



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
La République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعة عبد الحميد بن باديس – مستغانم
Université Abdelhamid Ibn Badis – Mostaganem
كلية العلوم و التكنولوجيا
Faculté des Sciences et de la Technologie



N° d'ordre:

Thèse
Présentée pour obtenir le diplôme
DE DOCTORAT EN 3^{ème} CYCLE
En
Génie des procédés
Spécialité : Génie des procédés

Par

AYADI Djihane

**Dégradation photocatalytiques des polluants
organiques par un charbon actif dopé**

Soutenue le : 11/04/2021 à

Devant la commission d'examen :

Président :	N. BENDERDOUCHE	Professeur	Université de Mostaganem
Examineur :	A. BENDRAOUA	Professeur	U.S.T. Oran. MB
Examineur :	M.HADJEL	Professeur	U.S.T. Oran. MB
Examineur:	B.BESTANI	Professeur	Université de Mostaganem
Directeur de thèse :	M. BELHAKEM	Professeur	Université de Mostaganem
Co-directrice :	H. BELAYACHI	MCB	Université de Mostaganem

Dédicace

Je dédie ce modeste travail spécialement à mes très cher parents, la lumière de ma vie, qui ont toujours été ma raison de réussir, je ne saurais jamais assez leur exprimer ma grande reconnaissance ni leur témoigner mon profond amour.

A mes sœurs adorées ‘Najet’ et ‘Fatima Zahra’.

A mes chers frères ‘Mohamed’ et ‘Riyad’.

A toute ma famille.

A tous mes amies.

A tous ceux qui m’ont aidée.

Remerciements

Je voudrais remercier, en premier lieu ALLAH, de m'avoir donné la puissance et la force pour achever ce travail.

Cette thèse a été réalisée au sein du laboratoire Structure, Elaboration et Application des Matériaux Moléculaires (SEA2M) de l'université de Mostaganem.

Tout d'abord, je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à mon directeur de thèse, Monsieur le Professeur Mostefa BELHAKEM, Professeur à l'université de Mostaganem, pour son encadrement tout au long de ma thèse, sa sympathie, pour son aide précieuse lors de la rédaction de l'article et la correction de cette thèse et qu'il trouve ici notre estime pour sa grande personne ainsi que notre profond respect.

Aussi je voudrais exprimer mes vifs remerciements à ma co-directrice de thèse Madame Hanane BELAYACHI, pour sa gentillesse, sa qualité humaine, son encadrement, sa disponibilité et pour ses conseils et son aide précieuse.

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur le professeur Nouredine BENDERDOUCHE, d'avoir accepté de présider le jury et de consacrer un peu de son temps pour évaluer ce travail.

J'adresse mes vifs remerciements à Messieurs le professeur Benouda BESTANI, pour l'intérêt qu'il porte à ce travail en me faisant l'honneur de participer au jury en tant qu'examineur.

Je suis très honorée par la présence de Monsieur le Professeur Mohamed HADJEL, de l'université d'Oran (USTOMB). Qu'il trouve ici mes sincères remerciements pour avoir accepté d'être examinateur de cette thèse.

Je suis également très reconnaissante à Monsieur le Professeur Abdelaziz BENDRAOUA de l'université d'Oran (USTOMB), d'avoir bien voulu examiner ce travail. Qu'il soit assuré de ma profonde gratitude.

Je tiens à témoigner ici ma respectueuse reconnaissance à Monsieur Nouredine BENDERDOUCHE, Professeur à l'université de Mostaganem pour son aide précieuse durant la rédaction de la publication scientifique, sa gentillesse et ses conseils pertinents.

Je voudrais exprimer une sincère gratitude à Monsieur Amine KHELIFA, Professeur à l'université de Mostaganem pour son aide durant la manipulation et sa gentillesse.

Mes sincères remerciements à Madame Haféda HENTIT, Maitre de conférences à l'université de Mostaganem, Sans sa précieuse contribution, une partie des travaux présentés ici n'aurait pas été possible. Qu'elle soit assurée de mes sentiments de reconnaissance et de haute considération.

Mes sincères remerciements vont également au Mesdames Halima DELALI, Zohra BAHNES, Aicha MEGDOUBE, Fatiha BESSAHA, Sarra BOURAHLA, Meriem MEDEGHRIE pour la gentillesse, la disponibilité et le soutien dont elles ont fait preuve auprès de moi lors de la rédaction de cette thèse.

Mes remerciements vont enfin à toutes mes amies pour leur soutien moral, leur aide technique, et à toutes les personnes qui ont contribué de près ou loin à l'élaboration de cette thèse

RÉSUMÉ

L'utilisation des pesticides n'a cessé d'augmenter, leur effets ont été démontrés néfastes sur l'environnement et sur la santé humaine. Le renforcement des normes de qualité de l'eau en milieux agricole et urbain entraîne le développement de nouveaux procédés de traitement. L'imprégnation du charbon actif par du TiO_2 -antase ou ZnO peut procurer une solution attrayante pour le traitement des eaux. Après sa synthèse, les hybrides CAP- TiO_2 et CAP- ZnO ont été caractérisés par différentes techniques, à savoir, l'indice d'iode, l'indice de bleu de méthylène, la diffraction des rayons X (DRX), l'analyse Infra Rouge à transformée de Fourier (IRTF) et la microscopie électronique à balayage (MEB). L'activité photocatalytique a été testée sur la dégradation du Pentachlorophenol sous irradiation de la lumière UV. Les résultats montrent que le composite CAP- TiO_2 et CAP- ZnO peuvent effectivement photodégrader le Pentachlorophenol grâce à une amélioration considérable de l'activité photocatalytique due à une grande adsorption du Pentachlorophenol sur le nanomatériau synthétisé et à l'extension de l'absorption au domaine du visible.

ABSTRACT

The use of pesticides has continued to increase. Their effects have been shown to be harmful to the environment and to human health. The strengthening of water quality standards in agricultural and urban areas leads to the development of new treatment processes. Hybrid material synthesized by impregnating the activated carbon by TiO_2 - anatase or ZnO can provide an attractive solution for water treatment. After its synthesis, the hybrids AC / TiO_2 and AC / ZnO were characterized by different techniques, namely the iodine number, the methylene blue index, X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM). The photocatalytic activity was tested on the degradation of Pentachlorophenol under irradiation of UV light. The results show that the composite AC / TiO_2 and AC / ZnO can effectively photodegrade the Pentachlorophenol impressive improvement in photocatalytic activity due to a large adsorption of Pentachlorophenol on the synthesized nanomaterial and the extension of absorption to visible domain.

ملخص

استمر استخدام المبيدات في الازدياد وقد ثبت أن آثاره ضارة بالبيئة وصحة الإنسان. يؤدي تعزيز معايير جودة المياه في المناطق الزراعية والحضرية إلى تطوير عمليات تنقية جديدة. يمكن أن يوفر إضافة المنشطات ZnO و TiO_2 مع الكربون المنشط حلاً جيداً لمعالجة المياه. بعد توليفها، تميزت المحفزات الضوئية AC / ZnO و AC / TiO_2 بتقنيات مختلفة، مثل مؤشر البيود، مؤشر الميثيلين الأزرق، حيود الأشعة السينية (XRD)، الأشعة تحت الحمراء لتحويل ديفورييه (FTIR) ومسح المجهر الإلكتروني SEM. يتم اختبار نشاط التحفيز الضوئي على تحلل خماسي كلوروفينول تحت إشعاع ضوء الأشعة فوق البنفسجية. أظهرت النتائج أن مركب AC / ZnO و AC / TiO_2 يمكن أن يحلل خماسي كلوروفينول بشكل فعال بفضل التحسن المذهل في نشاط التحفيز الضوئي بسبب امتزاز كبير لخماسي كلوروفينول على مادة متناهية الصغر و تمديد الامتصاص إلى المجال المرئي.

Sommaire

SOMMAIRE	
INTRODUCTION GENERALE.....	01
Références.....	05
PARTIE A : Etude bibliographique	
Chapitre I : PENTACHLOROPHENOL	
I.1. Introduction.....	07
I.2. Définition et caractéristiques principales du Pentachlorophénol (PCP).....	07
I.2.1. Définition.....	07
I.2.2. Propriétés physico-chimiques	08
I.3. Toxicité du PCP	10
I.3.1. Impact sur la santé humaine	10
I.3.2. Impact sur l'environnement	12
I.4. Réglementation sur les PCP	13
I.5. Les PCP dans l'environnement	14
I.6. Prévention et élimination du PCP.....	17
I.6.1. Les voies de prévention du PCP.....	17
<i>I.6.1.1. Périmètres de protection des captages.....</i>	<i>17</i>
<i>I.6.1.2. Actions contractuelles par bassin versant.....</i>	<i>18</i>
<i>I.6.1.3. Protection des textiles spéciaux (militaires, bâches de transport)</i>	<i>18</i>
<i>I.6.1.4. Techniques alternatives.....</i>	<i>18</i>

Sommaire

<i>I.6.1.5. Utilisation d'équipement de protection efficace</i>	18
I.6.2. Traitements d'élimination de PCP.....	18
<i>I.6.2.1. La dégradation biologique</i>	18
<i>I.6.2.2. La dégradation chimique</i>	19
<i>I.6.2.3. La photo-dégradation</i>	19
<i>I.6.2.4. Déchloration</i>	20
<i>I.6.2.5. L'adsorption</i>	20
<i>I.6.2.6. Procédés d'oxydation</i>	21
I.6. Conclusion.....	21
Chapitre II : GENERALITES SUR LE PHENOMENE D'ADSORPTION ET LE CHARBON ACTIF	
II.1. Introduction	23
II.2. Les phénomènes d'adsorption.....	23
II.2.1. Chimisorption.....	23
II.2.2. Physisorption.....	24
II.3. Description du mécanisme d'adsorption.....	26
II.3.1. Mécanismes d'adsorption.....	26
II.3.1.1. Adsorption par liaison ionique ou échange d'ions.....	26
II.3.1.2. Adsorption par liaison hydrogène.....	26
II.3.1.3. Adsorption par les forces de Van der Waals.....	26

Sommaire

II.3.1.4. Rétention hydrophobe.....	27
II.3.2. Transfert de masse et adsorption sur un solide.....	27
II.4. Isothermes d'adsorption	28
II.4.1. Capacité d'adsorption	28
II.4.2. Concept d'isotherme d'adsorption.....	29
II.4.2.1. Isotherme de Langmuir	29
II.4.2.2. Isotherme de Freundlich	31
II.5. Cinétique d'adsorption.....	32
II.6. Classification des isothermes d'adsorption.....	34
II.6.1. Classe L.....	34
II.6.2. Classe S.....	35
II.6.3. Classe H.....	35
II.6.4. Classe C.....	35
II.7. Charbon actif.....	36
II.7.1. Généralité	36
II.7.2. Principales applications.....	36
II.7.2.1. Adsorbant	37
II.7.2.2. Support catalytique.....	38
II.7.2.3. Catalyseur.....	38
II.7.3. Production et activation du charbon.....	39

Sommaire

<i>II.7.3.1. Carbonisation</i>	39
<i>II.7.3.2. Activation</i>	40
II.7.4. Structure du charbon actif.....	40
II.7.5. Texture du charbon actif.....	41
II.7.6. Chimie de surface des charbons actifs.....	42
<i>II.7.6.1. Les groupements acides</i>	42
<i>II.7.6.2. Les groupements basiques</i>	42
II.7.7. Facteurs qui influencent l'adsorption.....	43
II.7.8. Réactivation et régénération du charbon actif.....	43
II.8. Conclusion.....	44
Chapitre III : LES PROCEDES D'OXYDATION AVANCEE (POA)	
III.1. Introduction	45
III.2. Catalyseur, catalyse hétérogène.....	46
III.2.1. Catalyseur.....	46
III.2.1. Catalyse hétérogène.....	47
III.3. Les matériaux semi-conducteurs	47
III.3.1. Le photocatalyseur TiO ₂	49
<i>III.3.1.1. Caractéristiques de l'oxyde de titane</i>	49
<i>III.3.1.2. Structure de l'oxyde de titane TiO₂</i>	49
<i>III.3.1.3. Les avantages de l'application de TiO₂ comme catalyseur</i>	50

Sommaire

III.3.2. photocatalyseur ZnO.....	51
<i>III.3.2.1. Structure du l'oxyde de zinc (ZnO)</i>	<i>51</i>
<i>III.3.2.2. Caractéristiques de l'oxyde de zinc</i>	<i>52</i>
III.4. La photocatalyse hétérogène UV/TiO ₂	53
III.4.1. Principe.....	53
III.4.2. Paramètres affectant le procédé photocatalytique.....	58
III.4.3. Cinétique de la dégradation photocatalytique.....	58
III.4.4. Application à la photocatalyse.....	59
III.4.5. Les avantages et les inconvénients de la photocatalyse.....	59
<i>III.4.5.1. Les avantages de la photocatalyse</i>	<i>59</i>
<i>III.4.5.2. Les inconvénients de la photocatalyse</i>	<i>60</i>
III.5. Conclusion	60
Références bibliographique	62
PARTIE B : Elaboration et Caractérisation	
Chapitre I : Techniques de caractérisation	
I.1. Introduction.....	69
I.2. Description de différentes techniques de caractérisation.....	69
I.2.1. Analyse des spectres de diffraction des rayons X (DRX)	69
I.2.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)	71
I.2.3. Analyse Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	72

Sommaire

I.2.4. Indice d'Iode.....	73
<i>I.2.4.1. Définition.....</i>	<i>73</i>
<i>I.2.4.2. Méthode iodométrique.....</i>	<i>74</i>
<i>I.2.4.3. Réactifs.....</i>	<i>74</i>
<i>I.2.4.4. Préparation des solutions.....</i>	<i>74</i>
<i>I.2.4.5. Détermination de l'indice d'iode.....</i>	<i>75</i>
I.2.6. Indice de Bleu de Méthylène.....	75
<i>I.2.5.1. Définition.....</i>	<i>75</i>
<i>I.2.5.2. Réactifs.....</i>	<i>76</i>
<i>I.2.5.3. Détermination de l'indice de Bleu de Méthylène.....</i>	<i>76</i>
I.2.6. Détermination de la surface accessible au Bleu de Méthylène.....	76
I.2.7. pH de Point de Charge Zéro (pH _{pcz}).....	77
<i>I.2.7.1. Définition.....</i>	<i>77</i>
<i>I.2.7.2. Protocole expérimental.....</i>	<i>77</i>
Chapitre II : Elaboration et Caractérisation des Matériaux	
II.1. Introduction.....	78
II.2. Synthèse des matériaux.....	78
II.2.1. Choix du photocatalyseur.....	78
II.2.2. Support.....	80
II.3. Elaboration de l'hybride.....	81

Sommaire

II.4. Caractérisation des matériaux	83
II.4.1 Analyse des spectres de diffraction des rayons	83
II.4.2. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)	85
II.4.3. Analyse infrarouge FT-IR	88
II.4.4. Indice d'iode.....	90
II.4.5. Indice de Bleu de méthylène	92
II.4.6. Détermination de la surface accessible au Bleu de Méthylène	93
II.4.7. pH de point de charge zéro (pH_{pcz}).....	95
II.5. Conclusion.....	98
Références bibliographiques.....	99
PARTIE C : Applications absorbives et photocatalytiques	
Chapitre I : Matériels et méthodes	
I.1. Introduction.....	103
I.2. Le polluant de l'étude.....	103
I.3. Dispositifs expérimentaux	104
I.3.1. Adsorption	104
I.3.2. Photocatalyse	104
I.4. Méthodologie analytique	105
I.4.1. Préparation des solutions aqueuses de Pentachlorophénol	106
I.4.2. Méthode d'analyse	106

Sommaire

<i>I.4.2.1. Spectrophotométrie UV/Visible</i>	106
<i>I.4.2.2. La demande chimique en oxygène (DCO)</i>	109
Chapitre II : Adsorption du Pentachlorophénol	
II.1. Introduction.....	111
II.2. Détermination du temps d'équilibre d'adsorption.....	111
II.3. Etude de la dose de l'adsorbant	114
II.4. Etude de l'effet du pH	116
II.5. Isothermes d'adsorption du PCP	118
II.6. Etude de l'influence de la température sur le processus d'adsorption du PCP ...	124
II.7. Cinétique d'adsorption du PCP.....	132
II.8. Conclusions	142
Chapitre III : Dégradation photocatalytique du Pentachlorophénol	
III.1. Introduction	143
III.2. La photolyse	143
III.3. Effet de la dose	145
III.4. Aspect cinétique de la photodégradation du PCP	146
<i>III.4.1. Cinétique de dégradation</i>	146
<i>III.4.2. Ordre de dégradation photocatalytique du PCP</i>	148
<i>III.4.3. Effet de la concentration en PCP</i>	151
III.5. Evolution des spectres UV-Visible.....	156

Sommaire

III.6. Suivi de la dégradation par DCO.....	160
III.7. Comparaison de l'adsorption sur deux types de catalyseurs supportés.....	163
III.8. Conclusion	165
Références bibliographiques.....	166
CONCLUSION GENERALE	170
ANNEXE A.....	172
ANNEXE B.....	175
ANNEXE C.....	186

Liste de figures :

Figure A.I.1. Structure générale du Pentachlorophénol

Figure A.I.2. Cycle de contamination atmosphérique par les pesticides

Figure A.II.1: Représentation schématique des phénomènes de transport, de transfert et d'interactions dans une structure poreuse

Figure A.II.2: Isotherme d'adsorption : modèle de Langmuir : **a)** Courbe expérimentale, **b)** Modélisation

Figure A.II.3: Isotherme d'adsorption : modèle de Freundlich **a)** Courbe expérimentale **b)** modélisation

Figure A.II.4: classification des isothermes d'adsorption

Figure A.II.5: Charbon actif en poudre

Figure A.II.5: Structure cristalline: **(a)** graphite ; **(b)** charbon actif

Figure A.III.1: Principaux processus d'oxydation avancés (POAs)

Figure A.III.2: Bandes électroniques d'un matériau isolant ou semi-conducteur

Figure A.III.3: Structure cristalline des trois formes allotropiques les plus courantes de TiO₂: anatase (a), rutile (b) et brookite (c)

Figure A.III.4: Représentation schématique des différentes structures cristallines du ZnO

Figure A.III.5: Schéma réactionnel de la photocatalyse hétérogène

Figure A.III.6: Représentation schématique du mécanisme de photocatalyse pour l'oxydation de polluants organiques

Figure B.I.1 : Schéma représentant le phénomène de diffraction par les rayons X provoqué par un arrangement régulier d'atomes

Figure B.I.2. Diffractomètre Empyrean utilisé au laboratoire

Figure B.I.3. Microscope FEI Quanta 200

Figure B.I.4. Spectrophotomètre FTIR

Figure B.II.1: Représentation Schématique de la distribution des pores sur les sites de charbon Actif

Figure B.II.2. Organigramme d'élaboration du matériau hybride

Figure B.II.3. DRX des différents matériaux: CAP, ZnO et CAP-ZnO.

Figure B.II.4. Diffractogramme du charbon actif CAP

Figure B.II.5. Diffractogramme du TiO₂-anatase

Figure B.II.6. Diffractogramme de l'hybride CAP-TiO₂.

Figure B.II.7. Images MEB d'échantillons (a)ZnO pur, (b) CAP et (c) CAP-ZnO.

Figure B.II.8. Micrographies MEB de (a) CAP, (b) TiO₂ pur et (c) CAP- TiO₂

Figure B.II.9. Les spectres IRTF des échantillons: (a) CAP, (b) CAP-ZnO, (c) ZnO

Figure B.II.10. Caractérisation par IR des matériaux: TiO₂, CAP et le composite CAP-TiO₂

Figure B.II.11. Valeurs de l'indice d'iode

Figure B.II.12. Valeurs de l'indice de Bleu de Méthylène

Figure B.II.13. Valeurs de la surface spécifique accessible au Bleu de Méthylène des divers matériaux étudiés

Figure B.II.14. Représentation du pH_{HPCZ} pour les matériaux (a) CAP, (b) CAP-ZnO, (c) ZnO

Figure B.II.15. Représentation du pH_{PCZ} pour les matériaux TiO₂, CAP et le CAP-TiO₂

Figure.C.I.1. Structure chimique du Pentachlorophénol (PCP)

Figure C.I.2. Dispositif expérimental d'irradiation

Figure C.I.3. Spectres d'absorption de PCP

Figure C.I.4. Courbes d'étalonnage de PCP au maximum d'absorption

Figure C.II.1. Effet du temps de contact sur l'adsorption du PCP par les cinq matériaux C₀= 500 μM

Figure C.II.2. Effet du temps de contact sur l'adsorption du PCP par les cinq matériaux C₀= 700 μM

Figure C.II.3. Etude de l'effet de la dose sur l'adsorption du PCP par les cinq matériaux à 500 μM

Figure C.II.4. Etude de l'effet de la dose sur l'adsorption du PCP par les cinq matériaux à 700 μM

Figure C.II.5. Influence de pH de la solution initiale sur l'adsorption du PCP par le charbon actif Rhiedel

Figure C.II.6. Taux d'adsorption du PCP à pH égale à 2 à des concentrations va de 26,63mg/l jusqu'à 4g/l

Figure C.II.7. Isothermes d'adsorption du PCP par les matériaux : CAP Rhiedel, CAP-TiO₂, CAP-ZnO, TiO₂, ZnO

Figure C.II.8. Isothermes de Langmuir pour l'adsorption du PCP sur les matériaux : CAP Rhiedel, CAP-TiO₂ et CAP-ZnO

Figure C.II.9. Isothermes de Langmuir pour l'adsorption du PCP sur les matériaux : TiO₂ et ZnO

Figure C.II.10. Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du PCP sur les matériaux : CAP Rhiedel, CAP-TiO₂ et CAP-ZnO

Figure C.II.11. Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du PCP sur les matériaux : TiO₂ et ZnO

Figure C.II.12. Bain thermostatique multifonction

Figure C.II.13. Effet de la température sur l'adsorption du PCP par le charbon actif

Figure C.II.14. Effet de la température sur l'adsorption du PCP par l'hybride CAP-TiO₂

Figure C.II.15. Effet de la température sur l'adsorption du PCP par l'hybride CAP-ZnO

Figure C.II.16. Effet de la température sur l'adsorption du PCP par le TiO₂

Figure C.II.17. Effet de la température sur l'adsorption du PCP par le ZnO

Figure C.II.18. Evolution de Ln K_d en fonction de 1/T pour l'adsorption du PCP par le CAP Rhiedel.

Figure C.II.19. Evolution de Ln K_d en fonction de 1/T pour l'adsorption du PCP par le CAP-TiO₂

Figure C.II.20. Evolution de Ln K_d en fonction de 1/T pour l'adsorption du PCP par le CAP-ZnO

Figure C.II.21. Evolution de Ln K_d en fonction de 1/T pour l'adsorption du PCP par leTiO₂

Figure C.II.22. Evolution de Ln K_d en fonction de 1/T pour l'adsorption du PCP par le ZnO.

Figure C.II.23. Cinétique de pseudo-premier ordre pour l'élimination du PCP par le charbon actif

Figure C.II.24. Cinétique de pseudo-premier ordre pour l'élimination du PCP par l'hybride CAP-ZnO

Figure C.II.25. Cinétique de pseudo-premier ordre pour l'élimination du PCP par l'hybride CAP-TiO₂

Figure C.II.26. Cinétique de pseudo-premier ordre pour l'élimination du PCP par le ZnO

Figure C.II.27. Cinétique de pseudo-premier ordre pour l'élimination du PCP par le TiO₂

Figure C.II.28. Cinétique de pseudo-deuxième ordre pour l'élimination du PCP par le CAP

Figure C.II.29. Cinétique de pseudo-deuxième ordre pour l'élimination du PCP par l'hybride de CAP-TiO₂

Figure C.II.30. Cinétique de pseudo-deuxième ordre pour l'élimination du PCP par l'hybride de CAP-ZnO

Figure C.II.31. Cinétique de pseudo-deuxième ordre pour l'élimination du PCP par le TiO₂

Figure C.II.32. Cinétique de pseudo-deuxième ordre pour l'élimination du PCP par le ZnO

Figure C.II.33. Cinétique de diffusion intraparticulaire pour l'élimination du PCP par le CAP

Figure C.II.34. Cinétique de diffusion intraparticulaire pour l'élimination du PCP par le CAP-TiO₂

Figure C.II.35. Cinétique de diffusion intraparticulaire pour l'élimination du PCP par le CAP-ZnO

Figure C.II.36. Cinétique de diffusion intraparticulaire pour l'élimination du PCP par le ZnO

Figure C.II.37. Cinétique de diffusion intraparticulaire pour l'élimination du PCP par le TiO₂

Figure C.III.1. Spectre UV-vis du PCP traité par photolyse directe

Figure C.III.2. Optimisation de la dose des matériaux étudiés

Figure C.III.3 : Cinétiques de dégradation de PCP par le CAP-ZnO à différentes concentrations.

Figure C.III.4 : Cinétiques de dégradation de PCP par le CAP-TiO₂ à différentes concentrations.

Figure C.III.5 : Cinétiques de dégradation de PCP par le TiO_2 à différentes concentrations

Figure C.III.6 : Cinétiques de dégradation de PCP par le CAP-ZnO et le ZnO.

Figure C.III.7 : Cinétiques de dégradation de PCP par le CAP- TiO_2 et le TiO_2 .

Figure C.III.8 Effet de la concentration initial en fonction du temps en présence CAP-ZnO.

Figure C.III.9 Effet de la concentration initial en fonction du temps en presence CAP- TiO_2 .

Figure C.III.10 Effet de la concentration initial en fonction du temps en presence TiO_2 .

Figure C.III.11 Cinétique d'élimination du PCP selon le modèle L-H en présence de l'hybride de ZnO et le ZnO

Figure C.III.12 Spectre UV-visible du PCP traité par les quatre matériaux étudiés.

Figure C.III.13 mécanisme de dégradation photocatalytique du PCP.

Figure C.III.14 Evolution de la DCO en fonction du temps.

Figure C.III.15 Evolution de la $\text{Ln}(\text{DCO}_0/\text{DCO})$ en fonction du temps.

Liste des tableaux

Tableau A.I.1 : Principales propriétés physico-chimiques du Pentachlorophénol à 25°C.

Tableau A.I.2 : Utilisation de PCP.

Tableau A.II.1: principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

Tableau A.III.1: Potentiel d'oxydation pour différents oxydants dans l'eau

Tableau A.III.2. Propriétés physiques des différents TiO₂ commerciaux et synthétisés.

Tableau A.III.3: Propriétés électriques du ZnO.

Tableau. B.II.1: Caractéristiques physico-chimiques du P25 et de ZnO.

Tableau B.II.2 : Détermination de l'indice d'iode pour les Matériaux : CAPs commerciaux; ZnO ; Hybride (CAP-ZnO).

Tableau B.II.3: Résultats de l'indice de bleu de méthylène pour différents matériaux.

Tableau B.II.4: Equations et constantes de Langmuir pour l'adsorption du bleu de méthylène sur les matériaux : CAP (Merck ; Rhiedel); ZnO et Hybrides de ZnO.

Tableau B.II.5: Surface disponible au Bleu de Méthylène pour les différents Matériaux.

Tableau B.II.6: Point de charge zéro des différents matériaux.

Tableau B.II.7: L'indice d'iode de différents matériaux

Tableau B.II.8 : Résultats de l'indice de bleu de méthylène pour différents matériaux.

Tableau B.II.9: Equations et constantes de Langmuir pour l'adsorption du bleu de méthylène sur les matériaux : CAP Rhiedel; TiO₂ et l'hybrides de TiO₂

Tableau B.II.10. Surface disponible au Bleu de Méthylène pour les différents Matériaux.

Tableau B.II.10. Point de charge zéro des différents matériaux.

Tableau C.II.1: Temps d'équilibre (t_e) et capacité d'adsorption (q_e) pour les matériaux étudiés

Tableau C.II.2 : Résultats de l'effet de la dose du PCP pour tous les adsorbants.

Tableau C.II.3. Constantes de Langmuir pour l'adsorption du PCP sur les cinq matériaux

Tableau C.II.4. Constantes de Freundlich pour l'adsorption du PCP par les cinq matériaux

Tableau C.II.5. Paramètres thermodynamiques d'adsorption du PCP par les par les matériaux : CAP Rhiedel, CAP-TiO₂, CAP-ZnO, TiO₂, ZnO ($C_0=700\mu\text{M}$).

Liste des tableaux

Tableau C.II.6. Résultats de cinétique d'adsorption du PCP par les matériaux : CAP Rhiedel, CAP-TiO₂, CAP-ZnO, TiO₂, ZnO

Tableau C.III.1. Constantes cinétiques de l'élimination de PCP

Tableau C.III.2. Constantes cinétiques selon le modèle L-H pour les quatre systèmes

INTRODUCTION

L'eau est un élément vital dont l'importance au niveau planétaire est sans cesse rappelée. Si la molécule est assurée de subsister à profusion sauf en milieux arides, sa qualité, nécessaire à une utilisation saine par la nature et l'humanité, est en grand péril [1].

La gestion des ressources naturelles est devenue aujourd'hui une priorité, notamment celle de l'eau car elle impacte notre survie et la préservation de notre planète. On estime actuellement la quantité d'eau disponible à 1,4 milliards de km³, dont seulement 2% est sur les terres, et à peine 0,1 % est réellement disponible pour satisfaire les besoins de l'activité humaine. L'accroissement démographique et la croissance du développement de l'industrie et de l'agriculture nous imposent une meilleure optimisation de la gestion de cette ressource [2].

Les effluents industriels se déversent dans les cours d'eau, les lacs, et s'infiltrent dans les nappes phréatiques, polluant l'eau. Les ressources en eau sur terre étant limitées, la problématique de la dépollution de l'eau gagne en importance, d'autant plus que les normes de la réglementation concernant l'eau potable ou industrielle est de plus en plus stricte [3].

L'industrialisation, le développement intensif de l'agriculture et l'importante croissance démographique des dernières années ont considérablement réduit les ressources en eau propre (pure) disponible à travers le monde par une augmentation des rejets de polluants liés aux activités humaines. Ces polluants se regroupent en différentes catégories «pollutions physiques, pollutions microbiologiques, et pollutions chimiques». Les pesticides, les polluants organiques persistants (POP), et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) constituent les 3 grandes familles de pollutions chimiques [4].

L'usage des insecticides, herbicides, fongicides, etc. regroupés sous le nom de pesticides ou encore produits phytosanitaires, a permis d'améliorer les rendements et la diversité des cultures afin de satisfaire la demande nutritionnelle liée à l'accroissement de la population mondiale [5].

Cependant, une très grande partie des pesticides répandus n'atteint pas leur cible. Une partie importante des pesticides répandus est dispersée dans l'atmosphère, soit lors de leur application, soit par évaporation ou par envol à partir des plantes ou des sols sur lesquels ils ont été répandus. Disséminés par le vent et parfois loin de leur lieu d'épandage, ils retombent

avec les pluies directement sur les plans d'eau et sur les sols d'où ils sont ensuite drainés jusqu'aux milieux aquatiques par les eaux de pluie (ruissellement et infiltration) [5].

Malheureusement, La contamination quasi-chronique des eaux naturelles par les pesticides ne présente pas un caractère de nouveauté, mais reste un problème d'actualité, que ce soit pour les pouvoirs publics, pour les traitants d'eau ou pour les consommateurs [6].

Face au difficile compromis entre l'utilisation des produits phytosanitaires et le respect des contraintes sanitaires concernant l'eau potable, un suivi spécifique de la qualité des eaux et de leur contamination par les pesticides s'est progressivement mis en place [6]. Ainsi, l'élimination de ces polluants constitue un problème très important pour la plupart des pays du monde, pour lequel les chimistes doivent trouver des solutions [4].

Actuellement, les principales voies d'élimination des pesticides sont basées sur des méthodes physiques de transfert de matière (absorption, adsorption, condensation) [7]. L'adsorption des composés organiques, par exemple, est un procédé beaucoup plus classique, très utilisé depuis longtemps et dans d'autres domaines, dont les avantages principaux sont la simplicité de mise en œuvre et la très grande efficacité, même à faible concentration, quand on utilise des adsorbants performants. Les deux grands inconvénients de l'adsorption résultent de la non-destruction de la pollution (seulement retenue sur l'adsorbant) et surtout de son accumulation sur l'adsorbant qui finit par le rendre inefficace quand il est saturé [8]. Cette technique de transfert génère un déchet industriel solide ou gazeux lorsque l'adsorbant est régénéré [4,7].

Une technique émergente de destruction des pesticides est la photocatalyse. Il s'agit d'une catalyse hétérogène qui s'effectue à température ambiante et où le catalyseur, du dioxyde de titane (TiO_2) par exemple, est activé par une radiation lumineuse. Elle permet, dans les conditions optimales, la minéralisation des composés en CO_2 et H_2O pour les composés organiques oxygénés à des débits et des concentrations généralement peu importants [7,9].

L'utilisation technologique des photocatalyseurs à base de TiO_2 ou de ZnO présente une piste prometteuse pour la dégradation des polluants organiques, le Pentachlorophenol en particulier. La large bande interdite de TiO_2 et de ZnO nécessite l'irradiation avec la lumière ultraviolette (UV) pour obtenir une activité photocatalytique. Cependant, la lumière UV ne représente qu'une petite fraction de l'énergie du soleil (4%) comparée à celle de la lumière visible (40%) d'où l'intérêt d'étendre la gamme d'absorption de TiO_2 et de ZnO . Néanmoins,

le taux de recombinaison rapide des paires électron-trou abaisse aussi grandement le rendement quantique de photocatalyseur et limite son application dans la région de la lumière visible [10].

Un couplage des techniques de transfert de matière, l'adsorption, et de destruction des pesticides, la photocatalyse, semble une voie intéressante d'optimisation de ces deux opérations afin obtenir un procédé capable de traiter des volumes et des concentrations non négligeables sans entretien particulier[7].

Dans cet objectif, nous avons décidé de préparer des matériaux hybrides réunissant toutes ces propriétés et permettant d'adsorber et dégrader ce polluant.

C'est dans cette direction que s'inscrit ce travail de thèse qui a consisté à élaborer des matériaux hybrides constitués de nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO) ou de dioxyde de titane (TiO₂) et de charbon actif.

Cette thèse est composée de trois grandes parties :

La partie A est une revue bibliographique composée de trois chapitres. Le premier chapitre concerne la synthèse des connaissances sur la problématique des pesticides, leur métrologie et leur traitement. Le deuxième chapitre concerne le phénomène d'adsorption qui est le principe physique réactionnel mis en jeu dans l'équilibre solide-liquide. Nous expliquerons les différents modèles d'adsorption que nous avons utilisés dans l'interprétation de nos résultats, et le dernier chapitre sur la dégradation chimique dans sa globalité, les procédés d'oxydation avancés et nous présentons les connaissances et les travaux acquis à ce jour sur la photocatalyse;

La partie B est dédiée à l'élaboration et la caractérisation des matériaux utilisées dans cette étude. Elle est subdivisée en deux chapitres, un premier chapitre abordera les différentes méthodes de caractérisation des poudres par des techniques d'analyse de surface et de volume et l'autre sur l'élaboration des matériaux ainsi que leur caractérisation;

La partie C est consacrée aux des tests d'adsorption et de l'activité photocatalytique de PCP, elle est subdivisée en trois chapitres. Dans un premier chapitre, nous présentons les différents matériels et méthodes propres à chaque technique. Le deuxième chapitre regroupe les résultats obtenus lors de l'étude de l'adsorption sur les différents matériaux étudiés. L'étude de l'influence de quelques paramètres physico-chimiques sur la rétention de PCP y est décrite et discutée. Le troisième chapitre, met en évidence l'influence des paramètres

opératoires sur la cinétique de dégradation du Pentachlorophénol sur les milieux constitués de TiO_2 ou de ZnO avec ou sans charbon actif ainsi que les mécanismes de dégradation.

Notre travail se termine par une conclusion générale relatant les principaux résultats de cette étude et donnant lieu à des perspectives.

Références bibliographiques

- [1] C. Ayral « Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif », thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2009.
- [2] M. E. M. Zekri « Mise au point d'un réacteur photocatalytique pour la dépollution de l'eau », thèse de doctorat, Université de Paris Sud, 2012.
- [3] H. Belayachi « Elaboration de supports poreux carbonés par imprégnation », thèse de doctorat, Université Abdelhamid ibn Badis, Mostaganem, 2016.
- [4] W. Al Maksoud « Des matériaux hybrides pour le captage de bio-toxiques : Par greffage des polyaromatiques obtenus via une méthodologie palladocatalysées in et ex-aqua. Par greffage des molécules poly-azotées », thèse de doctorat, Université Claude Bernard - Lyon I, 2010.
- [5] A. Kesraoui-Abdessalem, « Dégradation des pesticides chlortoluron, carbofurane et benta-zone en milieux aqueux par les procédés d'oxydation avancée », Thèse de doctorat, Université de Marne la Vallée, 2008.
- [6] S. Baup, « Elimination de pesticides sur lit de charbon actif en grain en présence de matière organique naturelle : Elaboration d'un protocole couplant expériences et calculs numériques afin de simuler les équilibres et les cinétiques compétitifs d'adsorption », Thèse de doctorat, Université de Poitiers, 2000.
- [7] E. Gauthier « Etude de couplage adsorption-photocatalyse au sein d'une même opération unitaire pour la dégradation de composés volatils olfactifs », thèse de doctorat, Université Grenoble, 2006.
- [8] I. Benhamed, « Amélioration par ajout d'un métal de transition de la régénération in situ d'un charbon actif par oxydation catalytique », thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2015.
- [9] R. Huchon « Evaluation de l'activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports ("médias") – Application à la conception d'un photoréacteur pilote. », thèse de doctorat, Université Claude Bernard - Lyon I, 2006.

[10] M. Feriani « Synthèse et caractérisation des matériaux nanostructurés et leur mise en œuvre comme photocatalyseurs pour la dégradation du glyphosate en milieu aqueux », Mémoire, Université Lorraine et de L'Université Laval, Québec, Canada, 2016.

Chapitre I :

PENTACHLOROPHENOL

I.1. Introduction

La lutte contre les organismes nuisibles aux cultures a été depuis toujours la préoccupation première de l'agriculteur. Mais c'était surtout au cours des XIXème et XXème siècles que les propriétés biocides de nombreux produits chimiques avaient été mises en évidence et ont donné lieu à de considérables développements des techniques de protection des plantes. Les pesticides ont donc fait leur apparition et ont pris une grande ampleur en raison des graves maladies ayant touché les productions agricoles vitales comme la pomme de terre, la vigne et les céréales.

Les pesticides ont été utilisés à des fins de contrôle et d'élimination des organismes nuisibles à savoir, les herbicides pour les mauvaises herbes, les insecticides pour les insectes, les fongicides pour les champignons et les bactéricides pour les bactéries [1].

Le pentachlorophénol est un composé modèle utilisé comme représentant des pesticides couramment utilisés pour la détermination de l'activité photocatalytique de nos photocatalyseurs.

I.2. Définition et caractéristiques principales de PCP

I.2.1. Définition

Le Pentachlorophénol est un pesticide organochloré de formule chimique C_6HOCl_5 , de masse moléculaire 266,4 g/mol. Le PCP est très peu soluble dans l'eau et a une forte affinité pour la plupart des solvants organiques et alcools [2,3].

Le Pentachlorophenol se présente généralement sous forme d'une poudre cristalline blanche ayant une odeur aromatique. Depuis le 18ème siècle, le PCP est employé comme agent de préservation du bois, peintures antifouling, huiles minérales pour moteur [4], les textiles (bâches de poids lourds), les peaux dans les tanneries et désinfectantes. En plus, Le PCP a été largement employé en tant que fongicide, herbicide et insecticide et a prouvé son efficacité pour le traitement du bois et comme intermédiaire dans les productions pharmaceutiques et les colorants [5].

I.2.2. Propriétés physico-chimiques

Le pentachlorophénol pur se compose de cristaux aciculaires. Il est soluble dans la plupart des solvants organiques, mais pratiquement insoluble dans l'eau au pH légèrement acide. Cependant, ses sels, tels que le pentachlorophénate de sodium (Na-PCP), sont facilement solubles dans l'eau au pH approximativement neutre de la plupart des eaux naturelles [3,6].

La structure générale du Pentachlorophénol est présentée sur la Figure A.I.1.a. La formule développée de Pentachlorophénolate utilisé dans le cadre de cette étude est présentée sur la Figure A.I.1.b. Le Tableau A.I.1 présente les principales caractéristiques de ce dernier dans les conditions standards de température et de pression [7].

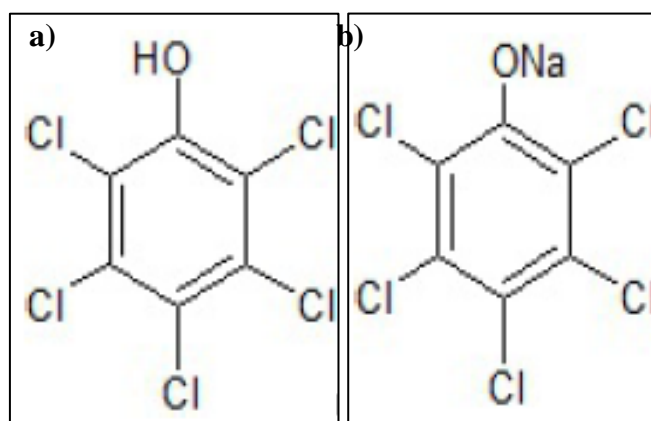


Figure A.I.1. Structure générale du Pentachlorophénol.

Tableau A.I.1 : Principales propriétés physico-chimiques du Pentachlorophénol à 25°C [3,6, 8].

N° CAS	87-86-5
N° EIN ECS	201-778-6
Etat Physique	Solide
Masse molaire (g/mol)	266,34
solubilité dans l'eau (°C)	0.001 à 20
Point de fusion (°C)	191
Point d'ébullition (°C)	308.9 (décomposition)
Densité	1,978
Densité gaz / vapeur	9,2
Pression de vapeur(Pa)à 20 °C	0,002
à 100 °C	16 Pa
Coefficient de partage n-octanol / eau	5,12

Il y a deux molécules étroitement apparentées au PCP qui sont:

- son sel le pentachlorophénate de sodium¹ (C_6Cl_5NaO – NaPCP) ou encore le NaPCP, qui se dégrade directement en PCP dans l'environnement [CAS 131-52-2] ;
- son ester, le laurate de pentachlorophényl (ou PCPL), qui peut se transformer lentement en PCP ionisé dans l'environnement par hydrolyse et qui contient de toute façon du PCP en tant qu'impureté (de l'ordre de 1 %).

Le PCP technique contient en effet environ 85% de PCP, selon la méthode de fabrication, les autres composés étant un grand nombre d'impuretés. Ceux-ci sont constitués d'autres chlorophénols, en particulier de tétrachlorophénols isomères, et de plusieurs microcontaminants, principalement le tétrachlorophénol, et entre autres l'hexachlorobenzène (autre substance dangereuse prioritaire du DCE), les dibenzo-p-dioxines polychlorées et les dibenzofuranes polychlorés [4].

I.3. Toxicité du PCP

Le PCP est un composé phénolique chloré, lui et ses dérivés sont très toxiques et potentiellement cancérigènes car ces effets cancérigènes ne sont pas confirmés en raison du manque d'études concernant la toxicité du PCP. La présence du PCP dans l'environnement est problématique au niveau écotoxicologique et au niveau des eaux destinées à la consommation.

En effet, le PCP est inscrit sur la liste des polluants prioritaires par l'agence de protection de l'environnement des États-Unis et de l'Union Européenne [4,9].

Au cours des dernières années, un certain nombre d'études scientifiques ont exprimé des craintes quant à l'innocuité du PCP. Leurs inquiétudes portent sur ses effets sur la santé et plus précisément sur la santé humaine et ses impacts sur l'environnement [1].

I.3.1. Impact sur la santé humaine

Selon l'Institut National de Recherche et de Sécurité, l'exposition et la contamination peuvent se produire par inhalation, par contact cutané ou par ingestion [8]. En raison de sa grande volatilité, le PCP présente un risque immédiat pour la santé par :

- **Inhalation** : dans les conditions usuelles, des niveaux de 1 mg/m^3 peuvent causer une irritation grave du nez, de la gorge et des poumons. Des expositions plus élevées peuvent causer un œdème pulmonaire, une urgence médicale qui peut être retardée de plusieurs heures. Cela peut entraîner la mort. L'inhalation de poussières ou de particules contaminées par du Pentachlorophénol peut donner lieu à des éternuements. L'utilisation domestique de produits contenant du PCP technique, en particulier l'application à l'intérieur de produits de préservation du bois et de pulvérisation (peintures, vernis, encres), a conduit à des concentrations élevées de PCP dans l'air intérieur [3, 6, 7].
- **Peau** : Une solution à 0,04% peut causer de la douleur et de l'inflammation au point de contact. La chloracné, un trouble de la peau, a été observée chez des travailleurs dans des usines de fabrication de Pentachlorophénol et dans des opérations de préservation du bois. Transpiration abondante et température élevée sont des symptômes d'empoisonnement dus à un contact prolongé. Une exposition excessive de la peau au PCP provoque la mort de l'homme [3, 6, 7].

L'utilisation antérieure du PCP a affecté les travailleurs produisant ou utilisant ce produit chimique. La chloracné, les irritations cutanées et les éruptions cutanées, les troubles respiratoires, les changements neurologiques, les maux de tête, la nausée, la faiblesse, l'irritabilité et la somnolence ont été diagnostiqués chez les travailleurs exposés. Les effets subaigus, tels que la chloracné, et les effets subchroniques et chroniques potentiels, tels que l'hépatotoxicité, la fœtotoxicité et l'immunotoxicité (tels que rapportés dans les études sur les animaux), sont probablement principalement causés par les micros contaminants. Cependant, la molécule de PCP elle-même semble jouer un rôle dans la pathologie des trois derniers effets et est probablement entièrement responsable des rapports d'irritation de la peau et des muqueuses, d'hyperpyrexie et dans les cas graves, de coma et de décès. La toxicité de la PCP pure ou purifiée n'a pas été évaluée pour les êtres humains, car l'exposition humaine a généralement été à la PCP technique [6].

Le PCP est facilement absorbé par la peau intacte et les voies respiratoires et gastro-intestinales et est distribué dans le tissu. Les niveaux les plus élevés sont observés dans le foie et les reins, et des niveaux plus bas sont trouvés dans la graisse corporelle, le cerveau et le tissu musculaire [6].

Il existe peu d'études larges et approfondies sur les effets à long terme du Pentachlorophénol. En dehors de l'irritation des yeux et des voies aériennes supérieures déjà signalée au niveau aigu, l'exposition prolongée peut provoquer des dermatoses, et notamment une chloracné persistante. Cette affection, qui est peut-être due pour une bonne part aux impuretés qui accompagnent le Pentachlorophénol (notamment à l'hexachlorodibenzo-p-dioxine), a été retrouvée fréquemment chez les travailleurs des établissements fabriquant le produit.

Des perturbations mineures, ne traduisant jamais un désordre fonctionnel grave, ont été signalées aux niveaux hépatique, rénal, des organes hématopoiétiques, du système nerveux périphérique ou du système immunitaire, mais sans qu'il soit possible de conclure définitivement à une relation univoque entre leur apparition et l'exposition au Pentachlorophénol. L'utilisation fréquente de solutions du produit dans des solvants organiques rend souvent difficile l'interprétation de ces perturbations [8].

I.3.2. Impact sur l'environnement

À cause de la diversité des modes d'utilisation du PCP, la pollution des eaux, des sols, de l'air, des sédiments et des organismes est aggravée par ce contaminant [1, 2].

En plus de ses effets néfastes sur l'Homme, le PCP est hautement toxique pour les organismes aquatiques. En dehors des espèces très sensibles ou résistantes, il n'y a apparemment pas de différence de sensibilité au PCP entre les différents groupes taxonomiques. Les invertébrés (annélides, mollusques, crustacés) et les poissons sont affectés par des concentrations de PCP inférieures à 1 mg/litre dans les essais de toxicité aiguë. Les concentrations sublétales se situent dans la fourchette basse de µg/litre.

De plus, de faibles concentrations (µg/litre) peuvent entraîner des modifications importantes des structures communautaires, comme le montrent les études sur les écosystèmes modèles.

Le PCP est plutôt persistant, assez mobile et présent dans tous les compartiments de l'environnement. Pour les concentrations les plus élevées, la vie aquatique est affectée et peut conduire à des altérations de l'écosystème [6], dénaturer la biodiversité des sols agricoles et peut être dégradée les écosystèmes concernés [1]. Afin de mettre en évidence l'écotoxicité des PCP, on calcule la DL_{50} ou dose létale 50. Cet indicateur mesure la dose de substance causant la mort de 50% d'une population animale donnée dans des conditions d'expérimentation précises. Pour le PCP, on obtient une DL_{50} orale (sur une population de rat) égale à 117 mg/kg et une DL_{50} cutanée de 96 mg/kg [2].

Le cycle de contamination atmosphérique par les pesticides est présenté sur la figure A.I.2.

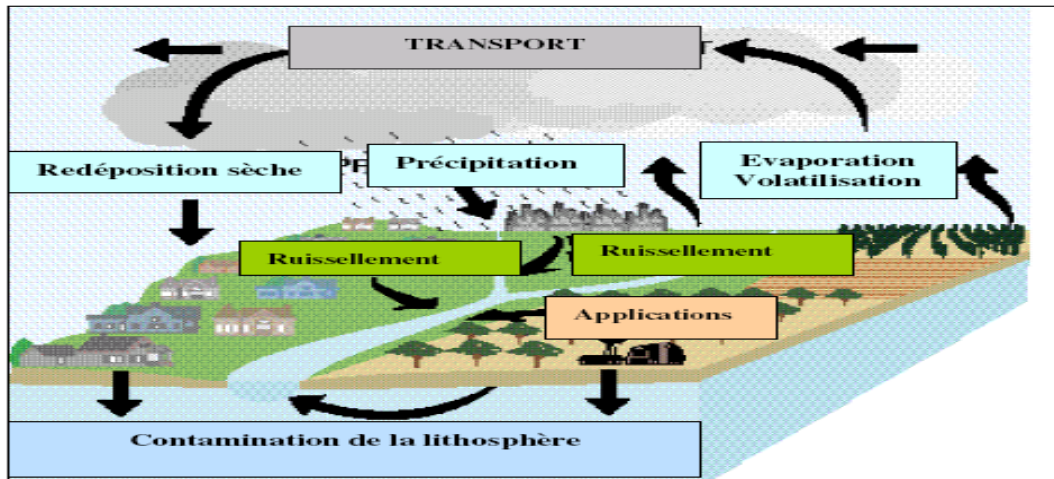


Figure A.I.2. Cycle de contamination atmosphérique par les pesticides [10].

I.4.Réglementation sur les PCP

D'un point de vue historique, le PCP fut mis en service en 1950. En raison de la nocivité du produit pour l'Homme et l'environnement, son utilisation est, cependant, bannie dans de nombreux pays depuis 1987, excepté pour la préservation du bois pour laquelle, elle est limitée aux usages industriels (poteaux électriques, traverse de chemin de fer, etc.) [2].

Les usages de ce composé sont sévèrement réglementés [2].

- Interdit dans les produits pour le grand public depuis 1992 [11].
- L'usage du PCP comme produit phytosanitaire n'est plus autorisé depuis 2003[12].
- Les réglementations européennes ont progressivement mais très fortement réduit les possibilités d'usage du PCP et de ses sels et esters [4].

Actuellement, le seul usage autorisé est un usage professionnel, uniquement dans les cas suivants :

- Traitement du bois, en extérieur et pour des matériaux n'étant pas en contact avec des produits alimentaires ou n'ayant pas d'usage agricole,
- Imprégnation de fibres et de textiles lourds qui ne sont pas destinés à l'habillement, l'ameublement ou la décoration,
- À titre exceptionnel, la restauration, dans des monuments historiques, de bois de charpentes ou de maçonneries menacées par certains types de pourritures.

De plus, cette autorisation est une mesure dérogatoire qui bénéficie à la France, l'Irlande, le Portugal, l'Espagne et le Royaume-Uni, et qui a expiré fin 2008 [4].

Ainsi, à partir de 2009, le PCP, ses sels et ses esters ne devront plus être présents à des concentrations supérieures à 0,1 % dans toute préparation mise sur le marché, et les concentrations de PCP dans les rejets de l'industrie chimique, après traitement, associées à l'emploi des MTD, sont inférieures à 1µg/L [13].

Du fait de la toxicité et du risque sanitaire et environnemental posés par le PCP, et dont la contamination peut être superficielle ou s'étendre sur plusieurs cm de profondeur, représentant alors un risque pour les nappes phréatiques, les institutions compétentes ont récemment mis en place des normes plus strictes, le gouvernement québécois a mis en place en 1998 la Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés, encadrant la gestion des sols contaminés. Cette Politique vise la protection des sols et de l'eau souterraine et la réhabilitation des terrains dégradés par l'activité humaine et industrielle[2], et concernant la présence de ces composés dans les eaux de consommation, l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) a édicté une recommandation concernant la DJA (dose journalière admissible représente la quantité d'une substance qu'un individu moyen de 60 kg peut théoriquement ingérer quotidiennement, sans risque pour la santé) qui est évaluée à 3 µg par kilogramme et par jour et la VME (valeur moyenne d'exposition est la concentration maximale admissible, pour une substance donnée, dans l'air du lieu de travail, où le travailleur est amené à travailler une journée entière) est estimée à 5 mg/m³. La limite de qualité dans les eaux destinées à la consommation est de 10 µg/L selon l'OMS [2,14].

Afin de limiter la présence de ces micropolluants dans les eaux de consommation, il est nécessaire de limiter leur rejet dans l'environnement.

I.5. Les PCP dans l'environnement

La description des sources de pollution au PCP dans l'environnement permet de mieux cerner la nature et la distribution de départ de cet élément. En raison de leur efficacité, de leur large spectre et de leur faible coût, le PCP et ses sels sont présents dans les divers effluents aqueux, opérations industrielles et agricoles, telles que l'épandage de pesticides ou d'herbicides, la préservation du bois, la production de métaux, l'utilisation de solvants chlorés, production de résines polymères, raffinage du pétrole, sidérurgie, huile, peintures, solvants, pesticides, produits pharmaceutiques et dans la conservation chimique du bois [2, 4, 15].

L'exposition de la population générale à de faibles niveaux de PCP est courante. Le PCP est aussi présent dans plusieurs produits de consommation courante tels que les produits pharmaceutiques, les désinfectants, les adhésifs, etc [16].

Tableau A.I.2 : Utilisations de PCP [4]

Usages actuels	Utilisations passées
<p>Les usages qui subsistent éventuellement à l'heure actuelle sont les suivants :</p> <ul style="list-style-type: none"> • Traitement du bois contre la coloration de l'aubier causée par des champignons (traitement « anti-bleu »). • Traitement de maçonneries et de bois dégradés dans des bâtiments historiques et culturels • Protection des textiles Le PCPL pourrait encore être utilisé en protection des textiles dans un contexte d'emploi militaire (tentes, bâches). • Conservateur /désinfectant • Utilisation ou finissage de produits importés ; Utilisation ou finissage (tannage, teinture notamment) de produits importés (cuirs, textiles, bois) provenant de pays n'ayant pas interdit l'emploi du PCP et de ses dérivés. <p>Selon les représentants de la profession textile en France, le PCP serait utilisé comme conservateur du coton et le fait que le PCP est ensuite rejeté lors de sa transformation</p> <ul style="list-style-type: none"> • Production d'acier 	<ul style="list-style-type: none"> • Protection des peaux dans l'industrie de la tannerie • Pesticide, herbicide • Usage domestique pour la préservation du bois dans les intérieurs • Peintures marines « anti-fouling » • Huiles minérales • Présence dans les rejets et les émissions atmosphériques de NaPCP dues au traitement du bois en France en 1997 auraient été de 350 kg. • Incinération de déchets contenant des produits chlorés, notamment du PVC ou de la combustion bois en foyer domestique, seraient une source d'émission atmosphérique de PCP.

En Algérie, l'usage d'insecticides, de fertilisants, de 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 pourraient être à l'origine d'une contamination des sols, des eaux souterraines et des plantes [17].

La fabrication des pesticides a été assurée par des entités autonomes de gestion des pesticides: *Asmidal*, *Moubydal*. Mais avec l'économie de 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. C'est la loi n° 87-17 du 1er août 1987, relative à la protection phytosanitaire, qui a instauré au départ les mécanismes qui permettent une utilisation efficace des pesticides [17].

I.6.Prévention et élimination de PCP

Plusieurs moyens sont mis en œuvre afin de lutter contre la pollution due aux pesticides. Deux voies complémentaires existent, à savoir une prévention en amont de la pollution et une mise en place de traitements spécifiques dans les unités de potabilisation afin d'éliminer les molécules actives en aval.

I.6.1.Traitements d'élimination de PCP

Les modes de traitement les plus répandus des effluents contaminés par des contaminants organiques tel que le PCP, sont les traitements biologiques, [19] l'adsorption sur divers matériaux (charbon actif, dolomite, etc.), [15,20-22] la filtration ou encore la dégradation par traitement électrochimique, [23] non photochimiques [9].

I.6.1.1.La dégradation biologique

La dégradation biologique des contaminants organiques contenus dans les effluents est une méthode qui fait ses preuves depuis de nombreuses années. Mueller et al. (1991) [24] ont constaté que seuls 42% de PCP présents dans les eaux souterraines étaient complètement dégradés au bout de 14jours, accompagnés par la production de composés plus toxiques comme la polychloréedibenzo-p-dioxins et le polychloréedibenzofurans [25].

La décomposition biologique peut également être limitée dans les usines de traitement des déchets, ce qui entraîne une persistance élevée des concentrations de PCP dans les effluents finaux. Le PCP a également été utilisé dans les milieux aquatiques comme

molluscicide et algicide. Par conséquent, la voie de la défense chimique peut être favorisée. [6].

Le traitement biologique est efficace pour le traitement des HAP légers mais pas pour celui des PCP ou des composés métalliques et des HAP lourds. Elle permet, quant à elle, de traiter des eaux un peu plus contaminées. Le traitement biologique est, en général une bonne méthode mais les contaminants ont besoin d'être traités avant par d'autres méthodes comme la dégradation photocatalytique ou la dégradation chimique, [2] mais ces méthodes sont relativement onéreuses.

1.6.1.2. La dégradation chimique

La dégradation abiotique est la deuxième voie de dégradation des pesticides. Elle est due à des réactions chimiques telles que les réactions d'oxydations, de réduction, d'hydrolyse, de conjugaison et de photoréactions. L'efficacité de ce mode de dégradation reste controversée. En effet, plusieurs études ont affirmé que la dégradation chimique contribue uniquement à l'atténuation du pouvoir biocide spécifique à la matière active et à l'introduction de nouvelles molécules chimiques dans le milieu [1].

L'inconvénient de la dégradation chimique est souvent le manque de contrôle sur la séparation des contaminants. [2] Ces méthodes sont soit relativement onéreuses, soit peu efficaces (la déchlorination pouvant augmenter la toxicité équivalente des PCDDF) [1].

1.6.1.3. La photo-dégradation

La photo-dégradation est assurée par les radiations solaires sous l'action de la lumière et de la chaleur. La dégradation peut être liée à une absorption directe de la lumière par la matière active ou bien par l'intermédiaire de substances agissant comme des photosensibilisateurs [1].

La photo-dégradation des composés organiques présents dans l'eau s'avère être une technique de traitement efficace pour de faibles teneurs en PCP. Le PCP peut être dégradé par les rayons du soleil (photolyse), mais ces processus de photo-dégradation peuvent s'étendre sur plusieurs jours voire plusieurs mois [26]. Toutefois, ces réactions de photo-dégradation induites par les rayons UV entraînent la formation de composés moins chlorés donc plus toxiques en termes de toxicité équivalente.

1.6.1.4. Déchloration

La déchloration chimique utilise des mélanges chimiques spéciaux pour traiter les sols, les boues, les sédiments, les eaux ou les huiles. Une réaction chimique provoquée par les additifs supprime les atomes de chlore des polluants comme le PCP.

La déchloration chimique permet l'élimination de chlore mais s'avère peu efficace pour la destruction de contaminant, et les produits de déchloration ont besoin d'être traités par d'autres méthodes [2].

1.6.1.5. L'adsorption

L'adsorption sur divers types de matériaux naturels ou synthétiques (charbon actif, chitosane, chitine, bentonite, kaolinite) est une technique largement employée pour l'enlèvement des contaminants organiques et inorganiques présents dans les eaux usées. La récupération des contaminants organiques comme le PCP et les PCDDF par adsorption sur des supports de charbon actif constitue une technique économique de récupération [15, 21].

Le charbon actif possède une excellente capacité d'adsorption pour plusieurs types de contaminants. Le charbon actif possède une surface d'adsorption très grande variant habituellement entre 850 et 1 500 m²/g. Plus cette surface est grande, plus le charbon actif est efficace. L'efficacité d'adsorption du PCP sur le charbon actif est 10 à 100 fois supérieure comparée à la bentonite ou à la kaolinite [27].

L'adsorption ne permet pas la destruction des polluants mais seulement le transfert de polluant cible de la phase liquide vers la phase solide [2].

1.6.2.6. Procédés d'oxydation

L'ozonation, placée en interoxydation, est une méthode efficace pour éliminer les pesticides, qu'il s'agisse d'ozonation seule (action moléculaire, directe et sélective) [9] ou mieux d'ozonation avancée (action radicalaire, indirecte et peu sélective) obtenue par l'ajout de peroxyde d'hydrogène, précurseur de radicaux hydroxyles [18].

D'autres procédés d'oxydation existent, tels que le réactif de Fenton [23] ou la photocatalyse TiO₂ [28] ou de peroxyde d'hydrogène [29] ou les ultrasons [30] permet peut de dégrader des pesticides de façon rapide. Ces types de procédés sont néanmoins limités et leur emploi à grande échelle est freiné par trois inconvénients majeurs : la consommation

énergétique élevée, leur application à des eaux très peu turbides et la consommation supplémentaire de réactifs [18].

I.7.Conclusion

Après 2008, quelques difficultés résiduelles pour parvenir à une suppression totale du PCP des rejets pourraient encore subsister :

- Présence de PCP dans du bois, des produits textiles utilisés par l'armée ou comme bâches dans le transport de marchandises ou du cuir importés depuis des pays n'en ayant pas banni l'usage ;
- Rejets de PCP par des matériaux ayant été anciennement traités au PCP

Enfin, on se trouve face à une réalité attestant la présence du PCP dans les ressources en eau dont l'effet toxique est avéré sur l'environnement et la santé humaine. Il est donc primordial de trouver des techniques de traitement permettant sa dégradation dans les eaux.

Le PCP peut être dégradé par les rayons du soleil (photolyse), par d'autres composés chimiques ou par certains microorganismes ou champignons mais ces processus de photo-dégradation ou de biodégradation sont soit :

- ✓ Relativement onéreux (désorption thermique),
- ✓ peu efficaces (la déchloration pouvant augmenter la toxicité équivalente des PCDDF),
- ✓ peuvent s'étendre sur plusieurs jours, voire plusieurs mois.

La complémentarité des deux procédés fait que l'adsorption suivie d'une oxydation photo-catalytique est le procédé de choix en termes de traitement des pesticides et de coûts. En outre, la durée de vie d'un filtre de charbon actif est prolongée car la matière organique, oxydée, est moins adsorbable et plus biodégradable. Par conséquent, Ceci permet d'utiliser le charbon à ses pleines performances et de bénéficier des avantages inhérents aux semi-conducteurs.

Chapitre II :

GENERALITES SUR LE PHENOMENE D'ADSORPTION

ET LE CHARBON ACTIF

II.1. Introduction

L'adsorption est un phénomène physico-chimique au cours duquel les molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant selon divers processus plus ou moins intenses. Le terme « surface » est élargi à toute la surface du solide poreux, la surface interne créée par les fissures et les pores accessibles aux molécules [31, 32].

On peut également noter que le phénomène d'adsorption constitue la première étape des réactions nécessitant l'emploi d'un catalyseur solide, donc elle joue un rôle déterminant dans les processus photocatalytique [33].

II.2. Les phénomènes d'adsorption

La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de l'adsorption d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption : la chimisorption et la physisorption [31,34].

II.2.1. Chimisorption

La chimisorption est essentiellement irréversible et engendre une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées qui conduit à la rupture de liaisons chimiques entre l'adsorbant et l'adsorbat. Celle-ci peut être covalente ou ionique [31-33]

Dans ce type d'adsorption, les énergies mises en jeu sont supérieures à 40 kilojoules par mole. Elle est aussi favorisée à température élevée [31-32,35].

Dans ce cas, 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 [31].

Le phénomène d'adsorption est principalement dépendant de la concentration de l'espèce chimique et de la température.

Une fois les concentrations au sein du fluide et de l'adsorbant constantes, le système est dit en équilibre [35].

II.2.2.Physisorption

La physisorption résulte de la somme des attractions entre la surface d'un solide et des molécules à proximité de cette surface [31,35]. Elles ont des liaisons de nature électrostatique de type Van der Waals, englobant des formes distinctes d'interactions comme les interactions ioniques suivant le modèle de Gouy-Chapman-Stern, les interactions entre deux dipôles permanents (forces de Keesom), les interactions entre un dipôle permanent et un dipôle induit (forces de Debye), les forces de dispersion (forces de London) [31-33,35] .

C'est un phénomène réversible (équilibre dynamique d'adsorption et de désorption), il se produit à des températures assez basses et voisines du point d'ébullition de la phase adsorbée et ne conduit pas à une modification de l'identité chimique de la molécule adsorbée. Du point de vue énergétique, Les liaisons molécule – surface sont de faible énergie. Elles sont de l'ordre de 5 à 40 kilojoules par mole [31-33,35].

Dans le cas d'une telle adsorption, le temps de rétention de la substance adsorbée est court et la surface adsorbante peut être recouverte de multiples couches moléculaires de produit adsorbé [31].

Tableau A.II.1: principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [33].

Propriété	Adsorption physique	Adsorption chimique
-Chaleur d'adsorption	Environ 5kcal/mol	Environ 10kcal/mol
-Température de processus	Relativement basse	Plus élevée
-Liaison entre liquide –solide	Physique	Chimique
- spécificité cristallographique	Processus non spécifique (pratiquement indépendant de la géométrie atomique extérieure)	Processus spécifique
-Désorption	Facile	Difficile
-La distance entre les molécules et la surface de solide	Grande	Petite
-La vitesse d'adsorption	Rapide	Lente
- Les énergies de liaison	0 et 40 KJ/mol	>40 KJ/mole
- prise de saturation	phénomènes multicouches	phénomènes monocouche
- nature de sorbat	la quantité d'adsorbat enlevée dépend d'avantage de l'adsorbat que de l'adsorbant	dépend de l'adsorbant et de l'adsorbat

II.3. Description du mécanisme d'adsorption

II.3.1. Mécanismes d'adsorption

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

- ✓ Liaisons de fortes énergies ($> 80 \text{ kJ. mol}^{-1}$) : liaisons ioniques et échanges de ligands ;
- ✓ liaisons de faibles énergies ($< 80 \text{ kJ. mol}^{-1}$) : interactions dipôle-dipôle, liaisons hydrogène, interactions hydrophobes.

Sur la base de ces liaisons, quatre mécanismes principaux peuvent être distingués [31] :

II.3.1.1. Adsorption par liaison ionique ou échange d'ions

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

II.3.1.2. Adsorption par liaison hydrogène

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

II.3.1.3. Adsorption par les forces de van der Waals

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

II.3.1.4. Rétention hydrophobe

Ce type de mécanisme concerne en particulier les composés non-ioniques et apolaires.

Deux approches peuvent être distinguées :

- Certains auteurs proposent un mécanisme d'adsorption hydrophobe indépendant du pH [36]. Les molécules des produits phytosanitaires apolaires interagissent avec les sites hydrophobes du support comme les chaînes aliphatiques, les fractions lipidiques, les dérivés de la lignine (riches en carbone avec peu de groupes fonctionnels). Ces sites sont relativement accessibles car il n'y a quasiment aucune compétition avec les molécules d'eau.
- D'autres auteurs préfèrent ne pas parler d'adsorption mais plutôt d'une partition [37,38]. Ils assimilent la surface de l'adsorbant à un solvant liquide non-miscible à l'eau [31].

II.3.2. Transfert de masse et adsorption sur un solide

Le transfert d'un adsorbat de la phase liquide vers un site d'adsorption, représenté sur la Figure A.II.1, fait intervenir les étapes suivantes : [31, 33,35].

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

L'étape d'adsorption étant exothermique, deux étapes supplémentaires de transfert de chaleur peuvent être considérées : la conduction thermique au sein du solide (6) et la

convection dans la phase liquide (7). Ces processus sont d'autant plus importants que les concentrations en adsorbat sont élevées.

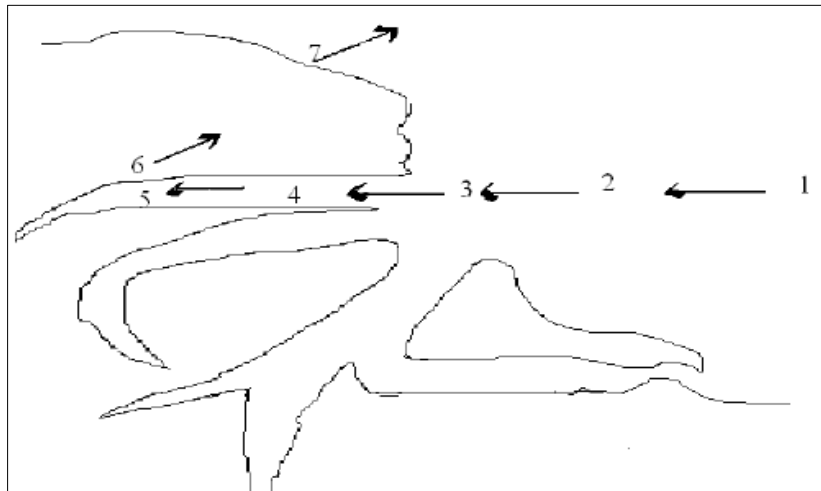


Figure A.II.1: Représentation schématique des phénomènes de transport, de transfert et d'interactions dans une structure poreuse [33].

L'adsorption est habituellement décrite par les isothermes, c'est à dire les fonctions qui relient la quantité l'adsorbat sur d'adsorbant, avec la pression (si gaz) ou la concentration (si liquide) [33].

II.4. Isothermes d'adsorption

II.4.1. Capacité d'adsorption

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

Elle peut être généralement exprimée par la relation suivante [31, 34]:

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (\text{A. II. 1})$$

Sachant que :

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

C_0 : Concentration initiale du substrat (mg/L) à $t = 0$.

C: Concentration du substrat (mg/L) à l'instant t du processus d'adsorption.

V : Volume de la solution (litre).

m : Masse du support (g).

II.4.2. Concept d'isotherme d'adsorption

Une isotherme d'adsorption est la variation de la quantité adsorbée Q_e (mg/g) sur un solide en fonction de la concentration C_e (mg/L) du composé adsorbable à l'équilibre ($Q_e = f(C_e)$), à une température donnée.

Elle est exprimée généralement sous formes d'équations mathématiques, non cinétiques, lesquelles sont obtenues à partir d'expériences réalisées en réacteur statique [33]. Elle permet essentiellement :

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

Un grand nombre de modèles d'isothermes d'adsorption ont été développés par différents chercheurs et les isothermes ont été classées suivant leur forme par Brunauer, Emmet et Teller en 1938 (d'où le nom de classification BET). La plupart de ces isothermes ont d'abord été proposée en phase gaz, puis adaptées aux phénomènes en phase liquide, parmi lesquels l'isotherme de Freundlich et d'isotherme de Langmuir [15, 33-34,39].

II.4.2.1. Isotherme de Langmuir

En 1916, Irving Langmuir a édité une nouvelle isotherme qui porte encore son nom. C'est une isotherme dérivée d'un mécanisme cinétique proposé. Ce modèle permet de calculer la quantité adsorbée maximale et la constante d'adsorption, il a été développé initialement pour interpréter l'adsorption des gaz sur une surface homogène [33].

Il reste très utilisé pour sa simplicité et sa bonne concordance avec les résultats expérimentaux. Les hypothèses sur lesquelles est fondé ce modèle sont les suivantes : [33, 34,39- 41].

- 1) la surface de l'adsorbant est uniforme, c.-à-d., tous les emplacements d'adsorption sont égaux (Énergétiquement homogène)
- 2) les molécules adsorbées n'agissent pas les une sur l'autre. (Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées),
- 3) toute l'adsorption a lieu par le même mécanisme,
- 4) à adsorption maximale seulement une monocouche est formée, les molécules de l'adsorbant ne se déposent pas sur les molécules déjà adsorbées,
- 5) le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité,
- 6) un site ne peut adsorber qu'une seule molécule,
- 7) la réaction d'adsorption est réversible.

L'isotherme de Langmuir est représentée par l'équation suivant : [15,34-35,42].

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

Avec :

Q_e : Quantité de substance adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant (capacité d'adsorption) (mg.g^{-1}) ;

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

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

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

La linéarisation de l'équation (AII.3) conduit à l'équation suivante:[39]

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

Le schéma ci-dessous illustre l'isotherme de Langmuir (figure A.II.2). Les valeurs des constantes **a** et **b** peuvent être calculés par la méthode des moindres carrés ou graphiquement comme le montre la courbe (b) de cette figure.

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

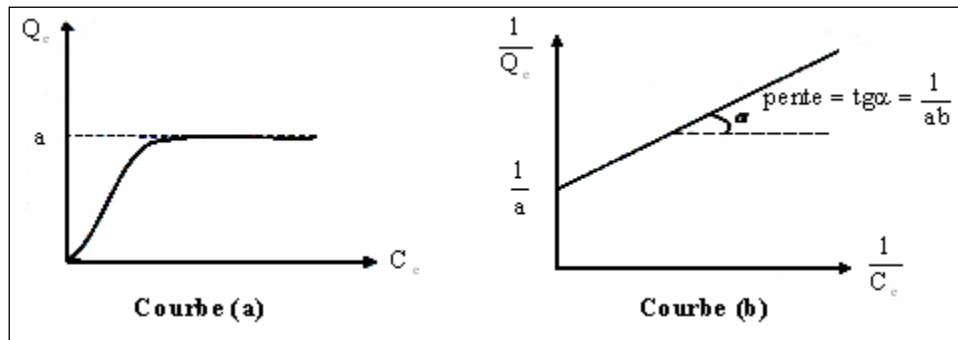


Figure A.II.2: Isotherme d'adsorption : modèle de Langmuir : **a)** Courbe expérimentale, **b)** Modélisation [31].

II.4.2.2. Isotherme de Freundlich

En 1894, Freundlich a édité une isotherme qui porte son nom. C'est une équation empirique utilisée pour décrire les systèmes hétérogènes. Caractérisés par le facteur n d'hétérogénéité, elle décrit l'adsorption réversible et n'est pas limitée à la formation de la monocouche. Il peut être décrit par l'équation suivante : [33, 35,40- 41,43].

$$Q_e = K_F \times C_e^n \quad (\text{A. II. 4})$$

Q_e et C_e étant la capacité d'adsorption en mg. g^{-1} et la concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre ($\text{L}^{-1} \cdot \text{mg}$) respectivement.

K_F et n , constantes de Freundlich, sont indicatifs de l'intensité et de la capacité d'adsorption. Les deux paramètres de Freundlich K_F et n peuvent être déterminés expérimentalement par le passage au logarithmique de l'expression (AII.5) pour donner :[31]

$$\ln Q_e = \ln K_f + n \ln C_e \quad (\text{A. II. 5})$$

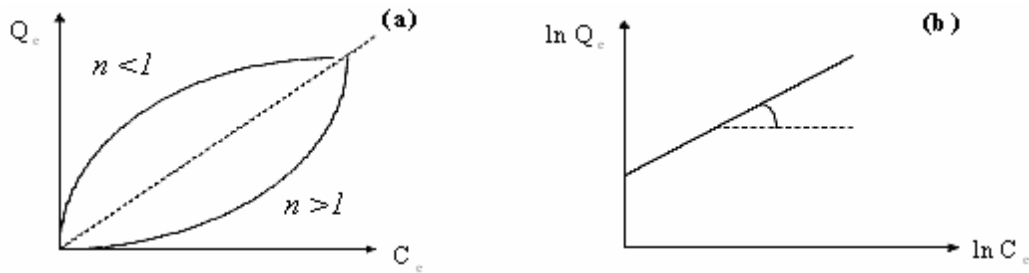


Figure AII.3: Isotherme d'adsorption : modèle de Freundlich **a)** Courbe expérimentale **b)** modélisation [31].

Si (n) est égal à l'unité l'adsorption est linéaire. Ceci signifie que les emplacements d'adsorption sont homogènes (comme dans le modèle de Langmuir) de point de vue énergie et aucune interaction n'a lieu entre l'adsorbé et l'adsorbant.

- Si la valeur de (n) est plus petite que 1, l'adsorption est favorable. La capacité de sorption augmente dans ce cas, de nouveaux emplacements d'adsorption se produisent.
- Quand la valeur de (n) est plus grande que 1, le lien d'adsorption devient faible; l'adsorption est défavorable en raison des diminutions de capacité d'adsorption [33].

II.5. Cinétique d'adsorption

La connaissance des paramètres de l'équilibre d'adsorption permet de déduire les capacités d'adsorption d'un support. La détermination des paramètres cinétique doit en plus être réalisée pour la prévision de l'allure des courbes. Mais il y a un autre aspect, celui de la vitesse de déroulement des processus avant d'atteindre le site actif. Cette vitesse sera commandée par:

- Les conditions de transfert des molécules du corps à adsorber du sein du liquide jusqu'à la surface d'adsorbant.
- La concentration du soluté à adsorber.
- La surface offerte, qui est liée à la quantité de corps adsorbant et à sa surface spécifique ($m^2 \cdot g^{-1}$) [33].

L'étude cinétique de l'adsorption est souhaitable car elle fournit des informations au sujet du mécanisme de l'adsorption importante pour l'efficacité du processus.

Il y'a trois modèles de cinétique : l'équation du premier ordre, l'équation de pseudo second ordre et une équation de diffusion intraparticulaire. Ces modèles sont examinés ici pour établir le mécanisme d'adsorption et interpréter les données expérimentales: [33-34,43]

L'expression de premier ordre (l'équation du taux du Lagergren) est donnée par :

$$\frac{dQ}{dt} = K(Q_e - Q_t)^a \quad (\text{A. II. 6})$$

Avec :

Q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre.

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

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

a : Ordre de la réaction.

- Dans le cas où a =1 (cas le plus fréquent)

Une linéarisation peut conduire à la détermination de la constante K_1 à condition que les valeurs expérimentales soient vérifiées. Après intégration l'équation (A.II.7) devient :

$$\frac{dQ_e}{Q_e - Q_t} = K_1 dt \longrightarrow \ln(Q_e - Q_t) = -K_1 \cdot t + \ln Q_e \quad (\text{A.II.7})$$

K_1 : Constante de la vitesse d'adsorption du pseudo-premier ordre (min^{-1}).

K_1 est déterminée graphiquement en représentant $\ln(Q_e - Q_t)$ en fonction du temps [31,34, 44-45].

- Dans le cas où a =2

L'équation de pseudo second ordre a été examinée pour établir le mécanisme d'adsorption

$$\frac{1}{Q_t} = \frac{1}{K Q_{max}^2} + \left(\frac{1}{Q_{max}} \right) t \quad (\text{A. II. 8})$$

Ce modèle peut être exprimé par une équation de la forme suivante : [34, 46]

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (\text{A.II.9})$$

Après intégration suivie d'une linéarisation, l'équation (A.II.10) devient sous la forme suivante:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{A.II.10})$$

q_e et q_t : représentent les quantités adsorbées (mg/g) du soluté par unité de masse de l'adsorbant respectivement à l'équilibre et au temps t ;

t : temps de contact (min) ;

k_2 : constante de vitesse d'adsorption du pseudo deuxième ordre ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) ;

Le tracé de t/q_t en fonction du temps t donne une droite de pente $1/q_e$ et une ordonnée à l'origine $1/k_2 q_e^2$. Ces valeurs obtenues permettent de déterminer la constante de vitesse apparente k_2 et la quantité adsorbée du soluté par unité de masse de l'adsorbant à la saturation q_e .

- L'équation de diffusion intraparticulaire peut être écrite comme suit:

$$Q_t = K_p t^{1/2} + C \quad (\text{A. II. 11})$$

Où C , l'ordonnée à l'origine; et K_p , la constante de taux de diffusion intraparticulaire ($\text{mole g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$) [20, 33-34].

II.6. Classification des isothermes d'adsorption

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées: **S** (Sigmoïde), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante). La figure A.II.4 illustre la forme de chaque type d'isothermes.

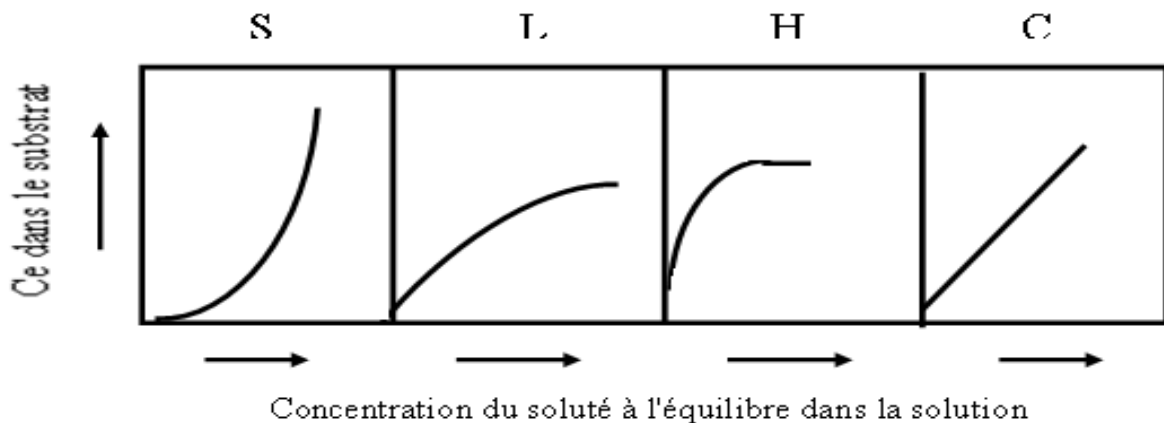


Figure A.II.4: classification des isothermes d'adsorption selon Giles et *al.* [47]

Cette classification tient compte entre autre d'un certain nombre d'hypothèses [48]:

- Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté.
- Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente.
- L'orientation des molécules à la surface. On peut citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface.
- Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption.

II.6.1. Classe L

Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales [48].

II.6.2. Classe S

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres.

Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant [48].

II.6.3. Classe H

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [48].

II.6.4. Classe C

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [48, 49].

II.7. Charbon actif

II.7.1. Généralités

Les principaux adsorbants sont les zéolithes, les tamis moléculaires et les charbons actifs. Nous nous intéressons dans ce travail plus particulièrement aux charbons actifs [32].



Figure AII.5:Charbon actif en poudre.

Le principal adsorbant utilisé en pratique est le charbon actif. Il est obtenu à partir de matières organiques (bois, tourbe) carbonisées, puis activées (dégagement des cavités remplies de goudron lors de la carbonisation). Le charbon actif peut être obtenu soit sous forme de poudre avec des pores de quelques μm de dimension, soit sous forme de grain. Il peut être régénéré selon trois procédés de désorption : à la vapeur, thermique et chimique [31].

Un charbon actif présente en général une grande surface spécifique qui lui confère un fort pouvoir adsorbant, dans la littérature [15, 21,50-51] est présentée comme la meilleure technologie disponible pour traiter des solutions aqueuses contenant des composés aromatiques chlorés.

II.7.2. Principales applications

Après avoir détaillé les propriétés physico-chimiques du charbon actif, nous allons à présent nous intéresser à ses utilisations possibles. En effet, les différentes caractéristiques du CA peuvent expliquer son large spectre d'applications incluant les traitements d'eau et d'air. D'abord reconnu pour son efficacité en tant qu'adsorbant de multiples molécules, il a été également utilisé dans de nombreuses applications en tant que support catalytique du fait de sa surface spécifique élevée permettant une bonne dispersion du métal, et aussi comme catalyseur direct de nombreuses réactions incluant hydrogénation, oxydation, halogénéation, hydratation, isomérisation et polymérisation [31, 52].

II.7.2.1. Adsorbant

Grace à ses propriétés particulières (grande surface spécifique, hétérogénéité chimique et structurale), le CA est capable d'adsorber toute sorte de composés organiques et inorganiques.

Il ne faut cependant pas oublier que la structure du charbon joue un rôle non négligeable lors de l'adsorption du phénol. En effet, les pores les plus étroits sont des sites de plus grande énergie et sont donc ceux qui adsorbent préférentiellement le phénol aux plus basses concentrations. Cependant, comme le précisent ces auteurs, si la capacité d'adsorption du phénol est largement influencée par le volume microporeux aux basses concentrations, la présence de groupements basiques dans les pores plus larges a un effet important aux concentrations plus élevées. C'est plus précisément le ratio, du nombre de groupes acides par

rapport aux groupes basiques qui est souvent mentionné : plus ce ratio est important, plus l'adsorption est faible [15].

En conditions non toxiques, ils ont montré que la solubilité de la molécule n'est pas le seul facteur à prendre en compte, mais qu'intervient également l'effet donneur ou attracteur d'électrons du substituant. La présence de groupements attracteurs d'électrons (-Cl, -NO₂) favorise l'adsorption sur le charbon actif en diminuant la densité électronique du noyau aromatique, tandis que des groupements donneurs (-CH₃, -CH₂CH₃) la limitent.

Au-delà de l'adsorption de molécules aromatiques, le CA a aussi été largement appliqué pour l'élimination de métaux en solution.

Par exemple, les travaux de Park et al [53], montrent que les métaux lourds tels que Pb, Cr et Cd peuvent être retenus sur un CA commercial traité par HNO₃ (avec 100% d'élimination de Pb, 90% de Cd et 25% de Cr) [52].

II.7.2.2. Support catalytique

Le CA dispose de plusieurs avantages permettant de l'utiliser comme support catalytique : surface spécifique élevée, résistance à l'attrition, stabilité chimique à la fois en milieu acide et basique, stabilité thermique relativement importante (même si le CA ne peut être employé en présence de H₂ au-dessus de 700 K, ni en présence d'O₂ au-delà de 500 K), variété de formes (poudre, granules, extrudés, tissus, fibres, ...) et de propriétés physico-chimiques (distribution de taille de pores, polarité de surface ...), faible coût de production [54]. De plus, après réaction, le CA peut être brûlé pour récupérer les métaux qui s'accumulent dans les cendres

La grande surface spécifique et la large distribution des pores du CA favorisent une bonne dispersion du métal qui est généralement associée à une activité catalytique élevée. En ce qui concerne ses propriétés chimiques, même si le CA est considéré comme un matériau inerte par rapport aux autres supports catalytiques tels que la silice et l'alumine, sa surface possède des sites actifs qui le rendent moins neutre qu'il n'y paraît. Ils sont situés au niveau des défauts ou des extrémités de la structure graphitique ou sont constitués par les groupes fonctionnels résultant de la présence d'hétéroatomes (principalement oxygène et azote) [52].

Il existe de nombreux exemples d'applications de ces catalyseurs supportés sur charbons [45,55- 57].

II.7.2.3. Catalyseur

Les propriétés catalytiques du CA ont été mises en évidence il y a plusieurs dizaines d'années. Le charbon peut agir comme catalyseur de différentes réactions (hydrogénation, oxydation et polymérisation) du fait de ses propriétés électroniques tantôt de conducteur, semi-conducteur ou d'isolant.

Les plus importantes applications industrielles du charbon comme catalyseur sont la production du phosgène et l'oxydation de gaz nocifs tels que SO₂, NO et H₂S dans la dépollution d'air [58]. Son application à des réactifs liquides est plus récente.

Ayral, 2009 [52] a proposé d'utiliser le CA en tant que catalyseur direct d'oxydation du phénol en voie humide. Les résultats obtenus en réacteur batch et en lit fixe se sont révélés très prometteurs, en particulier en comparaison avec l'oxyde de cuivre couramment employé.

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

- Un faible coût dynamique.
- Une mise en œuvre simple.
- Une meilleure compétitivité par rapport à d'autres procédés de traitement telle que la biodégradation [31].

II.7.3. Production et activation du charbon

Le Charbon Actif peut être fabriqué à partir de tout matériau contenant un fort pourcentage de carbone et un faible pourcentage en matière inorganique [52,59].

Ces matières premières peuvent être le bois, le charbon de bois, la noix de coco, le lignite, les noyaux de dattes ainsi que des polymères synthétiques ou résidus de procédés pétroliers. On peut également citer comme exemples de précurseurs, les résidus de la fabrication du café ou les boues activées.

De plus, l'utilisation de sous-produits industriels s'inscrit dans une démarche de développement durable et de valorisation des déchets [52].

Ces matières premières sont transformées en CA au moyen de deux étapes : la carbonisation et l'activation.

II.7.3.1. Carbonisation

La pyrolyse ou carbonisation est la décomposition thermique d'un matériau organique sous vide ou sous atmosphère inerte (on utilise l'azote généralement) à des températures allant de 400 à 1000°C ; les hétéroatomes (oxygène et hydrogène) sont éliminés sous l'effet de la chaleur et le matériau devient plus riche en carbone. Les atomes de carbone se retrouvent dans les feuillets aromatiques possédant une certaine structure planaire. Ces feuillets s'arrangent ensuite de manière irrégulière laissant ainsi des interstices entre eux. Ces interstices donnent naissance à une porosité primaire du produit carbonisé. Les différents paramètres déterminants la qualité, les propriétés et le rendement du carbonisât sont :

- ✚ La vitesse du chauffage du four ;
- ✚ La température finale de pyrolyse ;
- ✚ Le temps de résidence dans le four ;
- ✚ La nature du matériau de départ.

Le produit de la carbonisation ne possède en général qu'une porosité peu développée et ne peut être employé comme adsorbant sans un traitement supplémentaire d'activation entraînant une augmentation sensible de sa surface spécifique [32].

II.7.3.2. Activation

L'activation consiste à développer la structure poreuse en éliminant les goudrons qui obstruent les pores, et à créer des fonctions de surface (généralement oxydées) qui sont à l'origine des interactions entre le solide et les molécules adsorbées. Elle peut être physique ou chimique.

- L'activation physique permet de développer les pores existants et d'en créer d'autres. Elle est réalisée entre 800°C et 1000°C en présence d'un gaz faiblement oxydant (air), de vapeur d'eau, de CO₂, ou encore d'un mélange de ces gaz.
- L'activation chimique est plutôt utilisée avec le bois. Elle consiste à imprégner le matériau de départ avec une solution concentrée d'agent très oxydant et/ou déshydratant (acide phosphorique, chlorure de zinc...). Le matériau subit ensuite une pyrolyse entre 400°C et 800°C à l'abri de l'air, puis est lavé et séché. Le charbon actif est ainsi obtenu en une seule étape. C'est le degré d'imprégnation du matériau en matière oxydante qui définit la structure poreuse finale.

Suite à l'activation, le charbon actif acquiert une structure poreuse poly dispersé : les pores ont différentes formes et dimensions. La répartition poreuse dépend de la nature de la matière première, mais aussi des conditions de l'activation. Les propriétés physico-chimiques d'un charbon peuvent donc varier pour un même précurseur [52].

II.7.4. Structure du charbon actif

La structure du charbon actif est semblable à celle du graphite. En effet la structure cristalline de ce dernier consiste en un ensemble de couches planes d'atomes de carbone, ordonnés en hexagone réguliers, comparables aux cycles aromatiques (Figure A.II.5). L'analyse de diffraction aux rayons X, révèle que sa structure est graphitique, mais avec quelques différences, notamment par la disposition de ces couches planes d'atomes de carbone en un agencement désordonné et par la formation de groupements fonctionnels, dus à la présence d'hétéroatomes (oxygène, métaux, hydrogène...) dans le réseau cristallin. Ces modifications de structure pourront engendrer des interactions spécifiques (groupements fonctionnels) et des interactions non spécifiques (hétérogénéité du réseau) pour cet adsorbant [31,60- 61].

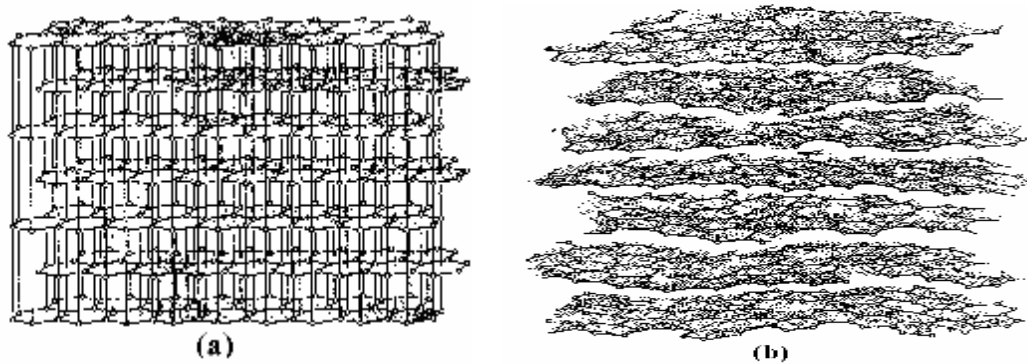


Figure A.II.5: Structure cristalline: (a) graphite ; (b) charbon actif [31,61].

II.7.5. Texture du charbon actif

La texture d'un charbon est caractérisée par son volume poreux, la taille et la forme de ses pores. C'est ce qui est à l'origine de sa surface spécifique, c'est-à-dire de la surface développée accessible aux molécules par unité de masse de charbon.

Le charbon actif est connu pour avoir une grande surface spécifique, généralement comprise entre 800 et 2500 m²/g. Il présente également une distribution de taille de pores très variée, incluant à la fois des : [52]

- **Macropores:** ils possèdent un rayon moyen compris entre 500 et 1000 Å et peut atteindre jusqu'à 20000 Å. L'ordre de grandeur de leurs aires massiques (0,5 à 2 m²/g) montre qu'ils influencent faiblement la capacité d'adsorption.
- **Mésopores:** ils ont un rayon compris entre 18-20 Å et 500-1000 Å. Leurs surfaces spécifiques (25 à 75 m². g⁻¹) montrent qu'ils peuvent influencer moyennement la capacité d'adsorption. En effet, les phénomènes de condensation capillaire ne peuvent se dérouler qu'à l'intérieur de ces mésopores. Ils sont considérés comme des pores de transition en contrôlant le passage des adsorbats vers les micropores.
- **Micropores :** ils constituent pratiquement l'essentiel de la surface spécifique totale (95 %). Leur rayon qui est inférieur à 18-20 Å (de l'ordre de la taille des molécules simples) leur confère un très grand rôle dans le processus d'adsorption [31].

Ce sont ces propriétés texturales qui confèrent au charbon ses capacités d'adsorbant de multiples espèces chimiques. Généralement ce sont les micropores (voire les mésopores) qui constituent les sites d'adsorption, tandis que les macropores interviennent dans le transport des molécules jusqu'à la structure interne [52].

II.7.6. Chimie de surface des charbons actifs

Les propriétés d'adsorption des charbons actifs, comme tous les matériaux poreux, sont gouvernées par la porosité et la chimie de surface. Cette dernière influence la capacité d'adsorption et le pouvoir catalytique des charbons actifs. En effet, l'adsorption dans les solutions aqueuses étant un phénomène de surface, les anions seront plus favorables aux charbons actifs dont la chimie de surface est plus basique, et que les cations seront plutôt favorisés par les charbons actifs dont la chimie de surface est plus acide. Dans notre étude, nous avons utilisé la méthode de Boehm pour déterminer la chimie de surface des charbons actifs utilisés. Car cette méthode est moins onéreuse et facilement reproductible, elle permet aussi de quantifier les principaux groupements acides et basiques à la surface du charbon actif [31].

II.7.6.1. Les groupements acides

On associe le caractère acide d'un charbon à la présence de groupements carboxyliques (Ar- COOH), phénoliques (Ar-OH), lactoniques et anhydrides. Ces fonctions (en particulier les groupements carboxyliques) rendent la surface du charbon plus polaire et augmentent son affinité pour l'eau par formation de liaisons hydrogène.

II.7.6.2. Les groupements basiques

La basicité du charbon est parfois également associée à des groupements oxygénés de surface (certains éthers et carbonyles, tels que pyrone et chromene, mais plutôt en général à la présence de régions riches en électrons π à l'intérieur des couches de graphène. Ces sites riches en électrons joueraient le rôle de bases de Lewis en acceptant des protons [52].

La réactivité de surface peut être modifiée après synthèse en utilisant des réactifs chimiques tels que l'ammoniac, l'hydrogène, le chlore, des agents oxydants [31].

Les techniques spectrales (IR), polarographiques et titrimétriques ont permis de caractériser les fonctions acides les plus courantes comme les groupements carboxyliques, phénoliques, carbonyles et les lactones[31].

II.7.7. Facteurs influençant l'adsorption

L'adsorption à la surface des charbons actifs des produits organiques ou inorganiques, dans l'eau a fait l'objet de nombreuses études [21, 34,51].

Les facteurs principaux qui influencent ce phénomène dans les solutions aqueuses peuvent être présentés comme suit :

- ✚ Le type de composé à adsorber
- ✚ La concentration du composé à éliminer : plus la concentration est élevée, plus la consommation de charbon augmente.
- ✚ Le pH de la solution est une variable importante [32].

II.7.8. Réactivation et régénération du charbon actif

Lorsqu'il est utilisé en tant qu'adsorbant, le CA se sature progressivement et il finit par ne plus pouvoir fixer les molécules à sa surface. Afin de valoriser au mieux ce matériau et ne pas en faire un déchet ultime, il apparaît donc important de pouvoir le régénérer de façon à ce qu'il puisse retrouver ses propriétés initiales d'adsorbant.

Il existe un certain nombre de techniques de régénération du CA : thermique, à la vapeur d'eau, chimique (extraction par solvant, par fluide supercritique ou décomposition des adsorbats par des agents oxydants ou réducteurs), électrochimique ou encore biologique [52].

II.8. Conclusion

Comme nous venons de le voir, de par ses propriétés physico-chimiques particulières, le CA peut jouer différents rôles en traitement des eaux : adsorbant, mais aussi support catalytique pour certains catalyseurs. C'est ce dernier aspect que nous abordons plus en détail dans un chapitre entier et cela avant d'entamer la dégradation photocatalytique proprement dite dans un autre chapitre.

Chapitre III :**LES PROCÈDES D'OXYDATION AVANCÉS (POA)****III.1.Introduction**

Les POAs ont commencé à intéresser les chercheurs depuis les années 1970 pour le traitement des eaux contaminées, elles sont basées sur la formation d'entités radicalaires très réactives et non sélectives tels que les radicaux hydroxyles (OH^\cdot), qui possèdent un pouvoir oxydant très élevé ($E_0=2.8 \text{ V}$) (Tableau A.III.1).

Ces radicaux hydroxyles ont été choisis parmi l'ensemble des oxydants les plus puissants parce qu'ils répondent à un ensemble de critères d'exigence car :

- N'induisant pas de polluants secondaires.
- Non toxiques.
- Les plus rentables possibles.
- Relativement simples à manipuler.

Tableau A.III.1: Potentiel d'oxydation pour différents oxydants dans l'eau [33].

Oxydant	Potentiel d'oxydation (V/ENH)
OH^\cdot	2,8
O_3	2,07
H_2O_2	1,77
HO_2^\cdot	1,70
MnO_4^-	1,67
ClO_2	1,50
Cl_2	1,36
O_2	1,23

Les techniques d'oxydation avancée (TOA) sont des procédés d'oxydation physico chimique qui permettent la destruction des polluants cibles et non leur séparation ou leur transfert vers une autre phase (adsorption...). Elles ont pour but la minéralisation totale des polluants en CO_2 , H_2O et composés inorganiques [35]. De manière générale, ces TOA s'effectuent à température et pression ambiante parmi lesquelles (Figure A.III.1): la photooxydation par l'eau oxygénée (H_2O_2), par l'ozone (O_3), la photolyse directe, la réaction photo-Fenton ($\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2/h\nu$), la photocatalyse homogène ou hétérogène. Cette dernière correspond à une technique de catalyse hétérogène où le catalyseur est le dioxyde de titane (TiO_2). La photocatalyse semble être un processus efficace pour le traitement de l'air [31, 35, 62, 64].

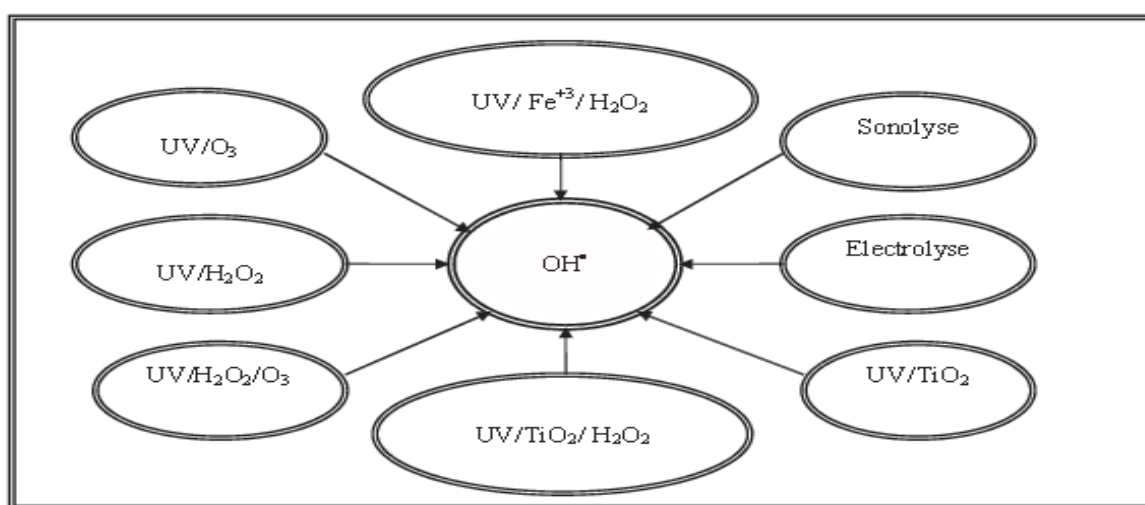


Figure A.III.1: Principaux processus d'oxydation avancé (POAs) [33].

Comme ce travail est consacré à l'étude de la photocatalyse du pesticide, il serait utile de rappeler les principes de la photochimie.

III.2. Catalyseur, catalyse hétérogène

III.2.1. Catalyseur

Un catalyseur est une substance qui augmente notablement la vitesse d'une réaction sans être transformé de manière définitive. Elle est transformée de façon transitoire dans le processus réactionnel puis, du moins en principe, totalement régénérée. La présence du catalyseur ne modifie pas l'enthalpie libre de la réaction considérée et donc l'état d'équilibre

susceptible d'être atteint en fin de réaction. Ceci implique que le catalyseur d'une réaction catalyse également la réaction inverse [63].

III.2.1. Catalyse hétérogène

Il existe une très grande variété de catalyseurs, chacun adapté à la réaction souhaitée. Selon qu'ils sont solubles ou non dans le milieu réactionnel en jeu, on parle de catalyse homogène ou de catalyse hétérogène.

La photocatalyse est un cas particulier de catalyse hétérogène déclenchée par l'irradiation de matériaux semi-conducteurs avec des photons d'énergie adaptée au solide. Elle permet l'oxydation rapide jusqu'à la minéralisation complète de nombreux composés organiques, azotés, etc. adsorbés sur le catalyseur. Il faut en effet qu'il y ait transfert de masse du polluant de la phase fluide vers la surface du catalyseur pour qu'il puisse y avoir réaction. L'adsorption est la première étape nécessaire à toute réaction catalytique hétérogène [63].

III.3. Les matériaux semi-conducteurs

Dans un cristal non métallique, le phénomène d'interférence entre l'onde d'un électron (liée à la longueur d'onde et au mouvement de l'électron dans une bande d'énergie) et le champ électrique du réseau cristallin induit la formation des bandes d'énergie interdites inaccessibles aux électrons, aussi appelé « Gap ».

Isolants et semi-conducteurs possèdent une bande de valence totalement pleine (saturée) d'électrons et une bande de conduction totalement vide (Figure A.III.2). Dans le cas d'un isolant, le gap énergétique (bande interdite) entre les deux est tel (plusieurs eV) qu'en conditions « normales », ni un champ électrique, ni la température ne peuvent faire passer un électron de la bande de valence à la bande de conduction. Il existe cependant une tension de claquage (de valeur très élevée), qui pourra forcer le matériau à conduire les électrons si elle est appliquée.

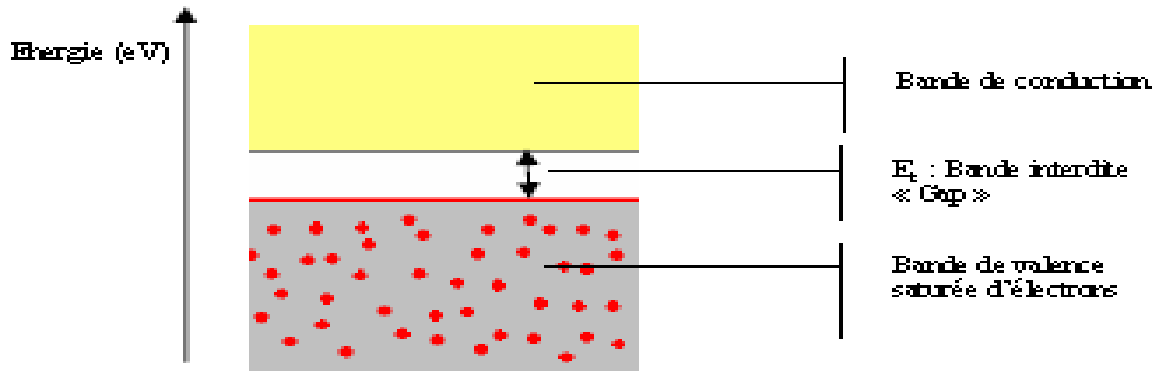


Figure A.III.2: Bandes électroniques d'un matériau isolant ou semi-conducteur

C'est la largeur de la bande énergétique interdite entre la bande de valence et de conduction qui va déterminer quelle longueur d'onde d'un rayonnement lumineux (donc quelle énergie lumineuse) le semi-conducteur pourra absorber: il faut avoir $h\nu \geq E_g$, ce qui implique que la longueur d'onde λ doit satisfaire la relation $\lambda \geq hc/E_g$ (h étant la constante de Planck).

Il faut noter que la résistivité d'un conducteur croît avec la température. Dans le cas d'un semi-conducteur, la résistivité du matériau augmente lorsque la température diminue, jusqu'à devenir très importante lorsque l'on approche du zéro absolu. Si l'on atteignait le zéro absolu, un cristal pur, parfait, de n'importe quel semi-conducteur serait isolant. Les propriétés caractéristiques des semi-conducteurs sont liées à l'agitation thermique, aux impuretés et aux imperfections du réseau cristallin [63].

Parmi les catalyseurs les plus communément rencontrés : TiO_2 , ZnO et CdS , l'utilisation des semi-conducteurs TiO_2 et de ZnO comme photocatalyseur a été de grand intérêt vu leur rendement élevé, stabilité photochimique, leur inertie de point de vu chimique et biologique, leur nature non toxique et leur faible coût, particulièrement quand la lumière du soleil est employée comme source d'irradiation [1, 33, 63, 65-69].

III.3.1. Le photocatalyseur TiO₂

TiO₂ appartient à la famille chimique des oxydes de métaux de transition. Il est produit industriellement depuis le début du 20^{ème} siècle comme pigment pour peintures blanches, en remplacement des oxydes de plombs, très toxiques. La production actuelle de TiO₂ dépasse les 4 millions de tonnes par an et est utilisée principalement pour les peintures, les plastiques, les papiers où TiO₂ joue le rôle de pigment blanc et d'opacifiant. Une part plus réduite de la production globale est aussi consommée par l'industrie alimentaire (colorant) et pharmaceutique (dentifrice, excipient pour comprimés et gélules) [63,69].

Il est également utilisé dans diverses applications telles que le fractionnement de l'eau, l'auto-nettoyage, la stérilisation, les matériaux antibuée, la lithographie, la dégradation de composés organiques, et la prévention de la corrosion des métaux [69].

III.3.1.1. Caractéristiques du l'oxyde de titane

Tableau A.III.2. Propriétés physiques des différents TiO₂ commerciaux et synthétisés [31, [49.

	DegussaP25	Anatase	Rutile	PC50	PC100	PC105	PC500
Composition	80% anatase 20% rutile	Anatase	Rutile	Anatase	Anatase	Anatase	Anatase
Surface spécifique	55	12	6	51	90	85	>250
Taille des cristaux(nm)	21	300	1000	20	15	15	5
pH en solution [TiO ₂]=10g/L	3 – 4	-	-	2,5 –	1,5 –	3,5 –	5 – 7,5

III.3.1.2. Structure du l'oxyde de titane TiO₂

Le TiO₂ existe sous plusieurs formes allotropiques selon la température de prétraitement et dont les principales sont l'anatase, brookite et rutile figure A.III.3. L'anatase (structure tetragonale) est prédominant lorsque la température est inférieure à 600°C. A mesure que la température augmente, la forme brookite instable (structure orthorhombique) se forme. La

forme rutile (structure tétragonale) devient prédominante autour de 900°C. Notons cependant que le dioxyde de titane pris comme modèle Degussa P25 est un mélange de 80% et 20% respectivement d'anatase et de rutile [65, 66].

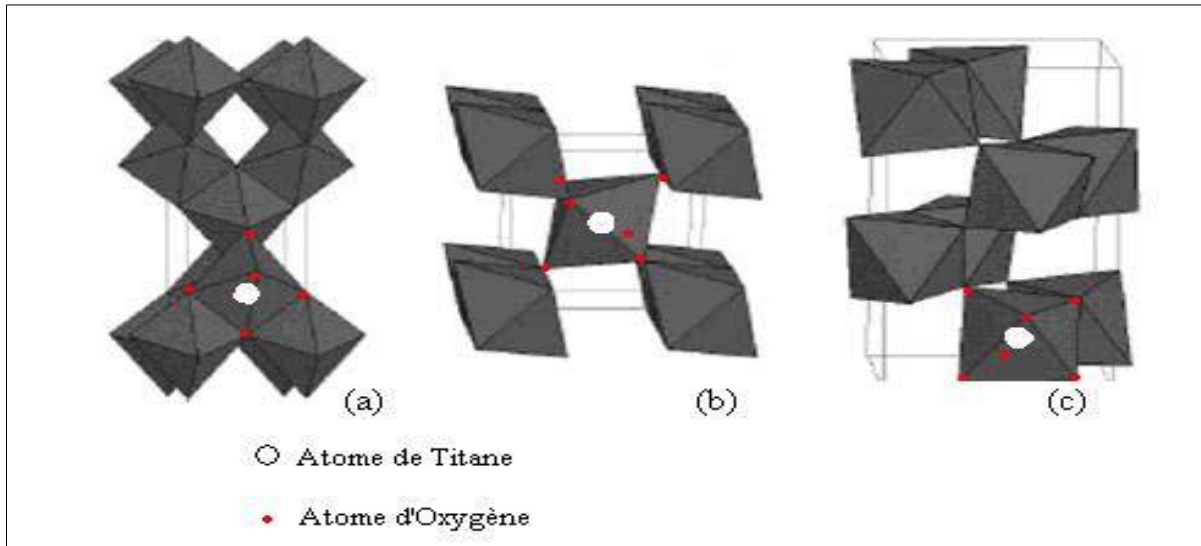


Figure A.III.3: Structure cristalline des trois formes allotropiques les plus courantes de TiO_2 : anatase (a), rutile (b) et brookite (c) [48, 70].

La forme de rutile (figure A.III.3.b) étant la plus abondante et la plus stable du point de vue thermodynamique. Cependant, l'anatase est la plus photo-active des trois formes en raison de sa plus grande mobilité des porteurs de charge et du plus grand nombre de groupes hydroxyles en surface. En effet, les propriétés physico-chimiques du dioxyde de titane diffèrent selon la nature de la phase, mais aussi de la structure cristalline [48,66, 70].

Les différences de structure induisent des différences de propriétés entre les deux formes. Ainsi, la phase rutile n'absorbe pas bien l'oxygène, ne piège pas bien des électrons, d'où un nombre de recombinaisons électron-trou plus important [70].

III.3.1.3. Les avantages de l'application de TiO_2 comme catalyseur:[28, 31, 33,65-66]

- ✓ TiO_2 est biologiquement et chimiquement assez inerte.
- ✓ TiO_2 est peu coûteux et réutilisable.
- ✓ Il n'induit pas de résistance au transfert de masse.
- ✓ Il peut être utilisé aux conditions ordinaires (atmosphériques, l'oxygène étant employé comme oxydant)

- ✓ TiO₂ peut mener à la minéralisation du carbone organique en CO₂.
- ✓ TiO₂ a une stabilité chimique relativement élevée en grande partie disponible, non toxique,
- ✓ car thermiquement stable, le processus se produit dans les conditions ambiantes,
- ✓ peut être fixé sur des supports convenables,
- ✓ peut-être excité par la lumière solaire, pouvant absorber de 2 à 5% de l'intensité totale de la lumière solaire.

III.3.2. Photocatalyseur ZnO

L'oxyde de zinc est un matériau semi-conducteur étudié depuis le 20^{ème} siècle, avec une large bande interdite (3.3 eV) et une grande énergie de liaison d'exciton (60 MeV) à température ambiante. ZnO est attractif pour ses larges applications potentielles comme additif pour les plastiques pour le blindage UV, désodorisant, antiseptique [71], et la photocatalyse pour la dégradation et l'élimination des polluants environnementaux [67-69]. D'autres propriétés, telles que sa conductivité thermique élevée, sa capacité thermique et son point de fusion élevé ont fait de ZnO un bon candidat pour l'industrie céramique [72, 73]. ZnO peut être synthétisé sous forme nanométrique avec des morphologies diverses telles que des points, la pyramide hexagonale, étoile, tige et boule poreuse [71,74].

III.3.2.1. Structure du l'oxyde de zinc (ZnO)

L'oxyde de zinc peut exister dans trois structures cristallines, Würtzite, zinc Blende et Rocksalt. La plus stable thermodynamiquement est la structure hexagonale compacte, appelée zincite, avec une structure de type Würtzite, représentée sur la Figure (A.III.4) [70].

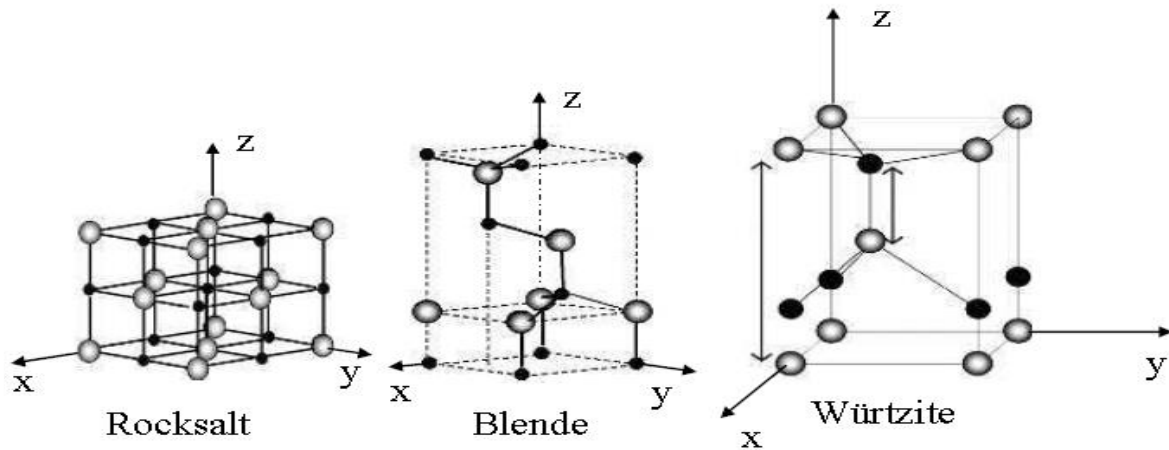


Figure A.III.4: Représentation schématique des différentes structures cristallines du ZnO
(Les atomes de couleur noire sont les atomes d'oxygène) [75].

III.3.2.2. Caractéristiques de l'oxyde de zinc

L'étude et la croissance de ce matériau reviennent en force depuis 5-9 ans en raison de ses propriétés fondamentales attractives, de son large gap direct, de sa grande énergie de liaison d'excitation,[33]de sa photosensibilité élevée, d'une faible toxicité et de son faible coût[33,67-71,76], de sa structure cristallographique de type hexagonale compacte stable [69,74].Le tableau suivant présente quelque propriétés du ZnO.

Tableau A.III.3: Propriétés électriques du ZnO [33,76-77].

Energie de cohésion de la liaison Zn-O (eV)	-5.658
Point de fusion à 1.06 Bar (°C)	1975
Masse molaire (g.mol⁻¹)	81.38
Eg (eV) à 27°C	3.1~ 3.2
La force de cohésion des excitons (MeV).	60
Liaison Zn-O (Å).	2.016
Liaison O-O (Å).	5.303
Liaison Zn-Zn (Å).	5.304
masse volumique (g.cm⁻³)	5.72

III.4.La photocatalyse hétérogène (UV/TiO₂)

III.4.1.Principe

La photocatalyse hétérogène est un processus catalytique basé sur l'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement lumineux assurant la photo-dégradation d'un polluant par des réactions d'oxydation localisées à la surface du semi-conducteur. Le processus photocatalytique peut être résumé en cinq étapes indépendantes: [31,35]

- **Transfert des réactifs vers la surface du solide** : la diffusion, processus physique, tend à égaliser les concentrations dans la phase fluide. Un courant de diffusion s'établit donc au voisinage de l'interface solide/fluide, lorsque la consommation des réactifs sur la surface et la formation de produits provoquent dans cette région des gradients de concentration. En régime permanent, le flux J_i (en mol.s⁻¹.m⁻²) d'une substance (vers la surface du catalyseur) est proportionnel au gradient de concentration C_i de cette substance. Le facteur de proportionnalité, appelé coefficient de diffusion est beaucoup plus faible dans les liquides que dans les gaz.
- **Adsorption des réactifs sur le catalyseur** : l'adsorption se traduit par des ruptures de liaisons intermoléculaires et formation de liaisons avec la surface. Ces espèces

adsorbées constituent des intermédiaires actifs qui, réagissant entre eux, permettront à la réaction de se dérouler suivant un mécanisme différent de l'activation thermique.

- **Interactions entre réactifs adsorbés à la surface** : il est difficile de connaître les réactions qui se produisent à la surface du catalyseur. En effet, les réactions sont généralement trop rapides malgré les progrès des méthodes analytiques. D'autre part, on n'est jamais certain d'avoir identifié toutes les espèces adsorbées intervenant réellement dans une transformation.
- **Désorption des produits de la surface catalytique** : une réaction catalytique est une suite de réactions élémentaires. Les sites actifs doivent être régénérés après désorption des produits.
- **Transfert des produits quittant le catalyseur**. En conclusion, la catalyse est caractérisée par une grande spécificité dans l'interaction entre les molécules et le solide. La compréhension de l'acte catalytique nécessite entre autres :
 - ✓ De bien connaître la structure superficielle du solide, qui peut différer de sa structure massique ;
 - ✓ d'identifier les espèces adsorbées et, parmi elles, les intermédiaires actifs ;
 - ✓ d'établir la séquence d'étapes élémentaires traduisant la filiation entre les intermédiaires actifs conduisant à la transformation ; c'est l'objet de la cinétique.

L'absorption d'un photon par un semi-conducteur (par exemple le dioxyde de titane TiO_2), après irradiation avec une source lumineuse dont l'énergie des photons est supérieure ou égale à la différence d'énergie entre les bandes de valence et de conduction du semi-conducteur, induit le passage d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction (noté e^-_{BC}), laissant un trou dans la bande de valence (noté h^+_{VB}) (Figure A.III.5).

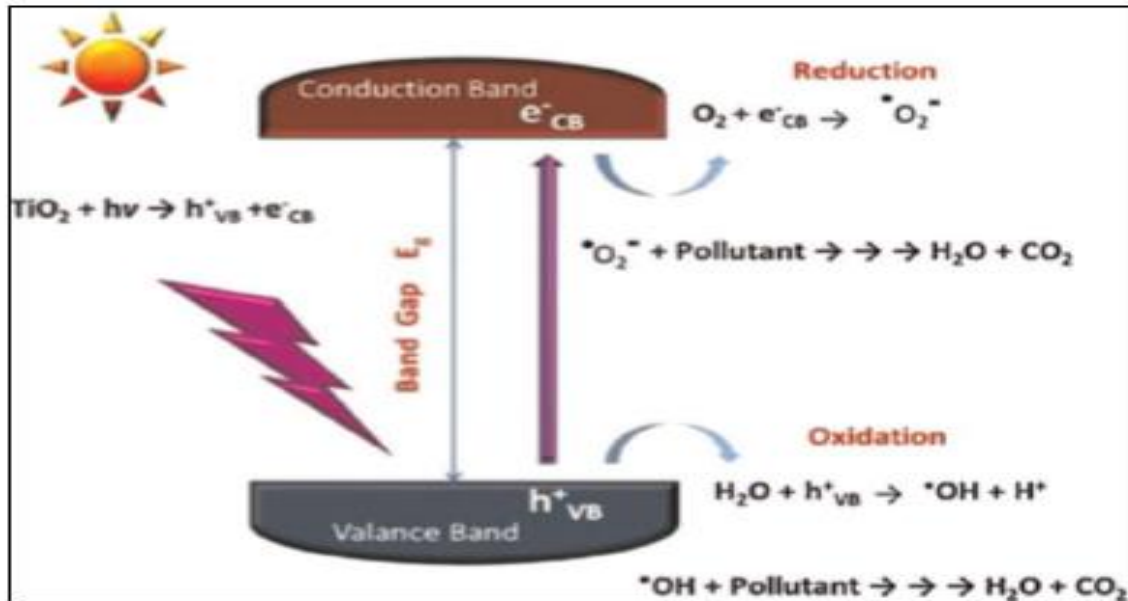


Figure A.III.5: Schéma réactionnel de la photocatalyse hétérogène [78]

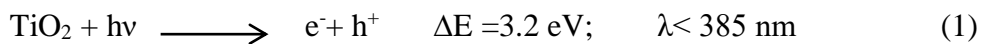
Les entités formées peuvent ensuite se recombiner, être piégées, ou réagir à la surface du catalyseur, soit avec un accepteur d'électrons, soit avec un donneur d'électrons.

Ces phénomènes sont détaillés dans : [28,33,66,79].

a) Génération de paire électron trou

La réaction photocatalytique est initiée par l'absorption de photons par le matériau semi-conducteur.

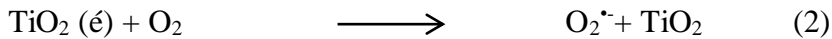
L'absorption d'un photon d'énergie supérieure à la largeur de la bande interdite séparant la bande de valence de la bande de conduction du matériau induit la promotion d'une paire électron/trou (e^-/h^+), un électron dans la bande de conduction et un trou positif sur la bande de valence, où leur potentiel redox est (-0,52 V, +2,53) respectivement.



L'énergie la plus basse de la bande de conduction définit le potentiel de réduction des photoélectrons et de manière similaire, l'énergie la plus haute de la bande de valence détermine la capacité oxydante des photo-trous. Des réactions d'oxydoréduction sont alors possibles [28, 33, 79].

b) Réduction d'un accepteur d'électron

Les électrons doivent être rapidement capturés par un accepteur d'électrons, en général l'oxygène moléculaire de l'air présent en large excès par rapport aux produits oxydables jouera le rôle d'accepteur d'électrons naturel. Il a été établi que la réaction d'un électron avec l'oxygène forme un radical ion superoxyde $O_2^{\cdot-}$ (réaction2) ainsi que son acide conjugué HO_2^{\cdot} (radical hydroperoxyde) (réaction3) [28],[33],[79]:



L'ion superoxyde $O_2^{\cdot-}$ peut réagir avec H_2O pour donner OH^{\cdot} , OH^- et O_2 comme il est montré par les réactions suivantes : [31-33]



c) Oxydation d'un donneur d'électron

Tandis que les h^+ (trous positifs) sont capables de réagir avec un donneur d'électrons tel que le réactif RH adsorbé à la surface du catalyseur pour donner une espèce radicalaire très réactive R^{\cdot} , ils pourront réagir aussi avec l'eau adsorbée ; déjà présente dans le milieu ou produite pendant la réaction pour former des radicaux hydroxyles HO^{\cdot} selon les réactions suivantes [31-33,62]:

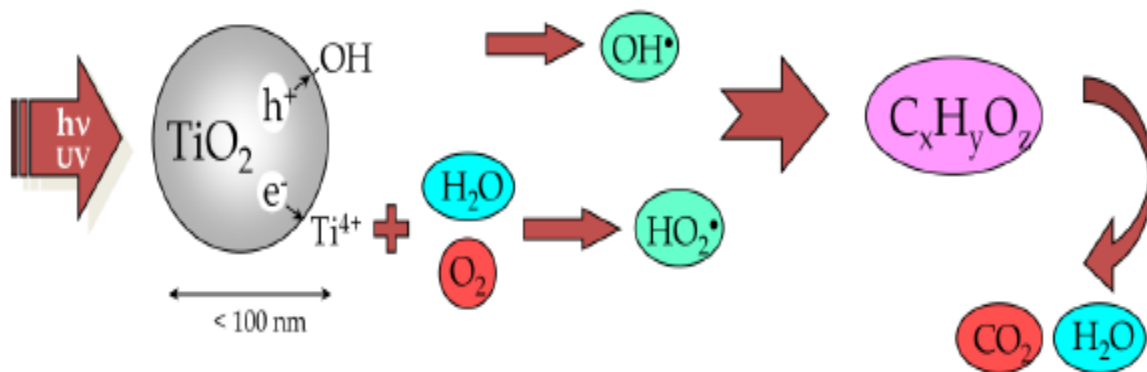
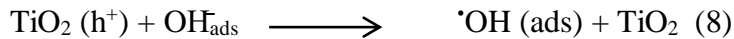
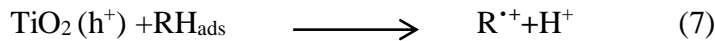
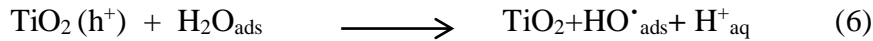


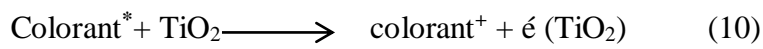
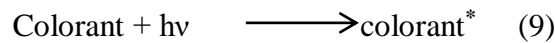
Figure A.III.6: Représentation schématique du mécanisme de photocatalyse pour l'oxydation de polluants organiques [62].



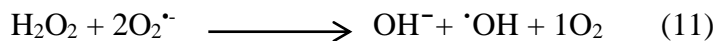
d) Recombinaison électron/trou en surface et dans le grain de TiO_2 :

Ces porteurs de charges ont une durée de vie limitée ils peuvent soit se recombiner suivant divers mécanismes (dégageant de l'énergie sous forme de chaleur ou de lumière) soit diffuser en surface du semi-conducteur du fait du gradient de potentiel provoquer par la courbure des bandes. Il est nécessaire d'empêcher l'accumulation des électrons à la surface des particules de catalyseur, car une telle accumulation augmenterait la vitesse de recombinaison des électrons et des trous.

Dans le cas des colorants qui ont une capacité d'absorber une partie de la lumière visible, un autre mécanisme de dégradation lié à la lumière visible est produit suivant les réactions 9 et 10: [33]



L'oxygène singulet $^1\text{O}_2$ est une autre forme d'EROs correspond à l'état excité de l'oxygène, il peut être formé durant le processus de photo-oxydation. Sa demi-vie dans l'état excité est longue (10^{-6} - 10^{-5} secondes) comparée aux autres EROs. $^1\text{O}_2$ est aussi généré durant certains processus naturels de peroxydation des lipides ou encore par la réaction de l'anion superoxyde ($\text{O}_2^{\cdot-}$) avec le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) via la réaction d'HaberWeiss [80]:



A leur tour, les espèces générées (HO^* , $\text{O}_2^{\cdot-}$, R^*) sont très réactives et peuvent oxyder des composés adsorbés à la surface (ou proche de la surface du semi-conducteur (TiO_2 par exemple), jusqu'à les minéraliser[32].

La recombinaison trou/électron est un facteur qui limite l'efficacité de cette méthode car la probabilité de recombinaison est d'environ 99,9%. De plus, seule une fraction du spectre solaire (5 % environ) est effectivement utilisable pour la dégradation [69,81].

Il existe plusieurs solutions pour augmenter l'efficacité photocatalytique : le dopage du semi-conducteur par d'autres métaux pour élargir la gamme d'absorption vers le visible ou

encore l'addition au milieu réactionnel d'accepteurs d'électrons (ozone, peroxyde d'hydrogène, Fe^{3+} , ...) limitant la recombinaison des charges [31,82- 83].

III.4.2. Paramètres affectant le procédé photocatalytique

Beaucoup de facteurs affectent le taux de réaction photocatalytique ; une distinction peut être faite entre les paramètres opératoires et ceux en rapport avec les caractéristiques du photocatalyseur.

Les paramètres opératoires ou extrinsèques sont des facteurs externes tel que les conditions de fonctionnement qui incluent le pH de la solution, la concentration initiale du composé organique, l'intensité de la lumière, le dosage du catalyseur, la température, le débit de circulation, le débit de l'oxygène et la présence des accepteurs d'électrons (O_2 , H_2O_2 , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, ...) [31,33].

Les paramètres en rapport avec les propriétés du photocatalyseur ou intrinsèques sont ceux liés aux propriétés du photocatalyseur lui-même (surface spécifique, gap, taille des cristallites...) [33, 66,84].

III.4.3. Cinétique de la dégradation photocatalytique

Le modèle de Langmuir-Hinshelwood est le plus souvent appliqué à la photocatalyse hétérogène et peut être expliqué sur la base de la production d'électrons et de trous par photo-excitation de la surface du catalyseur pour former des radicaux réactifs. La constante d'adsorption et la concentration du polluant entrent en jeu [85].

Dans ce modèle, le recouvrement de la surface θ et la concentration initiale C_0 du polluant sont reliés à sa constante d'adsorption selon l'équation suivante :

$$\theta = \frac{KC_0}{1 + KC_0} \quad (\text{A. III. 1})$$

Dans le cas du modèle de Langmuir-Hinshelwood, l'étape limitante est la réaction de dégradation du polluant sur le site actif située à la surface du photo-catalyseur. La vitesse de cette réaction est donc donnée par l'équation suivante : [85]

$$V = \frac{dC}{dt} = k \cdot \theta = \frac{kKC_0}{1 + KC_0} \quad (\text{A. III. 2})$$

Où, k représente la constante de vitesse de la réaction sur le site actif.

Dans le cas des solutions concentrées en polluant ($C_0 > 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$), le terme $K \cdot C_0$ est très grand devant 1, la réaction est d'ordre pseudo-zéro.

Dans le cas des solutions diluées en polluant ($C_0 > 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$), le terme $K \cdot C_0$ est négligeable devant 1. Par conséquent, la réaction est du pseudo-premier ordre.

Cette équation peut alors être simplifiée et transformée pour avoir une équation d'ordre apparent 1 : [85]

$$C = C_0 \cdot \exp(-k_{app} \cdot t) \quad (A.III.3)$$

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k \cdot (K \cdot C_0) \cdot t = k_{app} \cdot t \quad (A.III.4)$$

La variation de $\ln\left(\frac{C_0}{C}\right)$ en fonction du temps est une droite. La pente de cette régression linéaire donne la constante de vitesse de premier ordre k_{app} .

Généralement, une cinétique de premier ordre est appropriée pour une gamme de concentrations qui peut aller jusqu'à quelques ppm et plusieurs études ont confirmé qu'on pouvait utiliser ce modèle cinétique. [85]

III.4.4. Application à la photocatalyse

Différentes applications spécifiques à la photocatalyse existent :

- application dans le revêtement autonettoyant de surfaces (verre, métaux, bétons, ciments,...).
- purification de l'eau.
- potabilisation de l'eau.
- purification de l'air.
- élimination des odeurs.
- détoxification des eaux de rinçage du matériel agricole ou industriel.
- décoloration d'effluents aqueux colorés (industries textiles) [31].

III.4.5. Les avantages et les inconvénients de la photocatalyse

III.4.5.1. Les avantages de la photocatalyse

Les avantages potentiels de la photocatalyse à l'instar des autres POAs peuvent se résumer dans les points suivants : [31,33].

- ✓ Installation simple, dégradation efficace d'une grande variété de composés organiques.

- ✓ La minéralisation complète.
- ✓ Processus pouvant être exécuté à la basse température
- ✓ Pas d'additif chimique.
- ✓ Pas de résidus polluants.
- ✓ TiO₂ Synthétise à partir d'éléments disponible industriellement sans nuisance écologique
- ✓ Effet bactéricide fort.
- ✓ Aucun après traitement n'est nécessaire puisque les polluants organiques peuvent être minéralisés.
- ✓ Procédé favorisé par rayonnement solaire, ayant pour résultat le bas coût énergétique.
- ✓ Régénération sur place de l'adsorbant épuisé et destruction possible de la matière organique adsorbée.
- ✓ le catalyseur peut être réutilisé.
- ✓ Pas d'additif chimique.

III.4.5.2. Les inconvénients de la photocatalyse

- ✓ Limitation par le transfert de masse.
- ✓ Récupération nécessaire du photocatalyseur après réaction
- ✓ Colmatage des filtres.
- ✓ Efficacité et durée de vie de la lampe limitée.

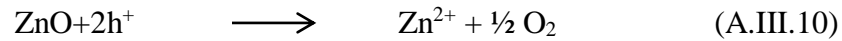
III.5.Conclusion

Notre choix pour ZnO et TiO₂ est motivé par l'abondance de leurs composants, leur non toxicité leur faible coût et la grande efficacité photo catalytique de ZnO et de TiO₂.

Le choix d'un matériau est aussi basé sur la stabilité vis-à-vis de la photo-corrosion :

Grace à sa stabilité photochimique, son inertie chimique et biologique et son faible coût, le dioxyde de titane reste le matériau le plus utilisé dans le domaine de la photocatalyse. ZnO pourrait être une alternative à TiO₂ puisqu'ils ont des bandes interdites et des mécanismes photo-catalytiques similaires. En outre, dans plusieurs publications, il est rapporté que ZnO montre une meilleure activité que TiO₂ pour la dégradation catalytique de polluants organiques spécialement pour la décomposition des pesticides sous irradiation visible

Cependant, ZnO présente des inconvénients comme la faible stabilité et la photo-corrosion qui affaiblissent son activité photocatalytique, et quelques difficultés telles que la filtration des fines particules de ZnO, la fixation des particules de catalyseur et l'utilisation efficace des rayons du soleil ZnO subit une décomposition par les trous de la bande de valence selon l'équation de la réaction :



Afin d'améliorer l'efficacité photo catalytique de semi-conducteurs, d'autres traitement ont été adopte en plus de ceux déjà cites en particulier la fabrication de semi-conducteurs composites par couplage de deux semi-conducteurs ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$, $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$...) ajout d'éléments chimique (Ag,Co,Zn) ainsi que leur dopage par des matériaux adsorbants. L'adsorbant pourrait permettre le piégeage du polluant qui serait ensuite dégradé par le photocatalyseur.

Notre objectif est d'utiliser ces semi-conducteurs (TiO_2 et ZnO) déposés au charbon actif pour pallier aux problèmes rencontrés dans le cas de leur utilisation sous forme de poudre. Ainsi, le photocatalyseur est récupéré en fin de traitement.

Les tests photocatalytiques sont effectués sous irradiation UV ($\lambda=365\text{nm}$) ou visible ($\lambda \geq 420\text{nm}$).

En outre, les problèmes de recombinaison doivent être limités. Pour cela, notre étude portera sur l'efficacité photocatalytique de deux types de surfaces de TiO_2 et de ZnO dopé au charbon actif.

Références bibliographiques

- [1] M. Feriani « Synthèse et caractérisation des matériaux nanostructurés et leur mise en œuvre comme photocatalyseurs pour la dégradation du glyphosate en milieu aqueux », Mémoire, Université Lorraine et de L'Université Laval, Québec, Canada, 2016.
- [2] N.Reynier, « Décontamination des sols pollués par des métaux du pentachlorophénol et des dioxines et furanes », Thèse de doctorat, Université du Québec, 2012.
- [3] Sittig's handbook of toxic and hazardous chemicals and carcinogens, Fifth Edition, Volume 1: A-H, Richard P. Pohanish, Norwich, NY, USA, 2008
- [4] INERIS(2005). Données technico-économiques sur les substances chimiques en France: PCP. Paris, France, 14 p.
- [5] Šárka Paušová, « Elaboration of photocatalytically active composite materials for environmental applications », Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal, 2014.
- [6] Pentachlorophenol health and safety guide N0.19, World health organization, GENEVA
- [7] T. Ferreira d'O. Penalver, « Etude d'un procédé de dépollution basé sur le couplage ozone/charbon actif pour l'élimination des phtalates en phase aqueuse », Thèse de doctorat, Université d'Orléans, 2011.
- [8] INRS(2013). Fiche toxicologique n°11 sur les substances chimiques en France: Pentachlorophénol et sels de sodium et de potassium.
- [9] J. Anotaia, R. Wuttiponga, C. Visvanathanb, Oxidation and detoxification of pentachlorophenol in aqueous phase by ozonation, J. Environmental Management (2006).
- [10] A. Kesraoui-Abdessalem, « Dégradation des pesticides chlortoluron, carbofurane et benta-zone en milieux aqueux par les procédés d'oxydation avancée », Thèse de doctorat, Université de Marne la Vallée, 2008.
- [11] IEP (Institute of Environmental Protection), 2002, Preliminary Risk Profile, Pentachlorophenol, prepared for the POPs Expert Group under the Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution.
- [12] ACTA, 2004, Index phytosanitaire
- [13] Commission européenne, 2002, Reference Document on Best Available Techniques for the Large Volume Organic Chemical Industry.
- [14] U.S. Environmental Protection Agency, Drinking Water; Proposed Substitution of Contaminants and Proposed List of Additional Substances Which May Require Regulation

- Under the Safe Drinking Water Act, Federal Register, 52:130, pp. 25720–25734 (July 8, 1987)
- [15] M. M. G. Hernández Orta, J. M. Barrón, R. M. G. Coronado, Y. R. L. Ramos, adsorción de pentaclorofenol en solución acuosa sobre carbones activados comerciales, *J. Rev. Int. Contam. Ambient.* 19 (3) 137-144, 2003
- [16] P. Devi, A. K. Saroha, Synthesis of the magnetic biochar composites for use as an adsorbent for the removal of pentachlorophenol from the effluent, *J. Bioresource Technology* 169 (2014) 525–531
- [17] B. siham, «Diagnostic sur l'utilisation de quelques pesticides dans la région de Ouargla », Mémoire de Master, Université de Ouargla, 2016.
- [18] S. Baup, «Elimination de pesticides sur lit de charbon actif en grain en présence de matière organique naturelle : Elaboration d'un protocole couplant expériences et calculs numériques afin de simuler les équilibres et les cinétiques compétitifs d'adsorption», Thèse de doctorat, Université de Poitiers, 2000.
- [19] D. Boyle, Effects of pH and cyclodextrins on pentachlorophenol degradation (mineralization) by white-rot fungi, *J. Environmental Management* 80 (2006) 380–386
- [20] R. Leyva-Ramos, P. E. Diaz-Flores, J. Leyva-Ramos, R. A. Femat-Flores, Kinetic modeling of pentachlorophenol adsorption from aqueous solution on activated carbon fibers, *J. Carbon* 45 (2007) 2280–2289
- [21] R. Leyva-Ramos, L.A. Bernal-Jacome, J. Mendoza-Barron, M.M.G. Hernandez Orta, Kinetic modeling of pentachlorophenol adsorption onto granular activated carbon, *J. Taiwan Institute of Chemical Engineers* 40 (2009) 622–629
- [22] R. Marouf, N. Khelifa, Kh. Marouf-Khelifa, J. Schott, A. Khelifa, Removal of pentachlorophenol from aqueous solutions by dolomitic sorbents, *J. Colloid and Interface Science* 297 (2006) 45–53
- [23] Y. Song-hu, L. Xiao-hua, Comparison treatment of various chlorophenols by electro-Fenton method: relationship between chlorine content and degradation, *J. Hazardous Materials* B118 (2005) 85–92
- [24] J.G. Mueller, D.P. Middaugh, S.E. Lantz, P.J. Chapman, Biodegradation of creosote and pentachlorophenol in contaminated groundwater: chemical and biological assessment, *J. Appl Environ Microbiol* 57 (1991) 1277– 85.
- [25] M. E. Harnly, M. X. Petreas, J. Flattery, L.R. Goldman, *J. Environ. Sci. Technol.* 2000, 34, 1143–1149.

- [26] ATSDR(2001).P CP: CAS#87-86-5A. gencyf or ToxicSubstanceandDiseaseRegistryA, tlanta, Georgie2, p.
- [27] B. Fabre, J.Ayele, M.Mazet, P.Lafrance, adsorption du pentachlorophenol sur divers materiaux : influence de coadsorbants organique (substances humiques et lindane), *Revue des sciences de l'eau*, 3(1990) 277-292.
- [28] Z. Gao, S. Yang, C. Sun, J. Hong, Microwave Assisted Photocatalytic Degradation of Pentachlorophenol in AqueousTiO₂ Nanotubes Suspension, *Separation and Purification Technology* (2006), J. Separation and Purification,12,020, 2006.
- [29] G. Zhang and J. A. Nicell,Treatment of aqueous pentachlorophenol byhorseradish peroxidase and hydrogenperoxide, *J. Wat.Res.*34, 5, 1629-1637, 2000.
- [30] Y. Dai, F. Li, F. Ge, F. Zhu, L. Wu, X. Yang,Mechanism of the enhanced degradation of pentachlorophenol byultrasound in the presence of elemental iron, *J. Hazardous Materials B*137 (2006) 1424–1429.
- [31] N. Bouziane « 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.
- [32] G. P. Atheba « traitement des eaux par action combinée de la photocatalyse solaire et de l'adsorption sur charbon actif : conception et réalisation du procédé », thèse de doctorat, Université de Paul Verlaine, Metz, 2009.
- [33] Z. Leila « Etude de la dégradation de quatre colorants azoïques par photocatalyse – comparaison avec d'autres procédés d'oxydation avances (POAs)», Mémoire de magister, université de Batna.
- [34] D. Lucio, D. Laurent, G. Roger, Adsorption of Remazol Black B dye on Activated Carbon Felt. *J. Carbon – Sci. Tech.* 1/2 (2008) 66 – 71
- [35] E. Gauthier« Etude de couplage adsorption-photocatalyse au sein d'une même opération unitaire pour la dégradation de composes volatils olfactifs», thèse de doctorat, Université Grenoble, 2006.
- [36] Senesi N., J. The science of the total environment, 123-124, 63-76, (1992).
- [37] Chiou C. T., Peters L. J., Freed V. H. J. Environmental science and technology, **11**, 475 – 478, (1979).
- [38] Karickhoff S. W., Brown D. S., Scott T. A., *J. Water Research*, **13**, 241-248, (1997).
- [39] B. Bestani, N. Benderdouche, B. Benstaali, M. Belhakem, A. Addou,Methylene blue and iodine adsorption onto an activated desert plant, *J. Bioresource*

Technology (2008) .

- [40] H. Belayachi, B. Bestani*, N. Benderdouche and M. Belhakem, The use of TiO₂ immobilized into grape marc-based activated carbon for RB-5 Azo dye photocatalytic degradation, *j.arabjc*.2015.06.040
- [41] S. Xu, J. Ng, X. Zhang, H. Bai, D. D. Sun, Adsorption and photocatalytic degradation of Acid Orange 7 over hydrothermally synthesized mesoporous TiO₂nanotube, *J. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 379 (2011) 169–175
- [42] L. Youcef, A. Ouakouak, D. Boulanouar, S. Achour, Etude du pouvoir adsorbant du charbon actif en poudre pour l'élimination des phosphates des eaux naturelles, *J. Larhyss*, 17 (2014), 35-46
- [43] C. Cui, X. Quan, S. Chen, H. Zhao, Adsorption and electrocatalytic dechlorination of pentachlorophenol on palladium-loaded activated carbon fibers, *J. Separation and Purification Technology* 47 (2005) 73–79
- [44] P. Muthirulan, M. Meenakshisundaram*, N. Kannan, Beneficial role of ZnO photocatalyst supported with porous activated carbon for the mineralization of alizarin cyanin green dye in aqueous solution, *J. Advanced Research* (2013) 4, 479–484
- [45] N. Sobana and M. Swaminathan, Combination effect of ZnO and activated carbon for solar assisted photocatalytic degradation of Direct Blue 53, *J. Solmat* 91 (2007) 727–734.
- [46] Y. Lia, X. Lib, J. Lic, J. Yinc, Photocatalytic degradation of methyl orange by TiO₂-coated activated carbon and kinetic study, *J. Water Research* 40 (2006) 1119 – 1126.
- [47] C.H. Giles, D. Smith, *J. Colloid Interf. Sci.* 47 (1974) 755-765.
- [48] N. Barka « L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté », thèse de doctorat, Université Ibn Zohr, Agadir, 2008.
- [49] H. Belayachi « Elaboration de supports poreux carbonés par imprégnation », thèse de doctorat, Université Abdelhamid ibn Badis, Mostaganem, 2016.
- [50] R. L. Ramos, P. E. D. Flores, L. F. Rubio, R. M. G. Coronado, The kinetics of adsorption of pentachlorophenol onto activated carbon fibers from aqueous solution
- [51] Y. Yang, Y. Chun, G. Sheng and M. Huang, pH-Dependence of Pesticide Adsorption by Wheat-Residue-Derived Black Carbon, *J. Langmuir* 2004, 20, 6736-6741
- [52] C. Ayrat « Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif », thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2009.

- [53] Park G, Lee J, Ryu J, Hyung J, Effect of two-step surface modifications of activated carbon on the adsorption characteristics of metal ions in wastewater I. Equilibrium and batch adsorption, *J. Carbon Science* 3 (2002) 219-225.
- [54] T. Lv, L. Pan, X. Liu and Z. Sun, Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue by ZnO–reduced graphene oxide–carbon nanotube composites synthesized via microwave-assisted reaction, *Catal. Sci. Technol.*, 2012, **2**, 2297–2301
- [55] T. Tsumura, N. Kojitani, Ik. Izumi, N. Iwashita, M. Toyoda and M. Inagakie, Carbon coating of anatase-type TiO₂ and photoactivity, *J. Mater. Chem.*, 2002, **12**, 1391–1396
- [56] J. Chen, X. Wen, X. Shi and R. Pan, Synthesis of Zinc Oxide/Activated Carbon Nano-Composites and Photodegradation of Rhodamine B, *J. Environmental engineering science*.2010.0260
- [57] X. Wang, Y. Liu, Zh. Hu, Y. Chen, W. Liu, G. Zhao, Degradation of methyl orange by composite photocatalysts nano-TiO₂ immobilized on activated carbons of different porosities, *J. Hazardous Materials* 169 (2009) 1061–1067
- [58] A. Bouzaza, S. Marsteau, A. Laplanche, B. Garrot, Elimination du sulfure d'hydrogène par adsorption sur tissu de charbon actif. *Pollution Atmosphérique* N° 178 (2003)
- [59] A. C. Lua and T. Yang, Effect of activation temperature on the textural and chemical properties of potassium hydroxide activated carbon prepared from pistachio-nut shell, *J. Colloid and Interface Science* 274 (2004) 594–601
- [60] I. Benhamed, «Amélioration par ajout d'un métal de transition de la régénération in situ d'un charbon actif par oxydation catalytique», thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2015.
- [61] L. Naidja, «Élimination du colorant orange II en solution aqueuse par voie photochimique et par adsorption, Mémoire de Magister, Université Mentouri de Constantine
- [62] M. E. M. Zekri « Mise au point d'un réacteur photocatalytique pour la dépollution de l'eau », thèse de doctorat, Université de Paris Sud, 2012.
- [63] R. Huchon « Evaluation de l'activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports ("médias") – Application à la conception d'un photoréacteur pilote.», thèse de doctorat, Université Claude Bernard - Lyon I, 2006.
- [64] J. Matosa, E. Garcia-Lopezb, L. Palmisanob, A. Garciaa, G. Marcib, Influence of activated carbon in TiO₂ and ZnO mediated photo-assisted degradation of 2-propanol in gas–solid regime, *J. Applied Catalysis B: Environmental*, 99, 170–180, 2010 .

- [65] R.S. Juanga, S.H. Linc, P.Y. Hsueh, Removal of binary azo dyes from water by UV-irradiated degradation in TiO₂ suspensions, *J. Hazardous Materials*, 182, 820–826, 2010.
- [66] G. Sivalingam, M.H. Priya, Giridhar Madras, Kinetics of the photodegradation of substituted phenols by solution combustion synthesized TiO₂, *J. Applied Catalysis B: Environmental* 51, 67–76, 2004
- [67] M. M. Ba-Abbad, M. S. Takriff, M. Said, A. Benamor, M. S. Nasser, A.W. Mohammad, Photocatalytic Degradation of Pentachlorophenol Using ZnO Nanoparticles: Study of Intermediates and Toxicity, *J. Environ Res*
- [68] M. M. Ba-Abbad, A. A.H. Kadhum¹, A. A. Al-Amiery, A. B. Mohamad and M. S. Takriff, Toxicity evaluation for low concentration of chlorophenols under solar radiation using zinc oxide (ZnO) nanoparticles, *J. Physical Sciences*, 7, 48 - 52, 2012.
- [69] T. Bora, P. Sathea, K. Laxman, S. Dobretsov and J. Dutta, Defect engineered visible light active ZnO nanorods for photocatalytic treatment of water, *J. Catalysis Today*, 09, 014, 2016
- [70] F. Achouri « Détoxification Des Eaux Usées Urbaines Par Photocatalyse Solaire », thèse de doctorat en cotutelle, Université de Lorraine et de L'Université de Carthage, 2016.
- [71] J.L. Castro-Mayorga, M.J. Fabra, A.M. Pourrahimi, R.T. Olsson, J.M. Lagaron, The impact of zinc oxide particle morphology as an antimicrobial and when incorporated in poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) films for food packaging and food contact surfaces applications, *J. food and bioproducts processing*, 101, 32–44, 2017.
- [72] Degen A. Kosec M. Effect of pH and impurities on the surface charge of zinc oxide in aqueous solution. *J. Eur. Ceram. Soc.* 20 (2000) 667- 673
- [73] Yamabi S, Imai H. Growth conditions for wurtzite zinc oxide films in aqueous solutions. *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 3773-3778.
- [74] J. Xu, Y. Zhu, H. Huang, Z. Xie, D. Chen and G. Shen, Zinc-oleate complex as efficient precursor for 1-D ZnO nanostructures: synthesis and properties, *J. Cryst Eng Comm*, 2011, 13, 2629
- [75] V. G. Ngo « Nanoparticules hybrides oxydes métalliques/polymères : synthèse et caractérisation », thèse de doctorat, Université de Toulon, 2011.
- [76] DJ. R. Merouani « Traitement de colorants azoïque et anthraquinonique par procédés d'oxydation avancée (POA) », thèse de doctorat en cotutelle, Université de Lille et de L'Université de Mostaganem, 2011.

- [77] L. Schlur « Elaboration de cellules photovoltaïques hybrides solides à base d'oxyde de zinc nanostructuré », thèse de doctorat, Université de Strasbourg, 2012.
- [78] Herrmann J.M. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catal. Today*. 53 (1999) 115-129.
- [79] N. Serpone , I. Texier , A.V. Emeline , P. Pichat , H. Hidaka, J. Zhao, Post-irradiation effect and reductive dechlorination of chlorophenols at oxygen-free TiO₂/water interfaces in the presence of prominent hole scavengers, *J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 136 (2000) 145–155.
- [80] Koppenol W. H. The Haber-Weiss cycle. 70 years later. *Redox. Rep.* 6 (2001) 229-34
- [81] X. Zhang, J. Qin, R. Hao, L. Wang, X. Shen, R. Yu, S. Limpanart, M. Ma, and R. Liu, Carbon-Doped ZnO Nanostructures: Facile Synthesis and Visible Light Photocatalytic Applications, *J. Phys. Chem. C* 2015, 119, 20544–20554
- coating of anatase-type TiO₂ and photoactivity, *J. Mater. Chem.*, 2002, 12, 1391–1396
- [82] A.K. Gupta, A. Pal , C. Sahoo, Photocatalytic degradation of a mixture of Crystal Violet (Basic Violet 3) and Methyl Red dye in aqueous suspensions using Ag⁺ doped TiO₂, *J. Dyes and Pigments* 69 (2006) 224-232
- [83] K. Su, Zh. Ai and L. Zhang, Efficient Visible Light-Driven Photocatalytic Degradation of Pentachlorophenol with Bi₂O₃/TiO₂-xBx, *J. Phys. Chem. C* 2012, 116, 17118–17123
- [84] A. Aguedach, S. Brosillon, J. Morvan, E. K. Lhadi, Photocatalytic degradation of azo-dyes reactive black 5 and reactive yellow 145 in water over a newly deposited titanium dioxide, *J. Applied Catalysis B: Environmental* 57 (2005) 55–62
- [85] F. Barka-bouaifel « Détection d'interactions moléculaire par LSPR et utilisation de surfaces semi-conductrices pour la dégradation photocatalytique de polluants organique sous irradiation visible », thèse de doctorat en cotutelle, Université de Lille et de L'Université de Bejaia, 2012.

Chapitre I :

Techniques de caractérisation

I.1. Introduction

La connaissance des propriétés physico-chimiques et structurales d'un matériau quel qu'il soit, est nécessaire pour contribuer à la compréhension de beaucoup de phénomènes. Dans ce chapitre et pour voir les modifications apportées, les matériaux préparés dans ce travail ont été caractérisés en utilisant plusieurs techniques qui sont décrites ci-dessous.

I.2. Description des différentes techniques de caractérisation

Les méthodes de caractérisation adaptées sont :

I.2.1. Analyse des spectres de diffraction des rayons X (DRX) [1,2]

La diffraction des rayons X (DRX) est une analyse non destructive permettant d'obtenir des informations sur l'agencement des atomes dans l'échantillon à analyser. Le principe consiste à irradier le cristal par un faisceau de rayons X et à mesurer, à l'aide d'un capteur, l'intensité des rayons X émis après la diffusion selon l'orientation dans l'espace (figure B.I.1). Ce phénomène porte le nom de diffraction et le graphe obtenu est appelé un diffractogramme.

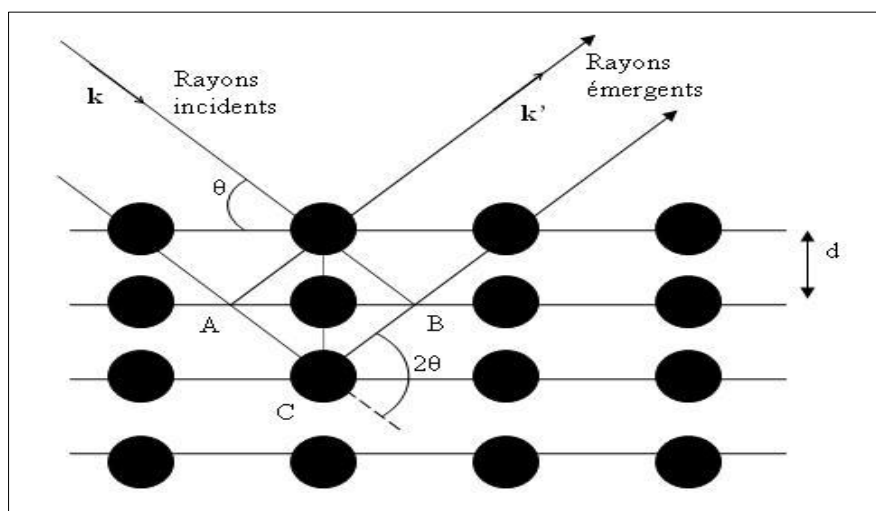


Figure B.I.1 : Schéma représentant le phénomène de diffraction par les rayons X provoqué par un arrangement régulier d'atomes.

La condition de diffraction est exprimée par la loi de Bragg:

Où

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

Avec :

$2d_{hkl}$: Distance entre 2 plans d'indice de Miller hkl, en Å ;

θ : Angle de Bragg, en degré ;

n: Ordre de diffraction (nombre entier) ;

λ : Longueur d'onde du rayonnement X incident, en Å.

Les échantillons sont tout d'abord broyés dans un mortier en agate puis déposés et immobilisés sur un support en verre à l'aide d'une solution d'éthanol que l'on évapore avant l'analyse.

L'appareil utilisé (Figure B.I.2) est un Empyrean équipé d'une anticathode en cuivre en utilisant la raie $K_{\alpha 1}$, de longueur d'onde $\lambda=1.5406$ Å.

La totalité des diagrammes de diffraction a été enregistrée selon le programme suivant :

- Angle de balayage : 10-90° ;
- Pas de mesure : 0,039° ;
- Temps de pose : 1,4 s.



Figure B.I.2. Diffractomètre Empyrean utilisé au laboratoire

La loi de Scherrer permet de relier directement les raies de diffraction à la taille moyenne des cristallites du solide et d'en avoir une estimation :

$$d_{hkl} = \frac{k\lambda}{b \cos \theta} \quad (B.1.2)$$

Avec :

d_{hkl} : Taille moyenne des cristallites dans la direction hkl, en Å ;

k: Constante de Scherrer, égale à 0,9 ;

b: Largeur angulaire à mi-hauteur du pic de diffraction, en radian ;

θ : Angle de Bragg, en radian ;

λ : Longueur d'onde du rayonnement, en Å .

La moyenne de taille des cristallites selon les directions hkl principales permet d'obtenir une estimation moyenne d'une cristallite en considérant cette dernière sphérique.

I.2.2. Microscopie électronique à balayage (MEB) [2]

La microscopie électronique à balayage est une méthode à haute résolution qui est utilisée pour visualiser généralement la texture et la morphologie des matériaux et notamment la forme et les dimensions des phases solides à l'échelle micrométrique ou nanométrique elle peut aussi nous renseigner sur la taille des grains.

Le fonctionnement du microscope électronique à balayage MEB est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Ces électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume appelé poire d'interaction. Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents. Dans ce volume d'interaction les électrons de faisceau vont perdre leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau générant ainsi de nombreux phénomènes secondaires: réflexion d'électrons et de photons, absorption d'électrons, courants induits, potentiels électriques, élévation de température locale, vibration du réseau [3].

Les analyses micrographiques de nos échantillons ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage de type FEI Quanta 200 (Figure B.I.3) opérant sous une tension d'accélération de 15 KV avec des agrandissements allant jusqu'à 100000 fois.



Figure B.I.3. Microscope FEI Quanta 200.

I.2.3. Analyse Infra Rouge a Transformée de Fourier (IRTF)

Cette technique est utilisée pour l'identification de molécules à partir de longueurs d'onde d'absorption dans le domaine de l'infrarouge moyen. La spectrophotométrie infrarouge est une méthode d'analyse destructive, basée sur l'étude de l'absorption par l'échantillon des radiations électromagnétiques de longueurs d'ondes λ compris entre 1 et 1000 μm , soit nombre d'ondes $\nu=1/\lambda$ compris entre 1 et 10^{-3} m^{-1} . La partie la plus riche en informations et la plus accessible du point de vue expérimental est celle du moyen infrarouge (λ compris entre 2,5 et 25 μm soit ν compris entre 0,04 et 0,4 cm^{-1}). Les absorptions dans ce domaine forment une sorte d'empreinte spectrale des composés caractéristiques des liaisons interatomiques qui les composent [4].

L'acquisition des données infrarouge est effectuée au spectromètre de transformée de Fourier de type IR Prestige-21 Shimadzu FTIR (Figure B.I.4). Les spectres sont enregistrés en absorbance à température ambiante dans le domaine de longueur d'onde 4000-400 cm^{-1} .

****Protocole expérimental :***

Pour réaliser les pastilles d'échantillon supporté dans KBr, 10 mg d'échantillon sont mélangés à 100 mg de bromure de potassium (KBr). Le mélange est ensuite comprimé sous une pression uniaxiale de 1 GPa. Ce type de préparation permet d'analyser, dans les conditions ex situ uniquement, les bandes de vibration les plus intenses du matériau, sans saturation du détecteur.



Figure B.I.4. Spectrophotomètre IRTF.

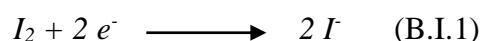
I.2.4. Indice d'iode

I.2.4.1. Définition

L'indice d'iode est une mesure du volume poreux présent pour le domaine de diamètre 10 à 28 Å. Cet indice se réfère à la quantité en milligrammes d'iode adsorbé par un gramme de charbon actif lorsque la concentration à l'équilibre est de 0,02 normale (ASTM D4607, LAS2752). Des charbons actifs ayant un indice d'iode élevé conviendraient pour l'adsorption à partir de solutions aqueuses des substances de faible poids moléculaire, la molécule d'iode ayant une surface 4.4 \AA^2 , ce qui correspond à la surface spécifique dans les pores avec des diamètres moins de 10 Å. Cet indice est très important pour la caractérisation des charbons actifs parce qu'il donne une idée essentielle sur la surface disponible pour les substances de petite taille pouvant atteindre les micropores [5].

I.2.4.2. Méthode iodométrique

L'iodométrie concerne la réaction avec une solution titrée d'iode. Elle est liée au titrage de l'iode libéré dans les réactions chimiques :



L'analyse par iodométrie est basée sur les phénomènes d'oxydoréduction, si l'on ajoute de l'iode libre à une solution de thiosulfate de sodium (réducteur), il se produit la réaction suivante :



1.2.4.3. Réactifs

- Solution d'iode (0,1N);
- Solution thiosulfate de sodium pentahydraté (0,1N) ;
- Solution d'amidon (1%) dans l'eau bouillante ;
- Acide chlorhydrique (5% v/v) ;
- Solution bichromate de potassium (0,1N) ;
- Solution d'iodure de potassium (0,1N).

1.2.4.4. Préparation des solutions

Pour préparer une solution d'iode de concentration 0,1 N. On pèse 30 g d'iodure de potassium cristallisé et on les dissout dans la quantité d'eau la plus faible possible. Après, on pèse 12,69 g d'iode sublimé et on le rajoute à l'iodure de potassium se trouvant dans la fiole jaugée, ensuite on agite, la fiole étant fermée, jusqu'à ce que l'iode se dissolve, on complète alors avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge (1l). Enfin, on laisse la solution à l'abri de la lumière.

Pour préparer une solution de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, de concentration 0,1 N, on introduit 24,82 g de ce sel dans une fiole jaugée d'un litre. On ajoute un peu d'eau distillée jusqu'à ce que le thiosulfate se dissolve, puis on complète jusqu'au trait de jauge.

1.2.4.5. Détermination de l'indice d'iode

Peser 1 g de l'échantillon qui a été séché auparavant à 150°C dans l'étuve pendant 3 heures, le transposer dans un flacon, ajouter 10 cm^3 de HCl et remuer doucement jusqu'à ce que l'échantillon soit complètement mouillé, porter à ébullition pendant 30 secondes, laisser refroidir à température ambiante, transposer 100 cm^3 de la solution d'iode dans le flacon, le boucher immédiatement et agiter rigoureusement pendant 30 secondes, filtrer, ensuite écarter les 20 à 30 cm^3 du filtrat et récupérer le reste dans un bécher. Pipeter 50 cm^3 du filtrat dans un erlenmeyer propre de 250 cm^3 , titrer avec $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ jusqu'à ce que la solution devienne jaune pâle, ajouter 2 cm^3 d'amidon ou de thiodène fraîchement préparé et titrer goutte à goutte jusqu'à ce que la solution devienne transparente, noter le volume V' et finalement calculer la molarité du filtrat R à partir de l'équation suivante :

$$R = (0,001 \cdot V')/2 \quad (B.I.3)$$

Calculer le facteur de correction (D) qui est donné par la relation suivante :

$$D = \left(\frac{0,01}{R}\right)^{0,165} \quad (B.I.4)$$

Calculer l'indice d'iode par la relation suivante :

$$\text{indice d'iode}(mg/g) = \frac{[1269,1 - (V' \times 27,92)] \times D}{m} \quad (B.I.5)$$

I.2.5. Indice de Bleu de Méthylène

I.2.5.1. Définition

L'indice du bleu de méthylène est le nombre de milligrammes du bleu de méthylène adsorbé par un gramme de charbon actif lorsque la concentration à l'équilibre du bleu de méthylène est égale à 1 mg/L [6]. L'indice du bleu de méthylène donne une idée sur la surface disponible pour les adsorbants micro et mésoporeux. La surface occupée par une molécule du bleu de méthylène est estimée à 119 Å² [7]. Les valeurs de l'indice d'iode du Bleu de Méthylène pouvant aller jusqu'à 260mg/g [8-10].

I.2.5.2. Réactifs

- Bleu de Méthylène ;
- Acide acétique fumant ;

I.2.5.3. Détermination de l'indice de Bleu de Méthylène

Pour préparer une solution d'acide acétique 0,25% pipeter 2,5 mL d'acide acétique fumant dans 900 mL d'eau distillée et diluer jusqu'à 1L.

Pour préparer une solution de Bleu de Méthylène 1200 mg/L, peser 1,2 g de Bleu de Méthylène, le dissoudre dans 100 ml d'acide acétique (50%) et diluer à 1l.

Préparer une solution intermédiaire de 120 mg/L (100 ml) en diluant avec la solution d'acide acétique 0,25%.

Pipeter 10; 7,5; 5 et 2,5 ml de solution de BM (120 mg/L), les mettre dans des fioles 100 ml et diluer avec la solution d'acide acétique 0,25%.

Les concentrations correspondantes sont : 12000, 9000, 6000 et 3000 $\mu\text{g/L}$ qui servent à préparer la courbe d'étalonnage à $\lambda = 665 \text{ nm}$.

***Procédure :**

Peser 0,1 g de charbon actif, ajouter 25mL de la solution de BM 1200 mg/L et agiter pendant 30 minutes. Filtrer et analyser à $\lambda=620\text{nm}$.

***Calculs :**

$$\text{Quantité de BM adsorbée en(mg/g)} = \frac{(C_0 - C_{eq}) \cdot V}{m} = \frac{(1200 - C_{eq}) \cdot 0,025}{0,1} \quad (B.I.6)$$

I.2.6. Détermination de la surface accessible au Bleu de Méthylène

Le Bleu de Méthylène est un colorant type qui sert à calculer la surface accessible aux molécules assez grandes. Une masse de 0,1 g de matériau étudié est agitée avec 25 mL de solution de bleu de Méthylène à des concentrations différentes, le mélange est agitée pendant 2 heures puis filtré et analysé. On applique l'isotherme de Langmuir pour calculer la capacité d'adsorption maximale (b). La surface disponible au Bleu de Méthylène est calculée par l'équation suivante [11]:

$$S_{BM} = \frac{b \cdot N \cdot S}{M_m} \quad (B.I.7)$$

Avec :

S_{BM} : surface spécifique (m^2/g) ;

b : capacité maximale d'adsorption (mg/g) ;

N : nombre d'Avogadro ($6.023 \cdot 10^{23}$) ;

S : surface occupée par une molécule de Bleu de Méthylène (119Å^2) ;

M_m : masse molaire du Bleu de Méthylène (319.86 g/mol).

I.2.7. pH de Point de Charge Zéro (pH_{pcz})

I.2.7.1. Définition

Le pH_{pcz} est défini comme étant le pH pour lequel il y a absence de charge positive ou négative à la surface du charbon actif. L'adsorption de soluté sur une surface solide dépend fortement du pH de la solution ainsi que du pH_{pcz} de la surface de l'adsorbant utilisé.

1.2.7.2. Protocole expérimental

Un volume de 50 ml d'une solution de NaCl (0,01M) est placé dans des flacons à bouchons, le pH est ajusté de 2 à 12 en ajoutant l'hydroxyde de sodium ou l'acide chlorhydrique concentré ; une masse de 0,15 g de charbon actif est ensuite ajoutée aux solutions de NaCl de différents pH. Après 48 heures d'agitation le pH_{final} est mesuré. On trace le pH_{final} en fonction du $\text{pH}_{\text{initial}}$. Le pH qui correspond au point d'intersection avec la ligne $\text{pH}(\text{final}) = \text{pH}(\text{initial})$ est le pH_{pcz} du charbon.

Chapitre II :

Élaboration et caractérisation des matériaux

II.1. Introduction

Plusieurs étapes de synthèse, de caractérisation et d'évaluation vont être nécessaires pour la réalisation du photocatalyseur qui sera composé de ZnO ou TiO₂ et de charbon actif. Une technique appropriée va être utilisée pour la synthèse des matériaux composites. Plusieurs techniques de caractérisation vont être appliquées afin de s'assurer de la bonne réalisation des nanomatériaux et des résultats attendus. Les résultats de ces analyses ont permis de déterminer les propriétés structurales, morphologiques et optiques des phases en présence dans ces oxydes.

II.2. Synthèse des matériaux

II.2.1. Choix du photo-catalyseur

Le semi-conducteur choisi doit posséder une stabilité dans différentes conditions expérimentales, une inertie chimique et biologique, un prix peu élevé, un caractère inoffensif et une grande efficacité photo-catalytique [12].

Nous nous sommes intéressés, à deux types de semi-conducteur, le dioxyde de titane (TiO₂) et l'oxyde de zinc (ZnO) commercial, qui ont un certain nombre de caractéristiques différentes. Le Tableau B.II.1 en rappelle quelques-unes [13].

Tableau. B.II.1:Caractéristiques physico-chimiques du TiO₂-anatase et de ZnO [14, 15].

Propriétés	TiO ₂ -anatase	ZnO
Masse molaire (g/mol)	79.87	81.38
Taille des particules (nm)	< 25	20
Couleur	blanche	Blanche
Surface spécifique (m ² /g)	200-220	50
Odeur	Inodore	Inodore
Point de fusion à 1.06 Bars (°C)	1825	1975

Aussi nous avons choisi d'utiliser le dioxyde de titane et l'oxyde de zinc qui présente l'avantage d'être accessible commercialement en grande quantité, ce qui nous a permis de nous affranchir des problèmes de synthèse [2].

L'oxyde de titane est le photocatalyseur qui a été globalement le plus étudié dans la littérature. Il peut permettre d'obtenir de très hauts rendements dans les réactions de dégradation photocatalytique des composés organiques [16-19]. La photoactivité de l'anatase est supérieure à celle du rutile. Le TiO₂-anatase est un polymorphe stable dans le domaine de basse température, mais il se reconverti en rutile à des températures supérieures à 500-600°C. Le TiO₂ anatase absorbe à des longueurs d'onde inférieures à 387nm.

L'oxyde de zinc peut exister dans trois structures cristallines, Würtzite, zinc Blende et Rocksalt. La plus stable thermodynamiquement est la structure hexagonale compacte, appelée zincite, avec une structure de type Würtzite [20].

Les photo-catalyseurs choisis pour cette étude sont donc l'oxyde de zinc sous forme Würtzite et le dioxyde de titane sous forme anatase, fournit par la société Aldrich. Les propriétés physico-chimiques des deux types de catalyseurs induisent des propriétés optiques différentes. Ces dernières sont d'une grande importance quant à la compréhension des différences de photo-activités qui peuvent exister entre les deux.

Plusieurs équipes se sont intéressées au développement de méthodes prédictives des coefficients d'absorption et de diffusion de la lumière en solution aqueuse [13].

Ainsi le passage d'une configuration où le photocatalyseur est en suspension dans la solution à une configuration où il est immobilisé sur un support est une étape obligatoire et semble encore donner entière satisfaction. Cette nouvelle préparation permet d'éviter l'étape de la nano filtration très onéreuse [12].

II.2.2. Support

L'objectif de la première partie de notre travail est d'élaborer des matériaux hybrides (à base de TiO_2 ou de ZnO) et charbon activé, afin de décaler leur absorption vers les grandes longueurs d'onde et obtenir une activité photo-catalytique sous rayonnement visible [21].

Des travaux ont été réalisés entraînant le développement des méthodes de dépôt du catalyseur [22- 26]. Le bon support pour déposer le dioxyde de titane ou l'oxyde de zinc doit avoir les propriétés suivantes :

- ✓ Favoriser des liaisons physico-chimiques fortes avec les particules du catalyseur sans avoir d'effet négatif sur la réactivité ;
- ✓ Avoir une grande surface spécifique ;
- ✓ Avoir une bonne capacité à adsorber les composés organiques pour être dégradés
- ✓ Avoir une configuration physique favorisant la séparation solide/eau traitée ;
- ✓ Etre chimiquement inerte.

Concernant le dépôt, Le processus de fixation du catalyseur ne doit pas perturber l'activité photo-catalytique [27].

Le charbon actif est très attrayant car il est assez bon marché, inerte et facile à fabriquer. La présence d'une structure amorphe poreuse sur du charbon actif avec des pores micro (<1 nm), méso (1-25 nm) et macro (> 25 nm) comme le montre la figure B.II.1 favorise la distribution des nanoparticules de TiO_2 et de ZnO . En outre, il fournit une surface élevée avec 900-1200 m^2/g disponible pour immobiliser des nanoparticules de TiO_2 et ZnO (Leary et Westwood 2011) [28].

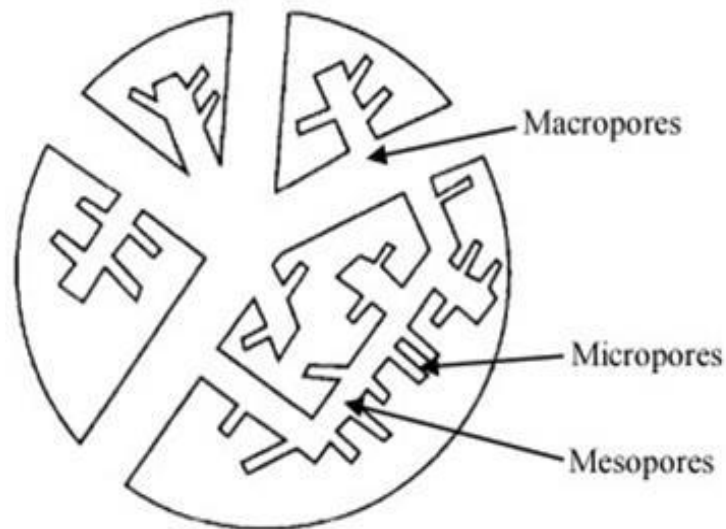


Figure B.II.1: Représentation Schématique de la distribution des pores sur les sites de charbon Actif [28].

II.3. Elaboration de l'hybride

Ce mode opératoire est normalisé par rapport à quatre grammes de CAP :

- ✓ 4 g de Charbon actif commercial Rhiedel est imprégné dans 40 mL d'acétone (10% v/v) sous agitation mécanique.
- ✓ 1g de catalyseur (TiO_2 -anatase, ZnO) est mis en suspension dans la suspension précédente. L'ensemble est agité mécaniquement pendant 8 h.
- ✓ On procède à une filtration pour récupérer le mélange. Des lavages successifs à l'eau distillée sont réalisés jusqu'à pH neutre du résidu du nième lavage. Après, on procède à un séchage à 105 °C pendant 24h, et finalement, le matériau subit un traitement thermique dans un four tubulaire à 400°C pendant 2h.

La figure B.II.2 retrace les différentes étapes de cette élaboration :

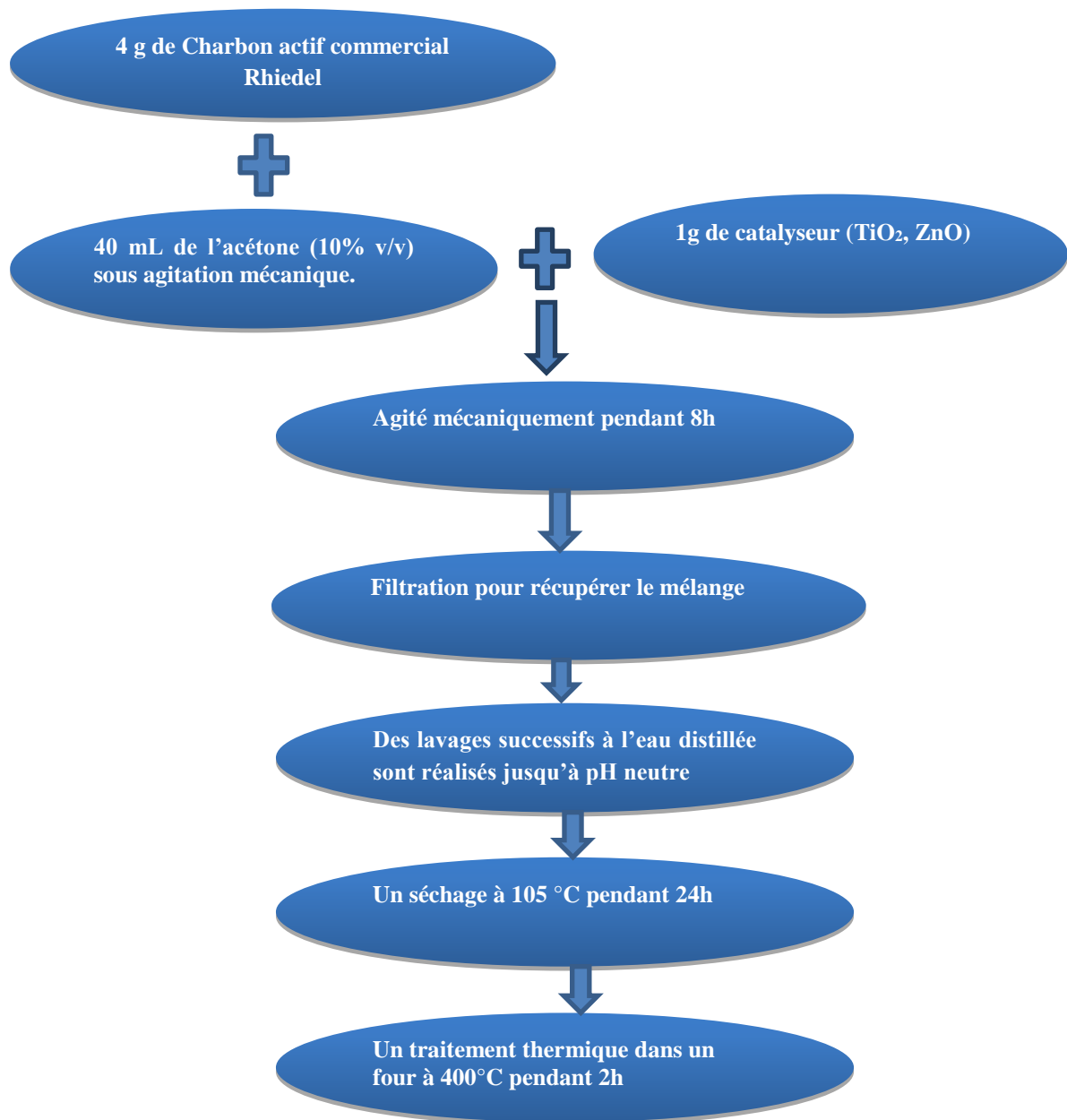


Figure B.II.2. Organigramme d'élaboration du matériau hybride

II.4. Caractérisation des matériaux :

II.4.1 Analyse des spectres de diffractions des rayons X

Les spectres résultant devront nous donner des informations sur la nature des films obtenus soit amorphes (par l'absence de pics) soit cristallins et dans ce cas nous renseigneront sur la phase cristallographique de nos oxydes et matériaux hybrides obtenus, ainsi que la taille des grains [2]. Les diffractogrammes des différents matériaux sont représentés sur les figures B.II.3, B.II.4 et B.II.5.

La figure B.II.3 représente la superposition des diffractogrammes des échantillons ZnO, CAP et CAP-ZnO. Le diffractogramme DRX du matériau de départ, CAP (figure B.II.3), montre un pic caractéristique de la phase graphite du charbon actif à 26.62° [2,25].

A partir du profil concernant l'oxyde de zinc dans la figure B.II.3, des pics clairs et bien définis à $31,6^\circ$, $34,2^\circ$, $36,2^\circ$, $47,4^\circ$ et $56,6^\circ$ sont apparus, qui confirment la structure typiquement wurtzite hexagonale des particules de ZnO [25,29].

L'analyse par DRX de CAP-ZnO (figure B.II.3) montre des pics clairs et bien définis à $31,6^\circ$, $34,3^\circ$, $36,2^\circ$, $47,5^\circ$ et $56,5^\circ$ qui sont indexés comme structure de wurtzite hexagonale de ZnO.

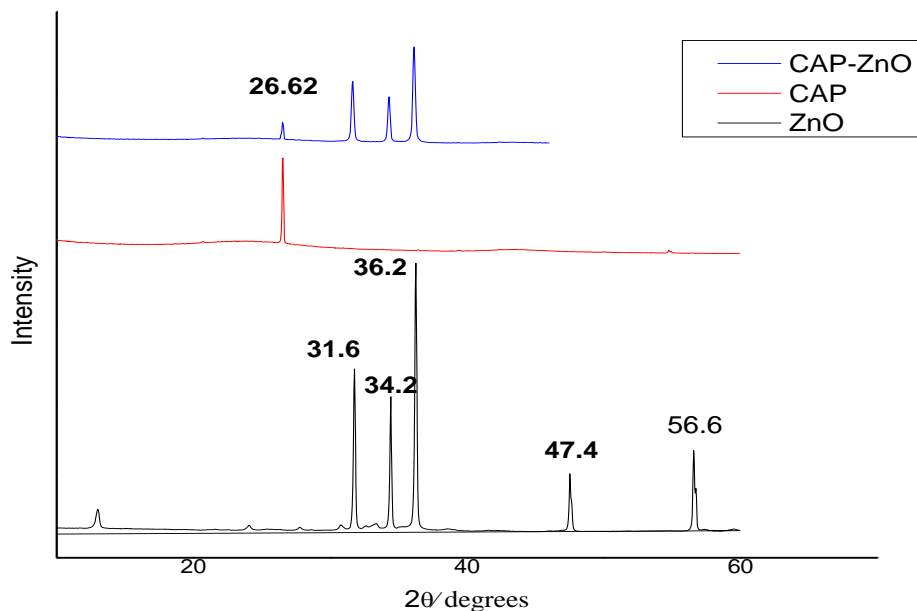


Figure B.II.3. DRX des différents matériaux: CAP, ZnO et CAP-ZnO.

Un petit pic à $26,62^\circ$ apparaît, qui est présent à 100% d'intensité relative dans le diagramme DRX du CAP, indiquant que CAP-ZnO a été préparé avec succès sans endommager la structure cristalline de ZnO pendant l'imprégnation de charbon actif et d'oxyde de zinc [30, 31].

Par ailleurs, le spectre ne comporte aucune raie supplémentaire d'intensité suffisante susceptible d'appartenir à une quelconque impureté, ce qui traduit une bonne stabilité de CAP-ZnO [32].

La caractérisation par DRX de TiO_2 et le composite CAP- TiO_2 est montrée sur les figures B.II.4 et B.II.5. Nous remarquons dans les diffractogrammes enregistrés, la présence d'un pic à $2\Theta = 26,53^\circ$ dans le spectre de CAP- TiO_2 caractéristique de la phase graphite du charbon actif [22,33].

Globalement, nous remarquons que la structure de TiO_2 n'est pas désintégrée, puisque nous constatons d'après les deux spectres (Figure B.II.4) et (Figure B.II.5) un léger déplacement de pic de $25,81^\circ$ à $25,38^\circ$ correspondant à la réflexion du plan (101) de la phase allotropique anatase de TiO_2 .

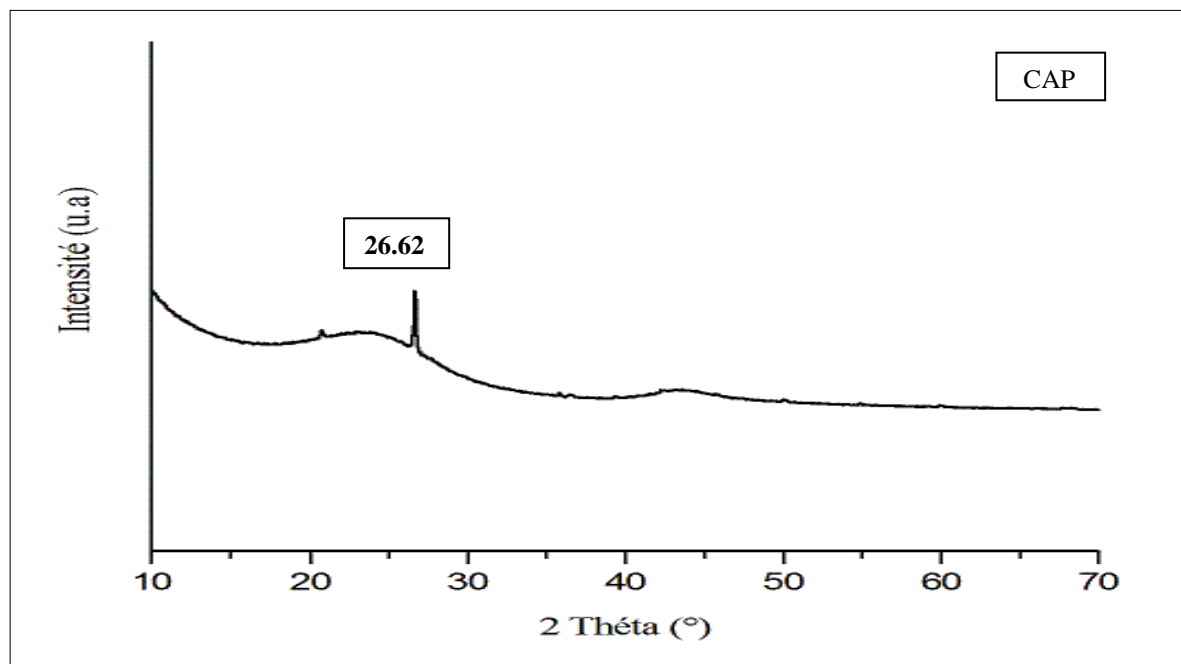


Figure B.II.4. Diffractogramme du charbon actif CAP

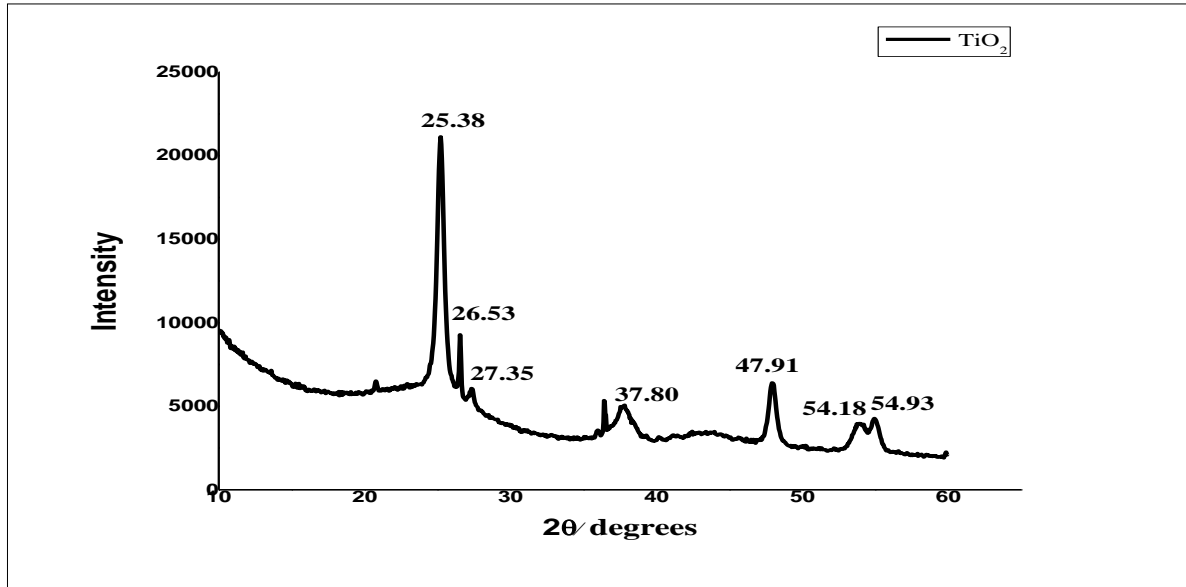


Figure B.II.5. Diffractogramme du TiO₂-anatase [2]

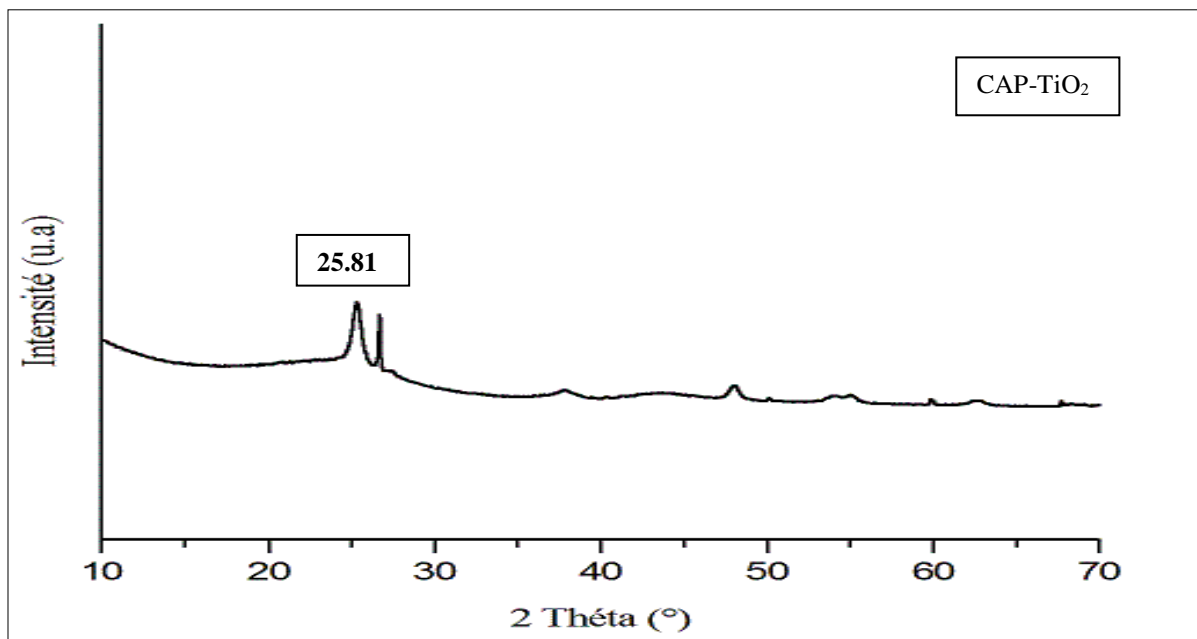


Figure B.II.6. Diffractogramme de l'hybride CAP-TiO₂

D'autres pics moins intenses apparaissent à $2\theta = 37.80^\circ$, 47.91° , 54.18° et 54.93° attribués respectivement aux plans réticulaires (004), (200), (105) et (211) de l'oxyde en accord avec les résultats mentionnés dans la littérature [15,22, 27,34]. Cette scission est une indication claire de l'introduction du TiO₂ dans l'espace interfoliaire.

II.4.2. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

Les études MEB fournissent des informations utiles concernant la morphologie de surface des matériaux [25]. Les schémas de micrographie électronique à balayage sont représentés sur la figure B.II.6 (pour les matériaux: CAP, ZnO et CAP-ZnO) et la figure B.II.7 (pour les matériaux: CAP, TiO₂ et CAP-TiO₂).

On peut voir clairement dans la figure B.II.6.a que les nanoparticules de ZnO sont agglomérées et représentées en morphologie hexagonale-pyramidale. La surface de CAP est très propre, irrégulière, poreuse (figure B.II.6.b), et de petits conglomerats de ZnO (figure B.II.6.c) sont dispersés parmi les grandes et petites particules CAP et beaucoup d'entre eux ne sont pas couverts. Cela suggère que la majeure partie des particules de ZnO a été déposée à l'intérieur des pores de CAP.

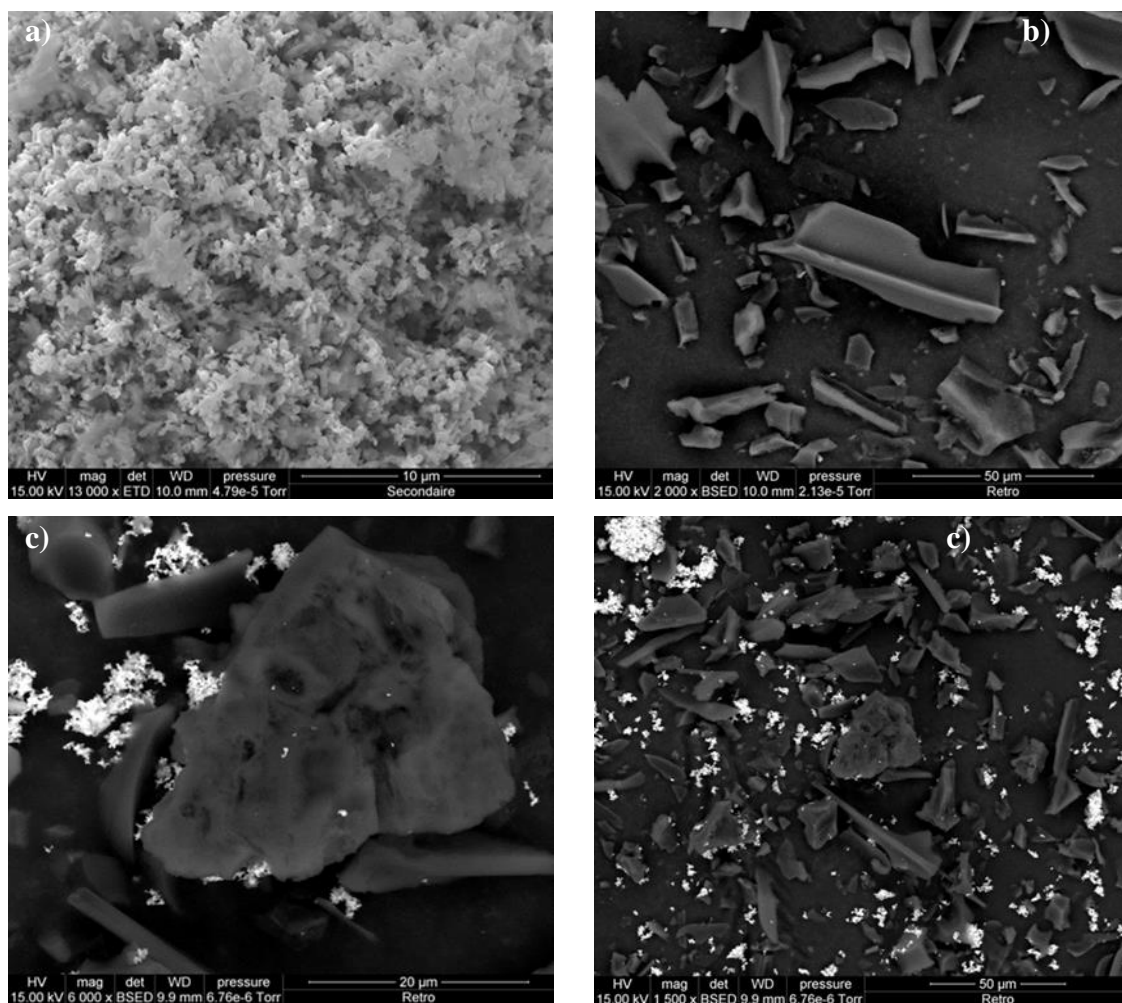


Figure B.II.7. Images MEB d'échantillons (a)ZnO pur, (b) CAP et (c) CAP-ZnO.

Indépendamment de la localisation du ZnO, le processus photocatalytique est favorable car ce dernier est dérivé de la lumière et peut recevoir les lumières UV afin de photodégrader le polluant [35], un tel résultat a également été démontré par DRX (Figure B.II.3). En présence de microémulsion, due à l'activation simultanée (pyrolyse chimique à 600 ° C), ZnO peut être induit sur la surface de CAP par la force de l'absorbabilité [2], sans endommager la structure cristalline de ZnO pendant la préparation de l'hybride [14,35].

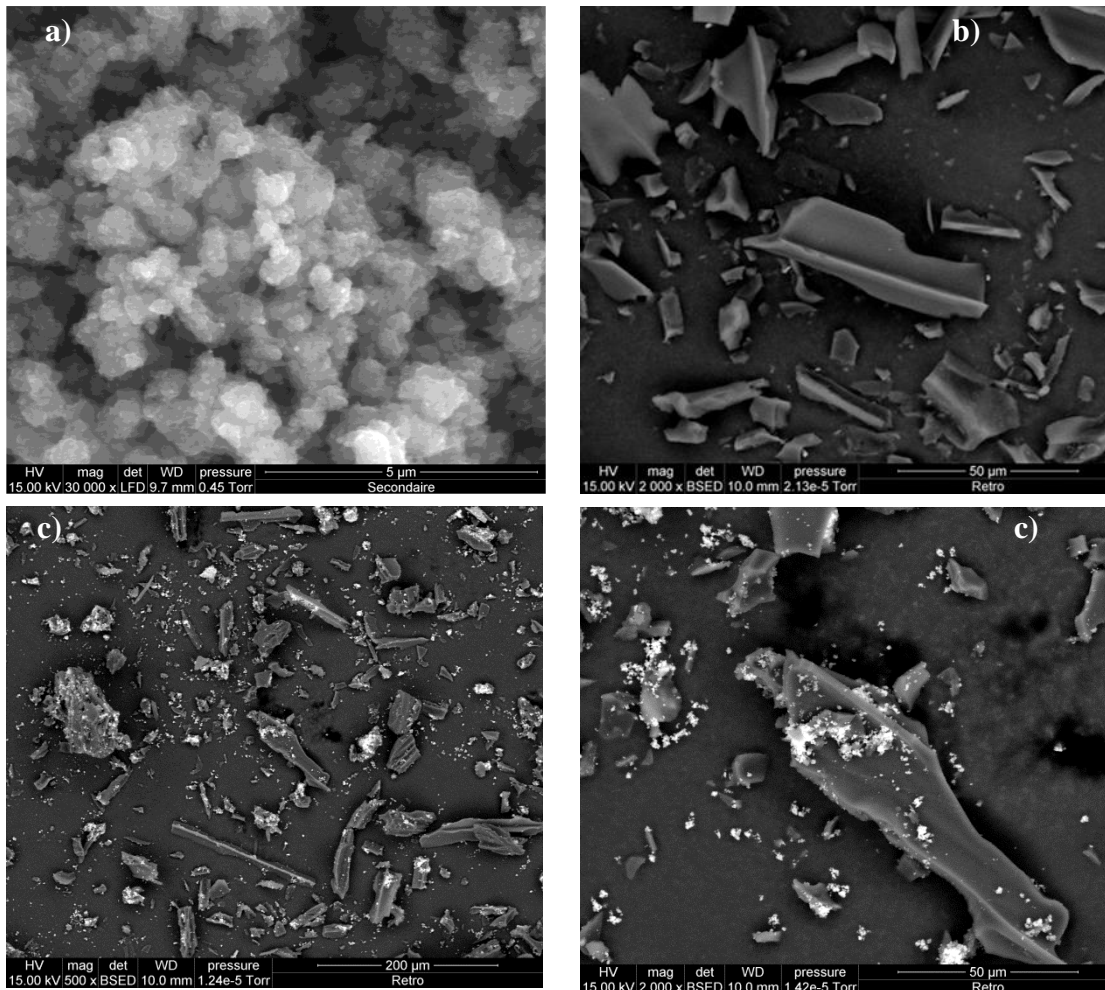


Figure B.II.8. Micrographies MEB de (a) CAP, (b) TiO₂-anatase et (c) CAP-TiO₂.

Les microphotographies des particules de TiO₂ sont représentées sous forme de flocons et les particules sont agglomérées (figure B.II.7.a).

La micrographie du charbon actif avant imprégnation (figure B.II.7.b) montre que la surface du support présente l'aspect de feuillets avec une morphologie homogène, avec une nature poreuse [22, 25].

De plus, les photographies au microscope de l'hybride CAP-TiO₂ révèlent clairement la texture de la surface. Par ailleurs, TiO₂ apparaît bien déposé sur la surface du charbon actif (figure B.II.7.c). Cependant, la plupart des trous étaient recouverts d'une fine couche de TiO₂.

II.4.3. Analyse infrarouge IRTF

Afin de comprendre la nature de la surface, une analyse Infra-rouge a été effectuée pour les matériaux suivants : CAP, ZnO, TiO₂, CAP-ZnO et CAP-TiO₂.

Les spectres IR de ZnO, charbon actif et l'hybride de ZnO sont représentés sur la figure B.II.8. Comme le montre la figure B.II.8, les bandes d'absorption de l'hybride CAP-ZnO sont dus à l'apparition de nouveaux groupes fonctionnels induits par l'activation thermique et par l'ajout de ZnO.

La bande aux alentours de 3400 cm⁻¹ correspond à la vibration d'étirement O-H du groupe hydroxyle (OH⁻) et de l'eau chimisorbée.

Dans le spectre de CAP, l'intensité du pic d'absorption à 3170 cm⁻¹ passe à des nombres d'ondes plus élevés (de 3170 cm⁻¹ à 3393 cm⁻¹) à la surface de CAP-ZnO, qui pourrait être attribuée à un accroissement de la charge positive sur les groupes OH [13] adsorbés à la surface de ZnO et CAP-ZnO, ce qui confirme les changements de l'acidité, caractère basique des groupes hydroxyle dans ces catalyseurs.

En outre, deux bandes se produisent dans la région de 800 à 1600 cm⁻¹, une bande à la longueur d'onde de 850 à 950 cm⁻¹ associée à la structure C-O-C sur la surface de CAP-ZnO et une bande à 1556 cm⁻¹ correspondant à la vibration d'étirement C = C indique la présence d'un anneau aromatique, ces bandes sont structurées en ZnO et CAP-ZnO composite en raison de l'interaction entre CAP et ZnO [22, 36].

La bande à 1710 cm⁻¹ correspond à la vibration d'étirage en C = O du groupe carbonyle et indique la présence d'acide carboxylique ou d'ester.

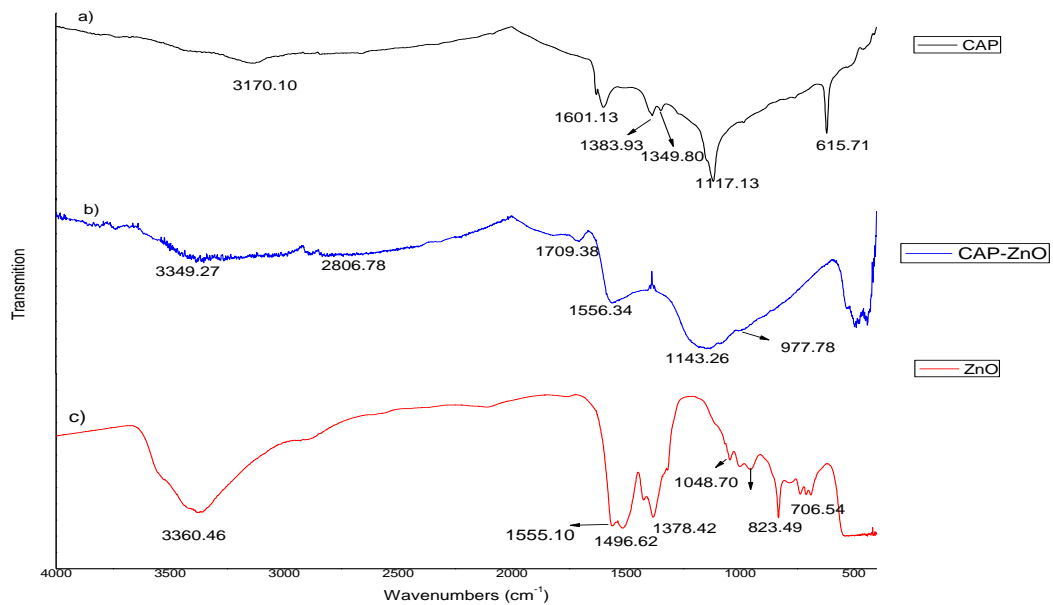


Figure B.II.9. Les spectres IRTF des échantillons: (a) CAP, (b) CAP-ZnO, (c) ZnO.

La bande à environ $400\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ associée à la vibration d'élongation du Zn-O nanoparticule [2, 37].

Pour tous les échantillons obtenus, la bande à 1020 cm^{-1} associée à la vibration d'étirement du $\nu\text{C-O}$ pourrait être affectée aux phénols, aux éthers aromatiques, aux groupes lactones et aux structures époxydes.

Les spectres IR de TiO_2 , CAP et l'hybride de TiO_2 sont représentés sur la figure B.II.9, et donnent les informations suivantes: [2, 27, 34, 38].

- La bande large située dans l'intervalle $3200\text{-}3800\text{ cm}^{-1}$ correspond aux vibrations d'élongation des groupements OH de la couche octaédrique, et de l'eau chimisorbée.
- La bande présente à 1739 cm^{-1} associée au mouvement d'élongation de C=O du groupement carbonyle peut indiquer la présence d'acides carboxyliques et/ou esters.
- La bande centrée vers 1630 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de déformation des groupements OH des molécules H_2O adsorbées entre les feuillets.

Il est intéressant de noter que ces deux bandes de groupements OH sont réduites d'une façon significative dans l'échantillon CAP- TiO_2 . Cela s'explique par le fait de calcination de ce matériau durant la procédure d'imprégnation qui provoque l'évaporation d'eau de la structure.

- Une autre bande située à 1541 cm^{-1} associée au mouvement d'élongation de la liaison C=C indiquant la présence d'un cycle aromatique.
- A 1035 cm^{-1} nous observons un pic en relation avec le mouvement d'élongation de C-O caractéristique du phénol et/ou une structure époxyde, des éthers aromatique et des groupements lactones.

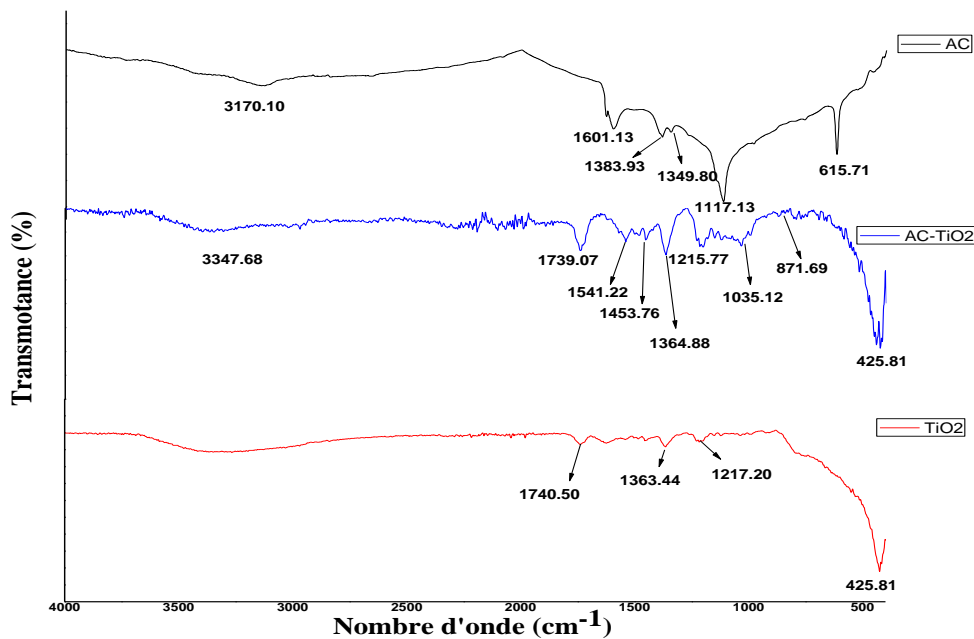


Figure B.II.10. Caractérisation par IR des matériaux : TiO_2 , CAP et le composite CAP- TiO_2 .

Il est à noter la présence de deux nouvelles bandes de faible intensité aux environs de 425 cm^{-1} et 867 cm^{-1} après introduction de TiO_2 et attribuées à :

- La bande à 867 cm^{-1} est attribuée qu'à elle à la vibration d'élongation associée à la liaison Ti-O-C, une vibration montrant une forte liaison et une bonne synergie entre la bande Ti-O et la matrice CAP.
- Une dernière bande se situant à 425 cm^{-1} associée à la vibration d'élongation de la liaison Ti-O, affirmant une autre fois l'imprégnation du CAP par le TiO_2 .

Dans le spectre de CAP, l'intensité du pic d'absorption à 3170 cm^{-1} passe à des nombres d'ondes plus élevés (de 3170 cm^{-1} à 3347 cm^{-1}) à la surface de CAP- TiO_2 , qui pourrait être attribuée à un accroissement de la charge positive sur les groupes OH [38] adsorbés à la surface de TiO_2 et CAP- TiO_2 , nécessaire à une bonne activité photo-catalytique.

II.4.4. Indice d'iode

L'indice d'iode des adsorbants a été déterminé en utilisant la norme ASTM D4607-94 (2006). Selon cette norme, la quantité d'iode adsorbé en mg par gramme d'adsorbant avec une concentration résiduelle d'iode de 0,02 N, représente l'indice d'iode [28].

L'indice d'iode est un paramètre fondamental pour caractériser la performance des matériaux. Il donne une bonne idée sur la surface totale disponible pour l'adsorption des composés à faible poids moléculaire. Il fournit une indication sur la microporosité du matériau [2].

Afin de comparer la microporosité des matériaux étudiés, nous avons mesuré ces indices pour le charbon actif commercial, ZnO, TiO₂-anatase, l'hybride de ZnO et l'hybride de TiO₂, et les avons regroupés dans le tableau B.II.2. La figure B.II.10 les représentent sous forme d'histogrammes.

Tableau B.II.2 : Détermination de l'indice d'iode pour tous les Matériaux

Matériau	Indice d'iode (mg/g)
CAP Rhiedel	947,8
ZnO	97,9
Hybride de ZnO	816,1
TiO ₂	187,2
Hybride de TiO ₂	808,8

Les valeurs respectives sont 947.8, 816.1 et 808.8 mg/g respectivement pour : CAP Rhiedel, CAP-ZnO et CAP-TiO₂. Ces valeurs traduisent bien que nos matériaux contiennent une microporosité non négligeable. Elles indiquent aussi les bonnes capacités adsorptives de nos matériaux vis-à-vis des composés à faibles poids moléculaires [2].

On remarque que les valeurs de 187.2 et 97.9 mg/g de l'indice d'iode respectivement pour TiO₂ et ZnO représente une faible teneur en microporosité.

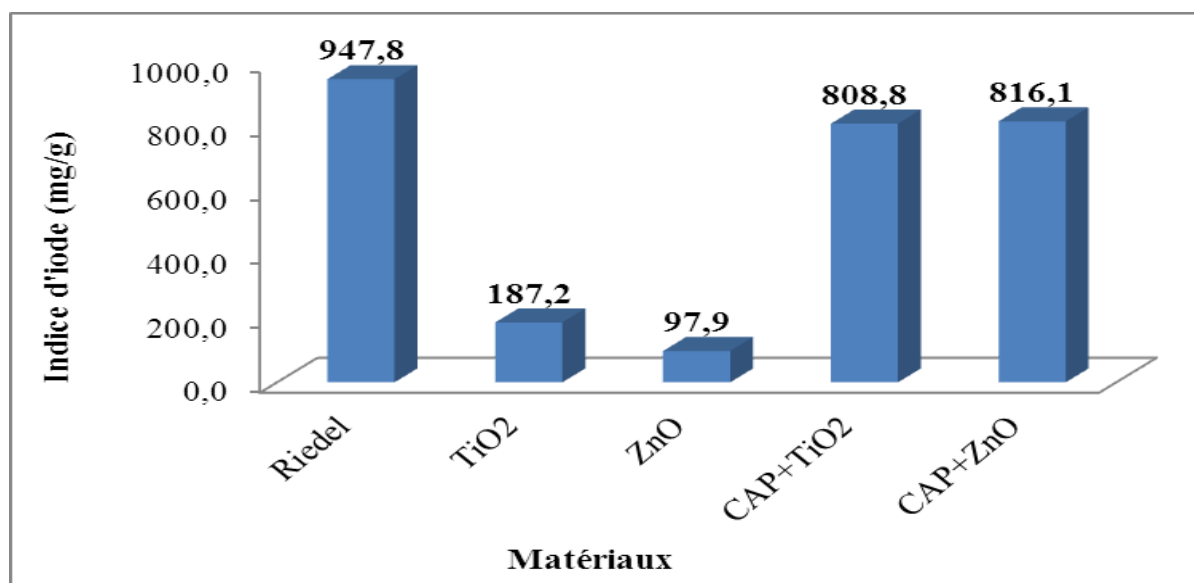


Figure B.II.11. Valeurs de l'indice d'iode pour les matériaux étudiés.

II.4.5. Indice de bleu de méthylène :

L'indice de Bleu de Méthylène a été déterminé suivant la norme *Chemviron- Carbon company method TM-11* dans laquelle on détermine l'adsorption du filtrat contenant la concentration résiduelle du Bleu de Méthylène après un contact avec le Matériau de 30 minutes. L'indice de Bleu de Méthylène représente la quantité en mg/g adsorbée par le Matériau testé [2,28].

Tableau B.II.3: Résultats de l'indice de bleu de méthylène pour différents matériaux.

Matériaux	Indice de BM (mg/g)
CAP Rhiedel	211,46
ZnO	7,82
Hybride de ZnO	134,60
TiO ₂	15,92
Hybride de TiO ₂	107,67

Les valeurs de l'indice de bleu de méthylène varient entre 134,60 à 7,82 mg/g tel que le montre la figure B.II.11. Ces valeurs montrent que pour le charbon actif Riedel, l'indice de bleu de méthylène augmente lorsque la méso-porosité augmente. En outre, nous avons observé une diminution de l'indice de bleu de méthylène pour les hybrides : CAP-ZnO et CAP-TiO₂, l'indice de bleu de méthylène décroît avec le ratio d'imprégnation et par l'infiltration des particules de ZnO et de TiO₂ au sein des pores du charbon actif. Toutefois, on note une petite valeur de l'indice de bleu de méthylène pour le ZnO et le TiO₂ implique un taux de microporosité négligeable, indique un mauvais adsorbant.

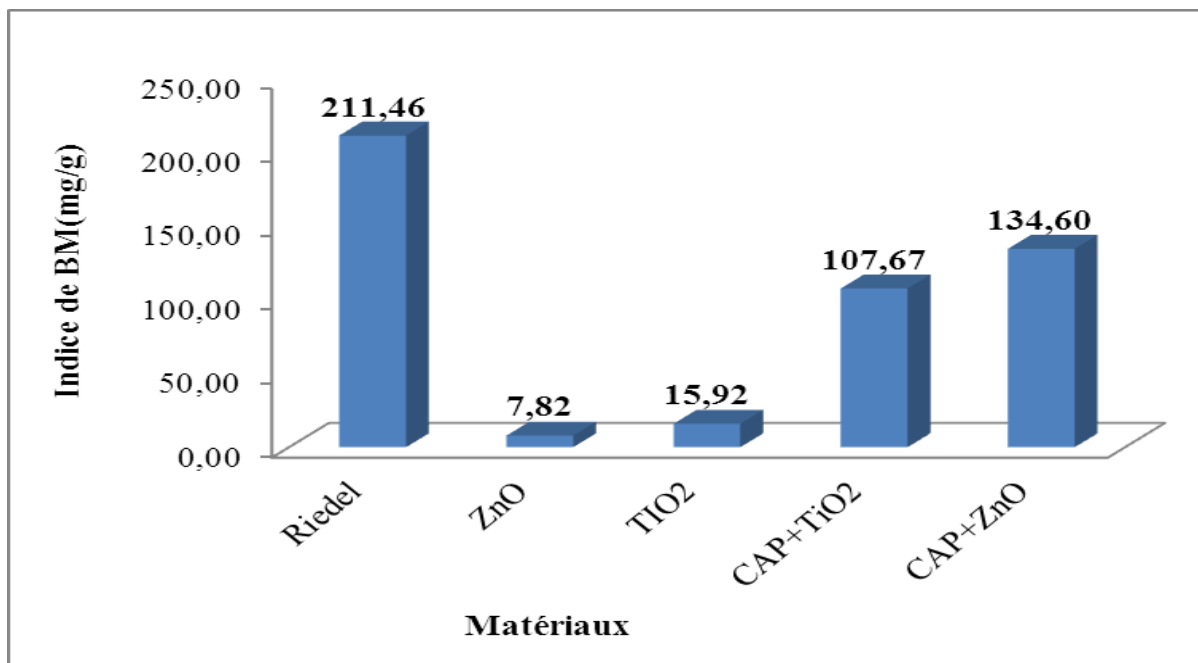


Figure B.II.12. Valeurs de l'indice de Bleu de Méthylène pour les matériaux étudiés.

II.4.6. Détermination de la surface accessible au Bleu de Méthylène

Le Bleu de Méthylène est un colorant type qui sert à calculer la surface accessible aux molécules assez grandes.

La concentration du Bleu de Méthylène à l'équilibre est calculée par l'équation $A=0.105 C_{\text{éq}}$ à la longueur d'onde $\lambda = 665 \text{ nm}$ puis on applique le modèle de Langmuir [2], [33,39]. Les paramètres de l'équation de Langmuir sont regroupés dans le tableau B.II.4 :

Tableau B.II.4: Equations et constantes de Langmuir pour l'adsorption du bleu de méthylène sur les matériaux étudiés.

Matériau	Modèle linéaire	R ²	b (mg/g)
CAP Rhiedel	$y = 0,0041x + 0,0024$	0,99	243,9
ZnO	$Y = 0,779x - 1,506$	0,99	133,33
Hybride de ZnO	$y = 0,0049x + 9E-05$	0,99	204,08
TiO ₂	$Y=0,007x+9.68$	0,99	128.20
Hybride de TiO ₂	$y = 0,0045x + 0,0024$	0,98	212,77

La surface accessible au Bleu de Méthylène pour les différents matériaux est calculée par l'équation (B.I.7), les résultats sont présentés dans le tableau B.II.5. La figure B.II.12 le représente sous forme d'histogrammes.

Tableau B.II.5: Surface disponible au Bleu de Méthylène pour les différents Matériaux.

Matériaux	S _(BM) (m ² /g)
CAP Rhiedel	546,53
ZnO	298,77
Hybride de ZnO	457,30
TiO ₂	287.30
Hybride de TiO ₂	476,76

La capacité d'adsorption dépend de la surface développée ou surface spécifique du matériau. Une surface spécifique (disponible pour le Bleu de Méthylène) de 546.53 m²/g pour le charbon actif Rhiedel indiquant que c'est un bon adsorbant. Cependant, Il convient de signaler que l'apparition des particules de ZnO et de TiO₂ dans les échantillons CAP-ZnO et CAP-TiO₂ peut diminuer la surface spécifique des particules de CAP mais laisse augurer une grande capacité d'adsorption, et permis d'obtenir un bon adsorbant.

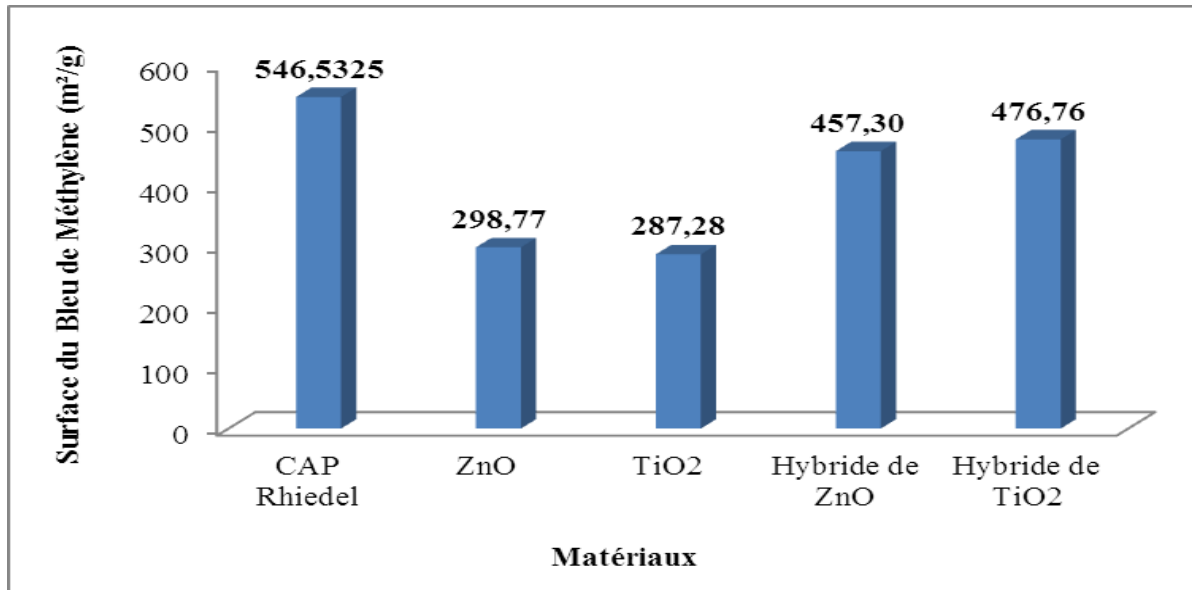


Figure B.II.13. Valeurs de la surface spécifique accessible au Bleu de Méthylène

II.4.7. pH de point de charge zéro (pH_{PCZ})

Selon le pH du milieu, la surface du matériau peut être chargée négativement, nulle ou positivement ce qui affecte les interactions électrostatiques entre la surface et les espèces en solution. Le point de charge Zéro ou point isoélectrique (pH_{PCZ}) est le pH auquel la charge de surface est neutre, la charge est positive pour un pH inférieur à pH_{PCZ} et négative pour un pH plus élevé [1,40].

Les résultats obtenus se trouvent dans le tableau B.II.6 et représentés graphiquement sur les figures B.II.13 et B.II.14.

Tableau B.II.6: Point de charge zéro des différents matériaux.

Matériaux	pH _{pcz}
CAP Rhiedel	6.84
ZnO	6,72
CAP-ZnO	7,5
TiO ₂	6 ,5
CAP-TiO ₂	6 ,63

Ces valeurs de pH_{PCZ} obtenus nous indiquent si l'adsorption est favorisée ou pas. Si la substance à éliminer est chargée positivement, à pH du soluté inférieur au pH_{PCZ} , il y a répulsion. Donc, une diminution de la capacité d'adsorption en résulte, par contre à pH du soluté supérieur au pH_{PCZ} , il y a attraction et par conséquent augmentation de la capacité d'adsorption et l'inverse si la substance à éliminer est chargée négativement [2, 32].

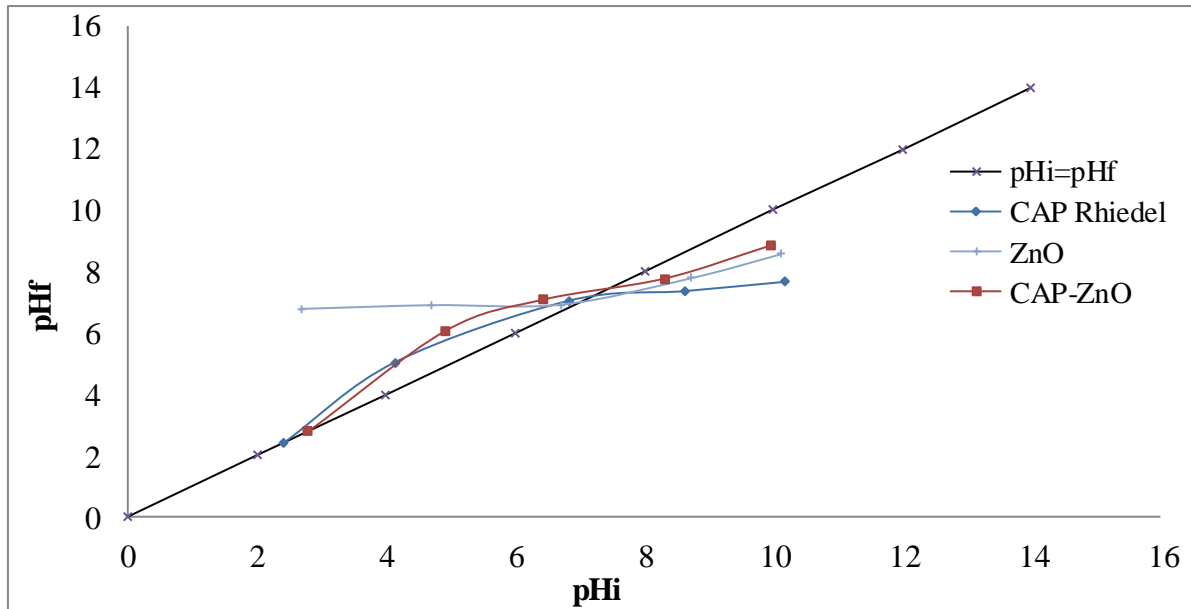


Figure B.II.14. Représentation du pH_{PCZ} pour les matériaux : CAP, ZnO et le CAP-ZnO

Prenant l'exemple de l'hybride CAP-ZnO, le pH_{PCZ} de ce dernier est d'environ 7.5. La surface de l'hybride est chargée positivement dans des conditions acides ($pH < 7,5$) par contre en milieu alcalin, elle est chargée négativement ($pH > 7,5$).

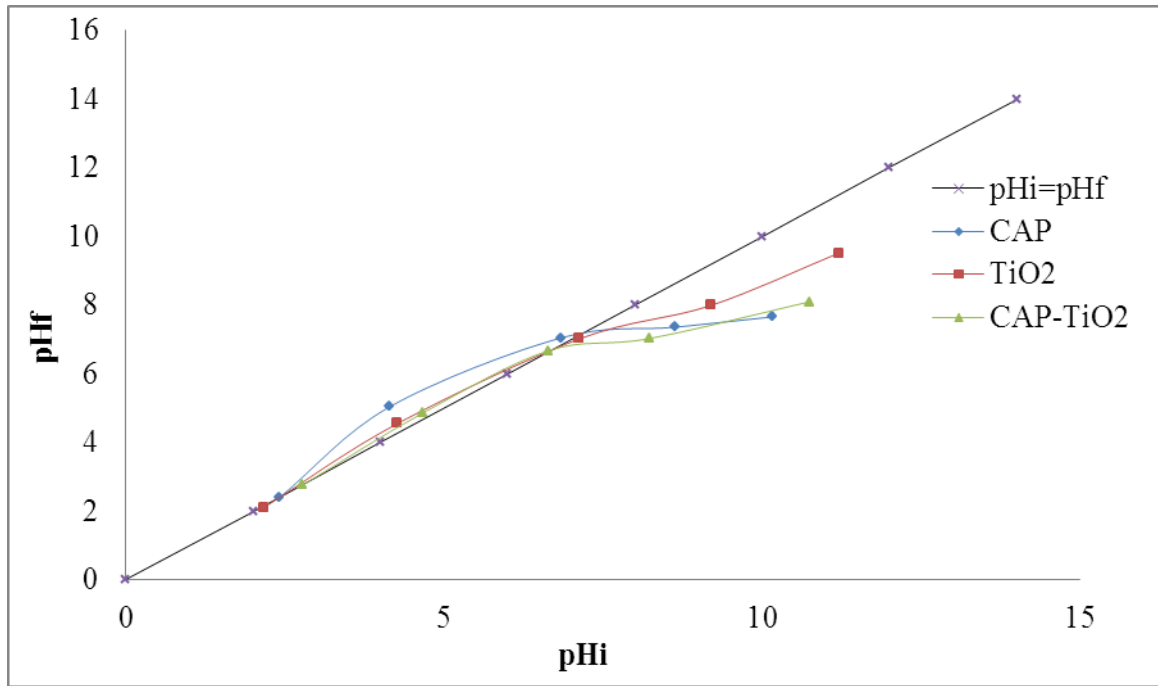


Figure B.II.15. Représentation du pH_{PCZ} pour les différents matériaux : TiO_2 , CAP et le CAP- TiO_2 .

Dans le cas de l'hybride CAP- TiO_2 , le pH_{PZC} de ce dernier est d'environ 6.63. La surface de l'hybride est chargée positivement dans des conditions acides ($\text{pH} < 6.63$) par contre en milieu alcalin, elle est chargée négativement ($\text{pH} > 6.63$).

Sous lequel toutes les expériences d'adsorption ont été faites à un pH inférieur à 6,5. Le PCP dans la solution aqueuse est sous forme d'anion pentachlorophénolate et la surface du charbon était chargée positivement.

II.5. Conclusion

Il convient à signaler que la diminution de la micro et la méso-porosité et la surface spécifique des hybrides due à l'infiltration des particules de ZnO et de TiO₂ dans les échantillons (CAP-ZnO et CAP-TiO₂). Ce résultat est en accord avec les conclusions tirées à partir des analyses par DRX, MEB et FTIR.

Nous avons remarqué une porosité plus hétérogène où une structure mixte microporeuse et méso-poreuse qui existe. D'ailleurs, la présence des groupements fonctionnels peut aussi avoir une influence sur la fixation de l'adsorbat en fournissant des sites supplémentaires pour l'adsorption, Ce qui peut expliquer la capacité d'adsorption obtenue.

On peut noter en outre que le pH_{PZC} de l'échantillon de CAP-ZnO est beaucoup plus élevé que la valeur de pH_{PZC} du ZnO nu, tandis que le pH_{PZC} de l'échantillon de CAP-TiO₂ est presque identique à celui du TiO₂ nu. Les résultats ci-dessus suggèrent une interaction de surface plus efficace entre ZnO et CAP, probablement au moyen d'une interface de contact commune.

Références bibliographiques

- [1] H. Bessaha, «Synthèses, caractérisations et applications d'argiles anioniques du type hydrocalcite a la dépollution des eaux», Thèse Doctorat, Université de Mostaganem, Algérie.
- [2] H. Belayachi « Elaboration de supports poreux carbonés par imprégnation», thèse de doctorat, Université Abdelhamid ibn Badis, Mostaganem, 2016.
- [3] M.Grandcolas. « Etude de matériaux textiles à base de dioxyde de titane pour la dégradation photocatalytique d'agents chimiques », Thèse de doctorat, Université de Strasbourg (France) 2009.
- [4] S.G.Derveaux. « Etude d'un traitement combiné bio-physico-chimique pour la décontamination des eaux polluées en atrazine ». Thèse de doctorat ès science en biochimie. (2004).
- [5] S. Brunauer, « The adsorption of gases and vapours ». Oxford University Press. (1944).
- [6] Ecologix Environmental systems LLC 120 Ansley way Roswell GA, 30075. Glossary of termes commonly used with activated carbon.
- [7] M.Goyal, S.Singh, and R.C.Bansal, . *Carbon Sci.* 5, 170. (2004).
- [8] Ecologix Environmental systems LLC 120 Ansley way Roswell GA, 30075. Glossary of termes commonly used with activated carbon.
- [9] M.Goyal, S.Singh, and R.C.Bansal, *Carbon Sci.* 5, 170. (2004).
- [10] M.Clements. Granular activated carbon management at a water treatment plant. Magister Ingenieriae. Faculty of engineering, Rand Afrikaans University.F (2002).
- [11] V. Minkova, S.P. Marinov, R. Zanzi, E. Bjornbom, T. Budinova, M. Stefanova, L. Lakov. Thermochemical treatment of biomass in a flow of steam or in a mixture of steam and carbon dioxide. *Fuel Processing Technology*, 62, 45–52. (2000).
- [12] L. Naidja, «Élimination du colorant orange II en solution aqueuse par voie photochimique et par adsorption, Mémoire de Magister, Université Mentouri de Constantine
- [13] M. E. M. Zekri « Mise au point d'un réacteur photocatalytique pour la dépollution de l'eau », thèse de doctorat, Université de Paris Sud, 2012.
- [14] L. Schlur « Elaboration de cellules photovoltaïques hybrides solides à base d'oxyde de zinc nanostructuré », thèse de doctorat, Université de Strasbourg, 2012.
- [15] N. Hadj Salah « Etude de la dégradation photocatalytique de polluants organiques en présence de dioxyde de titane, en suspension aqueuse et en lit fixe.», thèse de doctorat, Université de Grenoble, 2012.

- [16] Bhantkhande et Pangarkar. Photocatalytic degradation for environmental applications – a review, *J. chem Technol Biotechnol* 77(2001), 102-116.
- [17] D.W.Bahnmann, Photocatalytic detoxification of polluted waters. In: *The Handbook of Environmental Chemistry, Environmental Photochemistry*, 2.L, Boule P. (Ed.), Springer-Verlag, (1999) 285-351.
- [18] N.Daneshvar, D. Salari, A.R. Khataee, 2004. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 162 (2004) 317–322.
- [19] F.Akira, N.Rao, A.Donald Tryk,. Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 1(2000), 1–21.
- [20] V. G. Ngo « Nanoparticules hybrides oxydes métalliques/polymères : synthèse et caractérisation », thèse de doctorat, Université de Toulon, 2011.
- [21] F.Barka-bouaifel « Détection d'interactions moléculaire par LSPR et utilisation de surfaces semi-conductrices pour la dégradation photocatalytique de polluants organique sous irradiation visible », thèse de doctorat en cotutelle, Université de Lille et de L'Université de Bejaia, 2012.
- [22] H. Belayachi, B. Bestani *, N. Benderdouche and M. Belhakem, The use of TiO₂ immobilized into grape marc-based activated carbon for RB-5 Azo dye photocatalytic degradation, *j.arabjc*.2015.06.040
- [23] X. Wang, Y. Liu, Zh. Hu, Y. Chen, W. Liu, G. Zhao, Degradation of methyl orange by composite photocatalysts nano-TiO₂ immobilized on activated carbons of different porosities, *J. Hazardous Materials* 169 (2009) 1061–1067
- [24] J. Matosa, E. Garcia-Lopezb, L. Palmisanob, A. Garciaa, G.Marcib, Influence of activated carbon in TiO₂ and ZnO mediated photo-assisted degradation of 2-propanol in gas–solid regime, *J. Applied Catalysis B: Environmental*, 99, 170–180, 2010 .
- [25] P. Muthirulan, M. Meenakshisundararam, N. Kannan, Beneficial role of ZnO photocatalyst supported with porous activated carbon for the mineralization of alizarin cyanin green dye in aqueous solution, *J. Advanced Research* (2013) 4, 479–484
- [26] N. Barka « L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté », thèse de doctorat, Université Ibn Zohr, Agadir, 2008.

- [27] R. Djellabi « Contribution de la photo-catalyse à l'élimination des polluants industriels », thèse de doctorat, Université de Annaba, 2014.
- [28] C. K. Balogoun, M. L. Bawa, S. Ossen et M. Aina, Préparation des charbons actifs par voie chimique à l'acide phosphorique à base de coque de noix de coco, *Int. J. Biol. Chem. Sci.* 9(1): 563-580, 2015
- [29] M. Feriani « Synthèse et caractérisation des matériaux nanostructurés et leur mise en œuvre comme photocatalyseurs pour la dégradation du glyphosate en milieu aqueux », Mémoire, Université Lorraine et de L'Université Laval, Québec, Canada, 2016.
- [30] L. Zhou, Sh. Pan, X. Chen, Y. Zhao, B. Zou, M. Jin, Kinetics and thermodynamics studies of pentachlorophenol adsorption on covalently functionalized Fe₃O₄@SiO₂-MWCNTs core-shell magnetic microspheres, *Chemical Engineering Journal* 257 (2014) 10-19
- [31] N. Sobana, M. Muruganandam, M. Swaminathan, Characterization of AC-ZnO catalyst and its photocatalytic activity on 4-acetylphenol degradation, *Catalysis Communications* 9 (2008) 262-268
- [32] E. Abdelkader « Elaboration et Caractérisation d'oxydes mixtes semi-conducteurs à Jonctions Hétérogènes de type p-n : application à la photocatalyse pour la dépollution. », thèse de doctorat, Université d'Oran, 2014.
- [33] Hala K. Farag, Reham M. M. Aboelenin and Nady A. Fathy, Photodegradation of methyl orange dye by ZnO loaded onto carbon xerogels composites, *Asia-Pac. J. Chem. Eng.* (2016)
- [34] N. C. H. Djennas « Synthèse et Modification post-synthétique de TiO₂ mésoporeux : Application à la dégradation de polluants organiques », thèse de doctorat, Université de TLEMCEM, 2016.
- [35] DJ. R. Merouani « Traitement de colorants azoïque et anthraquinonique par procédés d'oxydation avancée (POA) », thèse de doctorat en cotutelle, Université de Lille et de L'Université de Mostaganem, 2011.
- [36] J. Chen, X. Wen, X. Shi, R. Pan, Synthesis of zinc oxide/activated carbon nano-composites and photodegradation of Rhodamine B, *Environ. Eng. Sci.*, 29 (2012) 392-398.
- [37] Z. Leila « Etude de la dégradation de quatre colorants azoïques par photocatalyse – comparaison avec d'autres procédés d'oxydation avancés (POAs) », Mémoire de magister, université de Batna.
- [38] P.A. Connor, K.D. Dobson, and J.A. McQuillan, Infrared spectroscopy of the TiO₂/aqueous solution interface. *Langmuir* 15, 2402. (1999).

[39] B. Bestani, N. Benderdouche, B. Benstaali, M. Belhakem, A. Addou, Methylene blue and iodine adsorption onto an activated desert plant, *J. Bioresource Technology* (2008).

[40] M. M. G. Hernández Orta, J. M. Barrón, R. M. G. Coronado, Y. R. L. Ramos, adsorción de pentaclorofenol en solución acuosa sobre carbones activados comerciales, *J. Rev. Int. Contam. Ambient.* 19 (3) 137-144, 2003

Chapitre I :

Matériels et méthodes

I.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous exposons les réactifs et le matériel, ainsi que les méthodes expérimentales et analytiques, propres à chaque technique d'élimination de PCP : le procédé d'adsorption, la dégradation photo-catalytique.

I.2. Polluant étudié

Dans notre étude, nous avons choisit d'éliminer un pesticide très utilisé comme agent de préservation du bois, peintures, huiles minérales pour moteur, fongicide, herbicide, insecticide et comme intermédiaire dans les productions pharmaceutiques et les colorants [1, 2], ce pesticide est le pentachlorophénol.

Le Pentachlorophénol a été fourni par (Acros) Aldrich avec une pureté supérieure à 86%. Le Pentachlorophénol est un pesticide organochloré de formule chimique C_6HOCl_5 (figure C.I.1), de masse moléculaire 266,4 g/mol et de longueur d'onde maximale $\lambda_{max} = 320$ nm. Le PCP est très peu solubles dans l'eau et possède une forte affinité pour la plupart des solvants organiques et alcools [5,6].

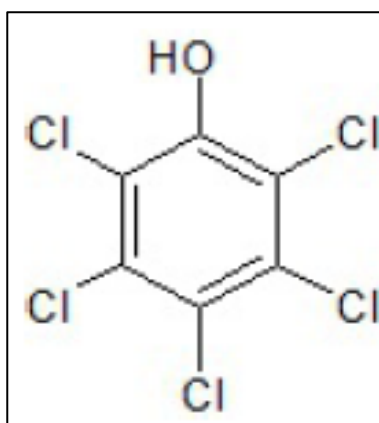


Figure C.I.1. Structure chimique du Pentachlorophénol (PCP).

I.3. Dispositifs expérimentaux :

I.3.1. Adsorption :

Les expériences d'adsorption ont été réalisées en système discontinu, à température ambiante ($22\pm 2^\circ\text{C}$) et à une vitesse d'agitation de 600 tours/minutes.

Il est à noter que le contrôle de la température a été effectué par simple lecture au thermomètre. Par ailleurs pour assurer une bonne adsorption, nous avons étudiée les facteurs influençant les propriétés de l'adsorption [7].

La centrifugation en vue de la séparation du matériau et de l'adsorbat a été effectuée à 4000 tr/min pendant 20 minutes dans une centrifugeuse (Hettich ZENTRIFUGEN D-78532 Tuttlingen, 6000U/min). Les concentrations résiduelles sont déterminées par l'analyse spectrophotométrique.

Les quantités adsorbées sont calculées en utilisant l'équation suivante :

$$Q_{\text{ads}} = (C_0 - C_{\text{eq}}) / R \quad (\text{Éq C.I.1})$$

Et pour le pourcentage d'élimination :

$$P(\%) = 100 * (C_0 - C_{\text{eq}}) / C_0 \quad (\text{Éq C.I.2})$$

Avec :

Q_{ads} : Quantité adsorbée par gramme d'adsorbant en mg de colorant/g d'adsorbant ;

C_0 : Concentration initiale en mg/L ;

C_{eq} : Concentration à l'équilibre en mg/L ;

R : masse d'adsorbant par unité de volume de solution (g/L).

I.3.2. Photocatalyse :

Les expériences d'irradiation ont été réalisées dans une enceinte fermée (Chambre UV), 69 cm de hauteur, 58 cm de largeur et 58 cm de hauteur plaquées par des miroirs pour garantir à la fois l'irradiation complète et l'isolement dans l'obscurité. L'illumination est fournie par une lampe UV (60W, 365nm) logée dans le sens horizontal de l'enceinte, l'émission de cette lampe est caractérisée par un rayonnement polychromatique. Les diverses expériences réalisées au cours de cette étude ont été effectuées dans un bécher en pyrex de capacité égale à

100mL placé sur une plaque d'agitation magnétique et la solution est homogénéisée à l'aide d'un barreau magnétique [8].

Les performances photocatalytiques des matériaux nanocomposites à diverses conditions expérimentales ont été étudiées pour déterminer la dégradation du PCP. La figure C.I.2 montre la configuration du système de processus photocatalytique [9].

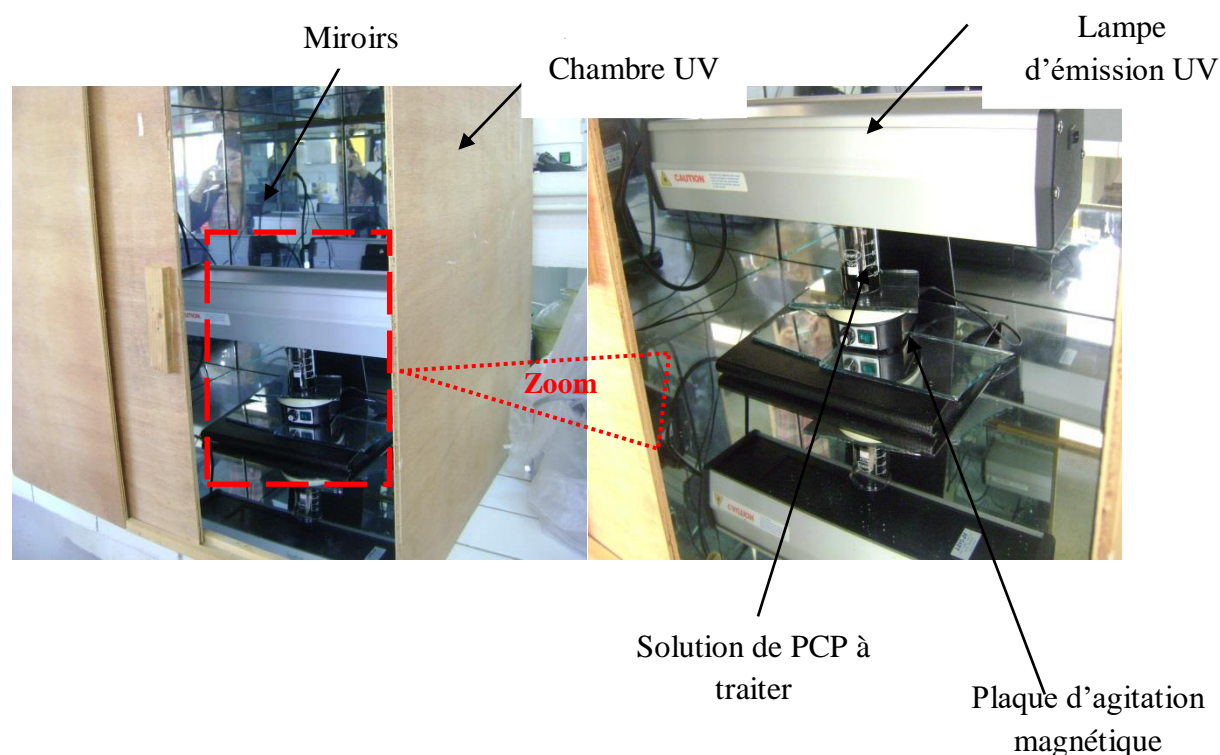


Figure C.I.2. Dispositif expérimental d'irradiation.

I.4. Méthodologie analytique :

Les techniques analytiques utilisées durant notre travail sont la demande chimique en oxygène DCO, la spectrophotométrie UV/Visible et la méthode électrochimique pour la détermination du pH [10-12].

I.4.1. Préparation des solutions aqueuses de Pentachlorophénol :

Des solutions aqueuses de PCP à diverses concentrations ont été préparées à partir d'une solution mère (stock solution) de PCP à 400 mg /L dans 0,004 mol /L de NaOH. La dilution de la solution mère (stock solution) a permis de préparer des solutions de travail. [13]

I.4.2. Méthode d'analyse :

I.4.2.1. Spectrophotométrie UV/Visible [10]

La spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée en solution. Plus cette espèce est concentrée plus elle absorbe la lumière dans les limites de la proportionnalité énoncées par la loi de BEER-LAMBERT.

La densité optique des solutions est déterminée par un spectrophotomètre préalablement étalonné sur la longueur d'onde d'adsorption de l'espèce chimique.

a) Principe

Lorsqu'une lumière d'intensité I_0 passe à travers une solution, une partie de celle-ci est absorbée par les solutés. L'intensité I de la lumière transmise est donc inférieure à I_0 . On définit l'absorbance de la solution comme.

$$A = \text{Log}_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad (\text{Eq C.I.3})$$

La relation de BEER-LAMBERT décrit qu'à une longueur d'onde λ donnée, l'absorbance d'une solution est proportionnelle à la concentration des espèces de la solution, et à la longueur du trajet optique (distance sur laquelle la lumière traverse la solution). Ainsi pour une solution limpide contenant une seule espèce absorbante.

$$A_\lambda = \varepsilon_\lambda \ell c \quad (\text{Eq C.I.4})$$

A_λ : est l'absorbance de la solution à la longueur d'onde ;

C : (mol/L) est la concentration de l'espèce absorbante ;

ℓ : (cm^{-1}) est le trajet optique ;

ε_λ : (L/cm.mol) est le coefficient d'extinction molaire de l'espèce absorbante en solution. Il rend compte de la capacité de cette espèce à absorber la lumière, la longueur d'onde λ .

La décoloration ainsi que la concentration résiduelle sont suivies par l'évolution de l'absorbance de l'échantillon à la longueur d'onde maximale.

Le taux de décoloration est calculé selon la formule :

$$\text{Taux de décoloration (\%)} = 100 \frac{A_0 - A_t}{A_0} \quad (\text{Eq C.I.5})$$

Où :

A_0 : absorbance initiale de l'échantillon.

A_t : absorbance de l'échantillon pour une durée de traitement donnée.

La spectrophotométrie UV/Visible permet de suivre la décoloration des solutions grâce aux absorbances qui évoluent en fonction du temps de traitement.

b) Etalonnage des solutions

Le spectrophotomètre utilisé est un appareil *Shimadzu 1240 UV-Vis*. Le spectre de balayage UV/visible de Pentachlorophénol en solution aqueuse est montré sur la figure C.I.3. La longueur d'onde maximale d'absorption est 320 nm. Le spectre d'absorption de PCP indique la présence de deux bandes d'absorption distinctes, la plus importante est située à 320 nm et la seconde entre 200 et 250nm. Cette dernière est composée de plusieurs pics. L'étalonnage a été réalisé, avec des concentrations en soluté variant de 0 à 3,5 mg/L, la courbe d'étalonnage est donnée par la courbe de la figure C.I.3.

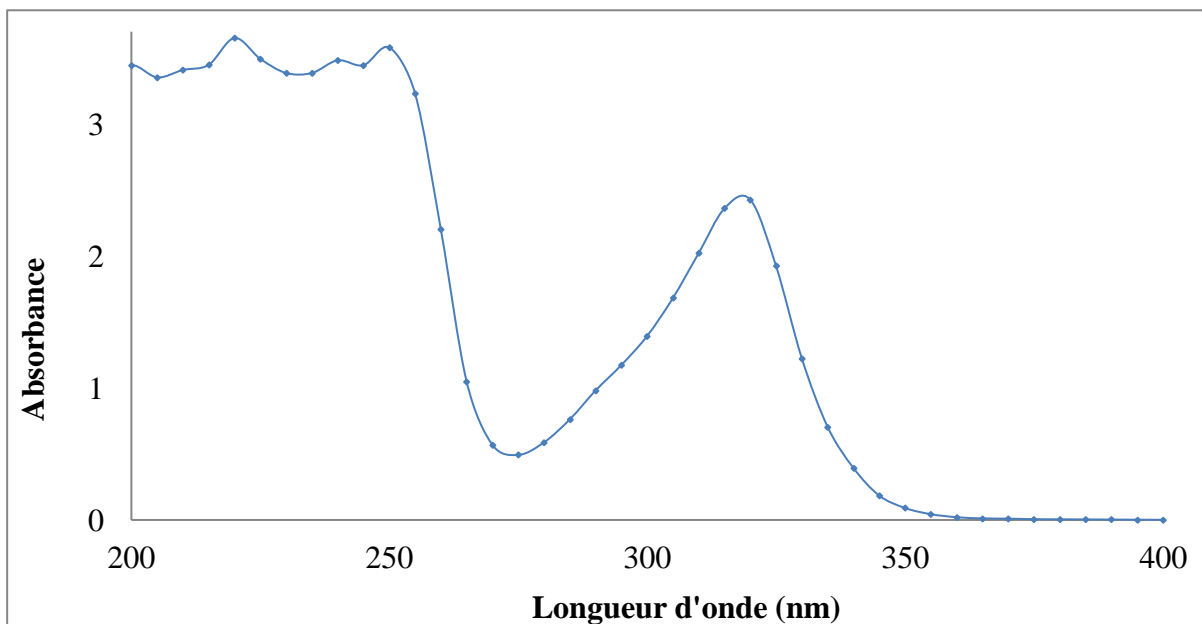


Figure C.I.3.Spectres d'absorption du PCP.

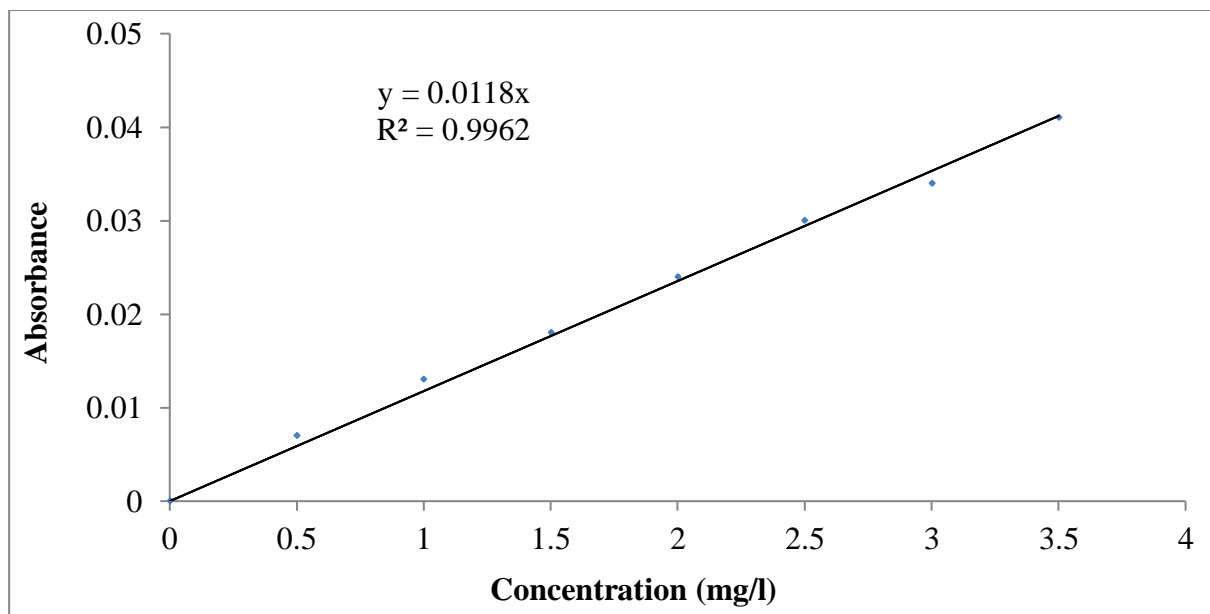


Figure C.I.4. Courbes d'étalonnage de PCP au maximum d'absorption.

L'équation de la droite donnant l'absorbance A en fonction de la concentration est : $A=0.0118 * C$, avec un coefficient de régression $R^2>0.99$; ce qui peut être considéré comme un bon ajustement linéaire. Ces équations sont utilisées pour calculer les concentrations d'une solution donnée de PCP.

I.4.2.2. La demande chimique en oxygène (DCO) [11,12] :

La DCO (Demande Chimique en Oxygène) exprime la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder la matière organique (biodégradable ou non) d'une eau. Ce paramètre offre une représentation plus ou moins complète des matières oxydables présentes dans l'échantillon (certains hydrocarbures ne sont, par exemple, pas oxydés dans ces conditions).

Afin de vérifier si les colorants subissent une minéralisation totale, nous avons suivi la variation de la demande chimique en oxygène des mélanges réactionnels en fonction du temps. Nous avons à cet effet, utilisé un DCO-mètre (Thermoreactor FB 15004) dans lequel des petites quantités de l'échantillon sont suffisantes.

Les matières seront oxydées par un excès de bichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$), en milieu acide (H_2SO_4), et à ébullition, en présence de sulfate d'argent (Ag_2SO_4) (catalyseur pour faciliter l'oxydation de certains composés aliphatiques) et de sulfate de mercure ($HgSO_4$) (agent complexant des chlorures empêchant leur oxydation en Cl_2 gazeux par le bichromate).

Un dosage de l'excès de bichromate de potassium par une solution titrée de sulfate de fer et d'ammonium ($\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) sachant que la concentration de la solution de Fe(II) n'étant pas stable (oxydation à l'air), il est indispensable de déterminer le titre de la solution avant chaque dosage. La mesure de DCO doit être faite simultanément sur les échantillons et sur l'eau pure qui est utilisée pour faire les différentes dilutions. Cette mesure constitue ce que l'on appelle un 'blanc'.

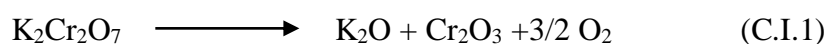
Un essai à blanc sera réalisé où l'eau à analyser sera remplacée par de l'eau distillée.

a) *Mode opératoire*

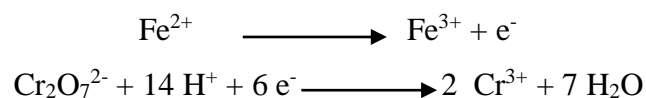
5 ml de la solution de bichromate de potassium (0,24 N) sont additionnés à l'échantillon. Le mélange est homogénéisé soigneusement puis mélangé à 15 ml d'acide sulfurique/sulfate d'argent en refroidissant avec précaution sous l'eau courante pour éviter toute perte de substances organiques volatiles. Puis la solution est soumise à une ébullition avec reflux pendant 2 heures sur une plaque chauffante. Après refroidissement. Le volume de l'échantillon est complété à 75 ml avec de l'eau distillée en suite titrée avec sulfate de fer (II) et d'ammonium en présence d'une ou deux gouttes de la solution ferroïne(indicateur). La fin du dosage est détectée par le virement de la couleur verte au rouge violacé.

b) *Equations mises en jeu*

- Réaction (1) Oxydation des matières organiques par le dichromate de potassium



- Réactions (C.I.2) d'oxydoréduction pour le dosage des ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ qui n'ont pas réagi lors de la réaction (C.I.1) par les ions Fe^{2+} .



L'équivalence de cette réaction s'observe lorsque la coloration de la solution passe du vert ou rouge violacé.

c) Résultats et interprétations

Pour l'essai à blanc on trouve une équivalence généralement en sel de Mohr de 9,6 à 9,8 ml. La valeur de DCO est calculée à partir de la relation suivante :

$$DCO(mgd'O_2 / l) = \frac{8000 * C * (V_1 - V_2)}{V_0} \quad (\text{EqC.I.6})$$

Où,

V_2 : Volume en ml de sel de Mohr versé pour l'échantillon ;

V_1 : Volume en ml de sels de Mohr pour l'essai à blanc ;

V_0 : Volume de la prise d'essai (ml) ;

C : Titre de la solution de sel de Mohr versé pour l'échantillon (ml) ;

La mesure de la DCO permet d'évaluer la minéralisation des matières organiques due au traitement. Cette méthode permet d'estimer le taux de dégradation de chaque composé organique.

Note : La DCO d'une eau à analyser doit être inférieure à 750 mg/L d'O₂.

Chapitre III :

Dégradation photocatalytique du Pentachlorophénol

III.1. Introduction :

Les photocatalyseurs ZnO et TiO₂ ont été rapportés comme les meilleurs matériaux pour la dégradation des polluants organiques dans l'eau et l'air en raison de leur capacité unique à détoxifier plusieurs contaminants environnementaux [26].

Une fois synthétisé et caractérisé, le photocatalyseur CAP dopé de ZnO ou TiO₂ va être mis en contact avec le Pentachlorophénol en vue d'une évaluation de son activité photocatalytique sous radiation. Les effets de diverses variables telles que la dose du catalyseur et la concentration initiale de PCP sur l'activité du processus de dégradation ont été évalués et discutés dans cette étude.

Dans ce travail, la température a été maintenue constante avoisinant la température ambiante pour simuler les opérations de traitement des eaux qui se déroulent généralement dans des ouvrages à ciel ouvert [8].

Tout de même, il est important de rappeler que le test de la photoactivité a été fait par la comparaison entre le rendement d'élimination photocatalytique en présence du photocatalyseur sous irradiation UV, le rendement de l'adsorption à l'obscurité et le rendement de la photolyse directe sous les mêmes conditions [27].

III.2. La photolyse :

Quand les expériences sont menées dans la lumière mais en absence du semi-conducteur, le procédé est appelé photolyse directe. La démarche expérimentale adoptée sera la suivante :

On prend 25 mL d'une solution de PCP de concentration 500 µM. Après homogénéisation de la solution, elle sera transvasée dans le bécher en pyrex qui est placé sur une plaque d'agitation magnétique. La lampe est ensuite allumée à t=0, un échantillon de la solution mère est d'abord prélevé et analysé par spectrophotométrie UV-visible, ce qui correspond au temps de démarrage (t=0min). La réaction de photolyse est déclenchée à ce

moment et des échantillons sont prélevés à des intervalles réguliers, à l'aide d'une seringue jetable ; l'analyse de ces échantillons s'effectuera toujours par spectrophotométrie UV-visible.

Les résultats sont présentés dans la figure C.III.1 et tabulés dans l'annexe C.

Note : Dans cette partie, nous avons utilisé les termes disparition et dégradation pour décrire la réaction photocatalytique entre le TiO_2 ou le ZnO et les molécules du PCP, pourtant nous n'avons pas pu démontrer sa minéralisation totale pratiquement par les méthodes adéquates.

Par ailleurs, il est établi à travers le grand nombre de publications menées sur la dégradation du PCP montrant sa minéralisation totale pour des systèmes similaires [15,28].

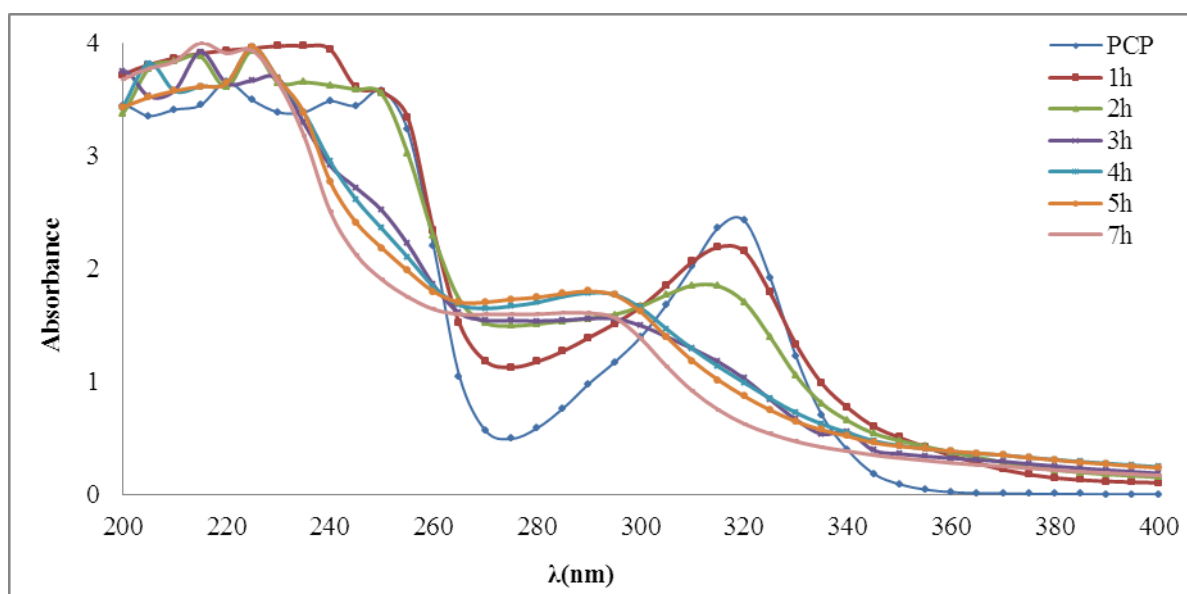


Figure C.III.1. Spectre UV-vis du PCP traité par photolyse directe.

La dégradation de la solution aqueuse de PCP a été évaluée en suivant la diminution de la bande d'absorption à 320 nm caractéristique de PCP en fonction du temps d'irradiation. L'irradiation directe de la solution de PCP en l'absence des catalyseurs conduit à moins de 10% de décomposition au bout de 60 min [29].

La figure C.III.1 montre que l'absorbance du PCP à 320 nm diminue avec une augmentation de l'absorbance du phénol détectée à 270 sous l'irradiation UV ($\lambda = 365$ nm), [30]. Par conséquent, d'autres bandes apparaissent entre 200 et 240 nm.

Confirmer la déchloration photocatalytique du PCP, jusqu'à ce que tous les atomes de Cl aient été séparés du cycle benzénique à la fin du processus. Le produit de déchloration du

pentachlorophénol est du phénol et suggère la formation de certains intermédiaires chlorés pendant la photodégradation du PCP. La présence de polychlorodibenzo-p-dioxines et de polychlorodibenzofuranes hautement toxiques dans les intermédiaires révèle que cette dégradation photocatalytique de PCP sous irradiation UV est négligeable et très toxique.

III.3. Effet de la dose :

L'effet de la masse du matériau sur la photoréduction de la suspension aqueuse (500 μM en PCP) a été étudié dans le domaine 0,4-2 g/l. En aval de l'opération, la suspension aqueuse a fait l'objet d'une agitation modérée pendant 30 min dans l'obscurité afin d'établir l'équilibre d'adsorption. Une fois cet équilibre réalisé entre la solution de PCP et les particules de matériau, la suspension est soumise à une irradiation directe par le biais d'une lampe UV opérant à 365 nm et générant une puissance de 60 watts. Les temps d'irradiation UV varient de 0 à 70 minutes. A la fin de l'opération, les échantillons sont soigneusement centrifugés pour l'élimination des particules solides [8].

La dose optimale de ZnO, sera la même trouvée pour TiO_2 -anatase, ceci, pour se mettre dans les mêmes conditions, et enfin permettre une comparaison objective.

Au départ, le suivi du processus d'élimination du PCP en fonction du temps est illustré sur la figure C.III.2 et les résultats complets sont tabulés dans l'annexe C.

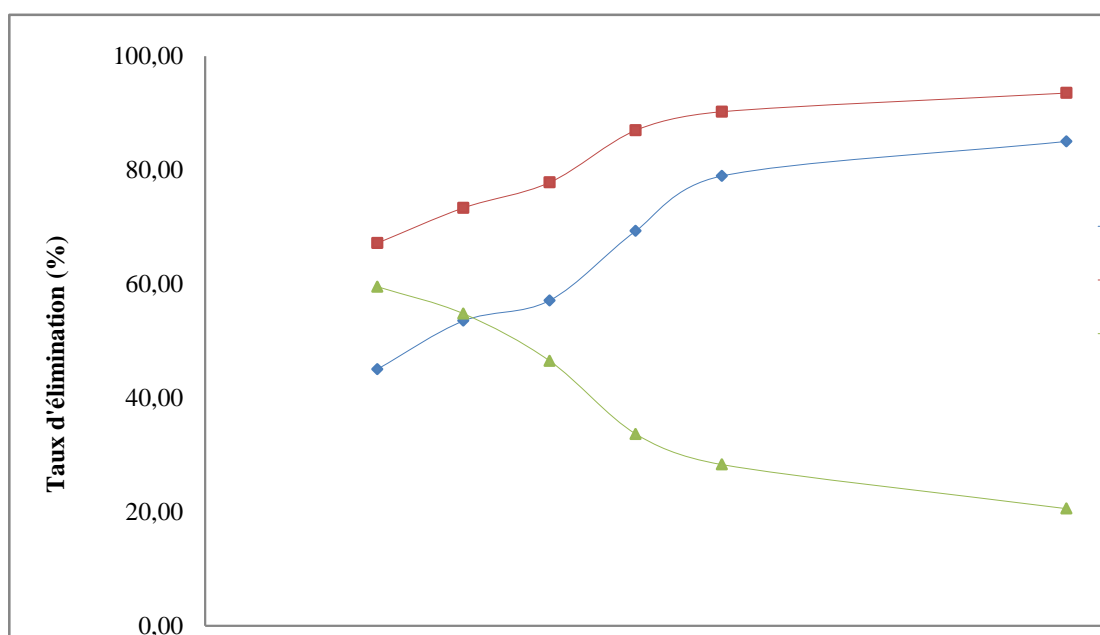


Figure C.III.2. Optimisation de la dose des matériaux étudiés.

L'analyse de ces résultats montre que la dégradation du PCP après 70 min d'irradiation UV, est plus importante pour une dose de 1g/L de CAP-ZnO et de CAP-TiO₂ avec des taux de 87% et 70 % respectivement. Tandis que la dose optimale de 0,4g/l de TiO₂ présente un taux moins important (60%). La rapidité de cette dégradation est due à la quantité de ZnO et de TiO₂ mise en jeu dans cette réaction, et à la nature de photocatalyseur, cependant, ZnO a une activité supérieure à celle du TiO₂ car il absorbe sur une plus grande fraction du spectre solaire que le TiO₂ [3, 27, 31].

En effet, l'activité photocatalytique de CAP-TiO₂ a été augmentée par rapport à celle enregistrée avec le TiO₂ dans laquelle le pourcentage d'élimination de PCP était égal à 30% au bout de 30 min comparé à 42 % avec CAP-TiO₂.

La présence d'une plus grande quantité de TiO₂ peut conduire à la formation d'agrégats de dioxyde de titane. En conséquence, la lumière UV s'infiltrer difficilement à cause de l'opacité de la solution à traiter. Ce qui finalement ne développe pas une surface de contact TiO₂-PCP plus importante que dans le cas d'échantillons moins chargés en TiO₂ [3, 8, 21, 27].

Une concentration optimale de 1 g/L sera adoptée pour le CAP-ZnO et le CAP-TiO₂ par la suite, avec 0,4g/l pour le TiO₂ et le ZnO en tant que les plus faible masse qui assure une réduction maximum du PCP.

III.4. Aspect cinétique de la photodégradation du PCP :

III.4.1. Cinétique de dégradation :

La détermination la cinétique de la réaction ainsi que l'influence de certains paramètres physico-chimiques sur la cinétique est une étape importante pour la conception et l'optimisation des systèmes industriels. L'étude de la cinétique de la réaction photocatalytique du Pentachlorophenol en fonction de la concentration initiale a été réalisée en faisant varier les concentrations initiales en PCP de 500 à 700 μM à pH initial. Les figures C.III.3-5 rapportent les cinétiques de dégradation du PCP avec chaque matériau.

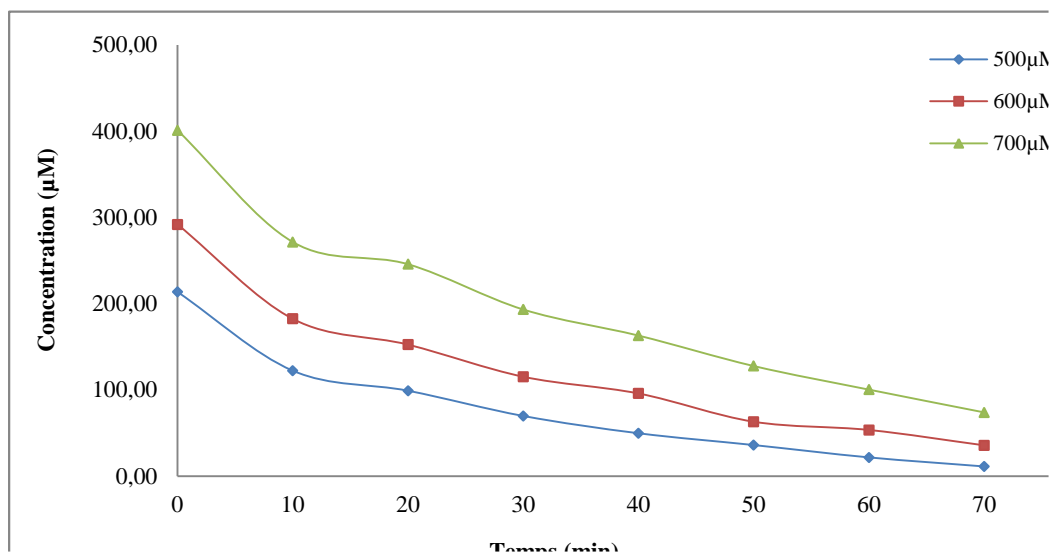


Figure C.III.3 : Cinétiques de dégradation du PCP par le CAP-ZnO à différentes concentrations.

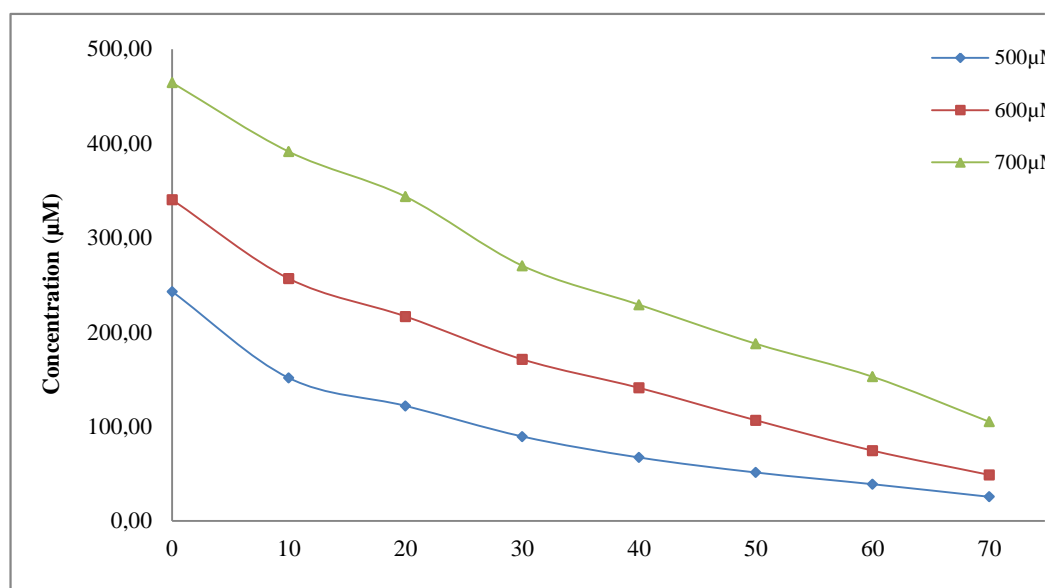


Figure C.III.4 : Cinétiques de dégradation du PCP par le CAP-TiO₂ à différentes concentrations.

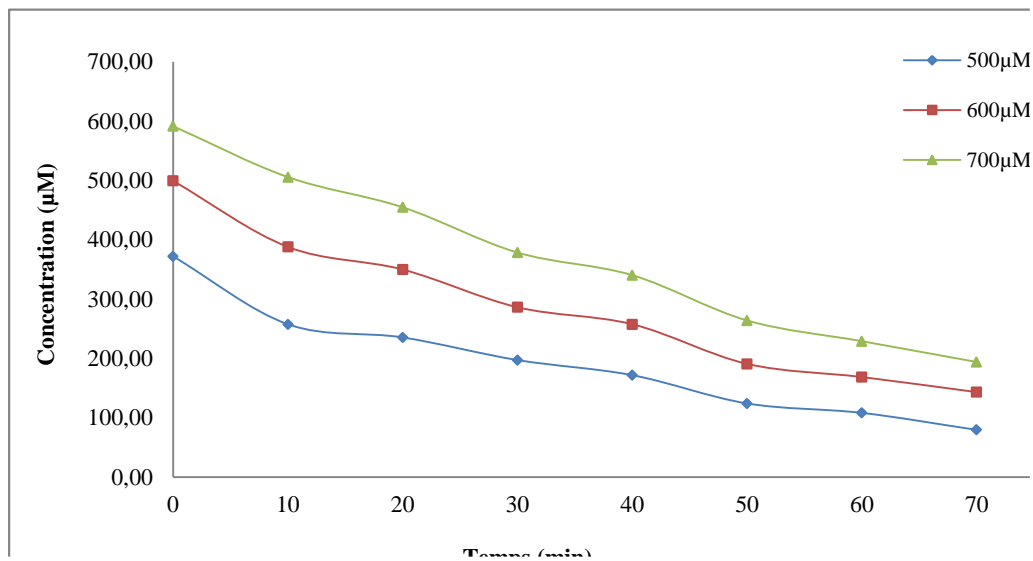


Figure C.III.5 : Cinétiques de dégradation du PCP par le TiO₂ à différentes concentrations.

Les figures montrent que l'irradiation des solutions par une source UV provoque l'élimination totale en présence d'un des trois matériaux. Cependant, chacun de ces derniers a possédés un mécanisme d'élimination approprié. Le temps nécessaire pour l'élimination est fonction de la concentration initiale. En outre, plus la concentration initiale du pesticide est importante, plus le temps nécessaire à sa disparition est long. Un temps assez long permet la production de plus de radicaux hydroxyles ainsi que leur diffusion en solution.

La photocatalyse est donc une méthode adaptée à la dégradation des polluants en très faible concentration en solution aqueuse

III.4.2. Ordre de dégradation photocatalytique du PCP :

Pour décrire les cinétiques de dégradation du PCP, nous nous sommes inspirés des résultats relatés dans la littérature. Dans la plupart des cas, la cinétique de la photodégradation de nombreuses molécules organiques, est décrite étant celle des réactions d'ordre un.

Les figures C.III.6-7 illustrent la variation instantanée de la concentration du PCP en présence des matériaux étudiés.

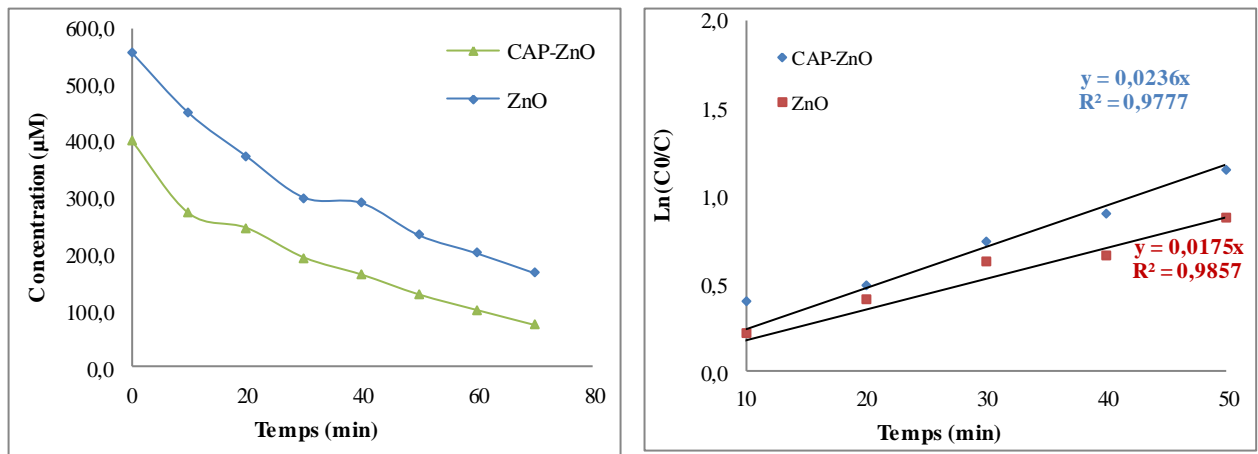


Figure C.III.6 Cinétiques de dégradation du PCP par le CAP-ZnO et le ZnO.

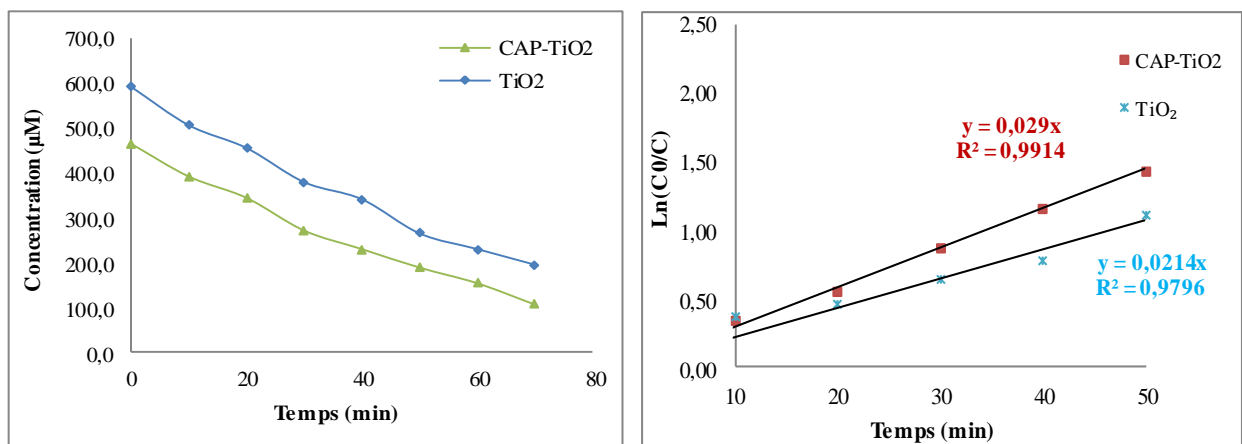


Figure C.III.7 Cinétiques de dégradation du PCP par le CAP-TiO₂ et le TiO₂.

Les résultats présentés par ces figures confirment l'efficacité du système hybride CAP-TiO₂ et CAP-ZnO par rapport aux autres matériaux (TiO₂ et ZnO) : le PCP est totalement éliminé au bout de 60 et 70 min. L'activité photocatalytique majeur du composite CAP imprégné au TiO₂-anatase ou ZnO est due à la génération des OH radicalaires en solution et à la formation des trous positifs (h^+) sur la surface du catalyseur par les rayons UV. Ces trous oxydants possèdent un potentiel redox du même ordre que les radicaux hydroxyles (2,8 Volts/ENH) [8-9, 27, 32].

Les profils de concentrations sont la somme de deux étapes comprises respectivement dans les intervalles [0, 10 min] et [10, 50 min].

La loi cinétique du premier ordre a été appliquée sur les profils instantanés dans un intervalle de linéarité compris entre 10 et 50 minutes. La loi en question s'écrit comme suit :

$$r = -\frac{dC}{dt} = k \times C \times [^{\bullet}\text{OH}] \quad (\text{Éq C.III.1})$$

Les OH radicalaires étant en excès par rapport à la concentration du PCP, il est possible de mettre : $k_{\text{app}} = k \times [^{\bullet}\text{OH}]$. Nous assistons alors à une dégénérescence de l'ordre et loi de vitesse devient plus proche d'une loi cinétique de pseudo-premier ordre. L'équation (C.III.1) est réécrite comme suit :

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_{\text{app}} \times C \quad (\text{Éq C.III.2})$$

Où

- r : Vitesse de dégradation photocatalytique (mg/L*min)
- K_{app} : Constante apparente de dégradation (min^{-1})
- C : Concentration en solution du PCP (mg /L)
- t : Temps d'irradiation (min)

L'intégration de l'équation (C.III.2) donne:

$$\text{Ln} \frac{C_0}{C} = k_{\text{app}} \times t \quad (\text{Éq C.III.3})$$

La pente de la droite $\text{Ln} (C_0/C)$ en fonction de t donne k_{app} comme pente.

Dans la fourchette temporelle $[0, 10 \text{ min}]$ les vitesses initiales ont été calculées à partir des pentes des segments reliant les deux extrémités de cet intervalle selon l'équation suivante :

$$r_0 = \frac{C_{10} - C_0}{t_{=10} - t_{=0}} \quad (\text{Éq C.III.4})$$

Avec ;

C : concentration du PCP, t : temps, $[^{\bullet}\text{OH}]$: concentration des OH radicalaires, k : constante de vitesse, k_{app} : constante de vitesse apparente.

Les constantes cinétiques des deux étapes sont reportées sur le tableau C.III.1 :

Tableau C.III.1. Constantes cinétiques de l'élimination du PCP.

	CAP-ZnO		CAP-TiO ₂		ZnO		TiO ₂	
	r ₀ (μmol/L*min)	K _{app} (min ⁻¹)	r ₀ (μmol/L*min)	K _{app} (min ⁻¹)	r ₀ (μmol/L* min)	K _{app} (min ⁻¹)	r ₀ (μmol/L* min)	K _{app} (min ⁻¹)
PCP	3,53	0,0236	3,18	0,029	2,96	0,0175	2,23	0,0214

La séquence d'efficacité déduite des taux d'élimination reste inchangée par rapport à la cinétique d'élimination, soit : CAP-ZnO > CAP- TiO₂ > ZnO >TiO₂-anatase.

III.4.3. Effet de la concentration en PCP :

Dans cette partie du chapitre, nous allons étudier l'effet de la variation de la concentration initiale en PCP sur l'allure des cinétiques de dégradation. Tous les paramètres du protocole expérimental ont été maintenus constants (pH initial de la solution et la dose des matériaux) à l'exception de la concentration en PCP pour laquelle des tests sur 500, 600 et 700 μM ont été réalisés. Les figures C.III.8-10 représentent la dégradation du PCP sur les trois matériaux à différentes concentrations.

L'influence de la concentration initiale est due aux raisons suivantes :

1. Quand la concentration en pesticide augmente la quantité de pesticide adsorbée sur la surface extérieure du catalyseur augmente, ce qui a pour effet de diminuer son activité catalytique.
2. L'augmentation de la concentration en pesticide diminue également la longueur du chemin du champ photonique traversant la solution.

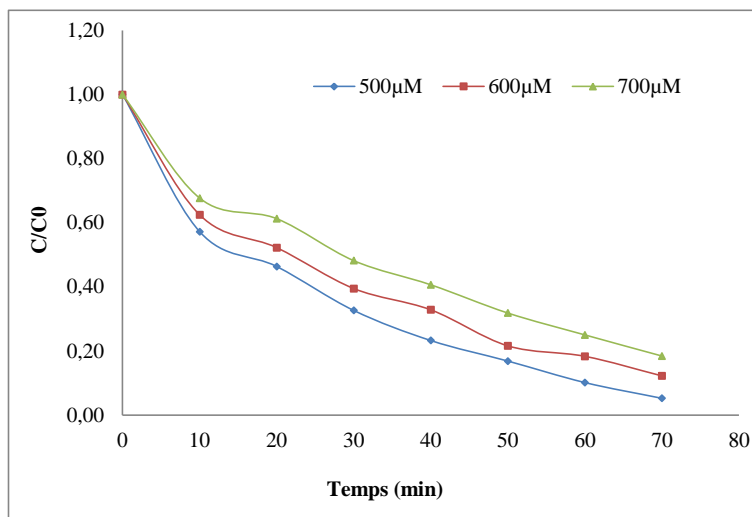


Figure C.III.8 Effet de la concentration initial en fonction du temps en présence CAP-ZnO.

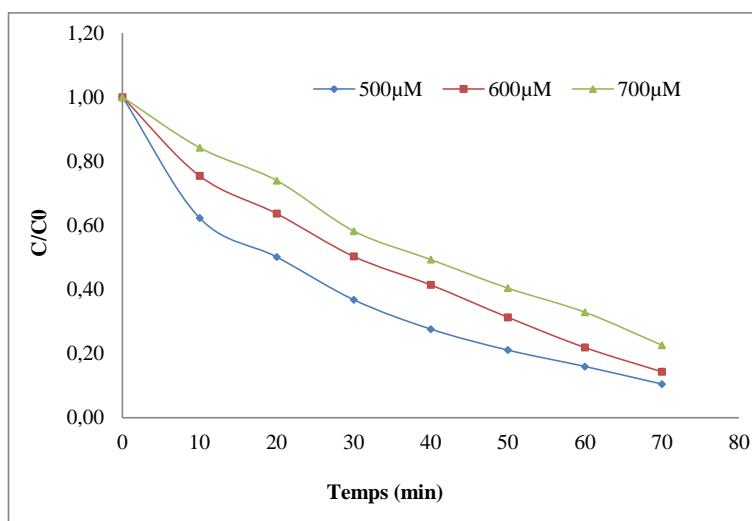


Figure C.III.9 Effet de la concentration initial en fonction du temps en presence CAP-TiO₂.

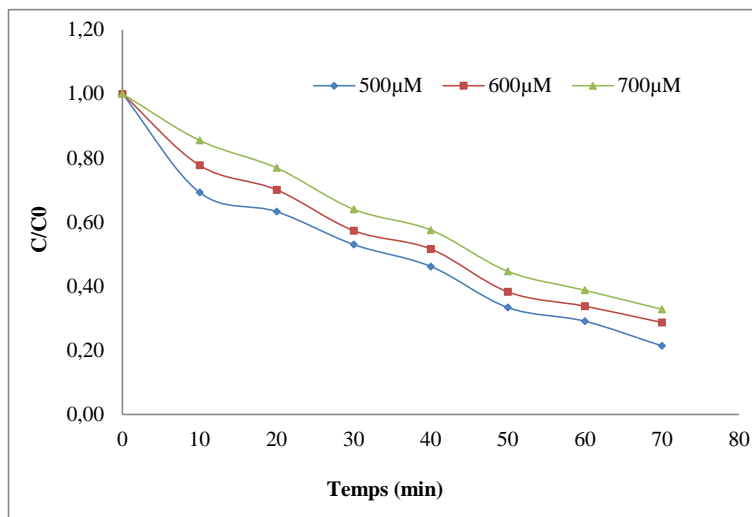


Figure C.III.10 Effet de la concentration initial en fonction du temps en presence TiO_2 .

Le modèle cinétique présenté est global et sa formulation mathématique ne tient pas compte de la dose du catalyseur. C'est pour cette raison que nous nous sommes proposé d'ajuster la photocatalyse du PCP par le modèle de Langmuir-Hinshelwood (L-H). Ce dernier est largement appliqué en photocatalyse hétérogène et prend en considération la majorité des phénomènes présents dans l'aspect catalytique de la réaction étudiée. En effet, pour une faible concentration en polluant, l'expression de la vitesse de photodégradation des polluants organiques suit la loi de Langmuir-Hinshelwood (L-H). Quatre cas sont alors possibles [8] :

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

Pour les études cinétiques seulement, il n'est pas possible de déterminer si le processus a lieu à la surface du catalyseur ou en solution. Bien que l'isotherme de L-H a été rapidement utilisée dans la modélisation, il est généralement admis que la constante de vitesse et son ordre sont apparents. Ils servent à décrire la vitesse de dégradation.

Dans le traitement des données à partir du modèle de L-H, il est admis que les réactions se produisent à la surface du catalyseur. Dans le modèle L-H la vitesse de réaction

est proportionnelle à la surface de recouvrement θ . En conséquence r_0 (mg/L*min) qui est la vitesse initiale de dégradation peut s'écrire sous la forme suivante :

$$r = - \frac{dC}{dt} = k_r \theta_x = \frac{k_r K_{ads} C}{1 + K_{ads} C} \quad (\text{Éq C.III.4})$$

Avec :

k_r : constante de vitesse de la réaction (mg/L*min),

K_{ads} : constante d'adsorption du réactant (L/mg),

C : concentration du PCP au temps t (mg/L),

L'expression de l'équation (II.4) peut s'écrire sous la forme linéaire suivante :

$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{k_r K_{ad} C_e} + \frac{1}{k_r} \quad (\text{Éq C.III.5})$$

Le tracé de $1/r_0$ en fonction de $1/C_e$ donnerait les valeurs des constantes du modèle L-H à partir de la pente et l'ordonnée à l'origine.

L'application de ce modèle appelle à l'étude de l'effet de la concentration initiale du polluant sur l'activité photocatalytique. Pour chaque concentration, la vitesse initiale r_0 est soigneusement calculée, son inverse ($1/r_0$) est tracée en fonction de l'inverse de la concentration résiduelle à l'équilibre ($1/C_e$). Cette tendance est illustrée par la figure C.III.11.

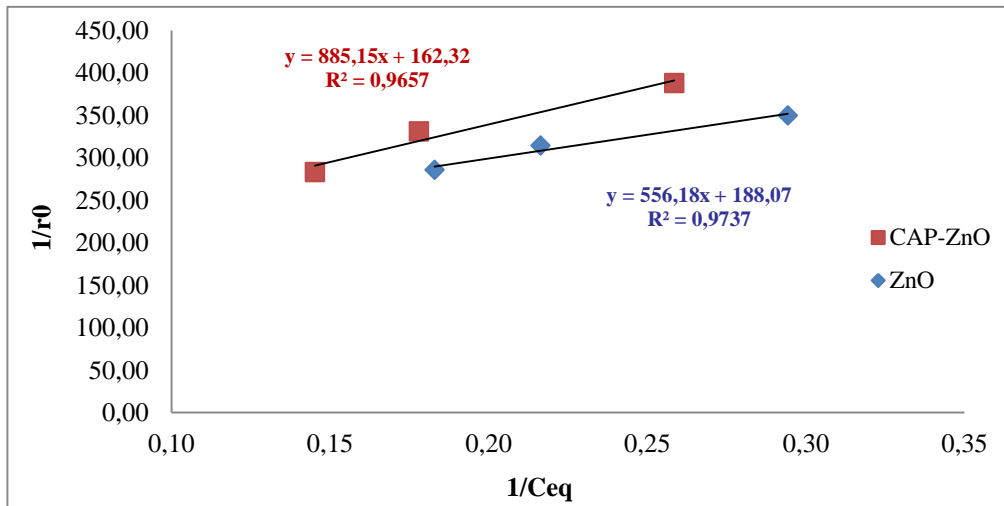


Figure C.III.11 : Cinétique d'élimination du PCP selon le modèle L-H en présence de l'hybride de ZnO et le ZnO

L'efficacité du traitement photocatalytique diminue face à une solution du PCP plus concentrée. Ceci est peut-être expliqué par les arguments suivants [8-9,18, 27,32] :

- 1) A des concentrations élevées du PCP, la compétition pour les sites actifs entraîne davantage une dégradation médiocre.
- 2) l'insuffisance des HO^\bullet générés par les particules du photocatalyseur devant l'augmentation du nombre de molécules du PCP à traiter. En effet, la production des radicaux HO^\bullet est constante pour une quantité du photocatalyseur déterminée.
- 3) la forte concentration du PCP peut ralentir l'action photocatalytique par l'empêchement d'une partie des UV à pénétrer sur la surface des particules de TiO_2 ou de ZnO en suspension (auto écran) et du TiO_2 ou ZnO supporté.
- 4) une diffusion interne de l'oxygène plus limitante à forte concentration de polluant.

On constate que les courbes de la figure C.III.11 sont linéaires avec un coefficient de corrélation égale proche de l'unité, représentant un bon ajustement linéaire. Donc, la photo élimination du PCP est en accord avec la théorie de Langmuir-Hinshelwood.

Les constantes du modèle L-H sont calculées pour les trois matériaux sont regroupées dans le tableau C.III.2 :

Tableau C.III.2. Constantes cinétiques selon le modèle L-H pour les quatre systèmes.

Matériau	K_r (mg/L min)	K_{ad} (L/mg)	R^2
CAP-ZnO	1,64	0,0007	0,97
ZnO	1,42	0,0013	0,97
CAP-TiO₂	1,52	0,0025	0,98
TiO₂	0,93	0,0017	0,97

Tous les matériaux présentent une activité photocatalytique en accord avec le modèle de Langmuir- Hinshelwood. D'après les constantes cinétiques calculées, il apparaît clairement que l'adsorption est une importante étape du procédé catalytique

III.5. Evolution des spectres UV-Visible

Les expériences réalisées au cours de cette étude ont été effectuées dans un bécher en pyrex de capacité 50 ml. En aval de l'opération, la suspension aqueuse a fait l'objet d'une agitation modéré pendant 30 minutes dans l'obscurité afin d'établir l'équilibre d'adsorption. Une fois cet équilibre réalisé entre la solution du PCP et les particules de matériau, la suspension sera soumise à une radiation directe. Les temps d'irradiation UV varient de 10 à 120 minutes. A la fin de l'opération, les échantillons sont soigneusement centrifugés pour l'élimination des particules solides. Le surnagent fera l'objet d'analyses spectroscopie UV-Visible.

Le suivi par spectroscopie UV-visible de la photodégradation de PCP est présenté sur la figure C.III.12.

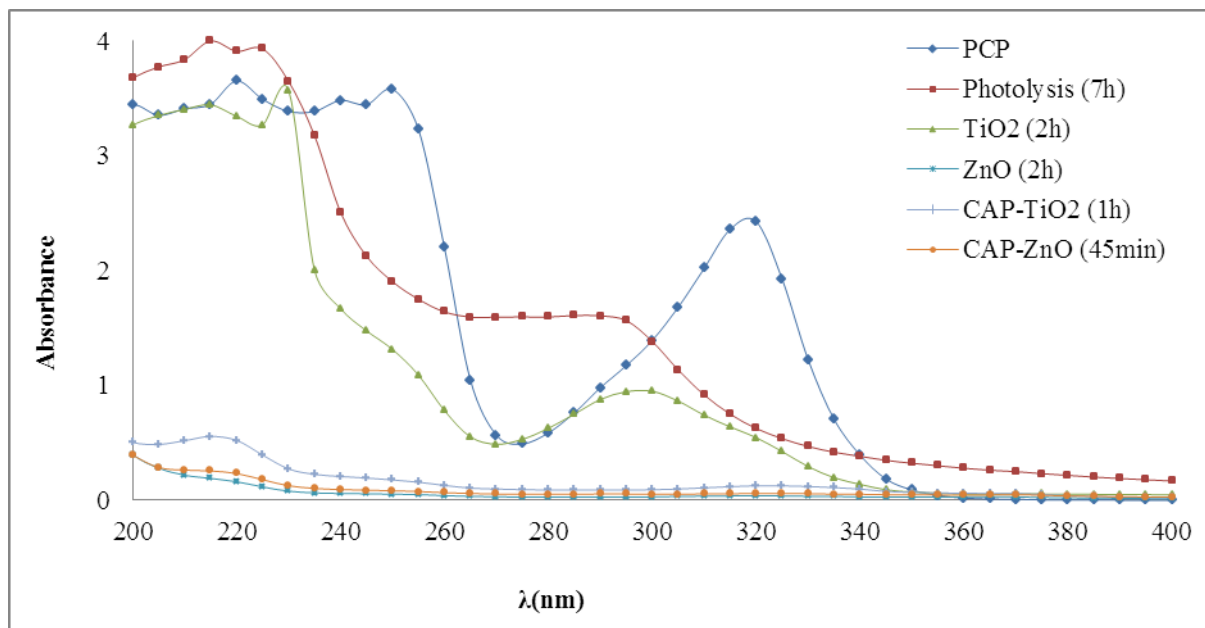


Figure C.III.12 Spectre UV-visible du PCP traité par les quatre matériaux étudiés.

Lorsque l'hybride de ZnO est utilisé comme photocatalyseur (Figure C.III.12), la bande d'absorption à 320 nm diminue fortement après irradiation pendant 45 min, tandis que la bande à 270 nm disparaît. Ceci indique que la dégradation du PCP ne s'est pas terminée après la déchloration, alors que le cycle benzène a continué à se séparer et à se transformer en composés moléculaires plus petits. Les bandes d'absorption du PCP entre 200 et 240 nm ont disparu, et aucune nouvelle bande n'est apparue contrairement à l'UV seul, indiquant que les intermédiaires aromatiques ont été complètement dégradés en CO_2 et H_2O comme rapporté dans plusieurs études [33, 34].

De plus le spectre UV-Vis du PCP sur l'hybride CAP-ZnO après la dégradation complète en 45 min est similaire au spectre du PCP sur le photocatalyseur ZnO en 120 min et du spectre du PCP sur l'hybride CAP-TiO₂ en 60 min (Figure C.III.12).

Les analyses par spectrophotométrie UV-Visible de la dégradation du PCP sur du dioxyde de titane type anatase montrent la diminution des bandes d'absorption dans la région 250-350 nm, indiquant la déchloration et la destruction de cycle aromatique du PCP, et conduisant à la formation des intermédiaires hydroquinone, benzoquinone et cathécol dans la région 200-230 nm après 120 minutes d'irradiation. Des résultats similaires ont été obtenus par M. Zekri, 2012 [31] en utilisant l'analyse HPLC. Ce qui nous amène à conclure que les

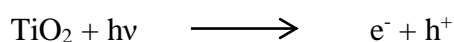
molécules du PCP ne sont pas dégradées totalement. Par ailleurs, la dégradation sous milieu composite est plus efficace par rapport à celle en suspension.

Ceci peut s'expliquer par :

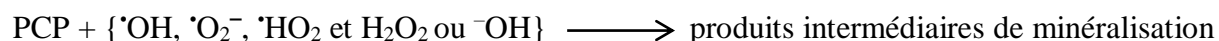
- * La surface joue un rôle majeur dans la photodégradation du PCP.
- * un photocatalyseur de grande surface peut offrir des sites d'adsorption plus actifs [35].
- * l'adsorption et la décomposition du PCP, et le PCP adsorbée dans la couche de charbon est décomposée par irradiation UV des particules de TiO_2 et de ZnO .
- * la suppression de la transformation de phase de l'anatase en rutile par le charbon présente certains avantages pour les présents catalyseurs dopés de charbon [36].

Le mécanisme de la photodégradation du PCP a été proposé par différentes études [37]. Dans notre cas, la dégradation du PCP peut suivre les étapes ci-après:

- 1- Lorsque les catalyseurs TiO_2 et ZnO sont irradiés, des paires e^-/h^+ sont photo-générés selon la réaction suivante :



- 2- Les paires e^-/h^+ peuvent réagir directement avec la molécule du PCP ou avec de l'eau et l'oxygène dissous en produisant les espèces radicalaires comme : $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}_2^-$, $\cdot\text{HO}_2$ et H_2O_2 responsable de la dégradation du PCP [9,38].



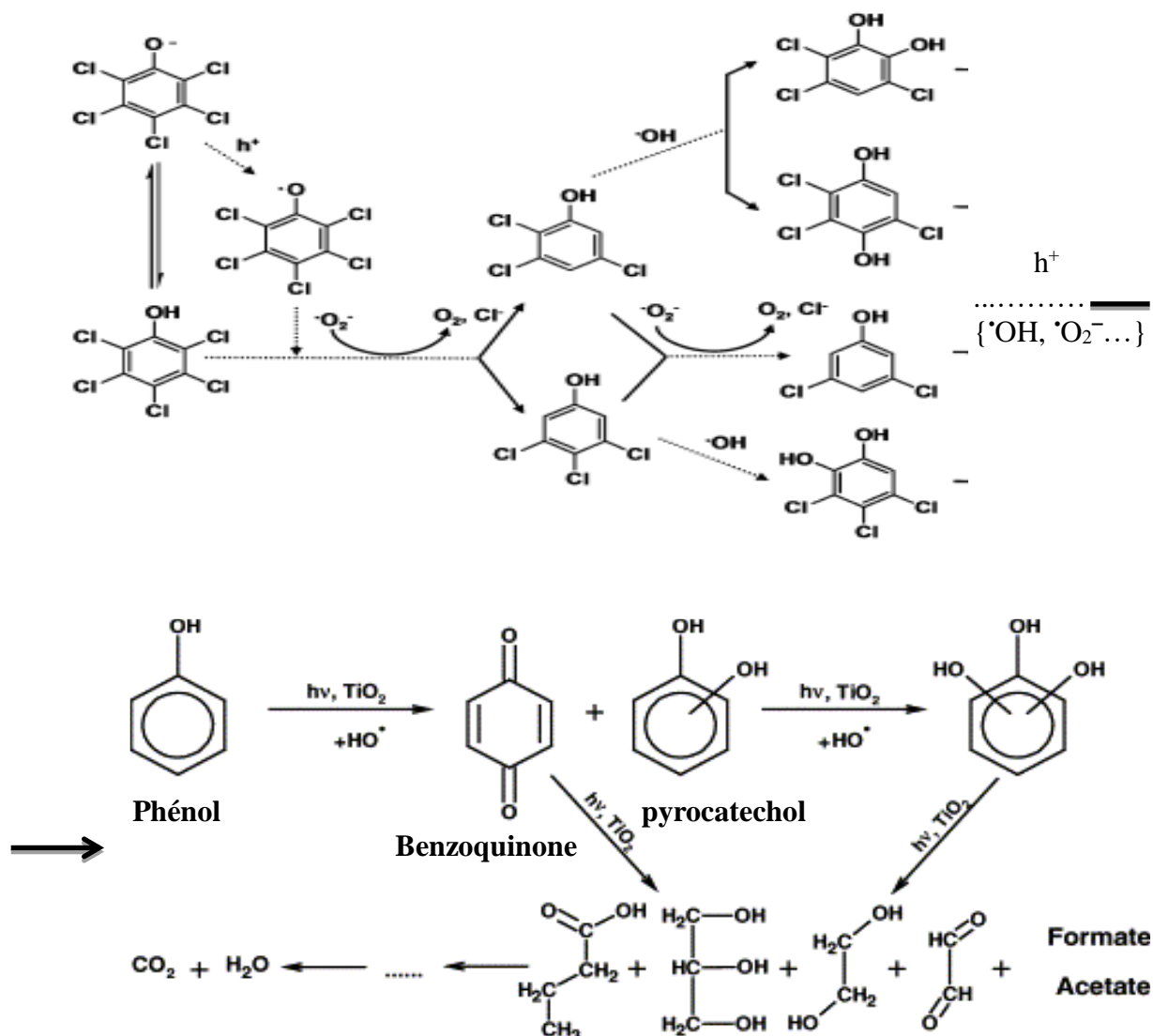


Figure C.III.13 mécanisme de dégradation photocatalytique du PCP [37, 39].

D'autres schémas réactionnels [18,37] prenant en compte d'autres intermédiaires, ont été proposés par différents auteurs. Su et al. [37] et Sobczynski et al. [39] proposent un mécanisme de dégradation du PCP jusqu'à sa minéralisation (Figure C.III.13).

Les intermédiaires aromatiques détectés sont le cathécol, l'hydroquinone et la p-benzoquinone. Quatre acides aliphatiques ont aussi été identifiés en plus de la présence d'acides formique et acétique. Les auteurs n'ont pas recherché de composés polycycliques issus de la polymérisation d'intermédiaires aromatiques hydroxylés.

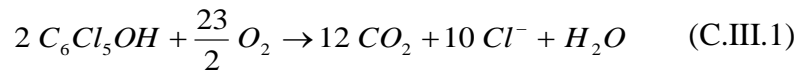
Selon les auteurs, le nombre d'intermédiaires détectés et la complexité du mécanisme de dégradation proposé varient mais le schéma général reste le même : hydroxylation du phénol,

formation d'hydroquinone, de benzoquinone et de catéchol, polymérisation possible pour former des polyaromatiques (si la concentration initiale est élevée), dégradations successives pour former des acides carboxyliques simples (maléique, acétique, formique) puis minéralisation en CO₂ et H₂O. Par contre, aucun des auteurs n'a évalué l'impact d'un changement de catalyseur sur le mécanisme réactionnel et les intermédiaires formés [21].

Afin de compléter l'analyse de la dégradation du PCP en présence des matériaux étudiés, nous allons maintenant nous intéresser à l'évolution de la quantité de matière organique (ou DCO) au cours du temps d'oxydation [18].

III.6. Suivi de la dégradation par DCO

La dégradation a été suivie par demande chimique en oxygène (DCO). Elle est liée à la concentration totale des composés organiques présents en solution. Elle reflète le degré de minéralisation d'une substance oxydable [40]. Dans le cas de minéralisation totale de la solution du PCP, on obtient la réaction suivante :



La formule qui donne la demande chimique en oxygène théorique est la suivante (Eq. III.4):

$$DCO = 32000 * \alpha * C \quad (Eq. III.4)$$

α : coefficient stœchiométrique de l'O₂ ;

C : concentration molaire du reactant.

Le profil de variation de la DCO et Ln (DCO₀/DCO) en fonction du temps de traitement, sont illustrés par les figures C.III.14, 15.

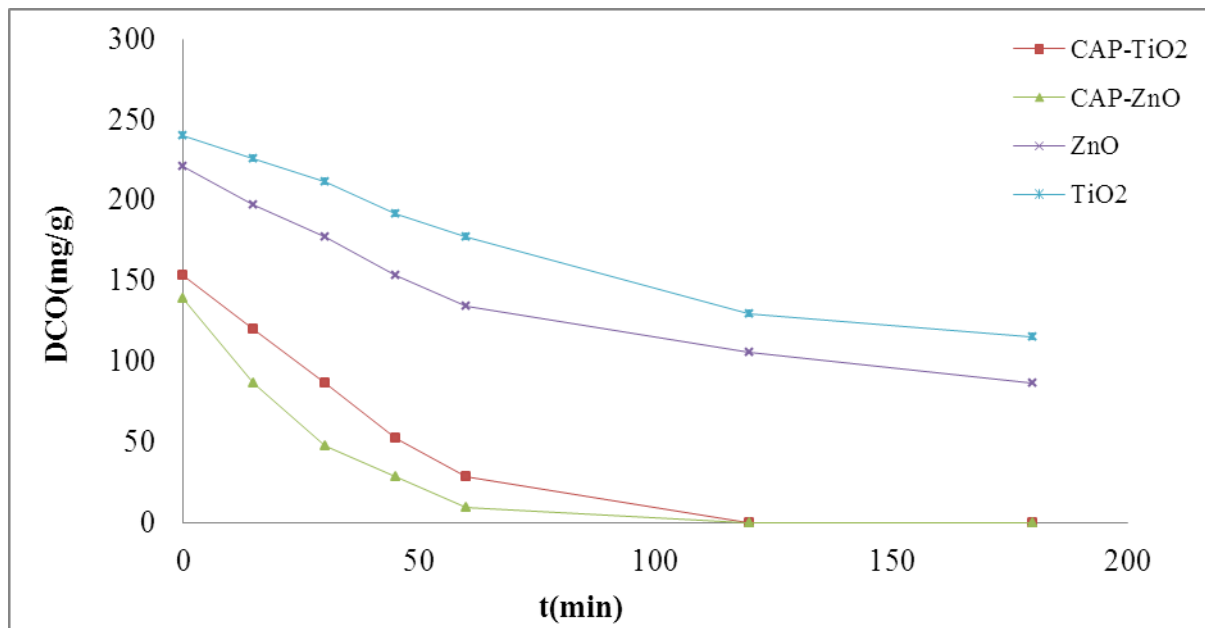


Figure C.III.14 Evolution de la DCO en fonction du temps.

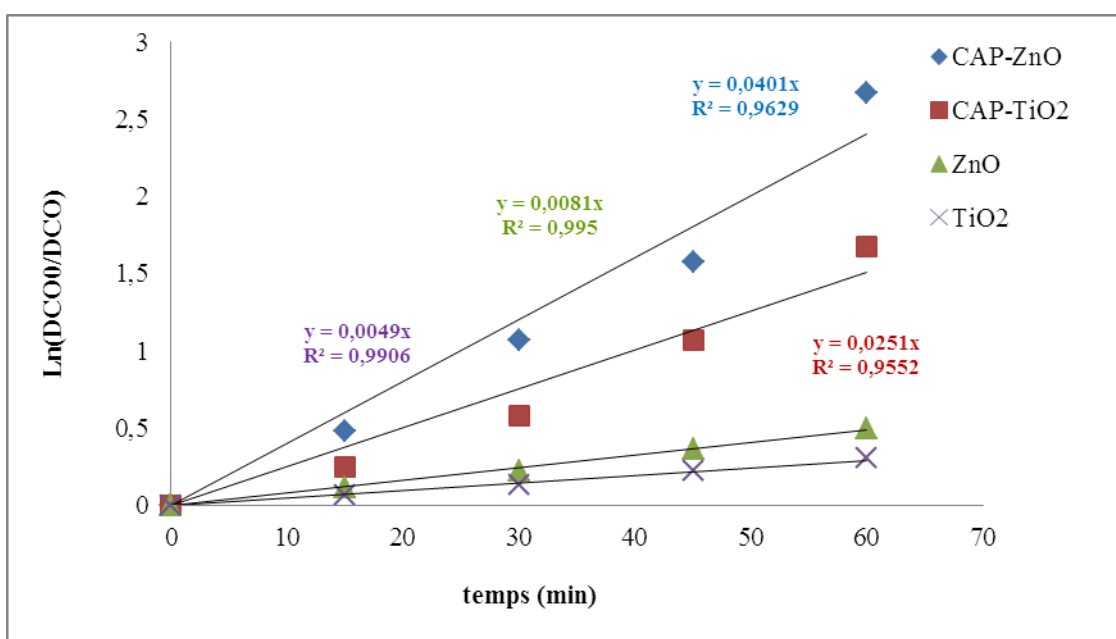


Figure C.III.15 Evolution de la Ln (DCO₀/DCO) en fonction du temps.

Enfin en termes de DCO globale, le photocatalyseur modifié par ajout de charbon actif conduit aussi à une valeur de DCO résiduelle en solution bien inférieure à celle obtenue avec les autres solides à la fin de l'oxydation, 93 % et 82 % de la DCO initiale a été éliminée pour CAP-ZnO et CAP-TiO₂ contre 40 % et 26 % pour ZnO et TiO₂ après 60 min d'irradiation.

Alors, que pour la dégradation totale du PCP, 60 min seulement était suffisant pour chuter la DCO de 139.2 et 153,60 à 9.6 et 28,80 mg d'O₂/L par le CAP-ZnO et le CAP-TiO₂ successivement.

D'après ces résultats, on s'aperçoit que les résultats du DCO dans tous les cas des matériaux étudiés sont concordants avec ceux de l'évolution UV-Vis. Dans le cas des photocatalyseurs ZnO et TiO₂ : la minéralisation est lente (seulement 60 % et 52% respectivement du DCO initiale a été éliminée après trois heures d'irradiation) c'est un des points faibles de la photocatalyse hétérogène [41].

Ainsi, l'oxydation n'a pas permis de minéraliser complètement le PCP et une grande quantité des intermédiaires formés n'est pas oxydée.

E. F. Mohamed [24] a rapporté que la concentration de DCO conserve cependant une valeur élevée après la décomposition parfaite du PCP. Ceci attribue à l'existence de produits intermédiaires tels que l'hydroquinone, le cathecol et l'hydroxyhydroquinone.

Néanmoins, le procédé combiné devient beaucoup plus intéressant puisqu'il permet d'éliminer la totalité du polluant présent dans la solution après une heure de traitement. Si l'on compare la DCO résiduelle pour les hybrides et pour les catalyseurs, il apparaît qu'il reste beaucoup plus d'intermédiaires en solution pour le second. Cela paraît difficilement explicable sans envisager que dans le cas des hybrides une plus forte quantité de PCP se serait transformée en oligomères adsorbés préférentiellement sur le charbon et dégradée par la suite, ne contribuant pas ainsi à la pollution en solution [17].

L'hybride donne de meilleurs résultats, que ce soit pour la conversion du pentachlorophénol ou celle des intermédiaires réactionnels [17].

Même, on peut observer que la diminution de la DCO du PCP a pris plus de temps que sa dégradation. Sur la base des produits intermédiaires décrits ci-dessus, des voies de dégradation possibles du PCP sont proposées :

- (1) La photolyse et l'oxydation photocatalytique par h⁺ et [•]OH sont coexistantes pendant la dégradation du PCP dans le photocatalyseur, et des intermédiaires peuvent être générés par un ou tous les processus de dégradation.
- (2) Le PCP est photodécomposé directement par [•]OH généré lorsque le TiO₂ est excité sous irradiation de rayonnement UV. Les molécules du PCP sont activées par l'absorption de photons conduisant à des molécules excitées d'abord, déchlorées

progressivement et minéralisées pour finalement former de petites molécules inorganiques, telles que CO_2 , H_2O et ainsi de suite.

- (3) Le PCP est oxydé par h^+ à la surface du photocatalyseur. Les trous photoinduits (h^+) ont une oxydabilité plus forte que celle du $\cdot\text{OH}$, qui peut oxyder le PCP en CO_2 et H_2O [42].

La présence des photocatalyseurs a amélioré la dégradation par UV du PCP. Le traitement photocatalytique est meilleur en présence des hybrides suivi par le ZnO et enfin le TiO_2 -anatase.

Les cinétiques de dégradation suivent la loi de pseudo-premier ordre :

*Les constantes de vitesse sont de 0,040 ; 0,025 ; 0,0081 et 0,0049 min^{-1} respectivement pour les matériaux : CAP-ZnO, CAP- TiO_2 , ZnO et TiO_2 .

*les vitesses initiales de dégradation sont égales à 3,52 ; 2,24 ; 1,6 et 0,96 $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ respectivement pour CAP-ZnO, CAP- TiO_2 , ZnO et TiO_2 .

III.7. Comparaison de l'adsorption sur deux types de catalyseurs supportés

L'un des objectifs de ce travail est la caractérisation en termes d'efficacité de catalyseurs supportés en vue de leur utilisation dans un ou plusieurs réacteurs photocatalytiques pilotes.

Ainsi, l'utilisation d'un tel support dans un réacteur photocatalytique pour le traitement d'eau est très intéressante puisque les hypothèses sur lesquelles est fondé cette activité photocatalytique majeure du composite sont les suivantes:

- Un effet d'écran moins fort dans le cas de catalyseurs supportés que dans le cas d'une suspension de TiO_2 a déjà été constaté dans la littérature [21, 31].
- La capacité d'adsorption de CAP-ZnO et CAP- TiO_2 pourrait contribuer à la fixation des composés intermédiaires produits au cours de la dégradation pour une oxydation supplémentaire. Nous avons aussi remarqué que la décantation des particules des hybrides à la fin des essais est beaucoup plus rapide que le ZnO et le TiO_2 -anatase ce qui est souhaitable dans les stations de traitement photocatalytique [21,27].
- Les photocatalyseurs en suspension ont des taux de dégradation relativement faibles. Cet ordre est dû certainement à la capacité d'adsorption sur la surface de chaque catalyseur. Comme le PCP s'adsorbe bien sur la surface des hybrides, et par

conséquent seront plus proches aux particules du ZnO et du TiO₂ fixées sur la surface de CAP-ZnO et de CAP-TiO₂, ces molécules ont une tendance à être dégradées par les radicaux hydroxyles générés sous irradiation UV. Cependant, on constate précisément une allure inverse en ce qui concerne les photocatalyseurs en suspension : une faible teneur d'adsorption conduit à un faible taux de dégradation sous UV [3, 27,43].

Nous avons remarqué que dans chaque cas le rendement photocatalytique obtenu sur le milieu composite était le meilleur. On remarque aussi qu'il existe un écart de performance en faveur du CAP-ZnO.

L'activité élevée des matériaux composites par cette synthèse facile peut être attribuée à

- la séparation efficace de charges et la bonne constitution de la phase anatase jouent un rôle important pour la dégradation du PCP sous un rayonnement solaire [3] ;
- La présence de charbon actif comme support pourrait supprimer de manière significative la photocorrosion de ZnO sous l'irradiation UV [44] ;
- L'utilisation de charbon actif comme support de ZnO peut réduire davantage les taux de recombinaison, ce qui est crucial pour améliorer l'activité photocatalytique [44] ;
- Une surface large par rapport à TiO₂-anatase et ZnO. Un hybride de grande surface peut offrir des sites d'absorption plus actifs et davantage de centres de réaction photocatalytique [35,44].
- L'imprégnation de ZnO au charbon actif pourrait empêcher les nanoparticules de ZnO contre l'agrégation et la coalescence pendant le traitement à haute température [44].

III.8. Conclusion

La dégradation d'un polluant organique aromatique simple, le Pentachlorophénol, a été utilisée pour quantifier l'efficacité de matériaux photocatalytiques supportés. Leur efficacité photocatalytique a été comparée à celle des catalyseurs de référence, le ZnO et le TiO₂.

Au cours de ce chapitre, plusieurs résultats ont été mis en évidence.

- ❖ La dégradation du PCP sous irradiation UV en l'absence de photocatalyseur est négligeable;
- ❖ La vitesse de dégradation est inversement proportionnelle à la concentration en polluant primaire sur les catalyseurs supportés, cette même sensibilité aux conditions initiales a été observée dans le mode photocatalyseur en suspension;
- ❖ La dégradation du PCP sur les différents matériaux photocatalytiques a été modélisée de manière satisfaisante par le modèle de Langmuir-Hinshelwood;
- ❖ L'activité photocatalytique du système CAP-ZnO et CAP-TiO₂ déterminée à partir de la constante de vitesse est supérieure à celle du ZnO et du TiO₂ en suspension;
- ❖ Les matériaux composite CAP-ZnO et CAP-TiO₂ se sont révélés plus rapides pour dégrader le PCP dans nos conditions expérimentales que le catalyseur en suspension.

Nous avons également remarqué que dans chaque cas le rendement photocatalytique obtenu sur le média composite était le meilleur. On remarque aussi qu'il existe un écart de photo-performance en faveur du CAP-ZnO.

C'est un résultat surprenant mais qui avait déjà été constaté dans la littérature.

Il est lié à la modification du mécanisme de dégradation du PCP sur les catalyseurs supportés. Les hybrides jouent un rôle déterminant à la fois sur le pouvoir d'adsorption et l'action photocatalytique et par conséquent sur le rendement d'élimination totale. Nous pouvons conclure d'après cette étude que l'échantillon CAP-ZnO ayant une bonne corrélation entre l'adsorption et l'activité photocatalytique. C'est un résultat encourageant pour l'utilisation de catalyseurs supportés dans des réacteurs photocatalytiques en vue d'un développement industriel du procédé.

Tableau 1. Valeurs obtenues pour l'établissement de la courbe d'étalonnage du bleu de Méthylène $\lambda_{\max}=665\text{nm}$.

Concentration (mg/L)	0	3	6	9	12
Absorbance	0	0,309	0,635	0,947	1,256

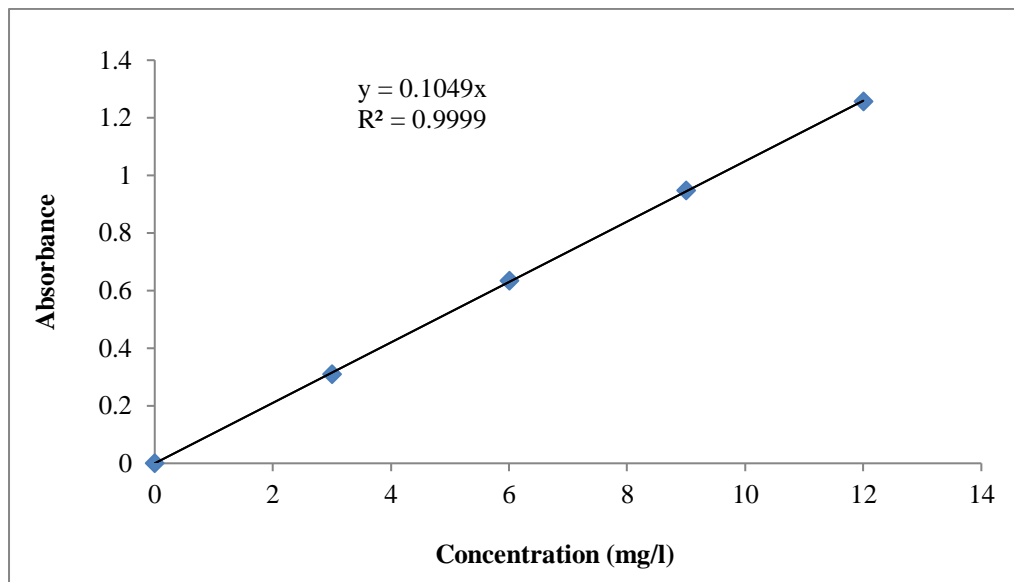


Figure 1. Courbe d'étalonnage du bleu de Méthylène.

Tableau 2. Résultats des isothermes d'adsorption du bleu de Méthylène par les cinq matériaux étudiés.

Charbon actif Merck	C_0 (mg/l)	100	200	300	400	500	600	700	800
	C_{eq} (mg/l)	0,037	0,066	0,061	0,131	0,520	0,983	3,146	3,745
	Q_e (mg/g)	24,99	49,98	74,98	99,97	124,87	149,75	174,21	199,06
Charbon actif Rhiedel	C_0 (mg/l)	100	200	300	400	500	600	700	800
	C_{eq} (mg/l)	0,005	0,019	0,187	0,590	0,843	0,904	1,517	5,852
	Q_e (mg/g)	25,00	50,00	74,95	99,85	124,79	149,77	174,62	198,54
Hybride CAP-ZnO	C_0 (mg/l)	100	200	300	400	500	600	700	800
	C_{eq} (mg/l)	0,005	0,009	0,014	0,009	0,023	0,028	0,042	0,758
	Q_e (mg/g)	25,00	50,00	75,00	100,00	124,99	149,99	174,99	199,81
Hybride CAP-TiO ₂	C_0 (mg/l)	100	200	300	400	500	600	700	800
	C_{eq} (mg/l)	0,005	0,084	0,501	0,763	0,964	1,180	1,465	2,046
	Q_e (mg/g)	25,00	49,98	74,87	99,81	124,76	149,71	174,63	199,49
ZnO	C_0 (mg/l)	100	200	300	400	500	600	700	800
	C_{eq} (mg/l)	70,69	155,90	253,75	328,65	414,79	456,93	558,05	658,24
	Q_e (mg/g)	7,33	11,03	11,56	17,84	21,30	35,77	35,49	35,44
TiO ₂ -P25	C_0 (mg/l)	100	200	300	400	500	600	700	800
	C_{eq} (mg/l)	71,63	141,39	225,66	287,92	408,24	461,61	527,15	615,17
	Q_e (mg/g)	7,09	14,65	18,59	28,02	22,94	34,60	43,21	46,21

Tableau 3 : Valeurs de $\text{pH}_{\text{initial}}$ et pH_{final} pour les cinq matériaux étudiés (pH_{pcz})

Charbon actif Merck	$\text{pH}_{\text{initial}}$	2,66	4,29	6,19	8,29	9,94
	pH_{final}	2,62	4,94	6,53	7,46	8,63
Charbon actif Riedel	$\text{pH}_{\text{initial}}$	2,41	4,14	6,84	8,63	10,17
	pH_{final}	2,4	5,04	7,05	7,36	7,66
Hybride CAP- ZnO	$\text{pH}_{\text{initial}}$	2,79	4,92	6,43	8,32	9,95
	pH_{final}	2,77	6,06	7,08	7,77	8,84
Hybride CAP- TiO ₂	$\text{pH}_{\text{initial}}$	2,77	4,66	6,63	8,23	10,75
	pH_{final}	2,76	4,86	6,67	7,03	8,1
ZnO	$\text{pH}_{\text{initial}}$	2,7	4,71	6,72	8,73	10,12
	pH_{final}	6,78	6,9	6,92	7,78	8,56
TiO ₂ -P25	$\text{pH}_{\text{initial}}$	2,17	4,27	7,13	9,19	11,21
	pH_{final}	2,12	4,56	7,02	7,99	9,52

Tableau 1 : Résultats du balayage spectrophotométrique du PCP dans l'UV-VIS.

λ (nm)	Absorbance	λ (nm)	Absorbance	λ (nm)	Absorbance
250	0,026	345	0,027	395	0,002
255	0,027	350	0,013	400	0,001
260	0,069	355	0,006	405	0,001
265	0,095	360	0,001	410	0,001
270	0,117	365	0,002	415	0,001
275	0,128	370	0,005	420	0,001
280	0,111	375	0,003	425	0,001
285	0,139	380	0,003	430	0,001
290	0,167	385	0,002	435	0,001
295	0,194	390	0,002	440	0,001
300	0,222	395	0,002	445	0,002
305	0,264	400	0,001	450	0,001
310	0,312	405	0,001	455	0,002
315	0,364	410	0,001	460	0,001
320	0,374	415	0,001	465	0,001
325	0,3	420	0,001	365	0,002
330	0,191	425	0,001	370	0,005
335	0,109	330	0,191	375	0,003
340	0,061	335	0,109	380	0,003
345	0,027	340	0,061	385	0,002
350	0,013	345	0,027	390	0,002
355	0,006	350	0,013	395	0,002
360	0,001	355	0,006	400	0,001
365	0,002	360	0,001	405	0,001
370	0,005	365	0,002	410	0,001
375	0,003	370	0,005	415	0,001
380	0,003	375	0,003	420	0,001
385	0,002	380	0,003	425	0,001
390	0,002	385	0,002	430	0,001
395	0,002	390	0,002	435	0,001
400	0,001	395	0,002	440	0,001
250	0,026	400	0,001	445	0,002
255	0,027	405	0,001	450	0,001
260	0,069	410	0,001	455	0,002
265	0,095	415	0,001	460	0,001
270	0,117	420	0,001	465	0,001
275	0,128	425	0,001	365	0,002
280	0,111	330	0,191	370	0,005
285	0,139	335	0,109	375	0,003
290	0,167	340	0,061	380	0,003
295	0,194	345	0,027	385	0,002
300	0,222	350	0,013	390	0,002
305	0,264	355	0,006	395	0,002
310	0,312	360	0,001	400	0,001
315	0,364	365	0,002	405	0,001
320	0,374	370	0,005	410	0,001
325	0,3	375	0,003	415	0,001
330	0,191	380	0,003	420	0,001
335	0,109	385	0,002	425	0,001
340	0,061	390	0,002	430	0,001

Tableau 2 : Valeurs obtenues pour l'établissement de la courbe d'étalonnage du PCP à 320 nm.

Echantillon	1	2	3	4	5	6	7
Concentration (mg/l)	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3
Absorbance	0	0,007	0,013	0,018	0,024	0,03	0,034

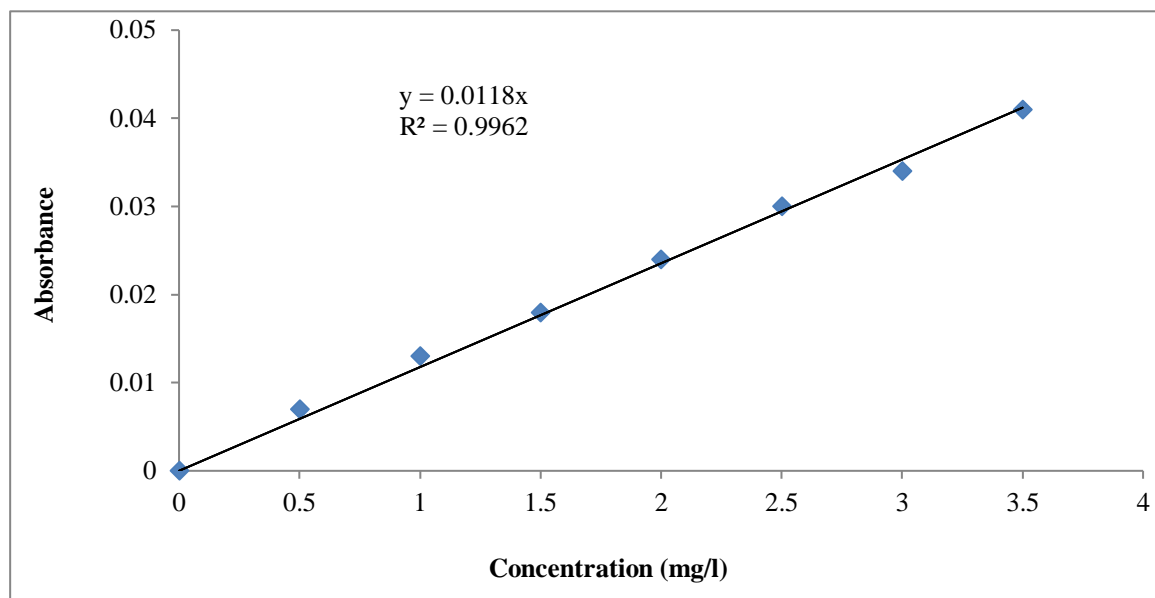
**Figure 1.** Courbe d'étalonnage du PCP.

Tableau 3. Etude du temps d'équilibre sur l'adsorption du PCP par les matériaux : CAP Rhiedel, CAP-TiO₂, CAP-ZnO, TiO₂, ZnO (C₀=500μM).

Temps (min)	10	20	30	40	50	100	120	180
<i>CAP Rhiedel</i>								
Céq (mg/l)	101,69	71,69	67,37	68,47	24,58	20,00	21,61	18,31
Qe(mg/g)	266,01	267,03	267,29	267,88	267,96	269,23	263,56	263,22
<i>TiO₂</i>								
Céq (mg/l)	176,27	169,49	164,41	163,56	159,32	154,24	146,61	144,92
Qe(mg/g)	10,16	16,94	22,02	22,87	27,11	32,19	39,82	41,51
<i>ZnO</i>								
Céq (mg/l)	139,83	139,83	136,44	133,90	132,20	129,66	127,12	124,58
Qe(mg/g)	46,60	46,60	49,99	52,53	54,23	56,77	59,31	61,85
<i>CAP - TiO₂</i>								
Céq (mg/l)	127,12	101,69	100,00	94,92	93,22	77,63	51,53	45,93
Qe(mg/g)	145,3	170,7	172,4	177,5	179,1	194,7	220,8	226,4
<i>CAP - ZnO</i>								
Céq (mg/l)	95,76	88,98	87,29	83,90	62,71	45,76	26,19	22,88
Qe(mg/g)	176,61	183,39	185,08	188,47	209,66	226,61	246,18	249,49

Tableau 4. Etude du temps d'équilibre sur l'adsorption du PCP par les matériaux : CAP Rhiedel, CAP-TiO₂, CAP-ZnO, TiO₂, ZnO (C₀=700μM).

Temps (min)	10	20	30	40	50	100	120	180
<i>CAP Rhiedel</i>								
Céq (mg/l)	101,69	71,69	67,37	68,47	24,58	20,00	21,61	18,31
Qe(mg/g)	266,01	267,03	267,29	267,88	267,96	269,23	263,56	263,22
<i>TiO₂</i>								
Céq (mg/l)	176,27	169,49	164,41	163,56	159,32	154,24	146,61	144,92
Qe(mg/g)	10,16	16,94	22,02	22,87	27,11	32,19	39,82	41,51
<i>ZnO</i>								
Céq (mg/l)	139,83	139,83	136,44	133,90	132,20	129,66	127,12	124,58
Qe(mg/g)	46,60	46,60	49,99	52,53	54,23	56,77	59,31	61,85
<i>CAP - TiO₂</i>								
Céq (mg/l)	127,12	101,69	100,00	94,92	93,22	77,63	51,53	45,93
Qe(mg/g)	145,3	170,7	172,4	177,5	179,1	194,7	220,8	226,4
<i>CAP - ZnO</i>								
Céq (mg/l)	95,76	88,98	87,29	83,90	62,71	45,76	26,19	22,88
Qe(mg/g)	176,61	183,39	185,08	188,47	209,66	226,61	246,18	249,49

Tableau 5: Etude de l'effet de la dose sur l'adsorption du PCP par les matériaux : CAP Rhiedel, CAP-TiO₂, CAP-ZnO, TiO₂, ZnO (C₀=500μM).

Temps(min)	0,4	0,6	0,8	1	1,2	2	3
<i>CAP Rhiedel</i>							
Céq (mg/L)	97,458	70,339	35,593	18,390	21,695	9,237	20,254
Qe(mg/g)	263,8	221,1	209,2	184,6	151,1	96,9	60,9
<i>TiO₂</i>							
Céq (mg/L)	60,169	65,254	77,966	88,136	100,847	103,390	–
Qe(mg/g)	182,5	113,2	69,0	45,0	26,9	14,9	–
<i>ZnO</i>							
Céq (mg/L)	92,373	94,915	94,068	94,915	92,373	93,220	–
Qe(mg/g)	102,0	63,8	48,9	38,3	34,0	20,0	–
<i>CAP - TiO₂</i>							
Céq (mg/L)	43,898	14,831	16,271	17,797	15,678	33,898	30,678
Qe(mg/g)	397,68	313,57	233,37	185,17	156,08	84,54	57,43
<i>CAP - ZnO</i>							
Céq (mg/L)	105,085	74,576	36,525	20,763	17,119	10,508	10,339
Qe(mg/g)	244,71	213,99	208,06	182,21	154,88	96,23	64,21

Tableau 6: Etude de l'effet de la dose sur l'adsorption du PCP par les matériaux : CAP Rhiedel, CAP-TiO₂, CAP-ZnO, TiO₂, ZnO (C₀=700µM).

Temps (min)	0,4	0,6	0,8	1	1,2	2	3
<i>CAP Rhiedel</i>							
Céq (mg/L)	161,017	133,051	91,525	55,932	33,898	12,712	27,966
Qe(mg/g)	278,4	232,2	226,1	216,4	198,7	129,8	81,5
<i>TiO₂</i>							
Céq (mg/L)	68,64	79,66	90,68	100,00	101,69	111,02	–
Qe(mg/g)	294,5	177,9	119,7	86,4	70,6	37,7	–
<i>ZnO</i>							
Céq (mg/L)	134,75	139,83	143,22	145,76	146,61	139,83	–
Qe(mg/g)	129,2	77,7	54,0	40,7	33,2	23,3	–
<i>CAP - TiO₂</i>							
Céq (mg/L)	19,661	9,153	16,356	15,508	18,305	23,729	27,966
Qe(mg/g)	92,78	96,64	93,99	94,31	93,28	91,29	89,73
<i>CAP - ZnO</i>							
Céq (mg/L)	169,492	126,271	54,237	32,797	12,881	10,169	8,475
Qe(mg/g)	257,20	243,50	240,34	239,57	216,24	131,10	87,97

Tableau 7. Influence de pH de la solution initiale sur l'adsorption du PCP par le charbon actif Rhiedel

pH	2,8	4,9	6,5	8,7	pH _{sol} =10,8
<i>CAP Rhiedel (C₀=500μM)</i>					
Céq (mg/l)	0,0	0,3	2,5	7,1	16,4
% d'élimination	100,00	99,83	98,79	96,49	91,94
<i>CAP Rhiedel (C₀=700μM)</i>					
Céq (mg/l)	0,5	0,6	0,4	8,1	51,2
% d'élimination	99,8	99,8	99,9	97,0	81,2

Tableau 8. Résultats de l'effet de la température sur l'adsorption du PCP par les matériaux : CAP Rhiedel, CAP-TiO₂, CAP-ZnO, TiO₂, ZnO (C₀=700μM)

Température (°K)		298	303	308
T ⁻¹ 10 ⁺³ (K ⁻¹)		3,36	3,3	3,25
CAP Rhiedel	Céq (mg/L)	28,73	22,03	9,15
	Taux d'élimination (%)	89,5	91,9	96,6
	LnK _d	9,05	2,43	3,36
CAP-TiO ₂	Céq (mg/L)	94,07	62,29	38,31
	Taux d'élimination (%)	65,46	77,13	85,94
	Ln K _d	0,64	1,22	1,81
CAP-ZnO	Céq (mg/L)	43,9	42,12	25
	Taux d'élimination (%)	83,88	84,54	90,82
	LnK _d	1,65	1,7	2,29
TiO ₂	Céq (mg/L)	101,69	76,69	68,22
	Taux d'élimination (%)	45,45	58,86	63,41
	LnK _d	-0,18	0,36	0,55
ZnO	Céq (mg/L)	77,12	49,58	47,46
	Taux d'élimination (%)	58,63	73,41	74,54
	LnK _d	0,35	1,02	1,07

Tableau 9 : Résultats des isothermes d'adsorption du PCP par les cinq matériaux étudiés.

Charbon actif Rhiedel										
C ₀ (mg/l)	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
C _{eq} (mg/l)	3,90	7,80	9,41	9,75	10,68	17,80	43,81	75,68	112,71	142,37
Q _e (mg/g)	22,7	45,5	70,5	96,8	122,5	142,0	142,6	137,4	127,0	124,0
Hybride CAP-ZnO										
C ₀ (mg/l)	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
C _{eq} (mg/l)	6,86	8,56	10,17	12,80	23,05	36,44	56,44	84,24	121,19	156,78
Q _e (mg/g)	19,77	44,71	69,73	93,74	110,12	123,36	130,00	128,83	118,52	109,56
Hybride CAP-TiO₂										
C ₀ (mg/l)	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
C _{eq} (mg/l)	8,64	8,81	12,88	15,34	16,10	36,02	57,80	82,37	122,88	156,78
Q _e (mg/g)	17,99	44,45	67,02	91,20	117,07	123,79	128,64	130,70	116,82	109,56
ZnO										
C ₀ (mg/l)	50	70	100	200	300	400	500	600	700	800
C _{eq} (mg/l)	10,17	15,25	20,34	34,75	36,44	56,78	78,81	93,22	113,56	131,36
Q _e (mg/g)	3,15	3,39	6,30	5,21	16,83	23,12	27,72	39,95	46,24	55,08
TiO₂-P25										
C ₀ (mg/l)	50	70	100	200	300	400	500	600	700	800
C _{eq} (mg/l)	10,42	14,41	19,49	33,05	39,83	58,47	77,12	96,61	121,19	144,92
Q _e (mg/g)	2,89	4,24	7,14	6,90	13,44	21,43	29,42	36,56	38,62	41,52

Tableau 10: Cinétique d'adsorption du PCP par le charbon actif.

Temps (min)		0	5	10	20	30	40	50	100
$t^{1/2}$ (min ^{1/2})		0,00	2,24	3,16	4,47	5,48	6,32	7,07	10,00
500 μ M	C_{eq} (mg/l)	202,97	56,53	43,14	38,31	31,95	28,31	21,78	16,61
	Q_t (mg/g)	0,0	146,4	159,8	164,7	171,0	174,7	181,2	186,4
	$\ln(Q_{exp}-Q_t)$	-	3,69	3,28	3,08	2,73	2,46	1,65	-3,21
	t/Q_t (g min/mg)	-	0,03	0,06	0,12	0,18	0,23	0,28	0,54
700 μ M	C_{eq} (mg/l)	272,37	100,93	101,69	71,69	67,37	68,47	66,53	50,00
	Q_t (mg/g)	0,0	171,4	170,7	200,7	205,0	203,9	205,8	222,4
	$\ln(Q_{exp}-Q_t)$	-	3,93	3,95	3,08	2,86	2,92	2,81	-3,51
	t/Q_t (g min/mg)	-	0,03	0,06	0,10	0,15	0,20	0,24	0,45

Tableau 11: Cinétique d'adsorption du PCP par le CAP-ZnO.

Temps (min)		0	5	10	20	30	40	50	100
$t^{1/2}$ (min ^{1/2})		0,00	2,24	3,16	4,47	5,48	6,32	7,07	10,00
500 μ M	C_{eq} (mg/l)	202,97	45,17	44,83	36,44	20,34	11,36	7,80	3,90
	Q_t (mg/g)	0,00	157,80	158,14	166,53	182,63	191,61	195,17	199,07
	$\ln(Q_{exp}-Q_t)$		3,72	3,71	3,48	2,80	2,01	1,36	-
	t/Q_t (g min/mg)		0,03	0,06	0,12	0,16	0,21	0,26	0,50
700 μ M	C_{eq} (mg/l)	272,37	100,85	95,76	88,98	87,29	83,90	62,71	45,76
	Q_t (mg/g)	0,00	171,52	176,61	183,39	185,08	188,47	209,66	226,61
	$\ln(Q_{exp}-Q_t)$	-	4,01	3,91	3,77	3,73	3,64	2,83	-5,91
	t/Q_t (g min/mg)	-	0,03	0,06	0,11	0,16	0,21	0,24	0,44

Tableau 12: Cinétique d'adsorption du PCP par le CAP-TiO₂.

Temps (min)		0	5	10	20	30	40	50	100
$t^{1/2}$ (min ^{1/2})		0,00	2,24	3,16	4,47	5,48	6,32	7,07	10,00
500 μ M	C_{eq} (mg/l)	202,97	48,05	44,49	38,14	21,69	18,64	10,85	6,95
	Q_t (mg/g)	0,00	154,92	158,48	164,83	181,28	184,33	192,12	196,02
	$\ln(Q_{exp}-Q_t)$	-	3,76	3,67	3,50	2,81	2,61	1,75	0,63
	t/Q_t (g min/mg)	-	0,03	0,06	0,12	0,17	0,22	0,26	0,51
700 μ M	C_{eq} (mg/l)	272,37	156,78	127,12	101,69	100,00	94,92	93,22	77,63
	Q_t (mg/g)	0,0	115,6	145,3	170,7	172,4	177,5	179,1	194,7
	$\ln(Q_{exp}-Q_t)$	-	4,65	4,32	3,90	3,87	3,75	3,71	3,23
	t/Q_t (g min/mg)	-	0,04	0,07	0,12	0,17	0,23	0,28	0,51

Tableau 13: Cinétique d'adsorption du PCP par le ZnO.

Temps (min)		0	5	10	20	30	40	50	100
$t^{1/2}$ (min ^{1/2})		0,00	2,24	3,16	4,47	5,48	6,32	7,07	10,00
500 μ M	C_{eq} (mg/l)	133,17	94,92	89,83	88,14	86,44	84,75	83,90	77,97
	Q_t (mg/g)	0,0	38,3	43,3	45,0	46,7	48,4	49,3	55,2
	$\ln(Q_{exp}-Q_t)$	-	3,17	2,93	2,83	2,73	2,61	2,54	1,92
	t/Q_t (g min/mg)	-	0,13	0,23	0,44	0,64	0,83	1,01	1,81
700 μ M	C_{eq} (mg/l)	186,43	141,53	139,83	136,44	133,90	132,20	129,66	127,12
	Q_t (mg/g)	0,00	44,90	46,60	49,99	52,53	54,23	56,77	59,31
	$\ln(Q_{exp}-Q_t)$	-	2,83	2,72	2,47	2,23	2,03	1,63	0,93
	t/Q_t (g min/mg)	-	0,11	0,21	0,40	0,57	0,74	0,88	1,69

Tableau 14: Cinétique d'adsorption du PCP par le TiO₂.

Temps (min)		0	5	10	20	30	40	50	100
$t^{1/2}$ (min ^{1/2})		0,00	2,24	3,16	4,47	5,48	6,32	7,07	10,00
500 μ M	C_{eq} (mg/l)	133,17	124,58	118,64	110,17	105,93	103,39	100,00	89,83
	Q_t (mg/g)	0,0	8,6	14,5	23,0	27,2	29,8	33,2	43,3
	$\ln(Q_{exp}-Q_t)$	-	3,75	3,60	3,33	3,17	3,05	2,88	2,04
	t/Q_t (g min/mg)	-	0,58	0,69	0,87	1,10	1,34	1,51	2,31
700 μ M	C_{eq} (mg/l)	186,43	180,51	176,27	169,49	164,41	163,56	159,32	154,24
	Q_t (mg/g)	0,00	5,92	10,16	16,94	22,02	22,87	27,11	32,19
	$\ln(Q_{exp}-Q_t)$	-	3,52	3,39	3,13	2,88	2,83	2,54	2,03
	t/Q_t (g min/mg)	-	0,84	0,98	1,18	1,36	1,75	1,84	3,11

Tableau 1 : Photolyse direct du PCP ($C_0=500\mu\text{M}$).

Temps (h)	0	1	2	3	5	6	7
Concentration (mg/L)	120,93	106,19	93,73	68,66	58,64	48,39	29,32

Tableau 2 : Etude de la dose de l'hybride CAP-ZnO sur la photodégradation du PCP ($C_0=500\mu\text{M}$).

Temps (min)	0	10	20	30	40	50	60	70
0,4g/L								
% d'élimination	0,00	17,45	24,82	32,45	44,09	51,82	56,82	67,18
0,6g/L								
% d'élimination	0,00	23,76	31,34	40,18	50,74	60,96	65,10	73,36
0,8g/L								
% d'élimination	0,00	29,98	37,38	46,44	52,30	63,32	67,08	77,82
1g/L								
% d'élimination	0,00	37,59	44,47	53,56	58,72	69,04	79,61	86,98
1,2g/L								
% d'élimination	0,00	44,34	49,80	59,57	64,26	71,88	81,84	90,23
2g/L								
% d'élimination	0,00	49,30	56,14	62,81	66,49	74,21	83,51	93,51

Tableau 3 : Etude de la dose de l'hybride TiO₂ sur la photodégradation du PCP (C₀=500μM).

Temps (min)	0	10	20	30	40	50	60	70
0,4g/L								
% d'élimination	0,00	16,33	20,07	29,93	38,43	42,52	47,96	59,52
0,6g/L								
% d'élimination	0,00	12,10	16,88	24,52	30,25	34,08	42,36	54,78
0,8g/L								
% d'élimination	0,00	7,96	12,42	19,43	24,20	31,21	40,76	46,50
1g/L								
% d'élimination	0,00	3,74	6,46	11,22	17,69	23,81	28,91	33,67
1,2g/L								
% d'élimination	0,00	0,94	4,72	7,55	13,21	19,18	23,90	28,30
2g/L								
% d'élimination	0,00	0,56	2,82	3,94	9,58	14,65	16,90	20,56

Tableau 4 : Effet de la concentration sur la cinétique de dégradation du PCP par le CAP-ZnO.

Temps (min)	0	10	20	30	40	50	60	70
500μM								
% d'élimination	0,00	46,08	60,73	72,61	81,74	86,63	91,93	92,15
600μM								
% d'élimination	0,00	40,61	49,90	58,99	72,73	81,04	84,52	88,01
700μM								
% d'élimination	0,00	32,93	36,52	45,90	53,58	64,68	68,43	73,04

Tableau 5 : Effet de la concentration sur la cinétique de dégradation du PCP par le CAP-TiO₂.

Temps (min)	0	10	20	30	40	50	60	70
500μM								
% d'élimination	0,00	28,31	36,29	45,63	51,66	58,58	65,81	69,13
600μM								
% d'élimination	0,00	20,84	26,92	33,83	37,10	47,20	52,90	57,66
700μM								
% d'élimination	0,00	15,75	19,18	24,66	28,08	37,67	46,58	50,00

Tableau 6 : Effet de la concentration sur la cinétique de dégradation du PCP par le TiO₂.

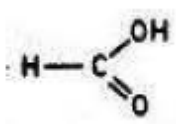
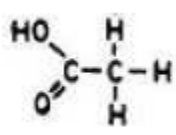
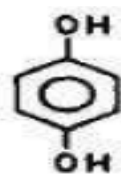
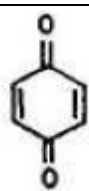
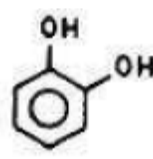
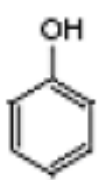
Temps (min)	0	10	20	30	40	50	60	70
500μM								
% d'élimination	0,00	12,93	19,24	25,24	34,07	44,48	49,21	55,20
600μM								
% d'élimination	0,00	10,09	16,32	18,99	26,71	39,17	45,70	51,93
700μM								
% d'élimination	0,00	8,47	12,30	15,57	21,58	34,97	42,08	49,18

Tableau 7 : Résultats de la photodégradation du PCP par les Cinq matériaux étudiés.

Temps (min)	0	15	30	45	60	120	180
CAP-TiO₂							
DCO	153,6	120	86,4	52,8	28,8	0	0
% d'élimination	0	21,88	43,75	65,63	81,25	100	100
CAP-ZnO							
DCO	139,2	86,4	48	28,8	9,6	0	0
% d'élimination	0	37,93	65,52	79,31	93,10	100	100
TiO₂							
DCO	240	225,6	211,2	192	177,6	129,6	115,2
% d'élimination	0,00	6,00	12,00	20,00	26,00	46,00	52,00
ZnO							
DCO	220,8	196,8	177,6	153,6	134,4	105,6	86,4

% d'élimination	0,00	10,87	19,57	30,43	39,13	52,17	60,87
-----------------	------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

Tableau 8 : Quelques intermédiaires réactionnels (chapitre C.III) [18].

Intermédiaire réactionnel	Formule moléculaire	Structure chimique	Longueur d'onde (nm)
Acide Formique	CH_2O_2		210
Acide Acétique	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$		210
Hydroquinone	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$		254
p-Benzoquinone	$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$		254
Catéchol	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$		254
Phénol	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$		254