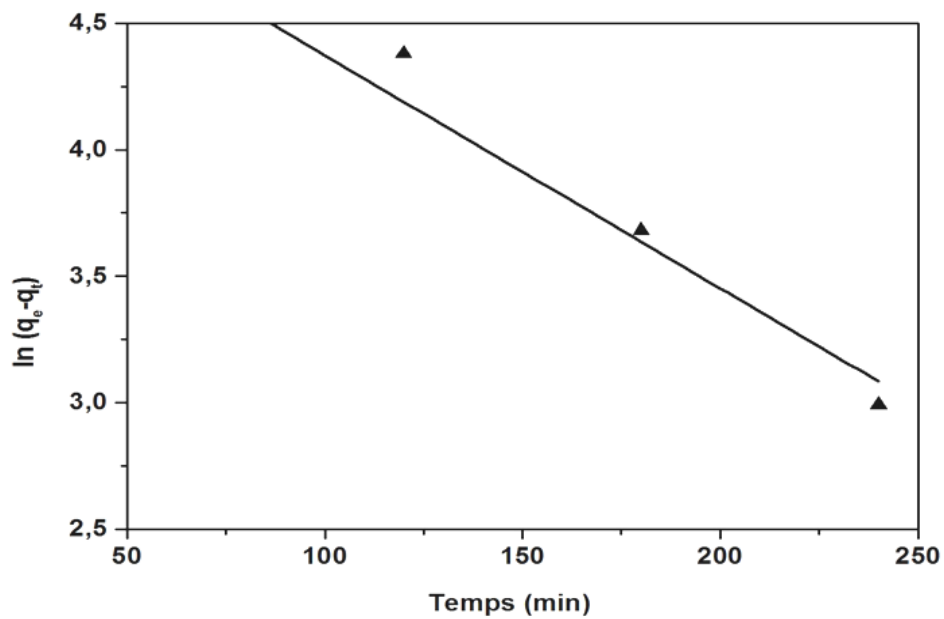


Figure. III.47: Cinétique de pseudo-premier ordre pour l'adsorption du Diuron sur PILC

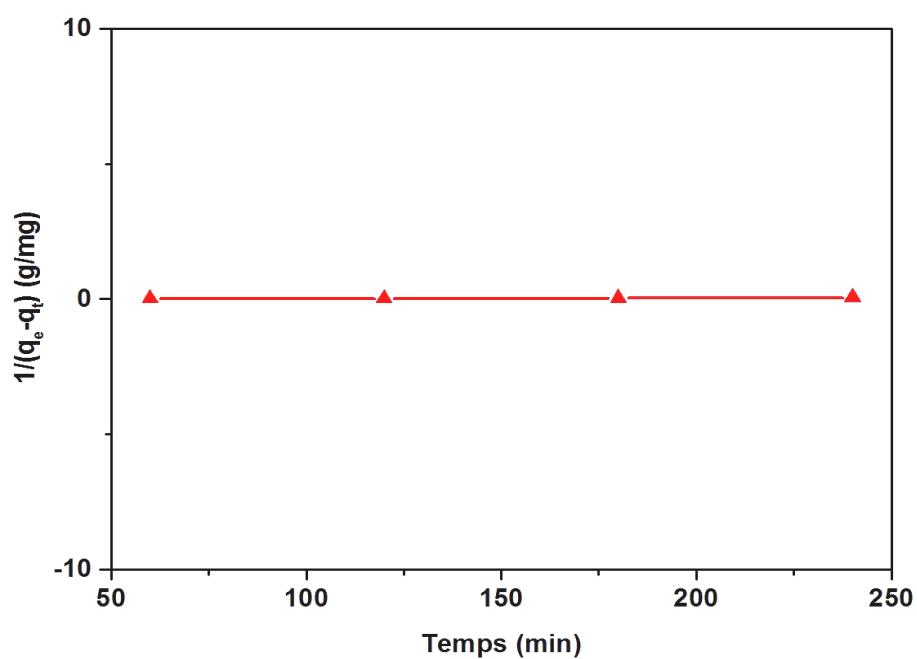


Figure. III.48: Cinétique de pseudo-second ordre pour l'adsorption du Diuron sur PILC

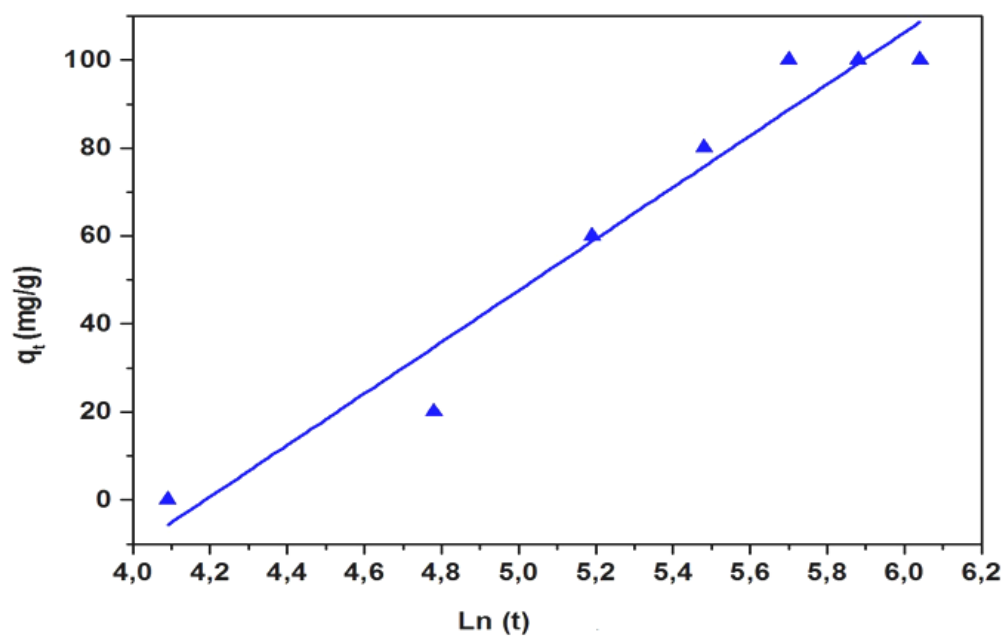


Figure. III.49: Cinétique d'Elovich pour l'adsorption du Diuron sur PILC

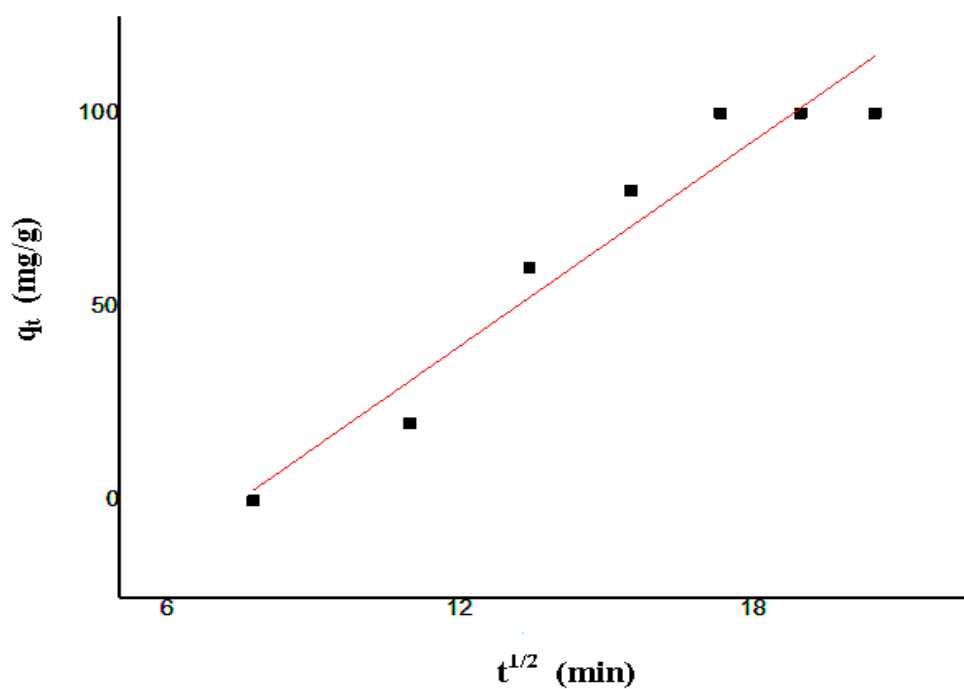


Figure. III.50: Cinétique de Webber et Morris pour l'adsorption du Diuron sur PILC

Les constantes cinétiques de chaque modèle obtenues sont rassemblées dans le tableau **III.13**:

Tableau. **III.13**: Constantes cinétiques de chaque modèle pour l'adsorption du Diuron sur PILC

Modèles cinétiques	Constantes cinétiques	Coefficient de corrélation	Fonction erreur non linéaire
Pseudo premier-ordre	$K_1 = - 0.009 \text{ min}^{-1}$ $q_e = 190.56 \text{ mg/g}$	$R^2 = 0.978$	SSE = 0.957
Pseudo second - ordre	$K_2 = 2.2 \times 10^{-4}$ g/mg.min $q_e = - 111.1 \text{ mg/g}$	$R^2 = 0.932$	SSE = 0.869
Modèle d'Elovich	$\alpha = 0.90 \text{ mg/g.min}$ $\beta = 0.017 \text{ g/mg}$	$R^2 = 0.976$	SSE = 0.953
Webber et Morris	$C = - 63.35$ $K_{id} = 8.79$ $\text{mg/g.min}^{1/2}$	$R^2 = 0.967$	SSE = 0.935

La rétention du Diuron sur PILC est très bien décrite par une cinétique du premier ordre.

En se référant aux graphes du modèle de Webber et Morris, le processus d'adsorption sur l'argile pontée est contrôlé par la diffusion intraparticulaire, qui représente l'adsorption progressive des molécules de Diuron dans les pores d'argile jusqu'à fixer la couche limite C_2 sur PILC.

III.B.5.1.f. Modélisation des isothermes d'adsorption:

Les modèles d'isothermes de Langmuir, Freundlich, Elovich et Temkin sont représentés sur les figures **III.51**, **III.52**, **III.53** et **III.54**:

Les valeurs des constantes sont regroupées dans le tableau **III.14**

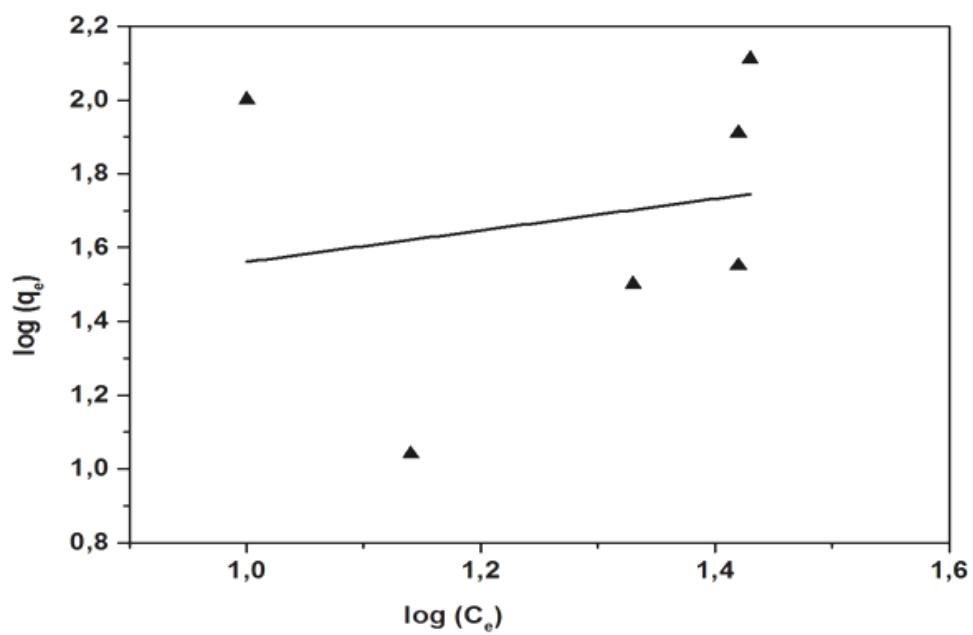


Figure. III.51: Modèle d'isotherme d'adsorption de Freundlich du Diuron sur PILC

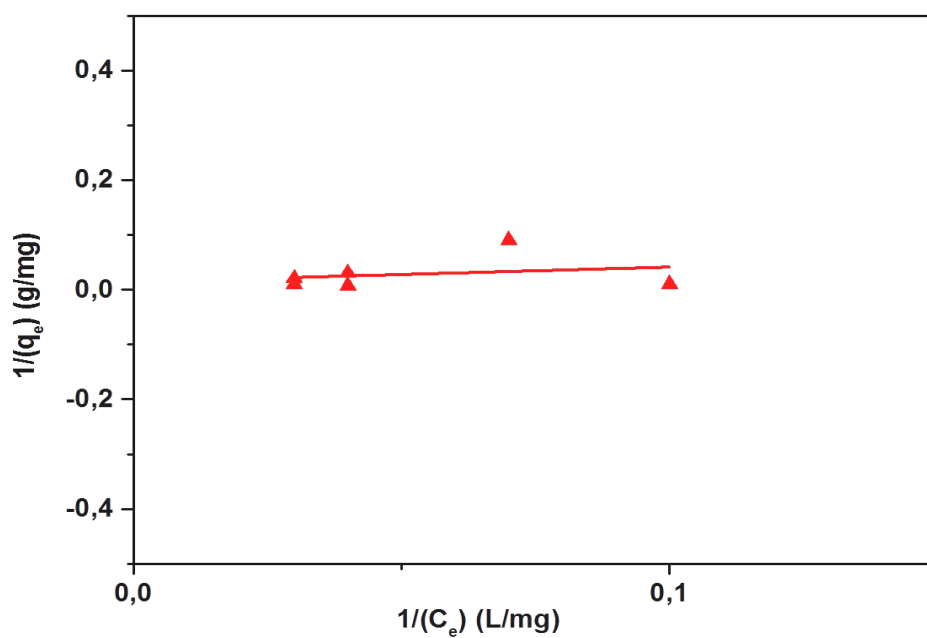


Figure. III.52: Modèle d'isotherme d'adsorption de Langmuir du Diuron sur PILC

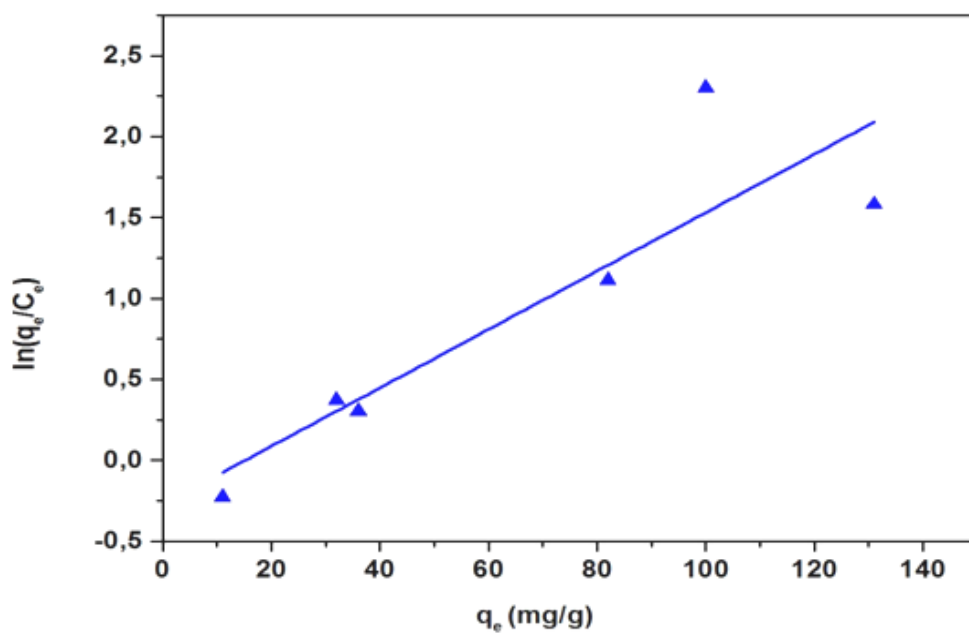


Figure. III.53: Modèle d'isotherme d'adsorption d'Elovich du Diuron sur PILC

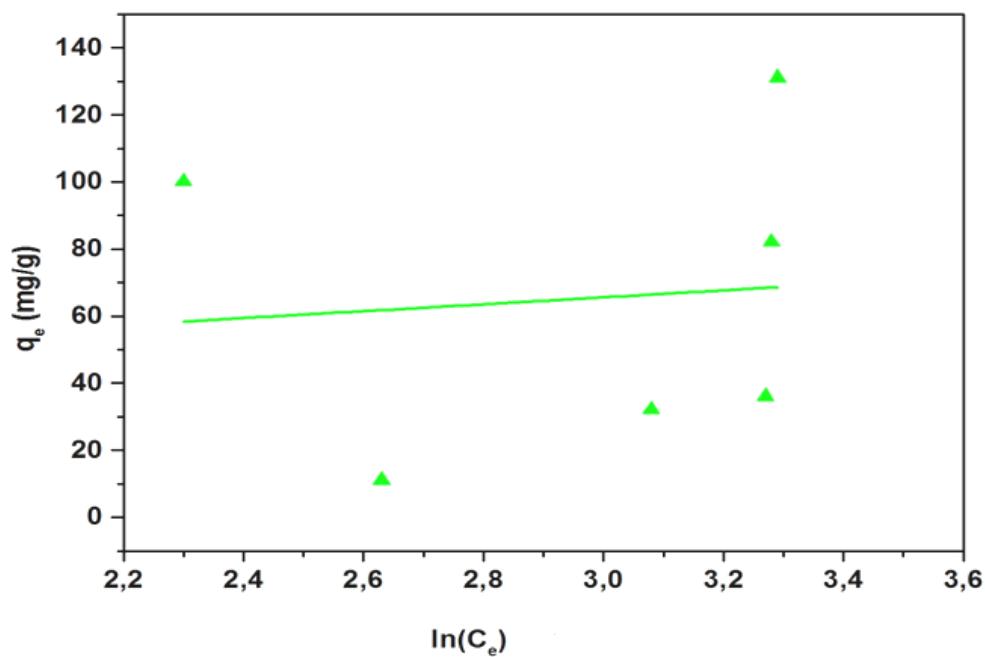


Figure. III.54: Modèle d'isotherme d'adsorption de Temkin du Diuron sur PILC

Tableau. III.14: Constantes de chaque modèle d'isotherme d'adsorption du Diuron sur PILC

Modèles d'isothermes	Constantes	Coefficient de corrélation	Fonction erreur non linéaire
Freundlich	$K_F [(mg/g)/(mg/L)^{1/n}] = 13.48$ $n = 0.42$	$R^2 = 0.192$	SSE = 0.037
Langmuir	$q_m (mg/g) = 76.92$ $K_L (L/mg) = 0.048$	$R^2 = 0.238$	SSE = 0.056
Elovich	$K_E (L/mg) = 0.013$ $q_m (mg/g) = 55.5$	$R^2 = 0.892$	SSE = 0.795
Temkin	$K_T (L/mg) = 27.11$ $B_T (J/mol) = 10.35$	$R^2 = 0.093$	SSE = 0.008

D'après les valeurs reportées sur le tableau précédent concernant les facteurs de corrélation R^2 , SSE, et q_{expt} , la rétention du Diuron sur PILC suit l'isotherme d'adsorption d'Elovich. Ce qui reflète un développement cinétique faisant l'hypothèse que les sites d'adsorption augmentent exponentiellement avec l'adsorption [36].

III.B.5.1.g. Effet de la température et détermination des grandeurs thermodynamiques:

Les changements dans les propriétés thermodynamiques standards ont été évalués pour le Diuron adsorbé sur PILC, à l'aide du diagramme de Van't Hoff (figure III.55), en choisissant trois températures différentes (298, 318, 333 et 353 K). Les va-

leurs d'enthalpie standard (ΔH), d'entropie standard (ΔS) et d'énergie libre de Gibbs standard (ΔG) ont été calculées et montrées dans le tableau III.15.

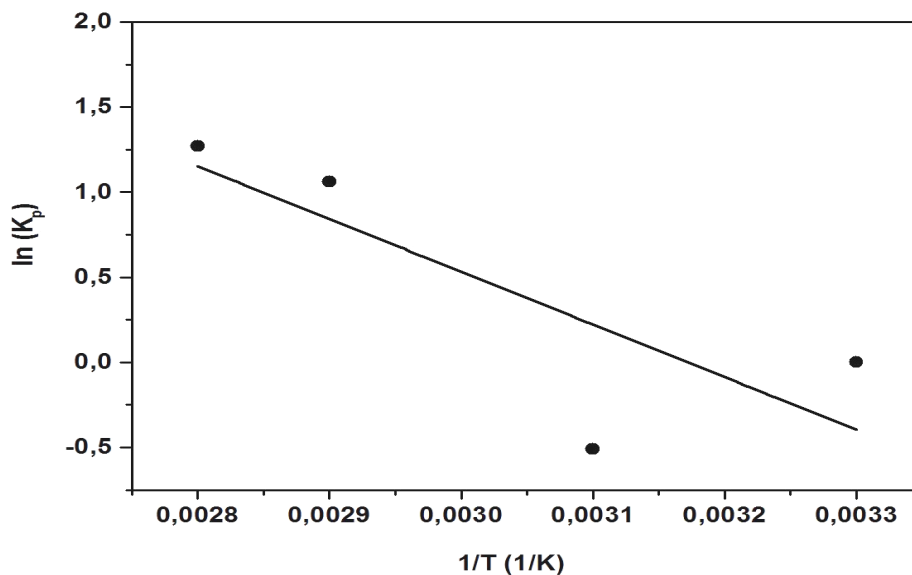


Figure. III.55: Diagramme de Van't Hoff d'adsorption du Diuron sur PILC

Tableau. III. 15: Grandeurs thermodynamiques du processus d'adsorption du Diuron sur PILC

Paramètres	Valeurs			
ΔH (kJ.mol ⁻¹)	25.531			
ΔS (KJ/.K.mol)	0.081			
T (K)	298	318	338	353
ΔG (kJ.mol ⁻¹)	0	- 1.349	- 2.980	- 3.727

Les valeurs négatives de ΔG à différentes températures indiquent la faisabilité et la spontanéité du processus d'adsorption. Des valeurs de ΔG comprises entre 0 et - 20 kJ / mol ont été attribuées pour le processus de physisorption. La diminution des valeurs de ΔG avec l'augmentation de la température indique que l'adsorption est improportionnelle à la température. La valeur positive de ΔS (0.08 KJ/.K.mol) représente l'augmentation du caractère aléatoire à l'interphase de la solution solide pendant l'adsorption. La valeur positive de ΔH (25.53 kJ.mol⁻¹) suggère que le processus est endothermique ce qui signifie que la réaction d'adsorption du Diuron sur PILC consomme de l'énergie [32].

III.B.5.2. Tests d'adsorption du Diuron sur PILCM et PILCU et analyse comparative avec PILC :

Nous avons étudié l'influence du temps et de la masse sur les interactions du Diuron avec les deux argiles pontées synthétisées ; par les microondes (PILCM), et les ultrasons (PILCU), tout en comparant avec les résultats obtenus lors de l'adsorption du polluant sur PILC. Nous avons suivi les mêmes conditions opératoires et le même protocole choisis précédemment.

III.B.5.2.a. Effet du temps:

Les résultats sont présentés dans la figure III.56. L'allure des trois courbes permettent de mettre en évidence que l'équilibre est atteint au bout de 5 heures avec une capacité d'adsorption de 100 mg/g pour l'adsorption du Diuron sur PILC et PILCU, et de 105 mg/g pour l'adsorption sur PILCM. La performance de PILCM et PILCU est plus remarquable par rapport à celle de PILC pendant les premières heures.

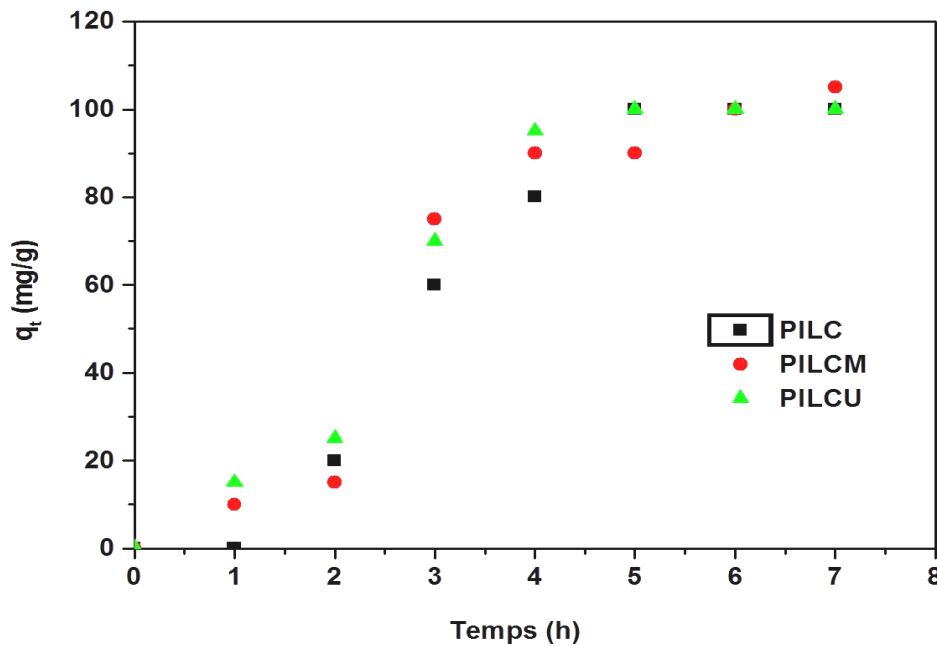


Figure. III.56: Cinétiques d'adsorption du Diuron sur PILC, PILCM, PILCU

($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 6.3$, $m_{\text{argile pontée}} = 0.01\text{ g}$)

III.B.5.2.b. Effet de la masse:

L'influence de la masse des trois argiles pontées sur les rendements d'élimination du Diuron est présentée sur la figure III.57.

Les résultats obtenus ont démontré qu'à une concentration initiale constante de Diuron (20 mg/g), l'augmentation de la dose de l'argile pontée augmentait le pourcentage d'adsorption. Les meilleurs rendements obtenus sont 90.7 % avec 0.5 g de PILC, 95.5 % avec 0.5 g de PILCM et 96 % avec 1 g de PILCU. L'augmentation de l'efficacité d'élimination était associée aux plus grandes surfaces de PILCM et PILCU et donc aux plus grand nombre de sites spécifiques d'adsorption disponibles.

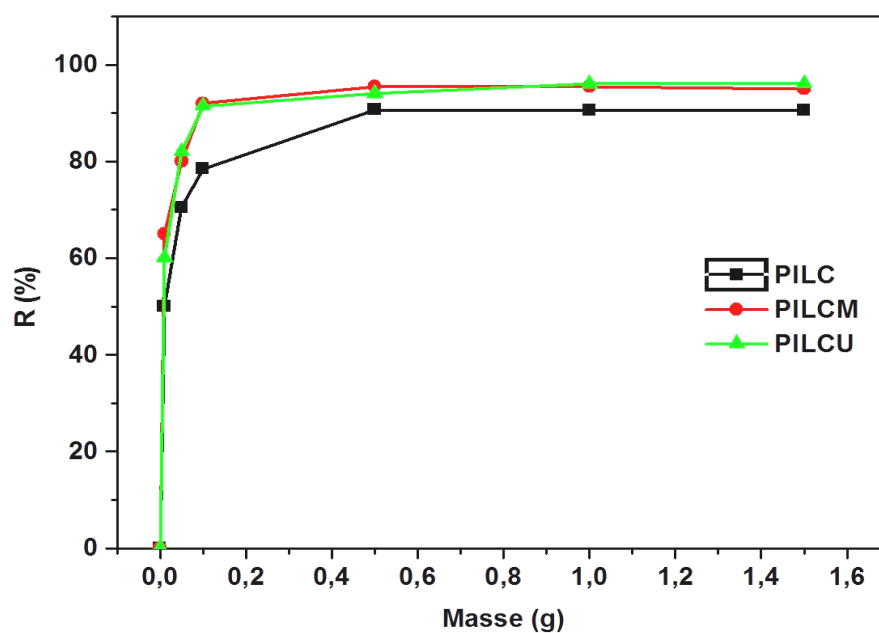


Figure. III.57: Influence de la masse des argiles pontées sur l'adsorption du Diuron
($T = 25^{\circ}\text{C}$, 5 h , $V_{\text{solution}}=100\text{ mL}$)

III.B.5.2.c. Modélisation des cinétiques d'adsorption:

Les résultats des équations du premier et second -pseudo ordre, modèle d'Elovich, pour la cinétique d'adsorption du Diuron sur les trois matériaux pontés sont représentés ci-dessous sur les figures III.58, III.59 et III.60.

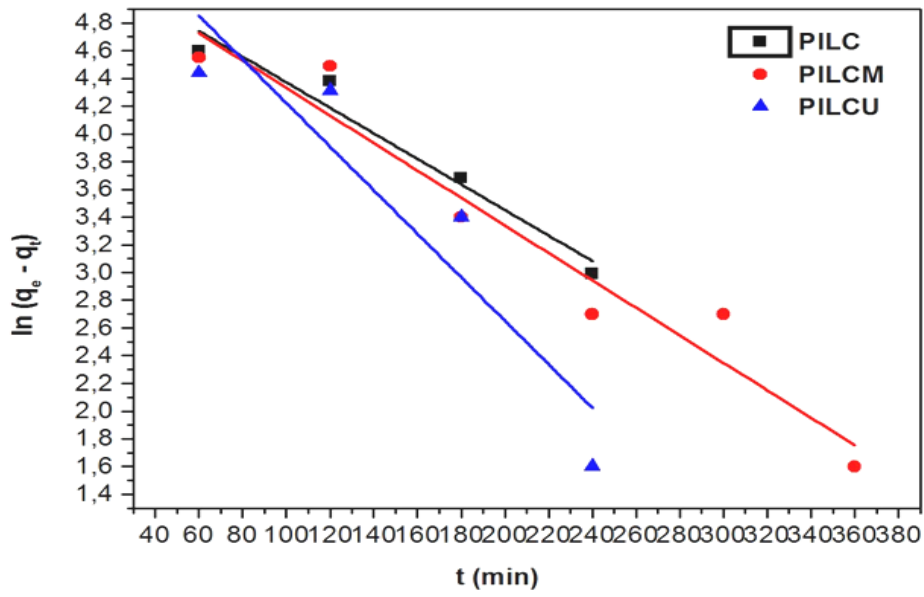


Figure. III.58: Cinétique de pseudo-premier ordre pour l'adsorption du Diuron sur PILC, PILCM et PILCU

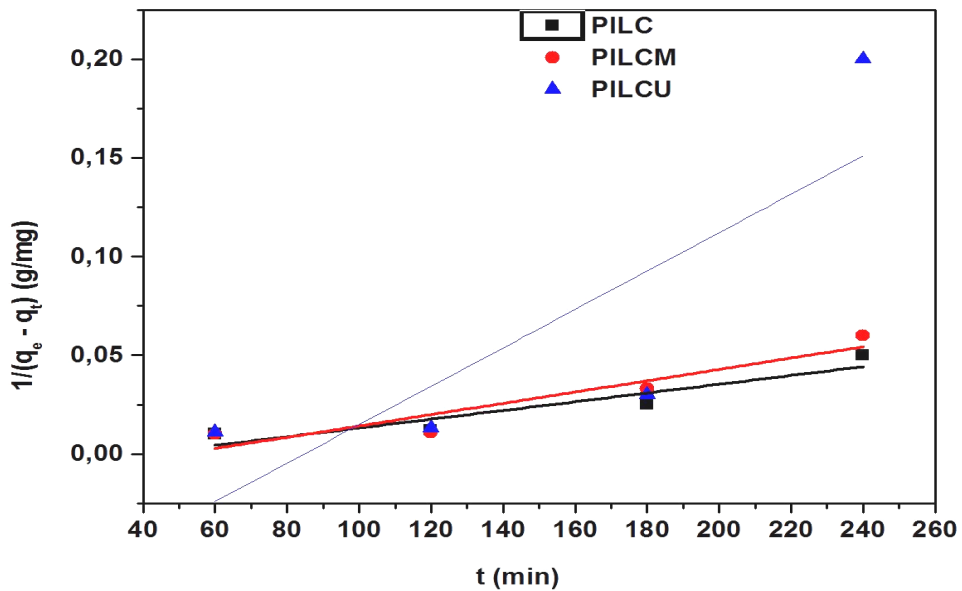


Figure. III.59: Cinétique de pseudo-second ordre pour l'adsorption du Diuron sur PILC, PILCM et PILCU

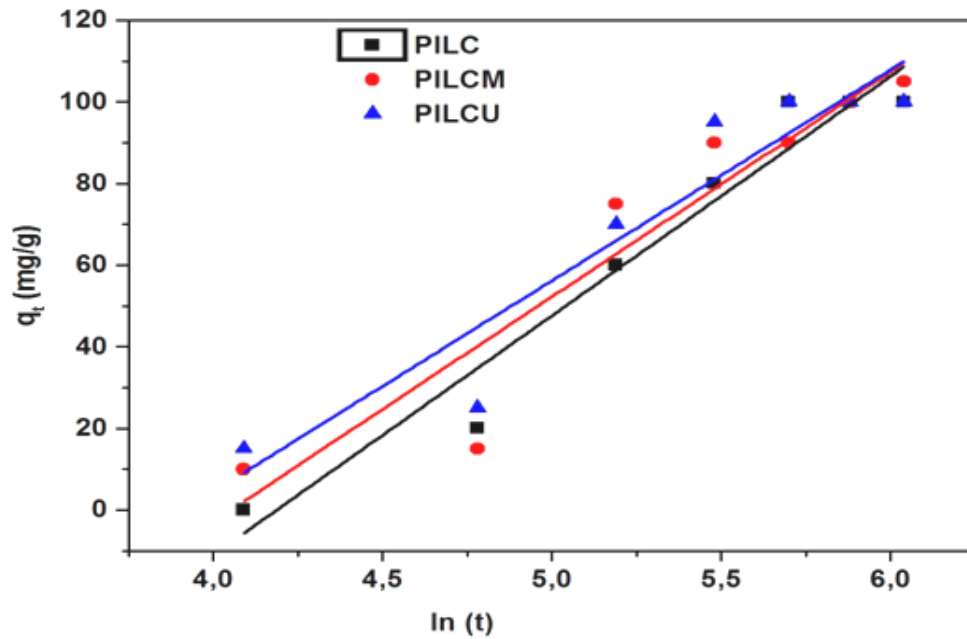


Figure. III.60: Cinétique d'Elovich pour l'adsorption du Diuron sur PILC, PILCM et PILCU

Les constantes cinétiques de chaque modèle obtenues sont rassemblées dans le tableau III.16:

Tableau. III.16: Constantes cinétiques de chaque modèle pour l'adsorption du Diuron sur PILC, PILCM et PILCU

Cinétique d'adsorption	Adsorption sur PILC	Adsorption sur PILCM	Adsorption sur PILCU
	$q_e \text{ expt (mg/g)} = 100$	$q_e \text{ expt (mg/g)} = 105$	$q_e \text{ expt (mg/g)} = 100$
Pseudo premier-ordre	$K_1 \text{ (min}^{-1}\text{)} = - 0.009$ $q_{e\text{cal}} \text{ (mg/g)} = 198.34$ $R^2 = 0.97$	$K_1 \text{ (min}^{-1}\text{)} = 0.009$ $q_{e\text{cal}} \text{ (mg/g)} = 204.38$ $R^2 = 0.97$	$K_1 \text{ (min}^{-1}\text{)} = 0.15$ $q_{e\text{cal}} \text{ (mg/g)} = 327.01$ $R^2 = 0.92$
Pseudo second – ordre	$K_2 \text{ (g /mg.min)} = 2.2 \times 10^{-4}$ $q_{e\text{cal}} \text{ (mg / g)} = - 111.1$ $R^2 = 0.932$	$K_2 \text{ (g /mg.min)} = - 0.86 \times 10^{-4}$ $q_{e\text{cal}} \text{ (mg / g)} = - 100$ $R^2 = 0.94$	$K_2 \text{ (g /mg.min)} = 9.7 \times 10^{-4}$ $q_{e\text{cal}} \text{ (mg / g)} = - 12.5$ $R^2 = 0.82$
Modèle d'Elovich	$\alpha_E \text{ (mg /g.min)} = 0.90$ $\beta_E \text{ (g / mg)} = 0.017$ $R^2 = 0.976$	$\alpha_E \text{ (mg/g.min)} = 3.09$ $\beta_E \text{ (g / mg)} = 0.018$ $R^2 = 0.94$	$\alpha_E \text{ (mg /g.min)} = 1.43$ $\beta_E \text{ (g / mg)} = 0.13$ $R^2 = 0.95$

A partir des régressions linéaires et en se basant sur les valeurs obtenues des coefficients de corrélation et de q_e calculées, la rétention du Diuron sur PILC et PILCM est très bien décrite par une cinétique du premier ordre.

Tandis que la rétention du Diuron sur PILCU est très bien décrite par le modèle d'Elovich.

III.B.5.3. Caractérisation des propriétés de surface de l'argile pontée après adsorption

III.B.5.3.a. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF):

Les spectres IR de PILC après adsorption du Diuron (PILC-AA) sur la figure III.61, montre que Les bandes caractéristiques de Diuron sont attribuées comme; NH (3300 cm^{-1}), C = O (1650 cm^{-1}) et le groupe aromatique (750 cm^{-1}). Ceci nous permet de dire que le polluant est bien retenu par notre matériau.

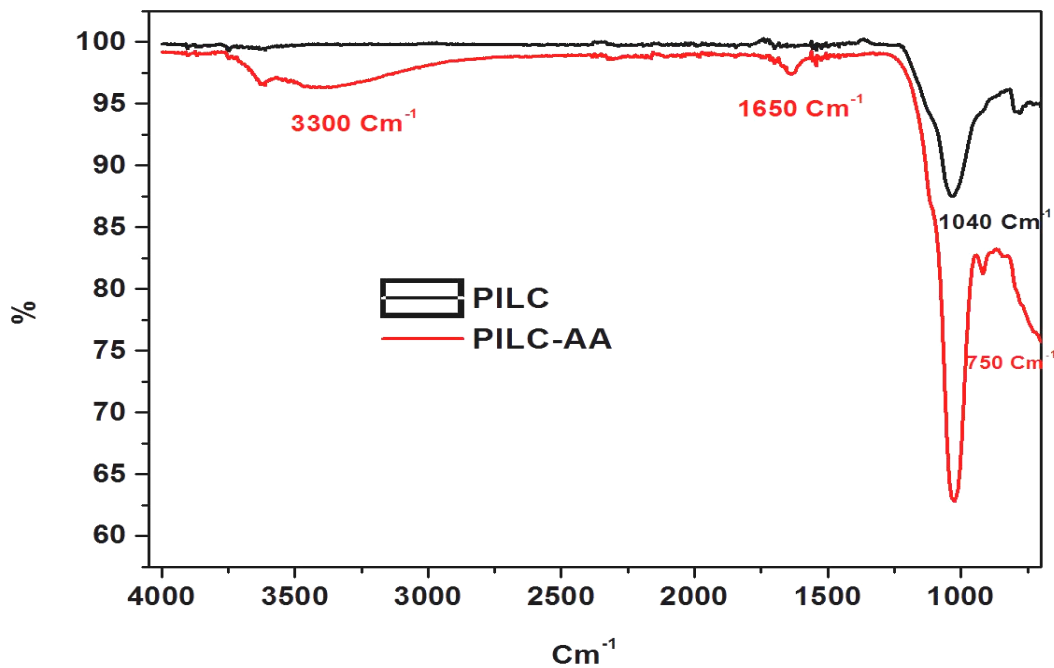


Figure. III.61: Spectres IRTF de PILC avant et après adsorption

III.B.5.3.b. Diffraction des Rayons X (DRX) :

Une diminution de la distance basale de PILC est observée, de 17.63 à 15.4 Å dans le diffractogramme de PILC-AA (figure III.62). Ceci est probablement dû à l'adsorption du Diuron sur la surface spécifique de PILC, en raison de la grande taille de la molécule polluante, par rapport à son espace interfoliaire.

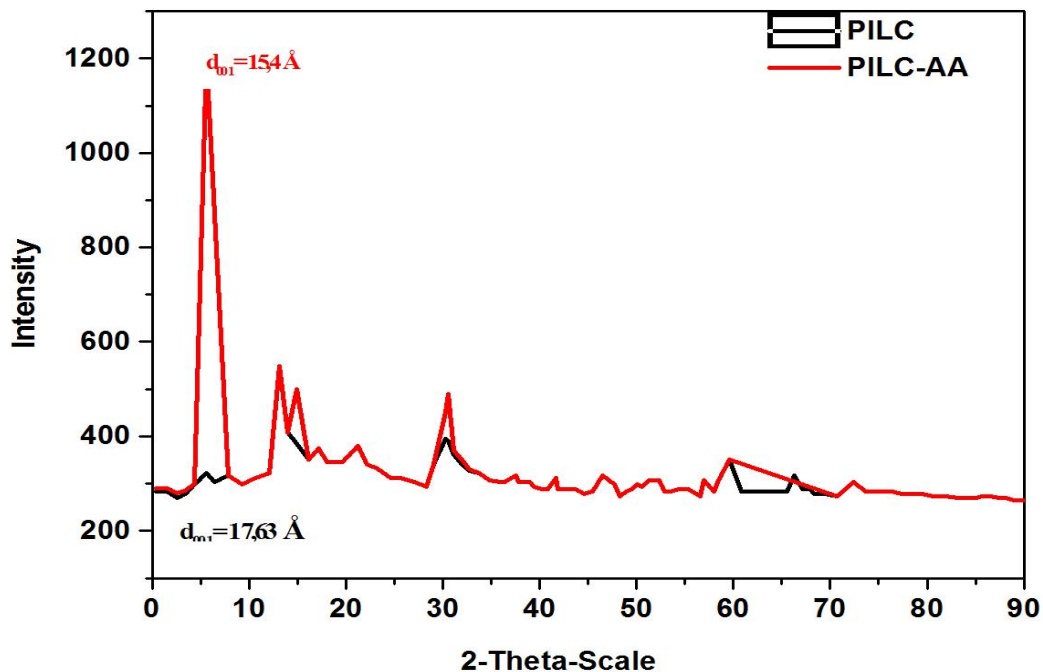


Figure. III.62: Diffractogrammes de PILC et PILC-AA

III.B.5.3.c. Mesure de la surface spécifique (Méthode BET):

La surface spécifique de PILC après l'adsorption du Diuron a augmenté de 156.1 à 165.63 m²/g et aussi la taille de diamètre des pores de 37 à 49 Å (tableau III.17). En revanche, le volume des micropores a diminué, ce qui confirme la rétention du Diuron sur la surface spécifique de PILC et les résultats de l'analyse DRX.

Tableau. III.17: Paramètres de l'analyse BET de PILC et de PILC-AA

Echantillons	PILC	PILC-AA
S_{BET} (m^2/g)	156	162
Volume microporeux (cm^3/g)	0.039	0.009
Diamètre des pores (Å)	37	49

III.B.5.3.d. Analyse thermique (ATD/ATG):

Les courbes de l'analyse ATD/ATG de l'argile pontée après l'adsorption se représentent dans figure III.63. L'évolution thermogravimétrique de traitement du Diuron par PILC comprend également deux paliers endothermiques correspondent à la perte des différents types d'eau discutés précédemment, et un troisième situé vers 150 °C, relative à la température de fusion de Diuron (158.5 °C). La perte en poids est de 1 %.

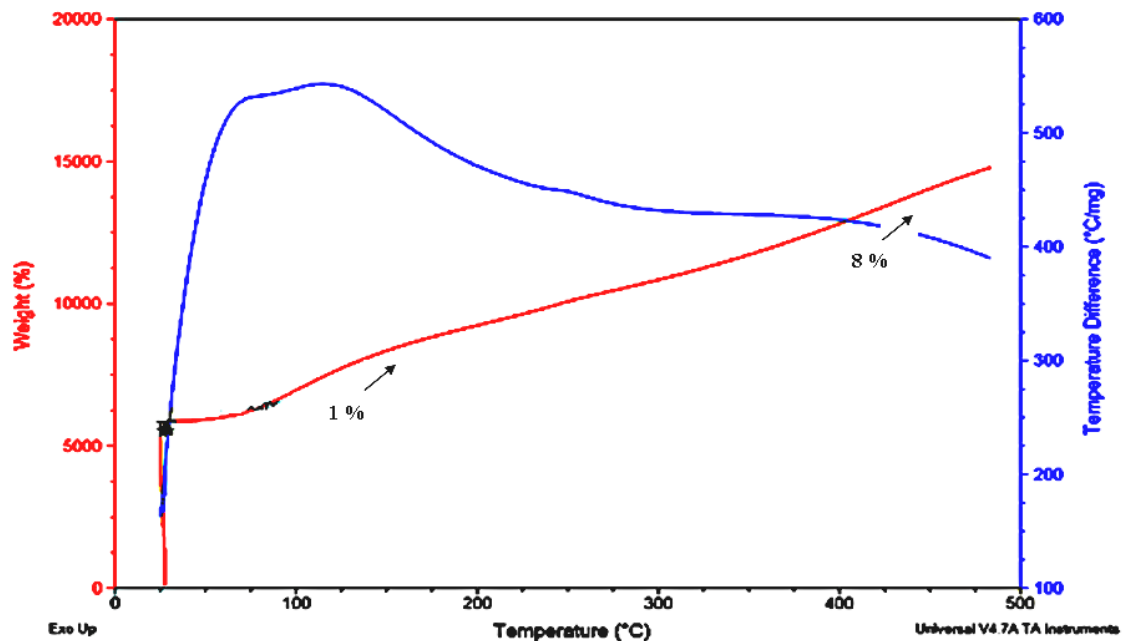


Figure. III.63: Analyse thermique de PILC après adsorption du Diuron

III.B.6. Conclusion :

Au terme de cette étude nous pouvons confirmer, l'efficacité de la Montmorillonite algérienne et l'utilité du pontage dans l'élimination du Diuron, susceptible d'être présent dans les eaux polluées. Les caractérisations ont montré que PILC se caractérise par un grand espacement basal (17.63 \AA) par rapport à Mont-Na. Les pH basiques favorisent l'adsorption. Les cinétiques d'adsorption du Diuron sur Mont-Na et PILC sont de même ordre (pseudo premier ordre), et la rétention du Diuron sur Mont-Na à $\text{pH} = 11$ est bien décrite par le modèle d'Elovich. Les isothermes d'adsorption par les argiles sont décrites de manière satisfaisante par le modèle d'Elovich. Les processus d'adsorption sont spontanés et endothermiques. La méthode d'irradiations par micro-ondes et le pontage par ultrasons, en comparaison avec le conventionnel, présentent l'avantage de réduire considérablement le temps de synthèse et la consommation d'eau.

Partie C

Résultats d'oxydation catalytique

III.C.1. Introduction:

Généralement, quelle que soit l'application particulière utilisée, l'efficacité de la dégradation atteinte dépend fortement de l'origine et des caractéristiques du catalyseur, ainsi que des conditions opératoires employées [38]. Les procédés d'oxydation en phase liquide en présence de H_2O_2 sont connus pour leur aspect environnemental, et il est important de souligner que l'utilisation de cet oxydant seul ne permet pas l'élimination de la plus part des produits organiques [16].

Le contexte principal de cette étude vise à déduire les propriétés catalytiques de (Mont-Na) et de l'argile pontée (PILC) pour l'élimination oxydative du Diuron en présence de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 . Les catalyseurs ont été caractérisés à l'aide de différentes techniques instrumentales après l'oxydation, et les métabolites produits au cours du processus ont également été rapportés par la chromatographie liquide à haute performance, couplée à un détecteur Ultraviolet Visible (HPLC/UV-Vis).

III.C.2. Etude de la cinétique d'oxydation du Diuron sur Mont-Na en présence de H_2O_2

III.C.2.1. Effet du temps et de la masse:

Tout d'abord, les cinétiques d'oxydation du Diuron ont été étudiées à différentes quantités de Mont-Na (0.5, 1, 1.5 et 2 g) pendant 270 min, afin d'optimiser la quantité et le temps de réaction appropriés pour les futures expériences. La concentration initiale du Diuron utilisée est de 20 mg/L, et le rapport molaire de [Diuron]:[H_2O_2] est 1 :1, dans un volume de solution égal à 50 mL, à température ambiante, et pH du milieu. Avant le processus d'oxydation catalytique, des tests à blanc ont également été analysés, H_2O_2 a été ajouté pour oxyder le Diuron sans l'ajout de Mont-Na mais le test d'oxydation n'a donné qu'une conversion de 30 % après 8 heures.

Cependant, une évolution croissante de la dégradation du Diuron a été remarquée (Figure III.64) en augmentant la quantité du catalyseur de 0.5 à 1 g. 91 %.

de taux de conversion a été obtenu sur 1 g de Mont-Na après 180 minutes d'agitation en présence de H_2O_2 , au-delà de ce temps, le rendement reste constant. Tandis que, l'oxydation diminue légèrement en augmentant la quantité de 1 à 1.5 g et le taux est estimé à 83.5 % en un temps réduit de 120 min avec 2 g de Mont-Na. Une étude précédente de l'oxydation du Diuron par le couple Ozone-eau oxygénée, dans les conditions expérimentales choisies: $C_0 = 5 \text{ mg/L}$, temps de réaction = 30 min, ozone appliqué = 6 mg/L, pH = 7; ont indiqué que le Diuron est dégradé par l'ozone seul avec une conversion de 80 % alors qu'il atteint 90 % en présence du peroxyde d'hydrogène [39].

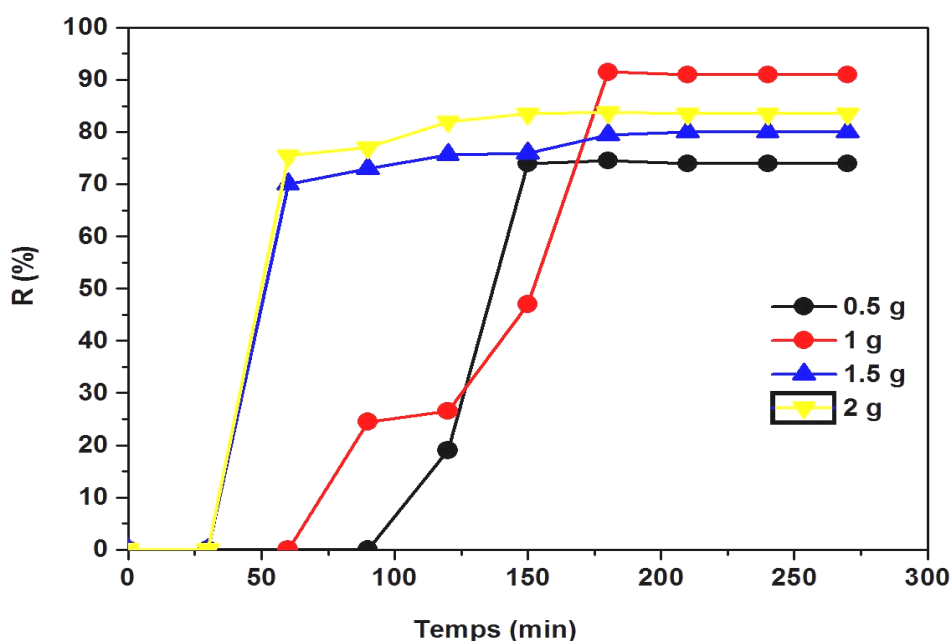


Figure. III.64: Effet de la quantité de catalyseur et du temps sur l'oxydation catalytique du Diuron (20 mg/L). $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$. $\text{pH}= 6.3$. $[\text{Diuron}]:[\text{H}_2\text{O}_2] 1 : 1$. $V_{\text{solution}} = 50 \text{ mL}$

III.C.2.2. Effet de la température:

La cinétique d'oxydation en présence de 1 g de Mont-Na à $35 \text{ }^\circ\text{C}$, puis à $45 \text{ }^\circ\text{C}$, est présentée ci-dessous dans la figure III.65. Le rendement est de 62.5 % à $35 \text{ }^\circ\text{C}$ après 150 min, et il est de 55.5 % après 60 min à une température de $45 \text{ }^\circ\text{C}$. Ceci in-

dique que l'augmentation de la température diminue la dégradation du polluant par la Montmorillonite sodique. Aussi, il a été démontré dans une recherche précédente que la biodégradation optimale du Diuron par *Pseudomonas aeruginosa* FN était obtenue à $T = 25\text{ °C}$ [40].

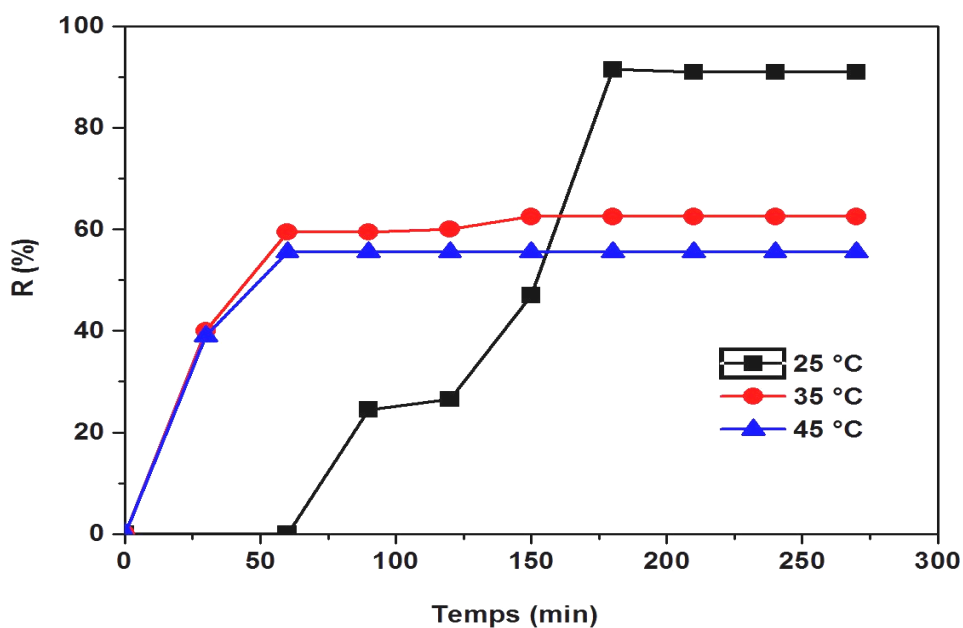


Figure. III.65: Effet de la température sur l'oxydation catalytique du Diuron (20 mg/L).
 $pH = 6.3$. $[Diuron]:[H_2O_2] 1 : 1$. Masse du catalyseur = 1 g. $V_{solution} = 50\text{ mL}$

III.C.2.3. Effet du pH:

Le pH a eu un effet significatif sur le taux d'oxydation des composés organiques dans les études précédentes. Pour cela, la cinétique d'oxydation catalytique du Diuron sur Mont-Na a été étudiée en faisant varier le pH du système de 2 à 11. Ils sont ajustés en ajoutant des solutions de NaOH (0.1M) et HCl (0.1M). Les résultats sont présentés dans la figure III.66, ils peuvent être expliqués en utilisant la valeur pH_{pzc} de Mont-Na (figure III.9), et en comprenant le comportement du Diuron en milieu acide et basique. En présence de Mont-Na, le pH du milieu ($pH = 6.3$) est meilleur pour avoir une excellente conversion (91 %), et le pH basique atteint 72.5 % de dégradation

après un temps réduit de 150 min. Cependant, l'effet du pH acide n'est pas significatif. La valeur de pH_{pzc} pour Mont-Na est de 7.8. A $pH < pH_{pzc}$ la surface du matériau reste chargée positivement [7], il a donc plus d'affinité avec la forme moléculaire du Diuron, ce qui explique la forte dégradation à $pH = 6.3$. A pH supérieur à 9, l'excellent taux de rendement est probablement dû à la précipitation du Diuron dans des conditions alcalines extrêmes, et non à une interaction accrue avec la surface de Mont-Na. De plus, les molécules de Diuron ($C_9H_{10}Cl_2N_2O$) ont des régions polaires fortement négatives correspondant à des paires d'oxygène, ainsi que des atomes d'hydrogène polaires très positifs autour du groupe N-H. Par conséquent, les groupes d'oxygène et N-H peuvent être considérés comme des accepteurs et donneurs de liaisons d'hydrogène hautement polaires et potentiels [33]. Dans des recherches antérieures, l'efficacité de la dégradation photocatalytique du Diuron dépend du pH initial de la solution à irradier. La meilleure activité photocatalytique est obtenue sans modifier le pH initial (6.8) de la solution de Diuron à irradier (20 mg/L), et ce fut le cas avec la dégradation catalytique sur Mont-Na. En général, les meilleures efficacités de dégradation du Diuron ont été obtenues à des valeurs de pH initiales comprises entre 5 et 8 [41].

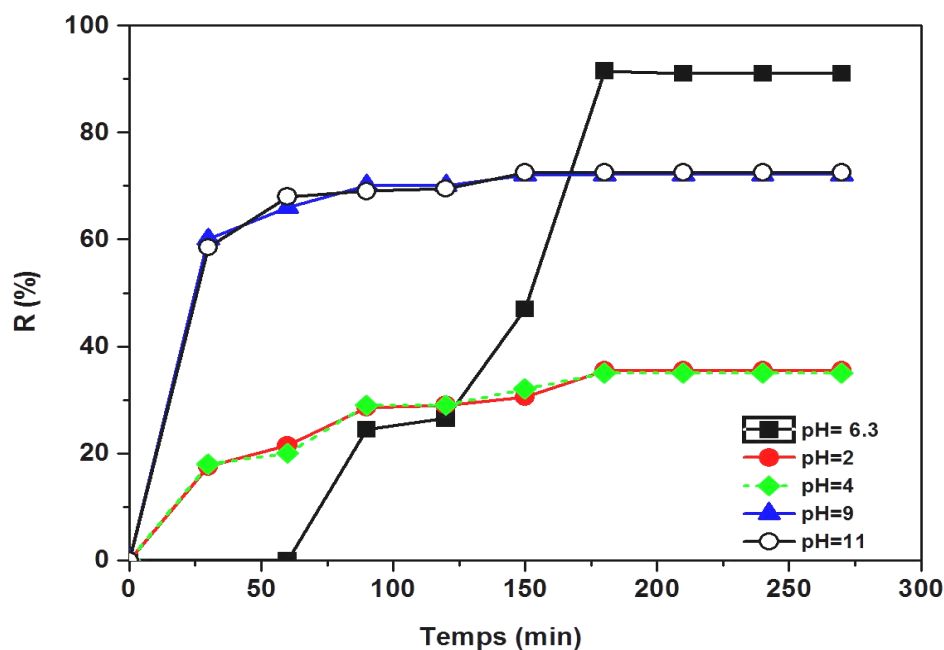


Figure. III.66: Effet du pH sur l'oxydation catalytique du Diuron (20 mg/L). $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$. [Diuron]:[H_2O_2] 1 :1. Masse du catalyseur = 1 g. $V_{\text{Solution}} = 50\text{ mL}$

III.C.2.4. Effet du volume de H_2O_2 :

Dans une première expérience, nous utilisons la moitié du volume habituel de H_2O_2 , et dans une seconde nous travaillons avec le double.

D'après les résultats obtenus (figure III.67), avec $1/2V_{\text{H}_2\text{O}_2}$, le rendement est de 82 %, avec 1 g d'argile sodée et après 120 min d'agitation. En effet, l'augmentation de volume de H_2O_2 n'est pas favorable.

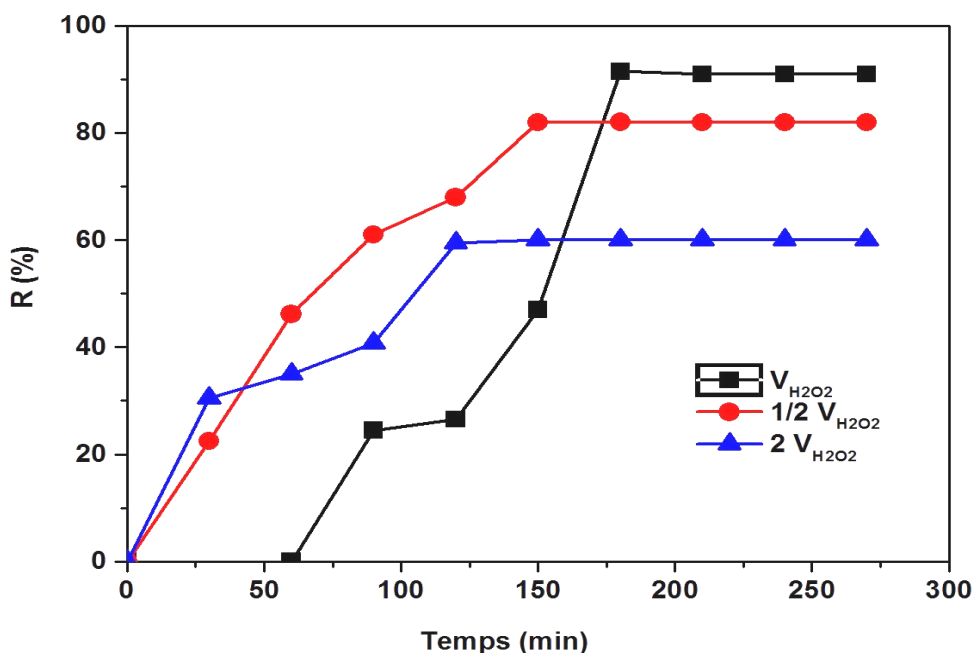


Figure. III.67: Rendements de cinétique d'oxydation à différents volumes de H_2O_2 .

$T = 25\text{ }^\circ\text{C}$. $pH = 6.3$. $m_{\text{argile sodée}} = 1\text{ g}$

III.C.2.5. Caractérisation des propriétés de surface de Mont-Na après oxydation

III.C.2.5.a. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF):

Le spectre de Mont-AO sur la figure III.68, représente une bande d'absorption, caractérisant les liaisons OH, avec un pic à 3622 cm^{-1} caractéristique des Montmorillonites [42]. Le spectre enregistré montre également une bande de faible intensité à 1450 cm^{-1} caractéristique des ions carbonates (CO_3^{2-}) et une bande d'absorption centrée à 1005 cm^{-1} , caractérisant les vibrations d'étirement de la liaison Si-O.

Le spectre IR de l'échantillon Mont-AO montre une légère diminution de l'intensité de la bande correspondant au CO_3^{2-} . En parallèle, les bandes caractéristiques des vibrations de valence et de déformation des différents groupes de Diuron sont

attribuées ; entre $3300 - 3200 \text{ cm}^{-1}$ aux vibrations de valence (étirement) de la liaison NH, et la liaison C=O autour de 1650 cm^{-1} , donc le polluant est bien retenu par Mont-Na.

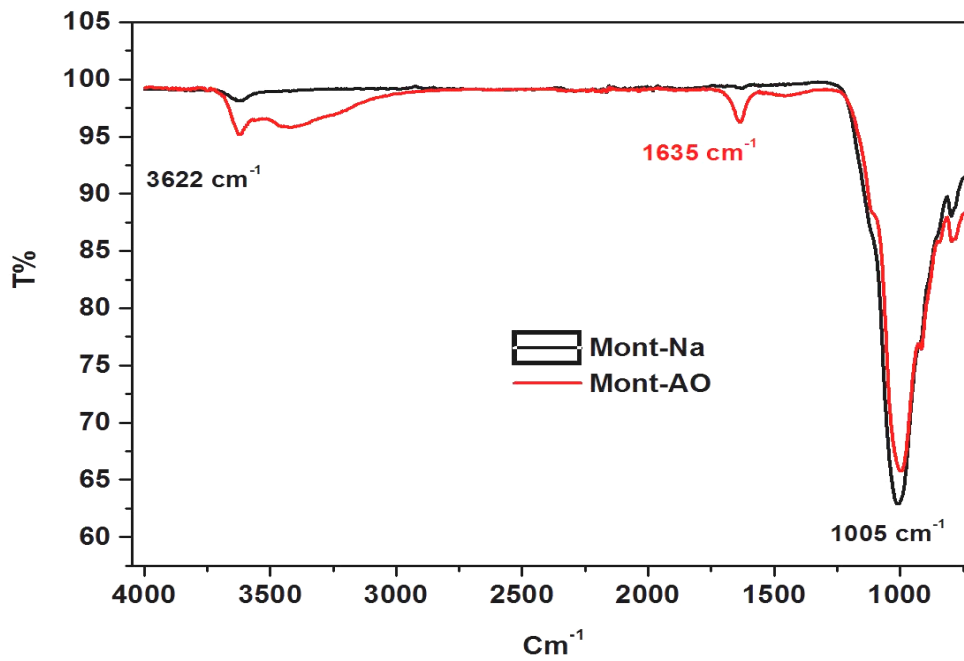


Figure. III.68: Spectres IRTF de Mont-Na avant et après oxydation

III.C.2.5.b. Diffraction des Rayons X (DRX) :

La diffraction des rayons X a été réalisée avant et aussi après l'oxydation catalytique du Diuron. Le spectre présenté sur la figure III.69, indique la présence de certaines raies liées à des impuretés cristallines telles que le quartz, le granite (mica et feldspath), la calcite, etc., et des raies relatives à la Montmorillonite. Sur ce diffractogramme des rayons X, les pics prédominants sont ceux de la silice de type α -quartz SiO_2 ($2\theta = 27^\circ$), et de la Montmorillonite (5°). De plus, des pics d'illite caractéristiques (9° et 29.36°) sont observés [43]. Le diffractogramme montre un espacement basal de 12.29 \AA . Dans le diffractogramme de Mont-AO en présence de l'oxydant H_2O_2 , une diminution de la distance basale de Mont-Na est observée, de 12.6 à 11.5 \AA , ceci est probablement dû à la rétention du Diuron sur la surface de Mont-Na, en raison de la

grande taille de la molécule polluante par rapport à son espace interfoliaire, ou en raison des cations échangeables de la Montmorillonite.

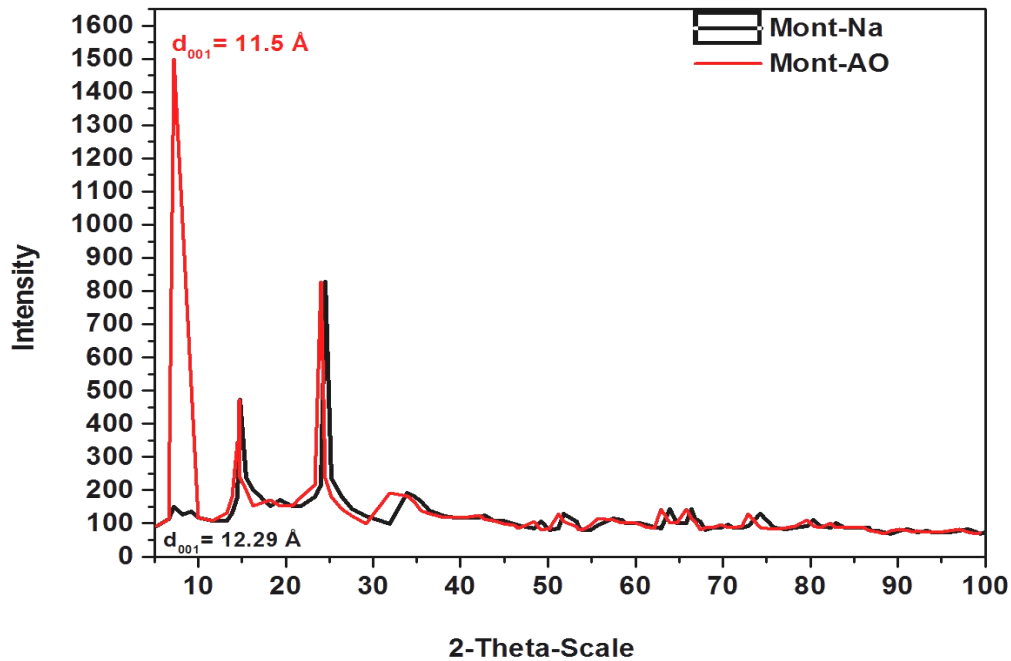


Figure. III.69: Diffractogrammes de Mont-Na et Mont-AO

III.C.2.5.c. Mesure de la surface spécifique (Méthode BET):

Il est à noter que l'équation BET n'est généralement applicable que sur une certaine plage de pressions relatives (entre 0.05 et 0.35), où les courbes théoriques et pratiques concordent. Comme le montre le tableau III.18, la surface spécifique de Mont-Na a augmenté après l'oxydation du Diuron de 43 m²/g à 65 m²/g, ce qui soutient la probabilité de l'adsorption du Diuron sur la surface de Mont-Na. Le volume des micropores a également augmenté ; cela peut s'expliquer par l'élimination des impuretés comme les carbonates, comme le montre également le spectre IR de Mont-AO.

Tableau. III.18: Paramètres de l'analyse BET de Mont-Na et de Mont-AO

Echantillons	Mont-Na	Mont-AO
S_{BET} (m^2/g)	43	65
Volume microporeux (cm^3/g)	0.007	0.016
Diamètre des pores (Å)	69	51

III.C.2.5.d. Analyse thermique (ATD/ATG):

Les courbes de l'analyse ATD/ATG de Mont-Na après l'oxydation du Diuron sur la figure III.70, montrent que l'évolution thermogravimétrique comprend également deux étapes endothermiques discutées précédemment, et une troisième entre 120 °C et 160 °C, par rapport au point de fusion du Diuron (158.5 °C). La perte du poids correspondant à cette étape pour Mont-AO est de 3.41 %. Cette perte de masse produite par l'augmentation de la température est attribuée à la désorption des eaux de surface et/ou de structure formées de la présence de Diuron.

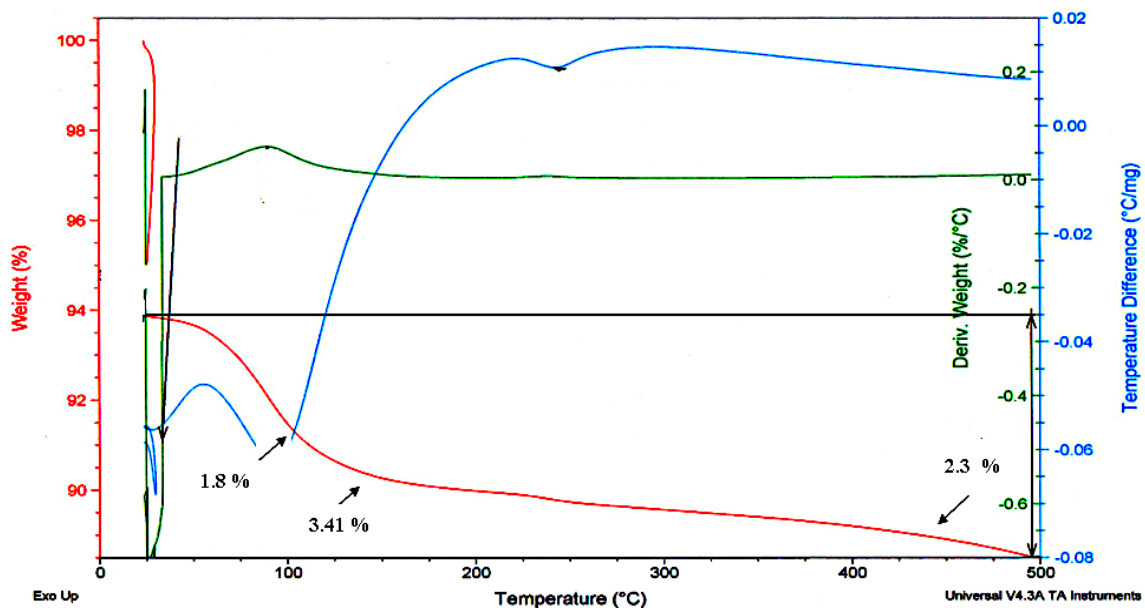


Figure. III.70: Analyse thermique de Mont-Na après oxydation du Diuron

III.C.2.5.e. Analyse élémentaire (C.H.N.S):

D'après le tableau III.19; les résultats indiquent que les éléments dominants sont le carbone et l'hydrogène. Le pourcentage massique du carbone diminue après la dégradation catalytique du Diuron sur Mont-Na, donnant la probabilité de casser l'un des groupes fonctionnels liés aux ions carbonates CO_3^{2-} , ce qui est en accord avec le spectre IR de Mont-AO, et les mesures texturales.

Tableau. III.19 : Analyse élémentaire en fractions massiques

Matériau argileux	Azote (N)	Carbone (C)	Hydrogene (H)
Mont-Na	0.00	0.51	0.76
Mont-AO	0.00	0.32	1.38

III.C.3. Etude de la cinétique d'oxydation du Diuron sur les argiles pontées en présence de H_2O_2

III.C.3.1. Expériences d'oxydation du Diuron Sur PILC

III.C.3.1.a. Effet du temps:

Le temps de dégradation du Diuron (20 mg /L) a été déterminé, en présence de 0.01 g de PILC et de H_2O_2 , dans 100 mL de solution.

Un rendement de 38.5 % de dégradation du Diuron est obtenu après 90 minutes d'agitation, à une température de 25 °C et à pH = 6.3 (figure III.71)

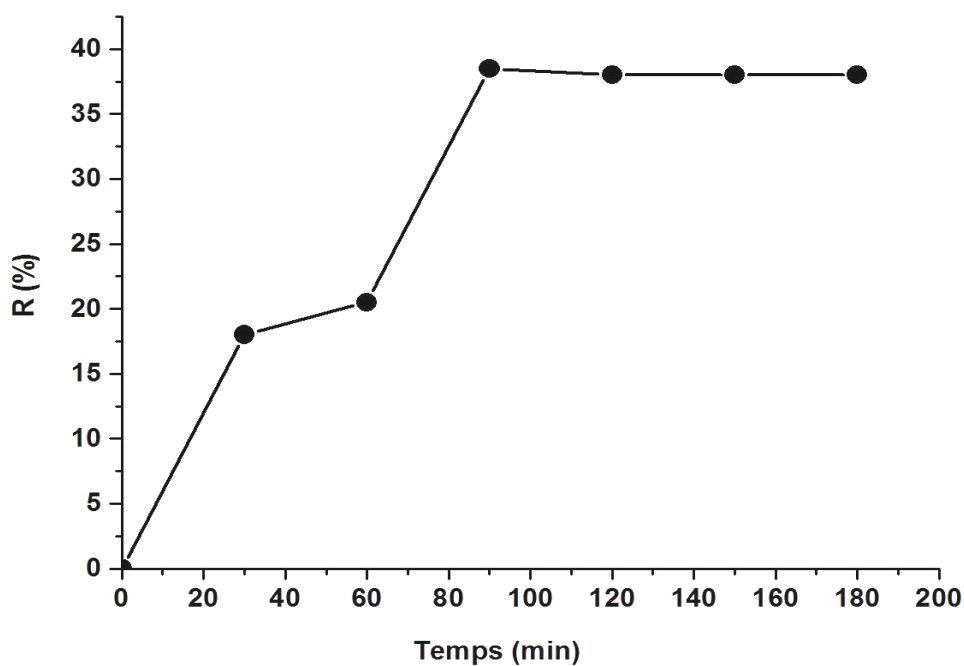


Figure. III.71: Effet du temps sur l'oxydation catalytique du Diuron (20 mg/L) sur PILC.
 $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$. $\text{pH}=6.3$. $m=0.01\text{ g}$. $V_{\text{solution}}=100\text{ mL}$

III.C.3.1.b. Effet de la température:

Avec le même principe précédent, la cinétique d'oxydation en présence de PILC a été étudiée à $35\text{ }^{\circ}\text{C}$, puis à $45\text{ }^{\circ}\text{C}$, pendant un temps fixe de 90 min d'agitation. Les résultats sont présentés ci-dessous (figure III.72). Un taux de conversion de 32.7 % a été obtenu à $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ après 90 min, et 22 % à $45\text{ }^{\circ}\text{C}$. Cela montre que l'augmentation de température a une influence défavorable sur l'oxydation du Diuron par l'argile pontée.

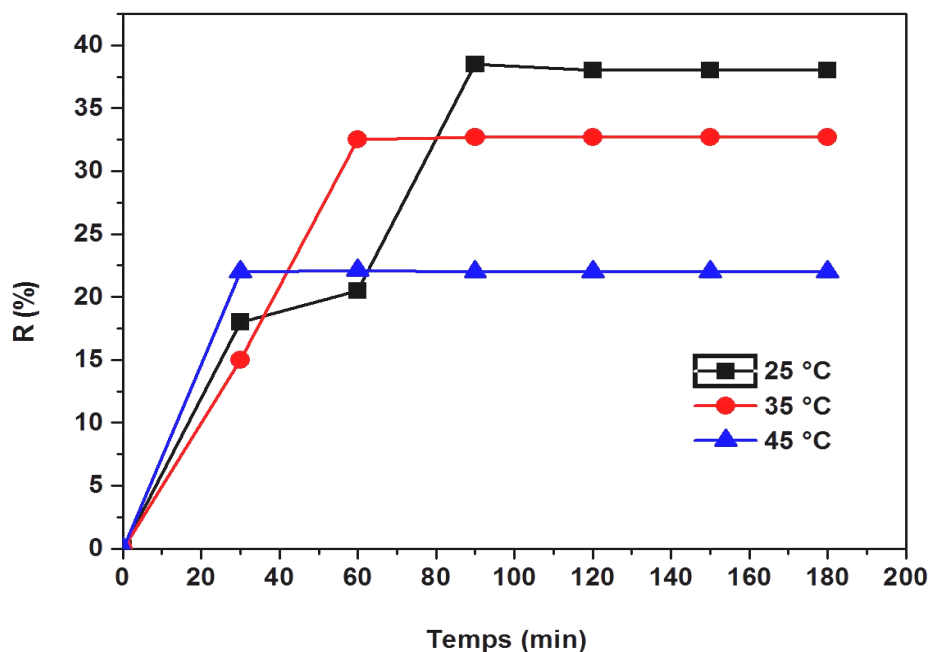


Figure. III.72: Effet de la température sur l'oxydation catalytique du Diuron (20 mg/L) sur PILC. pH= 6.3. [Diuron]:[H₂O₂] 1 :1. m = 0.01 g. V_{solution} = 100 mL

III.C.3.1.c. Effet du pH:

La cinétique de l'oxydation catalytique du Diuron sur PILC a été étudiée en faisant varier le pH du système de 2 à 11. Les solutions sont ajustées en ajoutant des NaOH (0.1M) et HCl (0.1M). Les résultats sont présentés dans la figure III.73. Ils peuvent être expliqués en utilisant les valeurs de pH_{pzc} et en comprenant le comportement du Diuron en milieu acide et basique. Le pH basique a une influence importante sur les expériences d'oxydation du Diuron sur PILC, et joue un rôle dans l'augmentation de l'efficacité de dégradation; 60.5 % après 90 min d'agitation. La surface de PILC reste chargée positivement en dessous de $pH_{pzc} = 5.8$, et elle a plus d'affinité avec la forme moléculaire de Diuron, ce qui pourrait entraîner une forte dégradation, mais à pH supérieur à 9, l'augmentation dans le taux de conversion est probablement due à la précipitation du Diuron dans des conditions alcalines extrêmes, et non à une interaction accrue avec la surface de PILC.

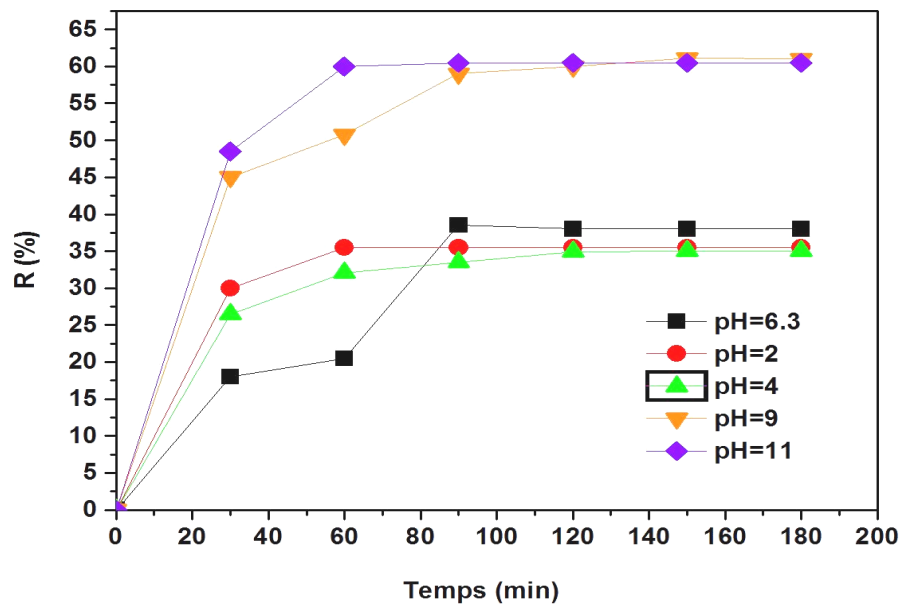


Figure. III.73: Effet du pH sur l'oxydation catalytique du Diuron (20 mg/L) sur PILC.

$T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$. $[\text{Diuron}]:[\text{H}_2\text{O}_2]$ 1 :1. $m = 0.01\text{ g}$. $V_{\text{Solution}} = 100\text{ mL}$

III.C.3.1.d. Effet du volume de H_2O_2 :

Dans une première expérience, nous utilisons la moitié du volume habituel de H_2O_2 , et dans une seconde, nous travaillons avec le double.

Avec $2V_{\text{H}_2\text{O}_2}$, le rendement obtenu est de 60 %, avec 0.01 g d'argile pontée et après 90 min d'agitation seulement (figure III.74). Contrairement à l'argile sodée, le volume de H_2O_2 a un effet remarquable sur l'oxydation du Diuron sur PILC.

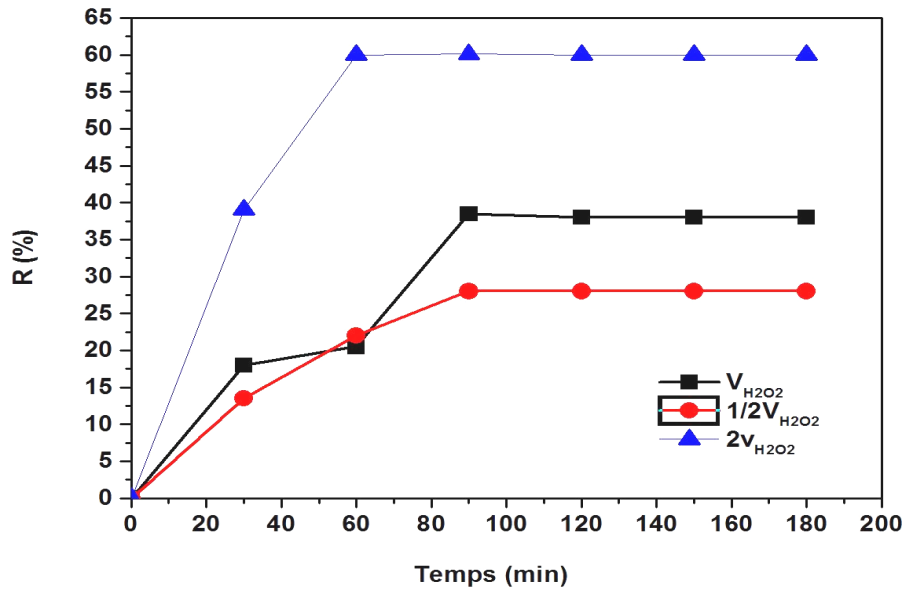


Figure. III.74: Effet de volume sur l'oxydation catalytique du Diuron (20 mg/L) sur PILC.

$T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$. $[\text{Diuron}]:[\text{H}_2\text{O}_2]$ 1 : 1. $m = 0.01\text{ g}$.

III.C.3.1.e. Effet de la masse:

La masse d'argile pontée a été variée jusqu'à 0.5 g, en essayant d'augmenter le rendement de dégradation du Diuron.

Comme le montre la figure III.75. L'augmentation de la masse de PILC entraîne un accroissement important dans le rendement de dégradation du Diuron, il est déterminé à 57.5 % avec 0.1 g après 180 minutes d'agitation, et à 75.5 % avec 0.5 g, à température ambiante, et au pH du milieu.

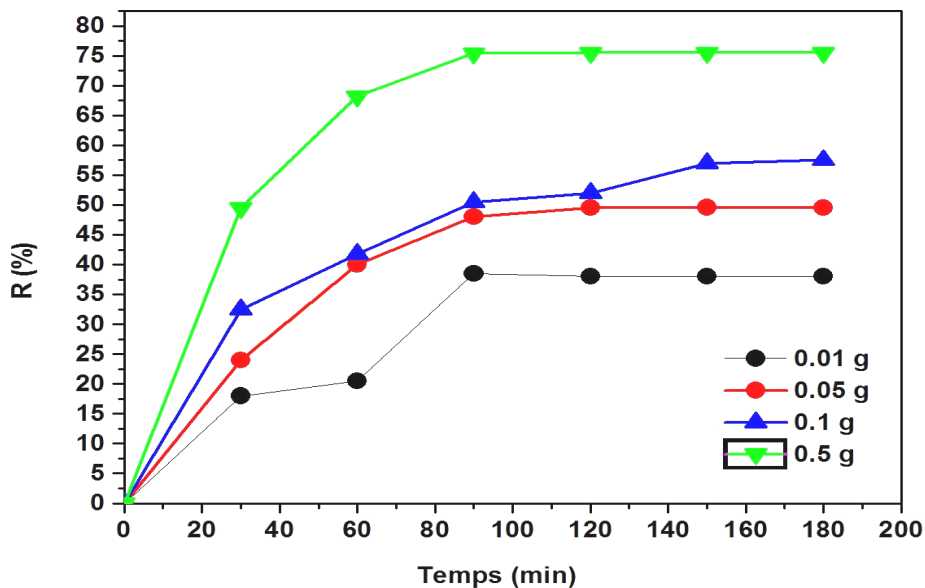


Figure. III.75: Effet de la masse de PILC sur l'oxydation catalytique du Diuron (20 mg/L).
 $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$. $\text{pH}=6.3$. $[\text{Diuron}]:[\text{H}_2\text{O}_2] 1:1$

III.C.3.2. Tests d'oxydation du Diuron sur PILCM et PILCU et analyse comparative avec PILC

III.C.3.2.a. Effet du temps:

Pour chaque processus d'oxydation avec l'une des argiles pontées, la concentration initiale utilisée du Diuron est de 20 mg/L, et le rapport molaire de $[\text{Diuron}]:[\text{H}_2\text{O}_2]$ est 1 : 1, avec une masse d'argile de 0.01 g dans un volume de solution égal à 100 mL, pendant 3 h d'agitation, à température ambiante, et pH du milieu. Les résultats sont montrés dans la figure III.76.

Un rendement de 38.5 % de dégradation du Diuron est obtenu après 90 minutes d'agitation, à une température de 25 °C et au pH du milieu avec l'argile pontée par la méthode conventionnelle.

Les résultats catalytiques avec PILCM et PILCU sont similaires après 3 h de réaction, mais la forme des courbes est sensiblement différente. En effet, l'argile pontée préparée par la procédure conventionnelle présente des performances plus élevées dès le début de la réaction.

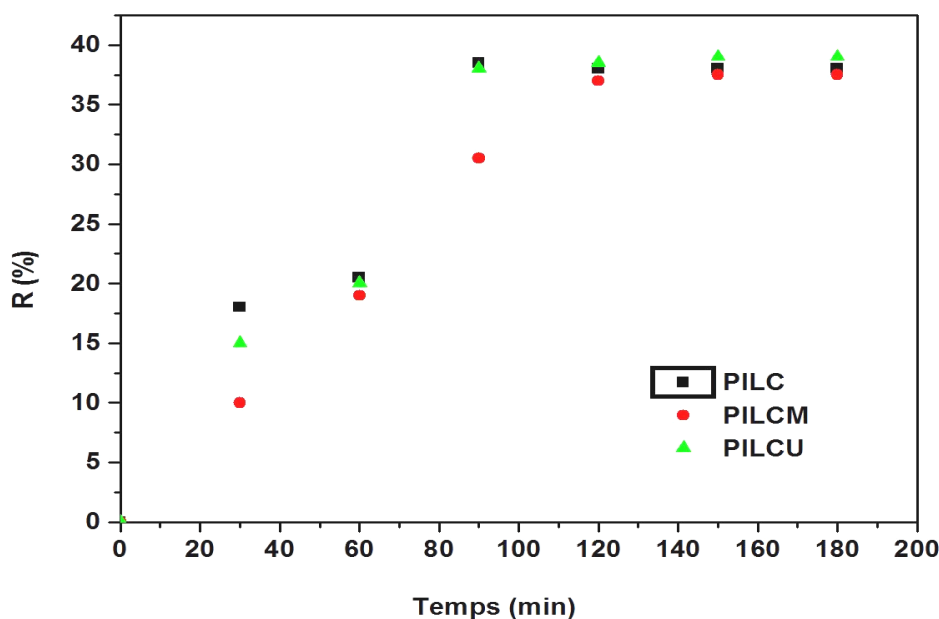


Figure. III. 76: Cinétiques d'oxydation du Diuron sur PILC, PILCM et PILCU. $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$.
 $pH=6.3$. $m=0.01\text{ g}$. $V_{\text{solution}}=100\text{ mL}$

III.C.3.3. Caractérisation des propriétés de surface de l'argile pontée après oxydation

III.C.3.3.a. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF):

Le spectre IR de PILC-AO (figure III.77), montre que les bandes caractéristiques de vibrations de valence et de déformation des différents groupes de Diuron sont attribuées, tels que: NH (3300 cm^{-1}) et C = O (1650 cm^{-1}). Le polluant est donc bien retenu par l'argile pontée.

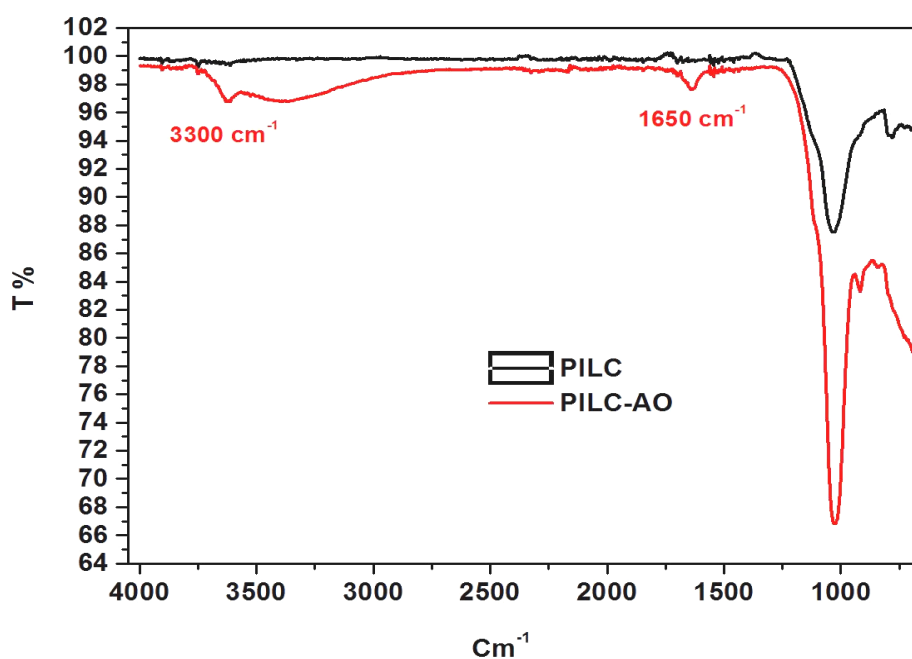


Figure. III.77: Spectres IRTF de PILC avant et après oxydation

III.C.3.3.b. Diffraction des Rayons X (DRX) :

Dans le diffractogramme de PILC-AO en présence de l'oxydant H_2O_2 (figure III.78), une augmentation de l'espace basal de l'échantillon PILC a été observée de 17.63 à 18.75 Å. Ceci est dû à l'hydratation du catalyseur par les molécules d'eau formé lors de l'oxydation [16].

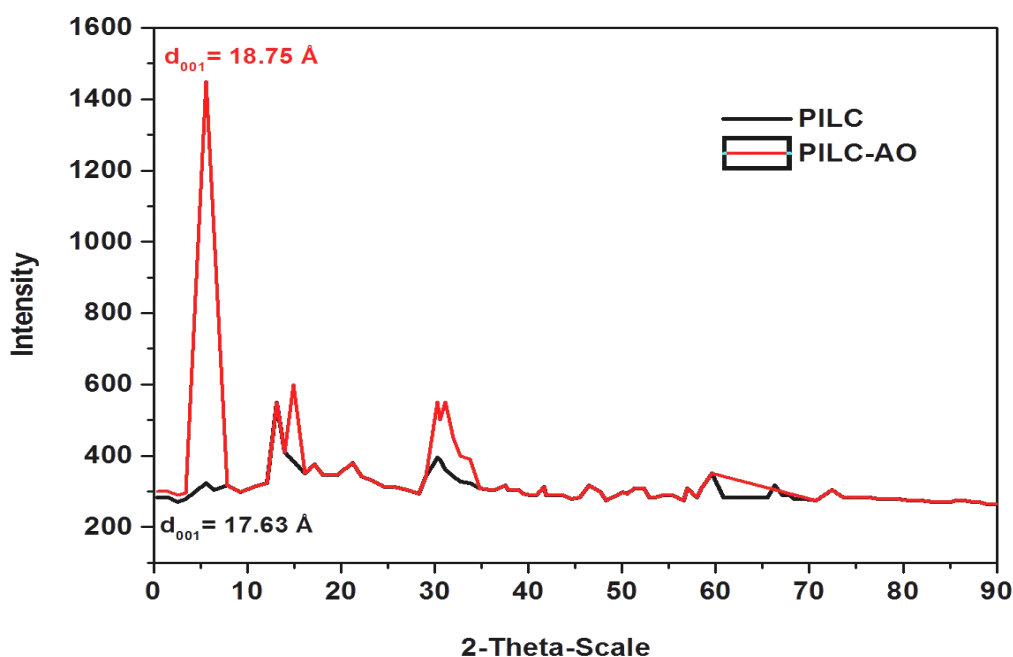


Figure. III.78: Diffractogrammes de PILC et PILC-AO

III.C.3.3.c. Mesure de la surface spécifique (Méthode BET):

Comme l'indique le tableau III.20, la surface spécifique de PILC après l'oxydation du Diuron a augmenté de 156 à 162 m²/g. Le volume des micropores a diminué, ce qui confirme l'intercalation du Diuron dans l'espace interfoliaire. Le volume et la surface des micropores plus élevés dans les PILC sont attribués à une adsorption plus élevée de l'azote à faible pression relative [7].

Tableau. III.20: Paramètres de l'analyse BET de PILC et de PILC-AO

Echantillons	PILC	PILC-AO
S _{BET} (m ² /g)	156	162.8320
Volume microporeux (cm ³ /g)	0.039	0.009999
Diamètre des pores (Å)	37	49.3262

III.C.3.3.d. Analyse thermique (ATD/ATG):

Les courbes de l'analyse ATD/ATG de l'argile pontée après oxydation (figure III.79), montrent que l'évolution thermogravimétrique du traitement du Diuron comprend deux étapes endothermiques évoquées précédemment, et une troisième entre 120 °C et 160 °C, par rapport au point de fusion du Diuron (158.5 °C). La perte de poids correspondant à cette étape est de 4.93 %. Cette perte de masse produite par l'augmentation de la température est attribuée à la désorption des eaux de surface et/ou de structure formées du fait de la présence de Diuron.

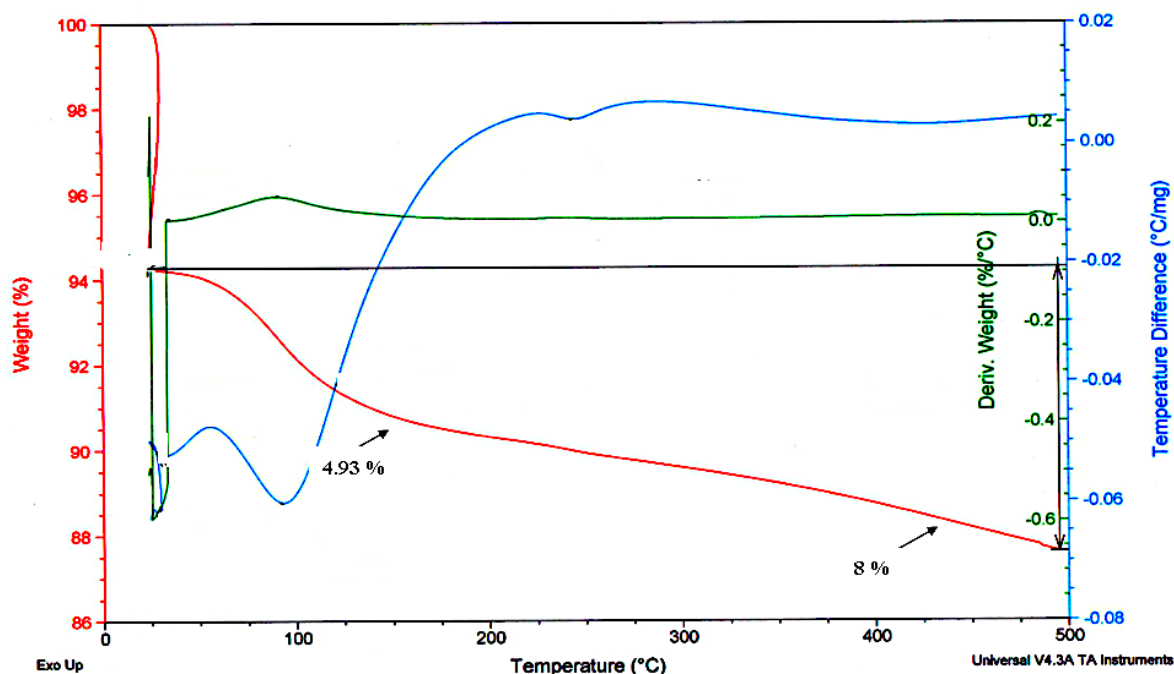


Figure. III.79: Analyse thermique de PILC après oxydation du Diuron

III.C.3.3.e. Analyse élémentaire (C.H.N.S):

Selon le tableau III.21 ci-dessous; les résultats indiquent que les éléments dominants sont le carbone et l'hydrogène. Le pourcentage massique du carbone augmente après la dégradation, ce qui indique la rétention du Diuron sur PILC et son oxydation partielle.

Tableau. III.21: Analyse élémentaire de PILC et PILC-AO en fractions massiques

Matériau argileux	Azote (N)	Carbone (C)	Hydrogene (H)
PILC	0.01	0.28	1.37
PILC-AO	0.01	0.40	1.63

III.C.4. Mesure de COD et COT:

Les valeurs obtenues indiquent que 1 g d'argile sodée après l'oxydation du Diuron avec un taux d'élimination de 91 % en 3 h de réaction, contient environ 10 % de matières organiques, et que 0.5 g d'argile pontée après 90 min d'agitation, en contient 30 %, cela s'expliquerait probablement par la présence des sous produits de dégradation du Diuron en petite quantité, voire négligeable.

Parallèlement le COD a été réduit de 0.55 à 0.11 mg/L après la dégradation par l'argile sodée, et à 0.09 mg/L par l'argile pontée. Après l'adsorption sur Mont-Na et PILC, il est de 0.075 et 0.02 mg/L, respectivement. Ceci s'explique par la rétention de la matière organique du polluant sur les deux matériaux.

II.C.5. Chromatographie liquide à haute performance (HPLC):

Les procédés d'oxydation ne permettent pas toujours d'obtenir une minéralisation complète des substances phytosanitaires. Il en résulte généralement la formation des sous-produits dont la structure moléculaire est plus ou moins proche de celle du composé initial [39]. Ce travail visait à examiner l'évolution du Diuron lors de son oxydation par Mont-Na et PILC.

Les résultats des travaux antérieurs relatifs à l'oxydation d'autres phénylurées ont permis de formuler des hypothèses sur les mécanismes réactionnels et les composés susceptibles de se former à partir du Diuron, dont la longueur d'onde est $\lambda = 248$ nm [39]. Il semble que trois voies de dégradation soient possibles : Attaque des groupements méthyle ou diméthylation avec formation de N'(3,4- dichlorophényl)-N-(méthyl)-urée (DCPMU) et de N'-(3,4- dichlorophényl)-urée (DCPU), $\lambda = 210$ nm. Attaque sur les atomes de chlore ou déshalogénéation pour conduire à la N' (3- chloro-4 hydroxyphényl)-N-(méthyl)-urée et à l'ion chlorure, $\lambda = 209$ nm. Attaque sur le groupe amide, avec formation au stade final de dichloroaniline et de nitrate, $\lambda = 205$ nm [44].

La formation des principaux sous-produits du Diuron par le spectrophotomètre UV visible seul n'a pas pu être détectée, du fait de la présence de la deuxième bande correspondant au phénol et sa longueur d'onde maximale est d'environ $\lambda = 110$ nm, donc proche de celles des sous-produits. En effet, à la fin de chaque test, les principaux produits de réaction ont été identifiés par (HPLC/UV-Vis). Les critères utilisés pour l'identification des sous-produits sont le temps de rétention (± 0.05 min), et la détection sur un continuum de longueurs d'onde dans la gamme [205, 209, 210, 248 nm] correspondant aux DCA, DCPMU, DCPU et au Diuron respectivement.

Dans les conditions expérimentales utilisées, un résidu du Diuron et la présence du DCA comme seul sous-produit ont été observés. Notamment sur la figure III.80, montrant le chromatogramme relatif à l'oxydation du Diuron détaillé précédemment par Mont-Na avec 91 % de taux de conversion, après 180 minutes d'agitation, à 25 °C et au pH du milieu, la disparition totale du Diuron et sa transformation en Dichloroaniline (DCA) en quantité négligeable a été démontrée. Un mécanisme approprié a été proposé dans la figure III.81. Auparavant, en surveillant les métabolites, il a été déterminé que le processus d'oxydation chimique donnait de manière irréversible le 3,4-dichloroaniline comme seul sous-produit [45]. De plus, il a été prouvé que peu d'isolats bactériens dégradant le Diuron ont été décrits à ce jour, et la plupart d'entre eux dégradait partiellement le Diuron, donnant naissance au métabolite 3, 4-DCA [46].

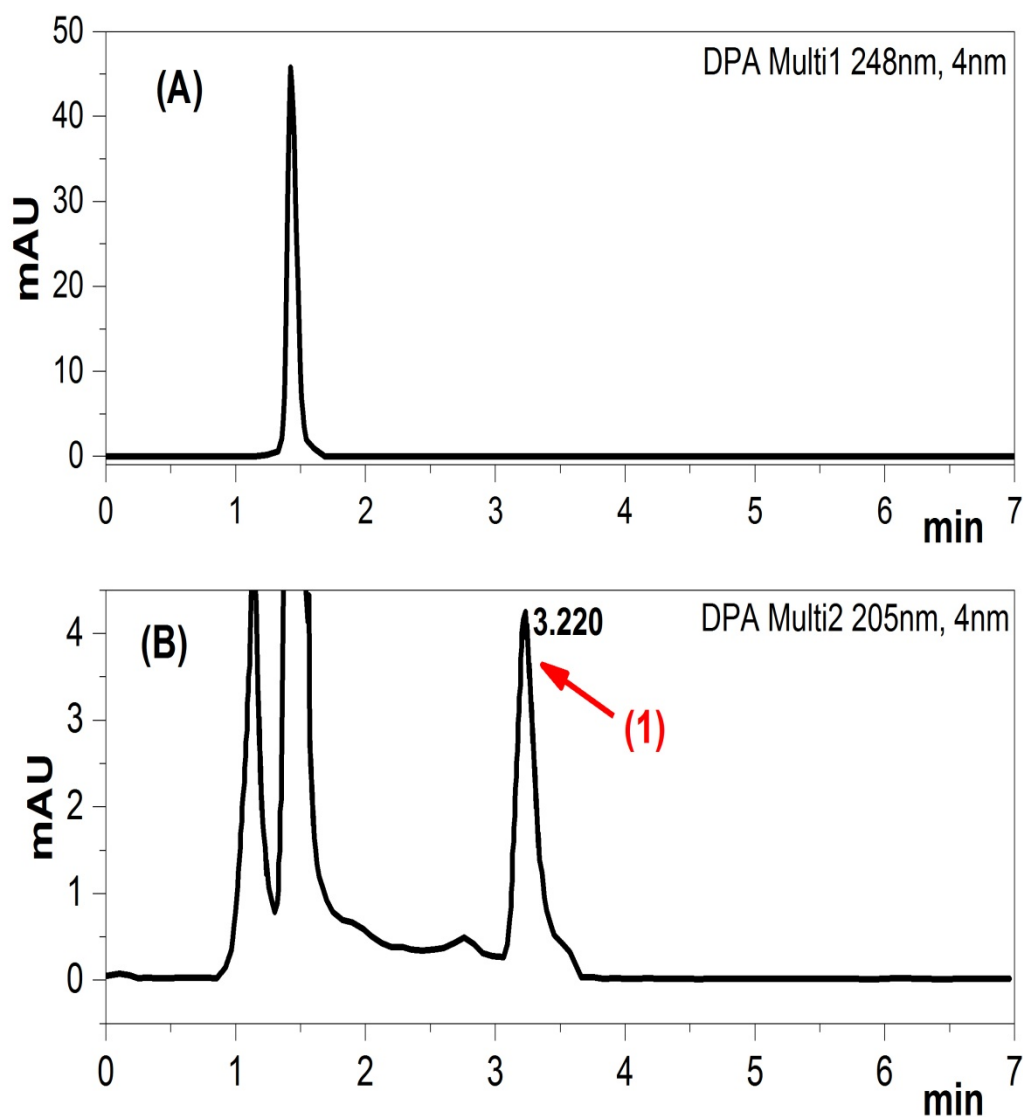


Figure. III.80: Chromatogramme de dégradation du Diuron par Mon-Na, détecté à (a) = 248 nm (b) = 205 nm, PICS : DCA (1). Phase mobile : $\text{CH}_3\text{OH-H}_2\text{O}$ 40 % - 60 % (V/V) ; débit : 1 mL min^{-1} ; volume d'injection : $20 \mu\text{L}$

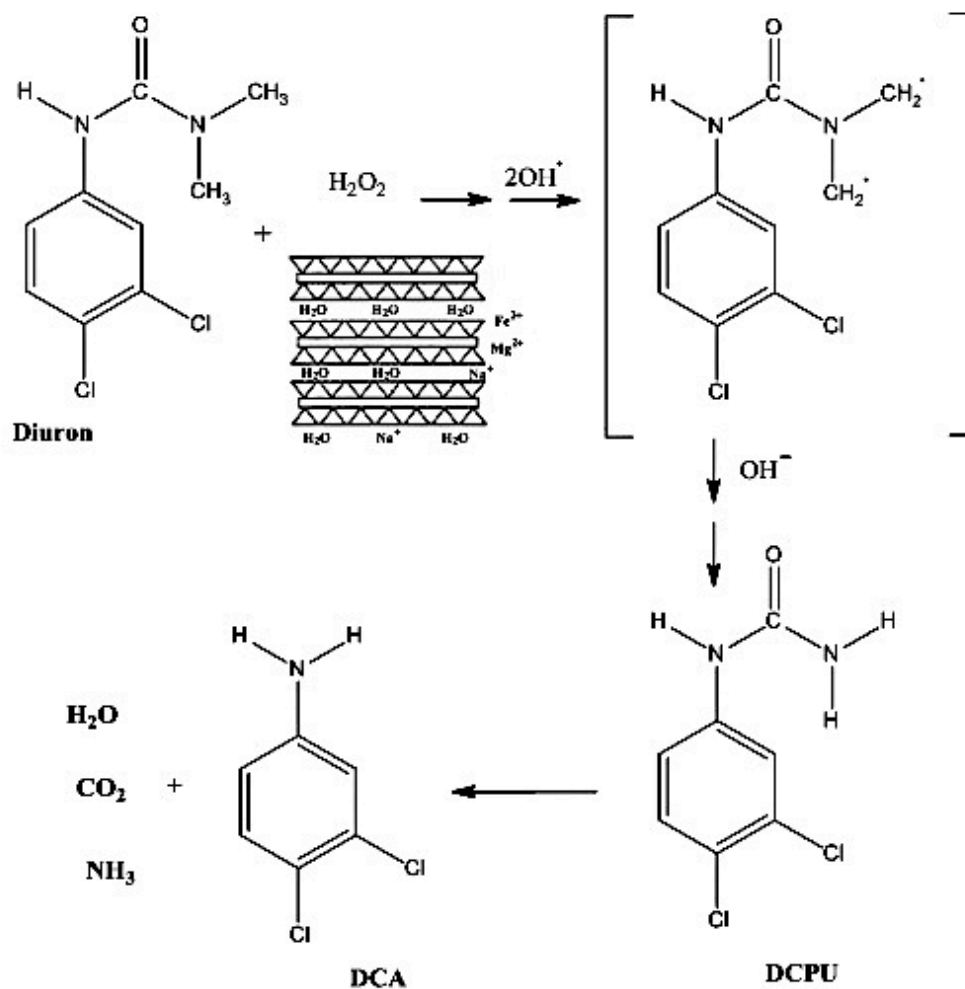


Figure. III.81: Mécanisme de dégradation catalytique hétérogène du Diuron sur Mont-Na

III.C.6. Conclusion:

Dans ce chapitre, les catalyseurs argileux préparés ont été testés. Dans un premier temps, des tests préliminaires d'oxydation du Diuron ont été effectués pour vérifier la décomposition du Diuron, seulement en présence de H_2O_2 . Les résultats ont montré une faible dégradation du Diuron. Ensuite, les tests catalytiques en présence de H_2O_2 ont été réalisés. Le catalyseur le plus efficace est Mont-Na avec une conversion de 91 % de Diuron. Pour identifier les sous-produits formés lors de la réaction, les échantillons prélevés sont analysés par (HPLC/UV-Vis). Les produits formés sont

identiques en présence de Mont-Na ou PILC. Le mécanisme de dégradation semble donc assez similaire quel que soit le catalyseur. Seule l'activité du catalyseur et donc la vitesse constante de la réaction semble être déterminante pour limiter ces produits obtenus en fin de réaction. Cependant, le Diuron a totalement disparu et transformé en Dichloroaniline (DCA) en quantité négligeable, par 1 g de Mont-Na avec 91 % de taux de conversion, après 180 minutes d'agitation, à 25 °C et pH = 6.3

Références bibliographiques

- [1]. Guerra D L, Airoidi C, Lemos V P, Angelica R S, Adsorptive, thermodynamic and kinetic performances of Al/Ti and Al/ Zr-pillared clays from Brazilian Amazon region for zinc cation removal. *J. Hazard. Mater.* 155 (2008), 230–242, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.11.054>
- [2]. Yuan P, He H P, Bergaya F, Wu D Q, Zhou Q, Zhu J X, Synthesis and characterization of delaminated iron-pillared clay with meso-microporous structure. *Micropor. Mesopor. Mat.* 88 (2006), 8-15, <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.08.022>
- [3]. Ghnimi S M, Srasra N F, Promoting effect of cerium on the characteristic and catalytic activity of Al, Zr, and Al–Zr pillared clay, *Appl. Clay Sci.* (2014) 88–89, 214–220, <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.10.030>
- [4]. Malla P B, Komarneni S, Synthesis of highly microporous and hydrophilic alumina-pillared Montmorillonite: water sorption properties, *Clays Clay Miner.* 38 (1990), 363–372, <https://doi.org/10.1346/CCMN.1990.0380405>
- [5]. Malla P B, Komarneni S, Properties and characterization of Al₂O₃ and SiO₂-TiO₂ pillared saponite, *Clays Clay Miner.* 41 (1993), 472–483, <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.11.002>
- [6]. Volzone C, Pillaring of different smectite members by chromium species (Cr-PILCs), *Micropor. Mesopor. Mater.* 49 (2001), 197–202, [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(01\)00423-1](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(01)00423-1)
- [7]. Chauhan M, Saini V K, Suthar S, Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from water by adsorption on aluminum pillared clay, *J Porous Mater.*, 27 (2020), 383-393, <https://doi.org/10.1007/s10934-019-00817-8>
- [8]. Klopogge J T, Synthesis of smectites and porous pillared clay catalysts: a review. *J. Porous. Mater.* 5 (1998), 5–41, <https://doi.org/10.1023/A:1009625913781>

- [9]. Madejova J, FTIR techniques in clay mineral studies review, *Vib. Spectrosc.* 31 (2003), 1-10, [https://doi.org/10.1016/S0924-2031\(02\)00065-6](https://doi.org/10.1016/S0924-2031(02)00065-6)
- [10]. Bouna L, fonctionnalisation des minéraux argileux d'origine marocaine par TiO₂ en vue de l'élimination par photocatalyse de micropolluants organiques des milieux aqueux, thèse de doctorat, Université de Toulouse, (2012)
- [11]. Zdiri K, Harzallah O, Elamri A, Khenoussi N, Brendlé J, Hamdaoui M, Rheological and thermal behavior of Tunisian clay reinforced recycled polypropylene composites, *Adv Polym Technol.* 2018 (37), 3759–3768, <https://doi.org/10.1002/adv.22159>
- [12]. Boucheta A, Absorption de composés organiques par la houille et la bentonite, thèse de doctorat, Université Djillali Liabès de Sidi Bel-Abbes, (2017)
- [13]. Caglayan M O, Kafa S, Yigit N, Al-Pillared Clay for Cottonseed Oil Bleaching: An Optimization Study, *JAOCs.* 82 (2005), 599–602, <https://doi.org/10.1007/s11746-005-1115-0>
- [14]. Herbache H, Ramdani A, Maghni A, Taleb Z, Taleb S, Morallon E, Rachid B, Removal of o-cresol from aqueous solution using Algerian Na-Clay as adsorbent, *Desalin. Water Treat.* 57 (2016), 20511-20519, <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1108240>
- [15]. Hamzaa A, Husseina I A, Al-Marrib M J, Mahmoudc M, Shawabkeh R, Impact of clays on CO₂ adsorption and enhanced gas recovery in sandstone reservoirs, *Int. J. Greenh. Gas. Control.* 106 (2021), 103286, <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2021.103286>
- [16]. Herbache H, Ramdani A, Taleb Z, Ruiz-Rosas R, Taleb S, Morallon E, Pi-rault-Roy L, Ghaffour N, Catalytic Degradation of o-Cresol Using H₂O₂ onto Algerian Clay-Na, *Water Environ Res.* 91 (2019), 165-174, <https://doi.org/10.1002/wer.1022>

- [17]. Huang Q, Zuo S, Zhou R, Catalytic performance of pillared interlayered clays (PILCs) supported CrCe catalysts for deep oxidation of nitrogen-containing VOCs, *Appl. Catal., B*, 95 (2010), 327-334, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.01.011>
- [18]. Zhao, X., Tuo, B.Y., Long, S., Song, X., Wan, L., & Xiang, H. (2021). Study on adsorption of Cd²⁺ by Ti-pillared Montmorillonite-mixed activated carbon. *Micro & Nano Letters*. (2021), <https://doi.org/10.1049/MNA2.12052>
- [19]. Toumi A, Benyocef A, Yahyaoui A, Quijada C, Morallon E, Effect of the intercalated cation-exchanged on the properties of nanocomposites prepared by 2aminobenzene sulfonic acid with aniline and Montmorillonite, *J. Alloys Compd.* 551 (2013), 212-218, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.10.057>
- [20]. Ayaria F, Srasrab E, Trabelsi-Ayadia M, Characterization of bentonitic clays and their use as adsorbent, *Desalin*, 185 (2005), 391–397, <https://doi.org/10.1016/J.DESAL.2005.04.046>
- [21]. Barakan S, Aghazadeh V, Synthesis and characterization of hierarchical porous clay heterostructure from Al, Fe-pillared nano-bentonite using microwave and ultrasonic techniques, *micropor mesopor mat*, 278 (2019), 138-148, <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.11.031>
- [22]. Analyse d'éléments CHNSO - Préparation d'échantillon. https://www.mt.com/fr/fr/home/applications/Laboratory_weighing/chnso_elemental_analysis.html (site consulté le 17 février 2020)
- [23]. Bouras O, Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles: Synthèse et caractérisation, thèse de doctorat, Université de Limoge, (2003)
- [24]. Argile et minéraux argileux: propriétés physico-chimiques, https://www.memoireonline.com/06/15/9140/m_Argile-et-mineraux-argileux-proprietes-physico-chimiques-et-proprietes-et-proprietes-collo11.html (site consulté le 20 septembre 2018)

- [25]. Herbache H, Etude de la dégradation oxydative du crésol par adsorption sur la bentonite, thèse de doctorat, Université Djillali Liabès de Sidi Bel-Abbes, (2019)
- [26]. Benchabane A, Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles - polymères. Effets de l'ajout de polymères, thèse de doctorat, Université Louis Pasteur – Strasbourg I, (2006)
- [27]. Olaya A, Blanco G, Bernal S, Morenoa S, Molina R, Synthesis of pillared clays with Al-Fe and Al-Fe-Ce starting from concentrated suspensions of clay using microwaves or ultrasound, and their catalytic activity in the phenol oxidation reaction, *Appl. Catal. B: Environ.*, 93 (2009), 56-65, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.09.012>
- [28]. Issaoui O, Ben Amor, Ismail M, Pirault-Roy L, Jeday M R, Adsorption of Bisphenol a from aqueous solution by hdtma-tunisian clay synthesized under microwave irradiation: a parametric and thermodynamic study, *Clays Clay Miner.*, 68 (2020), 1-12, <https://doi.org/10.1007/s42860-020-00079-5>
- [29]. Salvestrini S, Jovanović J, Adnadjević, Comparison of adsorbent materials for herbicide: Diuron removal from water, *Desalin. Water Treat.* 57 (2016), 22868-22877, <https://doi.org/10.1080/19443994.2016.1180484>
- [30]. Meephon S, Rungrotmongkol T, Puttamat S, Prasertdam S, Pavarajarn V, Heterogeneous photocatalytic degradation of Diuron on zinc oxide: Influence of surface dependent adsorption on kinetics, degradation pathway, and toxicity of intermediates, *J. Environ. Sci.*, 84 (2019), 97-111, <https://doi.org/10.1016/j.jes.2019.04.016>
- [31]. Khosravi M, Mehrdadi N, Nabi Bidhendi G, Baghdad M, Synthesis of sewage sludge- based carbon/TiO₂/ZnO nanocomposite adsorbent for the removal of Ni(II), Cu(II), and chemical oxygen demands from aqueous solutions and industrial wastewater, *Water Environ Res.* 2020, 92, 588-603, <https://doi.org/10.1002/wer.1253>
- [32]. Deokar S K, Bajad G S, Bhonde P, Vijayakumar R P, Mandavgane S A, Adsorptive Removal of Diuron Herbicide on Carbon Nanotubes Synthesized from Plastic,

Waste. *J Polym Environ.*, 25 (2017), 165-175, <https://doi.org/10.1007/s10924-016-0794-3>

[33]. Quirantes M, Nogales R, Romero E, Sorption potential of different biomass fly ashes for the removal of Diuron and 3,4-dichloroaniline from water, *J. Hazard. Mater.*, 331 (2017), 300-308, <https://doi.org/10.1039/C8RA02776E>

[34]. Zbair M, Bottlinger M, Ainassaari K, Ojala S, Stein O, Keiski R L, Bensitel M, Brahmi R, Hydrothermal Carbonization of Argan Nut Shell: Functional Mesoporous Carbon with Excellent Performance in the Adsorption of Bisphenol A and Diuron, *Waste Biomass*, 11 (2020), 1565–1584, <https://doi.org/10.1007/s12649-018-00554-0>

[35]. C. H. Gilles, T. H. Mc Ewan, S. N. Nakhawa, D. Smith, Studies in Adsorption: Part XI. A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms and Its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Area Solids, *J. Chem. Soc.*, 14 (1960), 3973-3993, <https://doi.org/10.1039/JR9600003973>

[36]. <http://cours.espci.fr> (site consulté le 10 avril 2019)

[37]. Yaacoubi A, Ayele J, Sorption de l'atrazine et du Diuron sur charbon actif en poudre en présence de tensioactifs, ions calcium et bichromate. Essai de modélisation. *Revue des sciences de l'eau, J. Water Sci.* 12 (1999), 389–406, <https://doi.org/10.7202/705357ar>

[38]. Bel Hadjltaief H, Galvez M E, Ben Zina M, Da Costa P, TiO₂/clay as a heterogeneous catalyst in photocatalytic / photochemical oxidation of anionic reactive blue 19, *Arabian J. Chem.*, 12 (2020), 1454-1462, <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.11.006>

[39]. Ramirez Zamora R M, Seux R, Oxydation du Diuron et identification de quelques sous-produits de la réaction, *J. Water Sci*, 12 (1999), 545–560, <https://doi.org/10.7202/705365>

[40]. Kučić Grgić D, Ocelić Bulatović V, Cvetnić V, Dujmić Vučinić Z, Vuković Domanovac M, Markić M, Bolanča T, Biodegradation kinetics of Diuron by Pseudo-

monas aeruginosa FN and optimization of biodegradation using response surface methodology, *Water Environ Res.* 34 (2020), 61-73, <https://doi.org/10.1111/wej.12505>

[41]. Gallard H, De Laat J, Legube B, Influence du pH sur la vitesse d'oxydation de composés organiques par Mécanismes réactionnels, *New J. Chem.* 22 (1998), 263-268, <https://doi.org/10.1039/A708335A>

[42]. Madejova J, FTIR techniques in clay mineral studies review, *Vib. Spectrosc.* 31 (2003), 1-10, [https://doi.org/10.1016/S0924-2031\(02\)00065-6](https://doi.org/10.1016/S0924-2031(02)00065-6)

[43]. Herbache H, Ramdani A, Maghni A, Taleb Z, Taleb S, Morallon E, Rachid B, Removal of o-Cresol from aqueous solution using Algerian Na-Clay as adsorbent, *Desalination. Water Treat.* 57 (2016), 20511-20519, <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1108240>

[44]. Dan J L, Goody D C, Harrison I, Hookey J, Pesticides and their metabolites in groundwater : Diuron in the Isle of Thanet aquifer of southeast England, British geological survey internal report IR/04/014, (2005)

[45]. Salvestrini S, Cerbo P Di, Capasso S S, Kinetics of the chemical degradation of Diuron, *Chemosphere*, 48 (2002), 69-73, [https://doi.org/10.1016/s0045-6535\(02\)00043-7](https://doi.org/10.1016/s0045-6535(02)00043-7)

[46]. Sørensen S R, Juhler R K, Aamand J, Degradation and mineralisation of Diuron by *Sphingomonas* sp. SRS2 and its potential for remediating at a realistic $\mu\text{g L}^{-1}$ Diuron concentration, *Pest Manag Sci*, 69 (2013), 1239-44, <https://doi.org/10.1002/ps.349>

CONCLUSION GENE- RALE

La pollution de l'eau est l'un des plus grands défis auxquels les humains sont confrontés ces dernières années. Certains pesticides comme le Diuron sont toujours identifiés aujourd'hui dans l'eau du robinet.

Cette présente étude avait pour objectif principal l'application d'un matériau argileux poreux dans l'adsorption et la dégradation catalytique du Diuron susceptible d'être présent dans les eaux souterraines et les eaux de surface. Elle a permis, d'une part, de déduire quelques conclusions quant à l'importance de l'adsorption, de la nature de l'argile adsorbante, des techniques du pontage, de l'influence du cation échangeable et du pH. D'autre part, le processus d'oxydation du Diuron en présence de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) a été mis en évidence.

Les résultats confirment l'efficacité de la Montmorillonite algérienne (Mont-Na) et l'utilité du pontage dans l'élimination du Diuron des eaux polluées;

- Du fait de la présence du pilier en aluminium dans l'espace interfoliaire de l'argile pontée (PILC), l'espacement basal est passé de 12.29 à 17.63 Å, et la surface spécifique de Mont-Na a également fortement augmenté (4 fois plus).
- La température à 45 °C favorise la cinétique d'adsorption du Diuron sur Mont-Na, en minimisant le temps de contact et en réalisant une bonne élimination. L'équilibre est atteint au bout de 5 heures avec une capacité d'adsorption de 0.74 mg/g.
- La cinétique d'adsorption du Diuron sur PILC permet de démontrer que l'équilibre est atteint à une capacité d'adsorption de 100 mg/g à 25 °C.
- Le passage au milieu basique (pH = 11) conduit à une augmentation d'élimination de 74 % (T = 45 °C, pH = 6.3) à 91 % (T = 25 °C, pH = 11) sur 1 g de Mont-Na, et de 50 % à 68 % sur 0.01 g de PILC.

- La rétention de Diuron sur Mont-Na et PILC est très bien décrite par une cinétique de pseudo-premier ordre. L'adsorption sur Mont-Na à pH = 11 est décrite par le modèle d'Elovich.
- Les trois processus d'adsorption suivent l'isotherme d'Elovich, ce qui implique une adsorption en multicouche.
- Les valeurs négatives de ΔG à différentes températures indiquent la faisabilité et la spontanéité du processus d'adsorption sur Mont-Na et PILC. Les valeurs positives de ΔH ($\Delta H = 31.80 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $\Delta H = 25.53 \text{ kJ.mol}^{-1}$, respectivement) suggèrent que le processus est endothermique.
- L'utilisation de H_2O_2 pour oxyder le Diuron sans l'ajout du catalyseur (Mont-Na ou PILC) a entraîné une conversion de 30 % après 8 h d'agitation.
- Plus précisément, une dégradation de 91 % a été obtenue en utilisant 1 g de Mont-Na après 180 min d'agitation en présence de H_2O_2 à 25 °C et pH = 6.3
- L'effet bénéfique du pH basique a été mis en évidence. Dans ce cas, la conversion du Diuron était de 72.5 %.
- L'augmentation de la température a diminué la conversion de dégradation.
- Pour identifier les sous-produits formés au cours de la réaction, les échantillons ont été analysés par (HPLC/UV-Vis). Les résultats prouvent que le Diuron a complètement disparu et s'est transformé en 3,4- dichloroaniline (DCA) en quantité négligeable.

La méthode d'irradiations par micro-ondes et ultrasons, en comparaison avec le pontage conventionnel présentent l'avantage de réduire considérablement le temps de synthèse et la consommation d'eau.

Des modifications possibles des propriétés structurales, texturales et chimiques de Mont-Na et PILC ont été détectées après l'adsorption et la dégradation catalytique du Diuron en utilisant plusieurs techniques (diffraction des rayons X, spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, analyse thermogravimétrique, analyse élémentaire et surface spécifique par la méthode BET). Ceci confirme la rétention du polluant par les matériaux choisis.

Ainsi, bien que ces argiles soient des adsorbants et des catalyseurs durables et efficaces en particulier pour l'élimination du Diuron, il faut évidemment procéder à leur régénération dans une usine de traitement tertiaire pour assurer l'élimination complète des polluants et de leurs sous-produits. Car leur efficacité diminue avec leur réutilisation dans les cycles de dégradation successifs.

En conclusion, nous avons réussi à atteindre les objectifs fixés et l'utilisation des propriétés adsorbantes et catalytiques des matériaux argileux hybrides pour la dégradation d'un herbicide et l'amélioration de la qualité des eaux destinées à la consommation humaine. Ceci semble être une solution intéressante et à approfondir dans l'avenir.

Par ailleurs, les argiles pontées aux autres polycations métalliques (de fer Fe (III) et de titane Ti (IV)), ou un mélange d'argile naturelle avec d'autres adsorbants pourraient avoir une capacité supérieure. En tenant compte des différentes techniques (photocatalyse, ozonation, etc.) et des avantages d'adsorption et des processus d'oxydation avancés, il est nécessaire d'étudier la combinaison des technologies de traitement dans un système intégré afin d'éliminer les polluants organiques des eaux contaminées.

« The day you plant the seed is never the day you eat the fruit. Patience & consistency are magical ingredients in the process. »

~ Rania Abu-Rabia

Abstract

The phenylurea herbicide Diuron: 3-(3,4-dichlorophényl)-1,1-diméthylurée is categorized as a probable human carcinogen by the United States Environmental Protection Agency (EPA). This research is focused on the adsorbent and the catalytic performances of a local Montmorillonite (Mont-Na), for the elimination of Diuron in aqueous solutions.

The materials were characterized before and after processing using X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, specific surface area (S_{BET}), scanning electron microscopy (SEM), elemental analysis, and thermal analysis (TGA/DTA). The surface charge was determined by measuring the point of zero charge.

The adsorption experiments are carried out on Mont-Na at 45 °C, then on Mont-Na at pH = 11, and finally on pillared clay (PILC-Al). With 1 g of Mont-Na added to 50 mL of Diuron (20 mg / L), the equilibrium is reached after 5 hours and the adsorption capacity is between 0.74 mg/g at 45 °C and 0.91 mg/g at pH = 11. On 0.01 g of PILC-Al at 25 °C, it is 100 mg / g at pH = 6.3. The kinetic modeling shows that the pseudo-first order describes the experimental data of the Diuron adsorption on Mont-Na and PILC-Al and the equilibrium data were modeled perfectly by applying the Elovich model. The thermodynamic quantities indicate that the adsorption process on Mont-Na and PILC-Al is spontaneous ($\Delta G < 0$) and endothermic ($\Delta H = 31.80 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $\Delta H = 25.53 \text{ kJ.mol}^{-1}$, respectively).

Next, the optimal conditions for the catalytic degradation of Diuron in an aqueous solution with H_2O_2 using (Mont-Na) and PILC-Al as the catalysts were determined. The initial concentration of Diuron used was 20 mg/L, Diuron/ H_2O_2 (1:1 molar ratio). Tests with H_2O_2 without Mont-Na or PILC-Al provided a 32 % conversion rate after 8 h. However, a mixture of 1 g Mont-Na and H_2O_2 increased the conversion rate to 91 % after 180 min. The total Diuron disappearance was demonstrated through the use of high-performance liquid chromatography using a UV-vis detector (HPLC/UV-vis). The only by-product obtained in small quantities is: 3,4-dichloroaniline (DCA). The basic pH = 9 and pH = 11 gives a 72.5 % of degradation onto 1 g of Mont-Na after 150 min in the experiment, and 65 % after 90 min with 0.01 g of PILC-Al. On the other hand, the increase in temperature decreased the degradation rate of Diuron.

In conclusion, under the operating conditions used, local sodium Montmorillonite and pillared clay proved to be excellent materials for the adsorption and heterogeneous catalytic degradation of Diuron in aqueous solutions. They could be very promising for sewage treatment.

Key-words: Wastewater, Pesticide, Diuron, Adsorption, Catalytic Oxidation, Sodium Clay, Al-pillared Clay, Hydrogen peroxide

Résumé

Le Diuron : 3-(3,4-dichlorophényl)-1,1-diméthylurée est un herbicide dérivé de l'urée. Il est classé comme cancérigène probable pour la santé humaine par L'Agence de Protection de l'Environnement des États-Unis (EPA). A cet effet, ce travail de recherche est axé sur les performances adsorbantes d'une part et catalytiques d'autre part, d'une Montmorillonite locale (Mont-Na), pour l'élimination du Diuron en solutions aqueuses.

Les matériaux ont été caractérisés avant et après le traitement, en utilisant la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la surface spécifique (S_{BET}), la microscopie électronique à balayage (MEB), l'analyse élémentaire et l'analyse thermique (ATD/ATG). La charge de surface a été déterminée en mesurant le point de zéro charge (pH_{PZC}).

Les expériences d'adsorption sont réalisées sur Mont-Na à 45 °C, puis sur Mont-Na à pH = 11, et enfin sur une Montmorillonite à piliers d'oxydes d'Aluminium (PILC-Al). Avec 1 g de Mont-Na ajouté à 50 mL de Diuron (20 mg/L), l'équilibre est atteint au bout de 5 heures, et la capacité d'adsorption est entre 0.74 mg/g à 45 °C et 0.91 mg/g à pH = 11. Sur 0.01 g de PILC-Al à 25 °C, elle est de 100 mg/g à pH = 6.3. La modélisation cinétique montre que le pseudo-premier ordre décrit au mieux les données expérimentales de l'adsorption de Diuron sur Mont-Na et PILC-Al et les données d'équilibre ont été modélisées parfaitement en appliquant le modèle d'Elovich. Les grandeurs thermodynamiques indiquent que le processus d'adsorption sur Mont-Na et PILC-Al est spontané ($\Delta G < 0$) et endothermique ($\Delta H = 31.80 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $\Delta H = 25.53 \text{ kJ.mol}^{-1}$, respectivement).

Ensuite, les conditions optimales pour la dégradation catalytique du Diuron dans une solution aqueuse avec H_2O_2 en utilisant (Mont-Na) et PILC-Al comme catalyseurs ont été déterminées. La concentration initiale de Diuron utilisée est 20 mg/L, Diuron/ H_2O_2 (rapport molaire 1:1). Les tests avec H_2O_2 sans l'ajout de Mont-Na ou PILC-Al ont donné un taux de conversion de 32 % après 8 h. Cependant, un mélange de 1 g de Mont-Na et de H_2O_2 a augmenté le taux de conversion à 91 % après 180 min. La disparition totale du Diuron a été mise en évidence par l'utilisation de la chromatographie liquide à haute performance couplé à un détecteur UV-vis (HPLC/UV-vis). Le seul sous-produit obtenu en faible quantité est: le 3,4-dichloroaniline (DCA). Le pH basique (pH = 9, pH = 11) donne 72.5 % de dégradation sur 1 g de Mont-Na après 150 min, et 65 % après 90 min avec 0.01 g de PILC-Al. D'autre part, l'augmentation de la température diminue la vitesse de dégradation du Diuron.

En conclusion, dans les conditions opératoires utilisées, la Montmorillonite sodique locale et l'argile pontée, se sont avérées d'excellents matériaux pour l'adsorption et la dégradation catalytique hétérogène du Diuron en solutions aqueuses. Ils pourraient être très prometteurs pour l'épuration des eaux usées.

Mots clés: Eaux usées, Pesticide, Diuron, Adsorption, Oxydation Catalytique, Argile Sodée, Argile à Piliers d'Aluminium, Peroxyde d'hydrogène

ملخص

الدورون هو مبيد أعشاب مشتق من اليوريا، وقد تم تصنيفه على أنه مادة مسرطنة محتملة على صحة الإنسان من قبل وكالة حماية البيئة الأمريكية. يركز هذا البحث على الصفات الماصة والمحفزة لمونثوريلونيت محلي، لامتزاز وأكسدة الدورون المتواجد في المحلول المائي. تم تمييز المواد قبل المعالجة وبعدها، باستخدام الأشعة السينية والتحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء ومساحة السطح المحددة والفحص المجهر الإلكتروني والتحليل الأولي والتحليل الحراري، و تم تحديد شحنة السطح عن طريق قياس شحنة نقطة الصفر.

تم البدء بتجارب الامتزاز الدفعية، التي تم إجراؤها على 1 غ من المونثوريلونيت عند 45 درجة مئوية ثم عند درجة حموضة قاعدية، وأخيراً على الطين ذا عمود الألمنيوم. يتحقق التوازن بعد 5 ساعات مع سعة امتصاص تقدر ب 0.74 مغ/غ عند 45 درجة على 1 غ من طين الصوديوم. فيما ان سعة الامتصاص هي 100 مغ/غ على 0.01 غ من الطين ذا اعمدة الألمنيوم عند درجة حرارة تعادل 25. تؤكد الملاحظات الرنينية ان عمليات الامتزاز الثلاث تتبع المقياس الخطي لالوفيش و أن الترتيب الزائف الأول يقدم أفضل خطية. اما من الدراسة الديناميكية الحرارية، فإن العملية عفوية وممنصة للحرارة.

بعد ذلك تم تحديد المعايير القياسية للتحلل التحفيزي للدورون باستخدام المواد التحفيزية و بوجود ماء الاكسجين. الاختبارات التجريبية بدون اضافة مونثوريلونيت الصوديوم و طين اعمدة الألمنيوم حققت معدل قدره 32% بعد 8 ساعات. فيما ان خليط من 1 غ من مونثوريلونيت الصوديوم و بيروكسيد الاكسجين زاد من المعدل حتى 91% بعد 180 د. تم الكشف عن الديكلورالين كمنتج ثانوي من خلال استخدام كروماتوغرافيا عالية الاداء. درجة الحموضة القاعدية تحقق معدل تحلل قدره 72.5% مع 1 غ من مونثوريلونيت الصوديوم بعد 150 د و 65% مع 0.01 غ من طين اعمدة الألمنيوم بعد 90 د. من جهة أخرى ارتفاع درجة الحرارة يثبط سرعة تحلل الدورون. و طين اعمدة الألمنيوم أنهما مواد ممتازة لامتصاص التحلل التحفيزي غير المتجانس للدورون في في الختام، في ظل ظروف التشغيل المستخدمة، أثبت الصوديوم المحلي المحاليل المائية. يمكن أن تكون واعدة جدًا لمعالجة مياه الصرف الصحي.

الكلمات المفتاحية: مياه الصرف الصحي، مبيدات، الدورون، الامتزاز، الأوكسدة التحفيزية، طين الصوديوم، طين عمود الألمنيوم، بيروكسيد الهيدروجين

Salima TLEMSANI (16tlemsanisalima@gmail.com)

Université Djillali LIABES – Faculté des Sciences Exactes, BP 89, Cité Ben M'hidi – 22 000 Sidi Bel Abbes