

Faculté des Sciences Exactes et d'Informatique
Département de chimie
Filière : chimie

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES
Pour l'Obtention du Diplôme de Master en chimie
Option : chimie appliquée

THEME :

**SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE SUPPORT POREUX
CARBONÉS PAR IMPRÉGNATION**

Etudiant(e) : 1.M^{elle}. BESSAD Fatiha
2.M^{elle}. EL BERICHI Dhiba

Encadrant(e) : M^{me}. BELAYACHI Hanane

Année Universitaire 2018-2019

Remerciements

Je remercie Dieu le tout puissant pour la patience, et la ténacité qui m'a donné de m'avoir permis de réaliser ce modeste travail.

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Structure Elaboration et Application des Matériaux Moléculaires (SEA2M) dirigé par Mr.le Professeur A.BELOUATEK.

Je le remercie de m'avoir accueilli au sein du laboratoire SEA2M et pour l'intérêt qu'il porte à nos travaux.

Je voudrais adresser mes plus sincères remerciements à Mme. BELAYACHI HANANE, Maître de Conférence 'B' à l'université de Mostaganem pour son encadrement, pour sa disponibilité et ses remarques fructueuses.

Je tiens également à exprimer ma reconnaissance et mes sincères remerciements aux membres du jury d'accepter d'honorer de leur présence et de leur compétence la soutenance de mon mémoire.

Nos vifs remerciements vont à l'ensemble du personnel du laboratoire de chimie des milieux désertiques pour leur aide et conseils.

Un grand merci à nos amis pour leur présence et leur soutien.

DEDICACE

*Je dédie ce modeste travail en signe de
reconnaissance et de respect :*

*A ma mère , ma grande mère et mon père
pour tous les sacrifices qu'ils ont consenti à
mon*

Égard;

*A mes frères : Samir, Khaled , Walid et
Hamza;*

*A mes oncles Laid et Abdélahll et leurs
femmes*

A la famille Bessad, Hamza, Belghacheme

*A tous mes amies : Alia, Amina, Rabiaa,
Imene, chaïma, Hafsa, Asmaa, Samia, yamna
Achwak, Aïcha ,fatïha et ma binôme Dehiba et
sa famille*

2018-2019

FATIHA

DEDICACE :

*Je dédie ce modeste travail en signe de
reconnaissance et de respect :*

*Ma grande mère et mon père pour tous les
sacrifices qu'ils ont consenti à mon Égard;*

Ma sœur : Zohra , toiatia, Riham, Chaïma

Ma tante : Amina

*A tous mes amies : Aïcha, Mansouria, fatima,
Solafe , hayet, Asema, Hafesa, Chaïma, Achwak
et mon binome fatiha et sa la famille*

2018-2019

DEHIBA

Liste des tableaux

Tableau A.II.1. Quelques procédés d'oxydations avancées.....	15
Tableau A.II.2. Propriétés physiques des différents TiO ₂ commerciaux et synthétisés..	18
Tableau B.II.1. Energie de la bande gap de plusieurs photocatalyseurs.....	45
Tableau B.II.2. Propriétés physico-chimiques de l'oxyde de titane (anatase).....	46
Tableau B.II.3 . Détermination de l'indice d'iode des matériaux étudiés.....	52
Tableau B.II.4 . Valeurs de l'indice de Bleu de Méthylène pour les différents matériaux...	54
Tableau B.II.5 . Résultats du modèle de Langmuir pour l'adsorption du Bleu de Méthylène par les différents matériaux.....	55
Tableau B.II.6 . Surface disponible au Bleu de Méthylène pour les différents matériaux....	56
Tableau B.II.7. Point de charge zéro des différents matériaux.....	57

Liste des figures

Figure A.I.1. Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et <i>al.</i>	08
Figure A.I.2 . Modèle d'adsorption en monocouche.....	11
Figure A.I.3 . Modèle d'adsorption multicouche.....	13
Figure A. II.1 . Structure cristalline des trois formes allotropiques les plus courantes de TiO ₂ : anatase (a), rutile (b) et brookite (c).....	17
Figure A.II.2. Mécanisme de dégradation photocatalytique.....	21
Figure B.I.1 . Spectrophotomètre FTIR.....	40
Figure B.II.2. Organigramme d'élaboration du matériau hybride.....	48
Figure B.II.7. Spectres de transmission IRTF : (a) TiO ₂ -Anatase, (b) ACP et (c) l'hybride..	49
Figure B.II.8 . Indice d'iode des divers matériaux étudiés.....	53
Figure B.II.9 . Valeurs de l'indice de Bleu de Méthylène pour les adsorbants étudiés.....	54
Figure B.II.10 . Valeurs de la surface spécifique accessible au Bleu de Méthylène des divers matériaux étudiés.....	56
Figure B.II.11 . Représentation du pH _{pzc} pour les différents matériaux.....	58

RÉSUMÉ

Ce travail rentre dans le cadre général de la dépollution des eaux par des procédés conventionnels et émergents. Cinq matériaux de tailles nanométriques ont été utilisés dans le cadre de ce travail. Les matériaux ont été caractérisés par IRTF, indice d'iode, indice de Bleu de Méthylène et pH_{pcz} .

Deux charbons actifs commerciaux Ridhel et Merck ont été utilisés dans cette étude pour produire des matériaux hybrides par imprégnation par du TiO_2 -anatase.

Les matériaux synthétisés ont montré d'importantes capacités d'adsorption et de photocatalyse hétérogène. Ceci présente un grand avantage pour le traitement des eaux puisque le matériau hybride se régénère seul après contact avec le polluant. Cette caractéristique s'applique exclusivement en présence d'une source énergétique peu onéreuse permettant la régénération du charbon actif.

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE ET PROBLEMATIQUE.....	01
Références bibliographiques.....	03

PARTIE A : Synthèse bibliographique

Chapitre I : Adsorption

A.I.1. Introduction	04
A.I.2. Modes d'adsorption.....	04
A.I.2.1. Adsorption physique.....	04
A.I.2.2. Adsorption chimique.....	04
A.I.3. Paramètres affectant l'adsorption.....	05
A.I.3.1. Caractérisation de la molécule.	05
a) Taille des molécules adsorbées.....	05
b) Solubilité.....	05
c) pKa	05
d) Polarité et polarisation de la molécule adsorbée.....	06
A.I.3.2. Structure de l'adsorbant.....	06
A.I.4. Différents types d'isothermes d'adsorption.....	07
A.I.4.1. Capacité d'adsorption.....	07
A.I.4.2. Concept d'isotherme d'adsorption.....	07
A.I.4.3. Classification des isothermes d'adsorption.....	08
a) Classe L.....	09
b) Classe S.....	09
c) Classe H.....	09
d) Classe C	09
A.I.4.4. Modèle d'isothermes les plus pertinents.....	10
a) Isotherme de Langmuir.....	10

Sommaire

b) Isotherme de Freundlich.....	11
c) Isotherme de Redlich-Peterson	11
d) Modèle de Brunner Emmett and Teller.....	12

Chapitre II : Les procédés d'Oxydation Avancées

A.II.1. Introduction.....	14
A.II.2. Les procédés d'oxydations avancées (POAs).....	14
A.II.3. La photocatalyse hétérogène.....	15
A.II.3.1. Catalyse.....	15
A.II.3.2. Dioxyde de titane.....	16
a) Caractérisation de l'oxyde de titane.....	16
b) Structure de l'oxyde de titane.....	17
c) Propriétés et applications.....	18
d) Photoactivité de l'oxyde de titane	19
A.II.3.3 Principe de la photocatalyse.....	19

Chapitre III : Matériaux hybrides

A. III.1. Introduction.....	22
A. III.2. Définition du matériau hybride.....	23
A. III.3. Classement des matériaux hybrides.....	23
A. III.4. Elaboration des matériaux hybrides.....	24
A. III.4.1. Catalyseur fixé après synthèse.....	24
A. III.4.2. Catalyseur généré in-situ.....	24
A. III.5. Paramètres à prendre en compte.....	25
A. III.6. Les matériaux carbonés comme catalyseur : le charbon actif.....	26
A. III.7. Conclusion.....	28
Références bibliographiques.....	29

PARTIE B : Elaboration et Caractérisation

But de l'élaboration.....	38
---------------------------	----

Chapitre I : Techniques de caractérisation

B.I.1. Introduction.....	39
B.I.2. Description de différentes techniques de caractérisation.....	39
B.I.2.1. Analyse Infra Rouge à Transformé de Fourier (FTIR).....	39
B.I.2.2. Indice d'Iode.....	40
B.I.2.3. Indice de Bleu de Méthylène.....	42
B.I.2.4. Détermination de la surface accessible au Bleu de Méthylène.....	43
B.I.2.5. pH de Point de Charge Zéro (pH_{pcz}).....	43

Chapitre II : Elaboration et Caractérisation des Matériaux

B.II.1. Introduction.....	45
B.II.2. Synthèse des matériaux.....	45
B.II.2.1. Choix du photocatalyseur.....	45
B.II.2.2. Support.....	46
B.II.2.2.1. Paramètres à prendre en compte.....	46
B.II.3. Elaboration de l'hybride (CAP-TiO ₂ Anatase).....	47
B.II.4. Caractérisation des matériaux.....	49
B.II.4.1. Etudes des états de surface par IRTF.....	49
B.II.4.2. Indice d'iode.....	52
B.II.4.3. Détermination de l'indice de Bleu de Méthylène.....	53
B.II.4.4. Détermination de la surface accessible au Bleu de Méthylène.....	55
B.II.4.5. pH de point de charge zéro (pH_{pcz}).....	57

Sommaire

B.II.6. Conclusion.....	58
Références bibliographiques.....	59
CONCLUSION GENERALE.....	62

INTRODUCTION

La protection de l'environnement s'impose afin de préserver la vie sur notre planète. La science de la protection de l'environnement étudie l'interdépendance entre d'un côté, l'environnement et de l'autre, les phénomènes et les processus naturels et artificiels, l'homme et les espèces vivantes.

La façon consciente de regarder, aujourd'hui, ce sujet a mis en évidence deux types d'action nécessaires [1] :

- La Dépollution de notre environnement en utilisant des chaînes de traitement de plus en plus efficaces ;
- L'utilisation des technologies propres dans l'esprit du concept du développement durable et du respect de l'environnement.

L'eau est le principal constituant des êtres vivants et l'élément indispensable à toute forme de vie. Sa disponibilité ainsi que son abondance jouent un rôle fondamental dans le développement et l'évolution des sociétés. Bien que l'eau soit la substance la plus présente de la Terre, elle n'est constituée qu'à hauteur de 2,53% d'eau douce, le reste étant de l'eau de mer. Les 2/3 de cette eau douce sont en outre immobilisés dans les glaciers et les neiges. Il existe une grande disparité dans le monde par rapport à l'accès à l'eau. Selon l'ONU, un habitant sur cinq n'a pas accès à l'eau potable, dont 30 millions sur le pourtour méditerranéen [2].

De nombreux procédés chimiques ou physiques ou encore physicochimiques sont en application. Cependant, chacune de ces méthodes présente des avantages et des inconvénients. L'adsorption sur charbon actif est vivement sollicitée par les industriels pour remédier aux problèmes liés au traitement des eaux, en particulier, les eaux chargées en matière organique. Malgré l'efficacité reconnue du matériau en question, les opérateurs se heurtent au problème de régénération, quoi que possible, mais coûteuse. La remise en cause de la pré-oxydation chimique de charbon actif ainsi que le coût engendré par la régénération périodique des matériaux ont conduit, depuis les années 1980, de nombreux laboratoires, de différents horizons, à s'intéresser à l'étude de nombreux adsorbants à base de matériaux naturels [3].

A l'heure actuelle, la demande croissante de matériaux adsorbants pour des procédés de protection de l'environnement suscite une recherche complémentaire dans la fabrication des charbons actifs à partir de matières qui ne sont pas classiques, concrètement à

INTRODUCTION GENERALE ET PROBLEMATIQUE

partir des déchets végétaux. Les plantes sauvages et les produits agricoles, tels que la paille, les écorces, le marc de café, les feuilles de thé, l'hyacinthe, etc.,

La recherche de méthodes alternatives ou complémentaires pour le traitement des eaux usées a conduit depuis quelques années à l'émergence de nouvelles technologies. Parmi ces technologies, les procédés dits d'oxydation avancés (POA) sont en plein essor. Il s'agit de technologies basées sur la production d'espèces réactives oxydantes non sélectives qui vont permettre l'oxydation d'un grand nombre de polluants organiques.

Pour surpasser les problèmes des uns des autres, nous avons pensé à élaborer un matériau capable de jouer, à la fois, le rôle d'un piègeur de polluants réfractaires, et d'un photocatalyseur opérant en phase hétérogène. L'idée est simple mais pouvant concilier les deux procédés phares largement utilisés dans le traitement de l'eau. Il s'agit d'imprégner du charbon actif commercial par du TiO_2 -anatase le rendant photosensible mais sans diminuer de ces capacités adsorptives.

Cette procédure a fait le centre de notre travail de master dont le mémoire a été divisé en deux parties :

Partie A : la première partie est une revue bibliographique composée de trois chapitres, le premier volet concerne le phénomène d'adsorption qui est le principe physique réactionnel mis en jeu dans l'équilibre solide-liquide. Le deuxième l'état de l'art 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 et le dernier volet sur les matériaux hybrides et les principales méthodes de dépôt de nanomatériaux ;

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, tous les matériaux étant caractérisés et confrontés à la littérature existante ;

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.YONGQIAN « Décoloration et dégradation d'eau usagée de colorant par des mycètes de white Rot », College of Environmental Science and Engineering, Tongji University Schanghou 200092, China, 2005.

[2] R.PERRIN, J.PSCHARFF, « Chimie industrielle », 2^{ème} Edition Dunod, Paris, **1999**, pp : 661-679.

[3] M.Termoul, « Préparation et caractérisation d'un charbon actif à partir de noyaux d'olive pour l'adsorption de substances organiques et inorganiques ». Thèse de doctorat, Département de Chimie, Faculté des Sciences et sciences de l'ingénieur, Algérie. (2009).

CHAPITRE I : ADSORPTION**A.I.1.Introduction**

L'adsorption est un procédé de traitement de l'eau et de l'air, adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement visant des gammes de concentrations relativement élevées. Au cours de ce processus les molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. Ce procédé définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.) d'une manière plus ou moins réversible. Au cours de ce processus, il y aura donc un transfert de matière de la phase aqueuse ou gazeuse vers la surface solide. Le solide acquiert alors des propriétés superficielles (hydrophobie ou hydrophilie) susceptibles de modifier l'état d'équilibre du milieu (dispersion, floculation) [1-3].

A.I.2. Modes d'adsorption

La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption : adsorption physique et adsorption chimique [3-5].

I.2.1. Adsorption physique

Ce type d'adsorption résulte de l'établissement d'un échange de forces de faible énergie entre la surface d'un solide et des molécules à proximité de cette surface. Dans ce cas, la rétention est le résultat des liaisons de nature électrostatique de type Van Der Waals [2].

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

Dans le cas d'une telle adsorption, le temps de rétention de la substance adsorbée est court et la surface adsorbante peut être recouverte de multiples couches moléculaires de produit adsorbé [3,6].

I.2.2. Adsorption chimique

Dans ce cas, l'adsorption est due à la formation de liaisons chimiques, covalentes plus permanentes, entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. Par rapport au premier, l'adsorption chimique se distingue par des énergies d'adsorption plus élevées (2 à 100 Kcal. mol⁻¹ contre quelques Kcal mol⁻¹) et par une fixation irréversible de l'adsorbat sur

des sites d'adsorption très spécifiques. Elle est aussi favorisée à température élevée [5,7].

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

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

A.I.3. Paramètres affectant l'adsorption

Un grand nombre de paramètres et de propriétés, du support et du substrat, peuvent influencer le processus d'adsorption et notamment la capacité et la cinétique de rétention d'une substance sur un support [6,7]. Il s'agit des paramètres suivants :

I.3.1. Caractéristiques de la molécule

a) Taille des molécules adsorbés : la disposition des molécules sur la surface du matériau peut fortement affecter le processus d'adsorption. Nous citons comme exemple la fixation, sur un support et à la verticale, des acides et des alcools à longue chaîne carbonée par l'intermédiaire de leur groupement carboxylique (-COOH) et hydroxyle (-OH) respectivement dans le cas d'un recouvrement élevé (forte concentration du substrat). Ceci conduit à une fixation forte du substrat [9].

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

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

c) *pKa* : un certain nombre de produits organiques sont caractérisés par des propriétés d'acides faibles ou de bases faibles. Le pH conditionne donc la forme sous laquelle se trouve la molécule (ionisée ou neutre). Ainsi, ce ne sont pas les mêmes éléments de la matrice qui interviendront dans le mécanisme d'adsorption. La majorité des études, montrent que la rétention est maximale lorsque le pH est égal au pKa [10-13]. Toutefois, il ne faut pas confondre le pH de l'eau et le pH à la surface des sédiments. En général, ce dernier est inférieur d'environ deux unités, car il dépend de la qualité de

groupements carboxyliques et phénoliques [14]. Le pH reste cependant un facteur limitant du milieu puisqu'il ne peut pas être facilement modifié.

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

Des études importantes ont été entreprises afin de déterminer des relations quantitatives entre la structure moléculaire et les paramètres d'adsorption (capacité d'adsorption, énergie d'interaction) [15-16]. La forte réactivité de certaines molécules peut donner lieu à des réactions d'oxydation à la surface de l'adsorbant qui joue alors le rôle de catalyseur. Un mélange de composés impliquera donc une compétition d'adsorption entre les divers composés et réduire les capacités unitaires d'adsorption.

1.3.2. Structure de l'adsorbant

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

Les solides dans les milieux naturels (argiles, silice...) possèdent des surfaces spécifiques variables avec l'état physico-chimique du milieu aqueux (pH, nature des cations liés, saturation de la surface par les molécules organiques...). Ainsi certaines argiles comme les bentonites (Montmorillonite par exemple) ont une surface, accessible à la plupart des molécules, variant de 40 à 800 m²/g. Leur capacité d'adsorption est très variable mais constitue le paramètre essentiel de la régulation des échanges et de la mobilité des éléments dans le milieu naturel [17].

Les adsorbants industriels (essentiellement les charbons actifs) développent des surfaces spécifiques énormes (600 à environ 1200 m²/g) caractéristiques d'une très forte microporosité [18]. D'autres adsorbants comme les hydroxydes métalliques formés au cours de la coagulation-floculation développent eux aussi de très grandes surfaces dont l'extension est étroitement dépendante du pH [19]. Dans ce cas la capacité d'adsorption de la molécule à éliminer est proportionnelle à la surface spécifique de l'adsorbant. Plus la surface est importante, plus grande sera la quantité de molécules adsorbées. Il convient d'utiliser un adsorbant majoritairement microporeux (diamètre de

pore < 2 nm) pour la plupart des applications en traitement de l'air afin d'obtenir une bonne adsorption.

D'autres facteurs, comme la température qui définit la nature de l'adsorption, peuvent également influencer la capacité d'adsorption [20,21]. Du fait de l'exothermicité de la réaction d'adsorption, celle-ci est moins efficace lorsque la température augmente. Il est toujours intéressant d'effectuer l'opération d'adsorption à une température la plus basse possible, ce qui permet d'augmenter les capacités d'adsorption. Le travail à des températures inférieures à 40 °C est préconisé.

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

I.4.1. Capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption d'un adsorbant est définie comme étant la quantité de substrat (masse ou volume) adsorbée par unité de poids d'adsorbant pour une température donnée. Elle nécessite la prise en compte de nombreux paramètres aussi bien pour l'adsorbé (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 [20,22] :

$$Q = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m} \quad (\text{Éq .A.I.1})$$

Sachant que :

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

C₀ : Concentration initiale du substrat (mg/L) à t = 0 ;

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

V : Volume de la solution (L) ;

m : Masse du support (g).

I.4.2. Concept d'isotherme d'adsorption

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

Elles sont exprimées généralement sous formes d'équations mathématiques, non cinétiques, lesquelles sont obtenues à partir d'expériences réalisées en réacteur statique [20,21]. Elles permettent essentiellement :

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

I.4.3. Classification des isothermes d'adsorption

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées: **S** (Sigmoide), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante). La figure A.II.1 illustre la forme de chaque type d'isothermes.

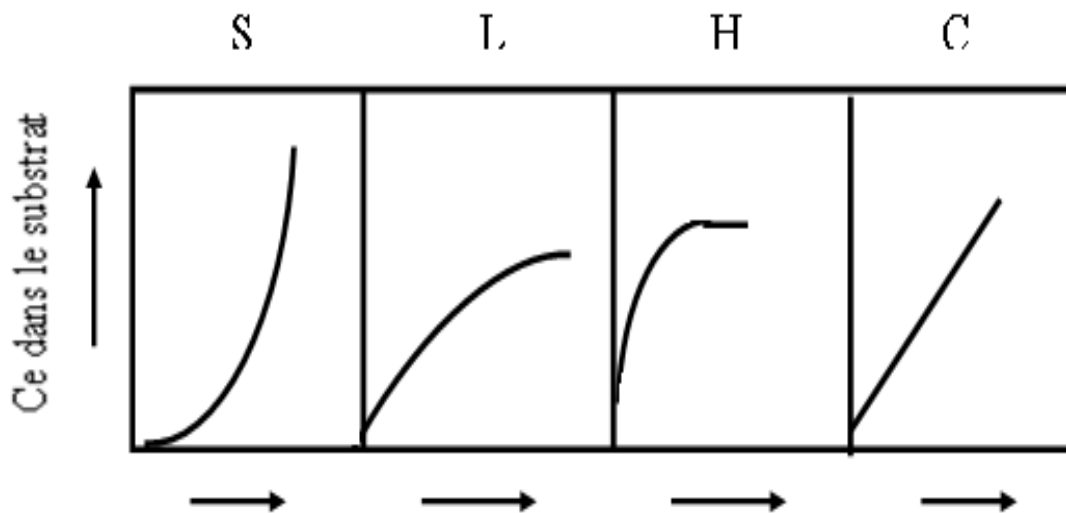


Figure A.I.1. Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et *al.* [23].

Cette classification tient compte entre autre d'un certain nombre d'hypothèses [23]:

- 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.

a) 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.

b) 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 [24].

c) 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 [24].

d) 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 [24].

1.4.4. Modèle d'isothermes les plus pertinents

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption. Elles expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une température donnée. Nous rappellerons ci-dessous les principales lois utilisées.

a) Isotherme de Langmuir

La théorie de Langmuir (1918) a permis l'étude de l'adsorption de molécules de gaz sur des surfaces métalliques. Elle repose sur les hypothèses suivantes [25,32] :

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

L'isotherme est représentée par l'équation suivante [29,30]:

$$Q_e = \frac{K_L b C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{Éq.A.I.2})$$

Avec :

- Q_e : Quantité de substance adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant « capacité d'adsorption » (mg/g) ;
- C_e : Concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre (mg/L) ;
- b : Capacité d'adsorption à la saturation (mg/g) 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);
- K_L : la constante correspondant à l'énergie d'adsorption (L/mg).

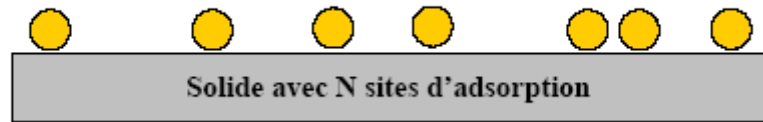


Figure A.I.2. Modèle d'adsorption en monocouche [25].

b) Isotherme de Freundlich

En 1962, Freundlich a proposé un autre modèle pour décrire l'adsorption en milieu gazeux ou liquide. Ce modèle est représenté par une équation à deux paramètres (K_f et n) et consiste en une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption à la surface du support et se caractérise par une adsorption en sites localisés. Il convient de mentionner aussi, que celui-ci s'applique dans le cas des solutions diluées. Il peut être décrit par l'équation [28] :

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{Éq.A.I.3})$$

- Q_e et C_e étant la capacité d'adsorption en mg.g^{-1} et la concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre ($\text{L}^{-1}.\text{mg}$) respectivement.
- K_F et n , constantes de Freundlich, sont indicatifs de l'intensité et de la capacité d'adsorption. Des valeurs de n supérieures à 1, généralement comprises entre 2 et 10, indiquent une adsorption favorables ; des valeurs de $n < 1$ révèlent une faible adsorption.

c) Isotherme de Redlich-Peterson

Le modèle de Redlich-Peterson [29-31] quant à lui, il incorpore les caractéristiques des isothermes de Langmuir et de Freundlich dans une seule équation mathématique applicable aux systèmes homogène et hétérogène, est représenté par la formule suivante:

$$Q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + a_{RP} C_e^\beta} \quad (\text{Éq.A.I.4})$$

Avec :

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

C_e : Concentration de la solution à l'équilibre (mg/L).

K_{RP} et a_{RP} : Paramètres du modèle de Redlich-Peterson.

β : Facteur d'hétérogénéité dépendant des propriétés de surface du matériau.

Où, A_{R-P} (L/mg) et K_{R-P} (L/g) sont des constantes de l'isotherme de Redlich-Peterson, et β l'exposant de ce modèle. Notons que le calcul de la constante A_{R-P} nécessite une méthode d'affinement par itération et que l'exposant β , oscillant entre 0 et 1, confère au modèle de Redlich-Peterson ses deux tendances limites, à savoir la forme du modèle de Langmuir quand $\beta = 1$ et la forme de la loi d'Henry (*i.e.* le modèle de Freundlich aux basses concentrations et pressions) pour $\beta = 0$.

La représentativité d'un modèle théorique vis-à-vis de données expérimentales est basée sur le coefficient de détermination, R^2 , ainsi que sur l'erreur relative moyenne.

L'erreur relative moyenne, E , est déterminée par la relation suivante:

$$E(\%) = \frac{100}{N_{\text{exp}}} \sum_0^{N_{\text{exp}}} \frac{|Q_{\text{exp}} - Q_{\text{cal}}|}{Q_{\text{exp}}} \quad (\text{Éq.A.I.5})$$

Avec Q_{exp} : Quantité adsorbée expérimentale,

Q_{cal} : Quantité adsorbée calculée,

N_{exp} : Nombre de données expérimentales.

d) Modèle de Brunner Emmett and Teller

BRUNAUER, EMMETT et TELLER ont proposé une généralisation de la théorie de LANGMUIR à l'adsorption en couche multimoléculaires à la surface du solide. Les auteurs ont adopté des hypothèses semblables à celles émises par LANGMUIR. La principale différence résulte du fait que les molécules de soluté peuvent s'adsorber sur les sites déjà occupés. La chaleur libérée au cours de l'adsorption sur de tels sites est alors égale à la chaleur normale de liquéfaction. L'équation d'équilibre obtenue à partir de cette théorie et pour un nombre infini de couche est :

$$\frac{m}{m_{\infty}} = \frac{C \left(\frac{P}{P_0} \right)}{\left(1 - \frac{P}{P_0} \right) \left[1 + (C - 1) \frac{P}{P_0} \right]} \quad (\text{Éq .A.I.6})$$

Où :

- m : est la masse réellement adsorbée par unité de masse d'adsorbant ;
- m_{∞} : la masse qui serait adsorbée si l'adsorbant était entièrement recouvert d'une monocouche ;
- P la pression partielle de soluté ;
- P_{∞} la tension de vapeur du soluté.
- Le paramètre C est une fonction de la température, de la chaleur d'adsorption des molécules sur la première couche et de la chaleur de liquéfaction.

L'équation de B.E.T. peut s'écrire sous la forme :

$$\frac{\frac{P}{P_0}}{m \left(1 - \frac{P}{P_0} \right)} = \frac{1}{m_{\infty} C} + \frac{C - 1}{m_{\infty} C} \frac{P}{P_0} \quad (\text{Éq A.I.7})$$

En portant les variations observées du terme $(P/P_0)/[m^* (1 - P/P_0)]$ en fonction de la saturation relative (P/P_0) de la phase gazeuse en soluté, on obtient un enregistrement linéaire dont l'ordonnée à l'origine $[1/(m_{\infty} * C)]$ et la pente $[(C - 1)/(m_{\infty} * C)]$ permettent d'évaluer la masse m_{∞} qui correspond à un recouvrement complet de la surface de l'adsorbant suivant une couche mono moléculaire de soluté. Connaissant le volume et la surface occupés par une molécule adsorbée, on déduit facilement la surface spécifique.

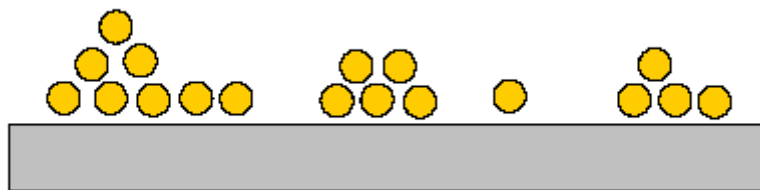


Figure A.I.3. Modèle d'adsorption multicouche [25].

CHAPITRE II : LES PROCÉDÉS D'OXYDATION AVANCÉES

A.II.1. Introduction

La plupart des colorants utilisés dans l'industrie textile, sont toxiques et non biodégradable et sont réfractaires aux traitements conventionnels : physico-chimiques et biologiques, c'est pourquoi de nouvelles techniques ont émergées au cours des deux dernières décennies, car elles peuvent conduire à une minéralisation complète de ces polluants. Se sont les procédés d'oxydation avancée (POAs). Sur le plan environnemental : les procédés d'oxydation avancés (POAs) se présentent aujourd'hui comme une alternative aux méthodes classiques devenues inefficaces pour éliminer des polluants organiques persistants. Ils peuvent s'intégrer dans la chaîne d'épuration des effluents regroupant les techniques conventionnelles. Le vocable POAs regroupe la photooxydation par l'eau oxygénée (H_2O_2), par l'ozone (O_3), la photolyse directe, la réaction photofenton ($Fe/H_2O_2/h\nu$), la photocatalyse homogène ou hétérogène [33].

Dans ce chapitre nous présenterons un procédé de traitement de composés peu biodégradables : la photocatalyse hétérogène. C'est une réaction photo-sensibilisée reposant sur l'adsorption d'une radiation lumineuse par le catalyseur, généralement un semi-conducteur (exemple : le dioxyde de titane (TiO_2)).

A.II.2. Les procédés d'oxydations avancées (POAs)

Les méthodes d'oxydation avancées sont toutes basées sur la formation d'entités chimiques très réactives, qui vont oxyder les molécules les plus récalcitrantes en molécules biologiquement dégradables et finalement en composés minéraux tels que CO_2 et H_2O . Ce sont des méthodes d'oxydation physico-chimique qui permettent la destruction des polluants cibles et non la séparation ou le changement de phase, comme les procédés de filtration ou de transfert de matière. Elles fournissent une solution finale à l'abattement de pollution aqueuse et évitent les éliminations de déchets secondaires ou concentrés (filtrats, adsorbat, boues biologiques, etc), à température et pression ambiantes [34]. Ces procédés reposent sur la formation in situ des radicaux hydroxyles OH° qui possède un pouvoir oxydant supérieur à celui des oxydants classiques, tels que Cl_2 , ClO_2 ou O_3 . Ces radicaux sont capables de minéraliser partiellement ou totalement la plupart des composés organiques [36].

Une classification des principaux procédés de production de ces radicaux est donnée dans le tableau suivant :

Tableau A.II.1. Quelques procédés d'oxydations avancées [35].

H_2O_2/Fe^{3+}	Fenton
$H_2O_2/Fe^{2+} (Fe^{3+})/UV$	Photo-fenton (photocatalyse homogène)
TiO_2/UV	Photocatalyse hétérogène
O_3/UV	Oxydation UV
H_2O_2/UV	Photochimie assistée
Procédés émergents	Electrochimie, sonolyse et irradiation sous vide

Parmi ces techniques, la photocatalyse hétérogène, principalement en présence de dioxyde de titane, s'est révélée être un moyen efficace d'élimination de micropolluants présents dans l'eau. La technique repose sur l'excitation d'un semi-conducteur par une source de lumière UV-Visible en phase aqueuse.

A.II.3. La photocatalyse hétérogène

Au cours de ces dernières années, la recherche dans le domaine de la photocatalyse a pris un essor considérable. Aujourd'hui, elle se présente comme une technologie en devenir, donnant lieu à des recherches et des applications dans le monde. Elle offre le grand avantage par rapport à d'autres techniques en usage de permettre la minéralisation totale des polluants, tous en respectant l'intégrité de l'environnement.

Nous présenterons dans ce qui suit, quelques notions de base pour la compréhension du phénomène photocatalytique.

II.3.1. Catalyse

Un catalyseur est un solide qui a la propriété d'accélérer la vitesse de réaction d'une transformation chimique thermodynamiquement possible [37]. Le catalyseur se retrouve en principe inaltéré à la fin de la réaction. Si le catalyseur est un solide, il est capable de créer des intermédiaires actifs d'un type différent : les espèces adsorbées (adsorption des réactifs à sa surface), donc la catalyse hétérogène est essentiellement un phénomène de surface.

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

Un cycle catalytique se déroule donc en cinq étapes [33] :

1. **Transfert des réactifs vers la surface du solide** : la diffusion, processus physique, tend à égaliser les concentrations dans la phase fluide. Un courant de diffusion s'établit donc au voisinage de l'interface solide/fluide, lorsque la consommation des réactifs sur la surface et la formation de produits provoquent dans cette région des gradients de concentration. En régime permanent, le flux J_i (en $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$) d'une substance (vers la surface du catalyseur) est proportionnel au gradient de concentration C_i de cette substance. Le facteur de proportionnalité, appelé coefficient de diffusion est beaucoup plus faible dans les liquides que dans les gaz.
2. **Adsorption des réactifs sur le catalyseur** : l'adsorption se traduit par des ruptures de liaisons intermoléculaires et formation de liaisons avec la surface. Ces espèces adsorbées constituent des intermédiaires actifs qui, réagissant entre eux, permettront à la réaction de se dérouler suivant un mécanisme différent de l'activation thermique.
3. **Interactions entre réactifs adsorbés à la surface** : il est difficile de connaître les réactions qui se produisent à la surface du catalyseur. En effet, les réactions sont généralement trop rapides malgré les progrès des méthodes analytiques. D'autre part, on n'est jamais certain d'avoir identifié toutes les espèces adsorbées intervenant réellement dans une transformation.
4. **Désorption des produits de la surface catalytique** : une réaction catalytique est une suite de réactions élémentaires. Les sites actifs doivent être régénérés après désorption des produits.
5. **Transfert des produits quittant le catalyseur.**

II.3.2. Dioxyde de titane

a. Caractéristiques de l'oxyde de titane

Parmi les divers photocatalyseurs, l'oxyde de titane TiO_2 est à l'heure actuelle le semi conducteur le plus efficace et le plus étudié, du fait de sa forte activité photocatalytique, de sa non toxicité et de sa stabilité son prix de revient relativement bas, il est utilisé dans la fabrication de peintures (55-60%), de plastiques (15-20%) et de papier (15%). Il est aussi employé dans la pigmentation d'encre d'imprimerie, de caoutchouc, de textiles, de fibres synthétiques, de céramiques, de ciments blancs et de cosmétiques [38,39].

Il peut être utilisé soit sous forme de poudre dans l'eau (destruction de polluants, pesticides, colorants) avec séparation et recyclage en fin de traitement, soit sous forme déposée sur support (fibres de verre, tissus, plaques).

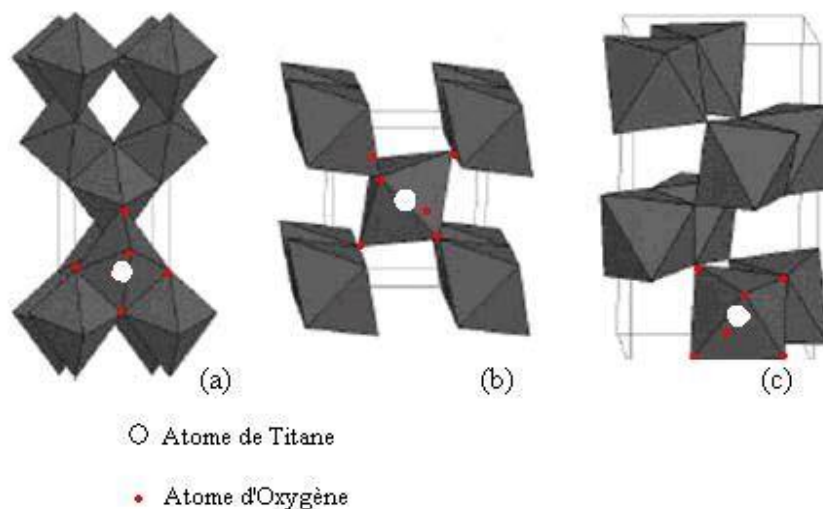
Les propriétés et les applications exceptionnelles de TiO_2 dépendent de son état cristallin de phase, sa dimension et sa morphologie [40].

b. Structure du l'oxyde de titane TiO_2

Le dioxyde de titane existe à l'état naturel sous les formes allotropiques [41] : anatase, rutile, brookite, et un grand nombre de phases obtenues sous haute – pression, ce qui s'explique par les structures schématisé ci-dessous, comme il peut accepter les formes non stœchiométriques de type TiO_{2-x} ou TiO_{2+x} . On le trouve commercialement sous la forme de rutile ou d'anatase [53-57].

Les structures (rutile et anatase) possèdent un réseau tétraédrique, ou chaque ion Ti^{4+} est au centre d'un octaèdre formé par six ions O^{2-} , ces deux structures diffèrent l'une de l'autre, par la distorsion et l'enchaînement de chaque octaèdre. Pour le rutile, chaque octaèdre d'oxygène, est en contact avec dix autres, alors que dans la structure anatase, chaque octaèdre d'oxygène possède huit voisins [48-50].

La brookite est orthorhombique avec une structure plus complexe, bien que les distances Ti-O soient similaires aux autres structures [42,51]



FigureA.II.1. Structure cristalline des trois formes allotropiques les plus courantes de TiO_2 : anatase (a), rutile (b) et brookite (c) [52,53].

Deux formes cristallines du TiO_2 ont une activité photocatalytique, l'anatase et le rutile [54]. L'anatase a une bande gap de 3,23 eV (384 nm) et le rutile de 3,02 eV (411 nm) [55]. L'anatase a été montré comme étant la forme la plus active. Cependant, un bon rutile est souvent plus efficace qu'un mauvais anatase. L'anatase et le rutile sont les formes les plus utilisées vues leur grande efficacité dans le traitement des eaux usées.

La forme commerciale la plus utilisée est le P25 Degussa. Il s'agit d'un oxyde complexe où coexistent les phases rutile et anatase. Le contact intime entre ces deux phases peut expliquer sa très grande activité photocatalytique [56].

Dans le tableau (A.III.2) quelques caractéristiques physico-chimiques des différentes formes de TiO_2 : le rutile, l'anatase, la brookite, et un grand nombre de phases obtenues sous haute pression [57-58].

Tableau A.II.2. Propriétés physiques des différents TiO_2 commerciaux et synthétisés [42].

	Degussa P25	Anatas	Rutile	PC 50	PC 100	PC 105	PC 500
Composition	80% anatase 20% rutile	Anatase	Rutile	Anatase	Anatase	Anatase	Anatase
Surface spécifique (m^2/g)	55	12	6	51	90	85	>250
Taille des cristaux (nm)	21	300	1000	20	15	15	5
pH en solution [TiO_2]=10 g/L	3 – 4	-	-	2,5 – 4,5	1,5 – 3,5	3,5 – 5,5	5 – 7,5

c. Propriétés et applications

L'oxyde de titane appartient à la famille des oxydes métalliques de transition. A l'heure actuelle la production annuelle de TiO_2 dépasse quatre millions de tonnes. Il est utilisé comme pigment blanc dans les peintures, les plastiques et dans le papier, ainsi comme aditif dans les aliments et aussi dans le domaine pharmaceutique [59].

Le TiO_2 a suscité beaucoup d'attention vu sa stabilité chimique, sa non toxicité, son faible coût, et d'autres propriétés avantageuses comme son indice de réfraction élevé. Il est utilisé sous forme des couches anti-reflet dans les cellules solaires de silicium, et dans des couches minces de différents appareils. Il sert aussi à déterminer la concentration de certains gaz dans l'atmosphère tel l'oxygène, le monoxyde de carbone et le méthane [60].

d. Photoactivité de l'oxyde de titane

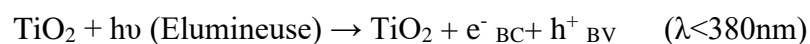
L'oxyde de titane est caractérisé par la présence du phénomène de photoactivité [61]. Quand ce dernier est illuminé par des photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de la bande interdite ($h\nu \geq E_g$), il y a absorption de ces photons et création dans la masse du solide de paires électron-trou qui se dissocient en électrons libres dans la bande de conduction et en trous dans la bande de valence. Ces électrons libres peuvent être utilisés directement pour créer l'électricité dans une cellule solaire photovoltaïque [62], ou provoquer des réactions chimiques ou ce qu'on appelle la photocatalyse [63]. Mentionnant encore un autre phénomène particulier qui a été découvert récemment c'est la superhydrophilicité qui consiste à piéger les trous sur la surface de l'oxyde de titane en causant une super mouillabilité qui confère à cet oxyde utilisé dans le vitrage l'appellation des surfaces intelligentes ou autonettoyantes [64].

II.3.3. Principe de la photocatalyse

La photocatalyse hétérogène est apparue dans les années 1970. Cette technique consiste à irradier, naturellement par le soleil ou artificiellement par lampe, un semi conducteur (WO_3 , TiO_2 ou ZnO , etc.). Electrochimiquement parlant, la méthode repose sur un processus électronique qui se produit à la surface du catalyseur, le dioxyde de titane (TiO_2) [65-66]. On peut de manière succincte, schématiser le processus en quatre étapes successives [67-71]:

- a) Production de paire électron/trou : le dioxyde de titane est un semi conducteur qui possède une structure électronique à bande interdite. Le processus photocatalytique repose sur l'excitation du TiO_2 par des photons de toutes longueurs d'onde de la région des UV ($\lambda < 380nm$).

Ainsi, s'il est soumis à un rayonnements de photons d'énergie au moins égale à celle de la bande interdite, un électron du semi-conducteur peut passer de la bande de valence (BV) à une orbitale vacante de la bande de conduction (BC). Il y a alors création d'un site d'oxydation (trou h^+) au niveau de la bande de valence, et d'un site de réduction (un électron e^-) dans la bande de conduction.

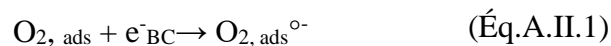


- b) Séparation des électrons et des trous : la durée de vie des paires (e^-/h^+) est de quelques nanosecondes et leur recombinaison s'accompagne d'un dégagement de chaleur. Dès lors, en l'absence d'accepteur et de donneur d'électrons appropriés, une réaction de recombinaison trou/électron très rapide a lieu. Pour que l'oxydation photocatalytique soit efficace, il faut bien entendu éviter cette recombinaison. Ceci est

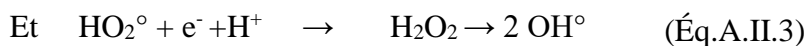
rendu possible par le transfert et le piégeage des charges libres vers des niveaux d'énergie intermédiaires grâce à des irrégularités de structure ou via des molécules adsorbées. Ainsi, le piégeage des électrons peut intervenir au niveau de sites défectueux du catalyseur (Ti^{3+} ou Ti^{4+}) ou des molécules d'oxygène adsorbées. Dans de dernier cas, les molécules d'oxygène forment des espèces $O_2^{\circ-}$ très réactives. Le schéma de la figure 1 résume les différentes réactions au niveau du catalyseur (TiO_2) tout en expliquant la dégradation des polluants.

- c) Réactions d'oxydation et de réduction : les charges créées migrent à la surface du catalyseur et réagissent avec des substances adsorbées susceptible d'accepter ou de donner des électrons. Ce sont ces réactions d'oxydation ou de réduction qui sont intéressantes pour la dépollution.

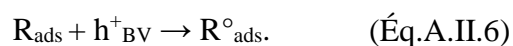
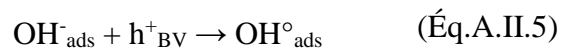
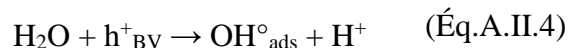
D'un coté, les électrons réagissent avec des accepteurs d'électrons tels que l'oxygène adsorbé pour former des radicaux superoxydes :



En présence de protons adsorbés, le radical superoxyde peut mener à la formation d'un radical hydroperoxyde puis de peroxyde d'hydrogène décomposé à la surface du catalyseur en radical hydroxyle sous l'action des radiations, ou par réaction avec Ti^{3+} ou $O_2^{\circ-}$:



D'autre part, les trous h^+ réagissent avec certaines espèces susceptibles de donner des électrons. Ainsi, ils forment des radicaux hydroxyles et R° en oxydant ces donneurs d'électrons tels que l'eau, les anions OH^- et les produits organiques R adsorbés à la surface du semi-conducteur :



- d) dégradation des molécules organiques : à leur tour, les radicaux générés (OH° , O_2° , R°) sont très oxydants et peuvent décomposer des composés (polluants réfractaires, pesticides, herbicides, colorants, etc.) adsorbés sur la surface du semi-conducteur, jusqu'à les minéraliser. Les produits finaux de ce mécanisme sont principalement de l'eau et du dioxyde de carbone.

Comme signalé plus haut, la réaction de recombinaison trou/électron est un facteur qui limite l'efficacité de cette méthode. C'est pourquoi de nombreuses recherches sont effectuées pour

augmenter l'efficacité photocatalytique. Dans cette optique, on peut envisager le dopage du semiconducteur par d'autres métaux (pour élargir la gamme d'adsorption vers le visible) ou encore l'addition au milieu réactionnel d'accepteurs d'électrons (ozone, peroxyde d'hydrogène, Fe^{3+} , etc.) limitant la recombinaison des charges et renforçant considérablement la formation de radicaux OH° .

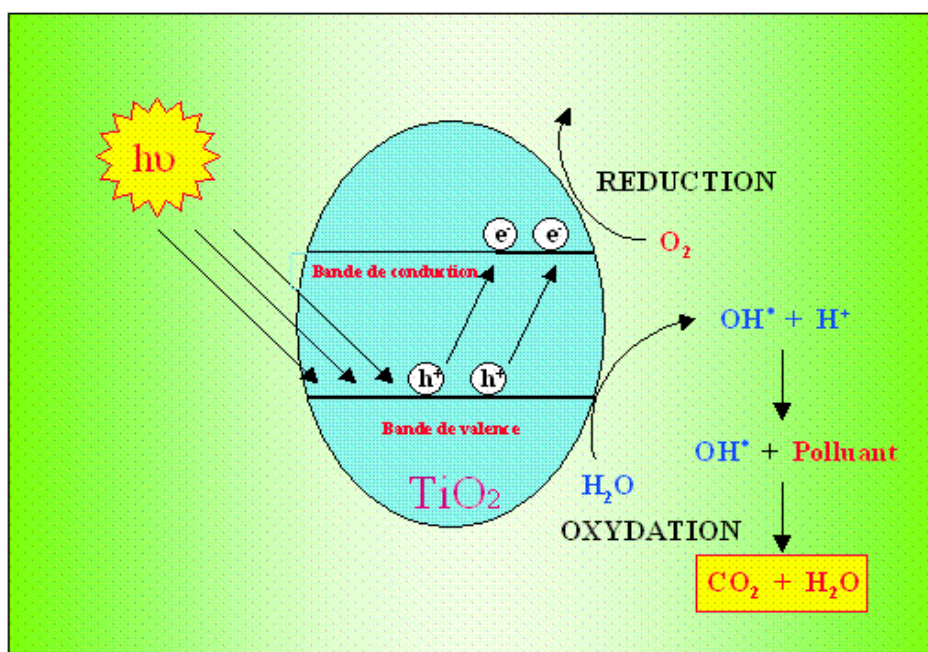
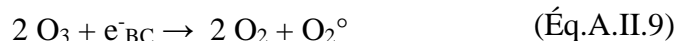
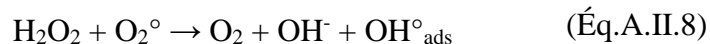
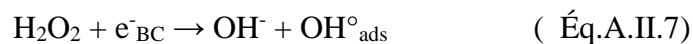


Figure A.II.2. Mécanisme de dégradation photocatalytique [65].

CHAPITRE III : Matériaux hybrides

A.III.1.Introduction

De nos jours, la science est confrontée à l'un des défis les plus importants. Il s'agit du développement de méthodes efficaces pour contrôler la pollution de l'environnement. Actuellement, et dans ce contexte, plus de 1700 références liées à la dégradation photocatalytique ont été collectées en 1999 [72]. Le TiO_2 sous forme anatase a généralement été le meilleur photocatalyseur utilisé.

Le dioxyde de titane est à l'heure actuelle le photocatalyseur le plus efficace et le plus étudié, du fait de sa force activité photocatalytique, de sa stabilité dans les conditions d'utilisation, de son non toxicité et de son prix de revient relativement bas. De telles poudres ont été disponibles pendant un certain nombre d'années (par exemple P25). Cependant, les problèmes avec l'utilisation de ces poudres sont également identifiés, spécifiquement : **(i)** difficulté de séparer la poudre de la solution, **(ii)** phénomène d'agrégation des particules en suspension particulièrement à des concentrations élevées, **(iii)** difficulté d'application au système continu et **(iv)** Lenteur de la cinétique de la phase adsorption.

Une des solutions à ce problème consiste à fixer le photocatalyseur sur un support approprié. Des travaux ont été réalisés ces dernières années entraînant d'une part l'utilisation de supports très variés (gel de silice, fibres optiques en quartz, fibre de verre, billes de verre, céramiques, l'alumine, les zéolites, les argiles et le charbon actif ...) [73]. En particulier, le charbon actif a été intensivement utilisé avec succès comme support dans la catalyse hétérogène, et là existe maintenant plus de 650 travaux et bien plus de 1000 brevets qui traitent matériaux hybrides CAP/ TiO_2 [74-79].

Dans ce chapitre nous allons présenter de façon succincte les matériaux hybrides organiques-inorganiques, et plus particulièrement les matériaux charbon actif/nanoparticules inorganiques. Nous expliquerons l'intérêt suscité par ces matériaux et présenterons les principales méthodes d'élaboration qui existent ainsi que les paramètres qui interviennent dans la modification des propriétés de ces matériaux.

A.III.2. Définition des matériaux hybrides

Les matériaux hybrides résultent le plus souvent de l'assemblage de deux matériaux : une partie inorganique et une partie organique, dans lequel au moins une des composantes se situe dans un domaine de taille nanométrique. L'association des matériaux aussi différents confère généralement au composite des propriétés nouvelles que chacun de composants ne peut présenter seul (propriétés mécaniques, densité, perméabilité, couleur, propriétés hydrophobes, etc.). La nature est capable de combiner à l'échelle nanométrique des composants organiques et inorganiques permettant la construction de matériaux naturels astucieux. Les exemples les plus courants de composites organiques-inorganiques naturels sont les carapaces de crustacés ou les coquilles de mollusques [80]. Les matériaux hybrides sont utilisés dans un large domaine d'application en optique [103-106], électronique [80,81], mécanique [83-85,87-89], environnement [80,81,87], biologie [80-82,88], et médecine [80-82].

Les matériaux hybrides, ne constituent pas forcément un simple mélange physique entre les deux matériaux¹. Les deux composants peuvent être intimement liés. Les propriétés des matériaux hybrides ne sont pas seulement la somme des contributions des deux composants, mais le type d'interface entre les deux matériaux élémentaires peut également jouer un rôle prédominant dans l'obtention de telle ou telle propriété.

A.III.3. Classement des matériaux hybrides

Selon la nature des interactions entre les différents constituants, les matériaux hybrides peuvent se diviser en deux classes bien distinctes [89]:

**les matériaux de classe I* correspondent à des systèmes où les composants organiques et inorganiques sont liés par des liaisons de faible énergie (liaisons hydrogène, de Van Der Waals, ioniques)

**les matériaux de classe II* correspondent à des systèmes où les deux composants liés ensembles par des liaisons de forte énergie (liaisons covalentes).

Les matériaux employés en tant que supports de catalyseurs en catalyse hétérogène sont constitués de matériaux carbonés (charbon actif, nanotubes et nanofibres de carbone...). L'intérêt de ce travail est le développement de supports catalyseurs et de promouvoir un nouveau type de support à base de carbone.

A.III.4. Elaboration des matériaux hybrides

Deux grandes voies ont été explorées pour fixer TiO_2 sur différents supports. La première consiste à fixer le catalyseur après l'avoir synthétisé. La seconde consiste à générer le catalyseur *in-situ* par un processus sol-gel.

Dans les paragraphes suivants, nous allons faire un rapide survol à l'aide d'exemples tirés de la bibliographie sur, d'une part les procédés de préparation de photocatalyseurs supportés et d'autre part sur le choix des supports [90-91].

III.4.1. Catalyseur fixé après synthèse

Cette méthode de préparation de catalyseur supporté consiste à fixer le TiO_2 (généralement commercial), dont les propriétés physico-chimiques sont parfaitement déterminées, directement sur le support [94-95].

Le schéma classique pour ce procédé peut être décrit comme suit :

- mélange intime ou contact entre la suspension de TiO_2 et le support ;
- filtration, évaporation ou séparation solide-liquide ;
- lavage et adhésion du catalyseur au support par chauffage ;
- lavage du catalyseur supporté ;
- séchage ;
- calcination à la température appropriée.

L'utilisation de cette méthode de synthèse ne permet pas de connaître précisément les liaisons support/catalyseur. Des interactions électrostatiques sont probables mais il est également possible que des liaisons chimiques faibles se créent [96-97].

III.4.2. Catalyseur généré in-situ

La formation *in-situ* de TiO_2 déposé sur une surface par procédé sol-gel [92-93] peut être le résultat d'une série de combinaisons de transformations physiques et chimiques de précurseurs tels que les sels de titane (généralement des alcooxydes de titane) dans le solvant adéquat et/ou en modifiant le pH de la solution. Le développement de cette technique a commencé il y a quelques décennies avec la synthèse sur céramique et sur verre de plusieurs oxydes métalliques (tels que Al_2O_3 , SiO_2 et TiO_2) d'une grande pureté et d'une grande homogénéité.

A.III.5. Paramètre à prendre en compte

En effet, en dépit de l'impact économique prépondérant de la catalyse sur le développement économique et environnemental des pays industrialisés, très peu de nouveaux matériaux ont vu le jour dans ce domaine. A l'heure actuelle, les supports les plus utilisés dans les unités industrielles sont encore principalement constitués par des extrudés d'alumine, de silice, de charbon actif ou de zéolite.

Les matériaux mésoporeux, comme les zéolites MCM et SBA-15 plus récemment développés, ainsi que les nanotubes et nanofibres de carbone n'ont pas encore été introduits dans les procédés industriels. Pour pouvoir en faire des matériaux susceptibles d'être utilisés comme supports dans la catalyse, ceux-ci doivent remplir un certain nombre de critères et faire leurs preuves expérimentalement. Les réactions catalytiques étant liées à des phénomènes de surface, il est nécessaire d'avoir un grand nombre de sites catalytiques par unité de surface du catalyseur et que ces sites soient facilement accessibles aux réactifs pour obtenir un maximum de réactivités. De ce fait le catalyseur (en particulier le support) doit offrir une grande surface spécifique par unité de masse, c'est-à-dire une grande surface spécifique de manière à disperser au mieux la phase active et ainsi multiplier le nombre de particules de phase active. En plus de la dispersion de la phase active, la taille des particules de cette phase active obtenue doit être relativement faible (de l'ordre de quelques nanomètres) afin d'obtenir un rapport surface/volume élevé ce qui augmente le nombre de sites catalytiques. L'interaction entre le support et la phase active doit être la plus forte possible afin de stabiliser les nanoparticules à la surface. Par ailleurs, le support doit avoir une bonne inertie chimique vis-à-vis des réactifs et des produits pour éviter des réactions parasites et une modification du support ou empoisonnement de la phase active. Le matériau qui constitue le support doit également posséder une forte résistance mécanique afin de pouvoir être manipulé aisément lors du chargement et du déchargement d'un réacteur et ne pas engendrer des poussières pouvant être à l'origine de pertes de charges gênantes. Le support doit également résister à des températures de réactions parfois élevées, et une conductivité thermique élevée sera appréciée dans le cadre des réactions exothermiques pour ne pas provoquer le frittage du support et de la phase active ou une modification de la nature de la phase active ce qui peut occasionner une perte d'activité catalytique ou l'apparition des produits non désirables [98].

A.III.6. Les matériaux carbonés comme catalyseur : Le charbon actif

Le charbon actif, également appelé « charbon activé » est ainsi essentiellement constitué de matière carbonée à structure microporeuse présentant une très grande surface spécifique de l'ordre de 1000 m²/g, pouvant atteindre 3000 m²/g par activation chimique [99,100], qui lui confère un fort pouvoir adsorbant. De ce fait, il est employé comme adsorbant dans le traitement des gaz toxiques (composés organiques volatils) [101,102], composés soufrés [103,104] provenant d'activités industrielles, ou de métaux lourds tels que le mercure [105,106], le plomb, l'arsenic, la cadmium, le cuivre [107-109], dans la purification de l'eau, il peut provenir de sources de carbone très variées allant de résidus ou dérivés pétroliers aux végétaux en passant par la houille. Il peut être produit notamment à partir de toute matière organique végétale riche en carbone (bois, écorces, pâte de bois, coques de noix de coco, coques de cacahuètes, noyaux d'olives, de pêches ou d'abricots) et est ainsi produits dans pratiquement tous les pays du monde à l'heure actuelle.

La synthèse de ces charbons actifs, obtenus à partir de nombreuses sources de carbone, peut être menée à bien par deux voies distinctes [110,113]:

****une voie d'activation physique en deux étapes avec :***

- Une première étape de carbonisation (ou pyrolyse) à 700°C sous atmosphère inerte afin de ne conserver que le carbone présent dans le précurseur,
- Une deuxième étape d'activation effectuée à 900-1000°C sous flux de vapeur d'eau (ou CO₂), injectés sous pression, qui va donner naissance à la microporosité, augmentant de façon très importante sa surface spécifique et son pouvoir d'adsorption.

****une voie d'activation chimique : par l'acide phosphorique entre 400 et 500 °C.***

Les charbons actifs ainsi obtenus sont d'une grande pureté chimique. Le diamètre des pores finaux dépend de celui des pores existant dans la matière première utilisée. A titre d'exemple, les coques de noix de coco donnent plutôt des micropores (<2nm), les mésopores (entre 2 et 50nm) et des macropores (>50nm). De plus le type de porosité engendré dépend fortement des paramètres de l'activation et de la composition chimique du précurseur carboné. Tous ces paramètres conditionnent ensuite la capacité d'adsorption du charbon actif synthétisé.

Le charbon actif est très communément employé dans le domaine de la catalyse hétérogène grâce à sa grande surface spécifique et au fait qu'il puisse agir directement en tant que catalyseur. Il est particulièrement employé sous forme d'extrudés ou de granulés dans le traitement des gaz soufrés. On le trouve également sous forme de poudre et il peut donc être employé dans de nombreux type de réacteurs catalytiques. C'est un matériau à structure

poreuse possédant des feuillets aromatiques incomplets qui lui confère des états de valence insaturés ainsi que des électrons célibataires. Ces propriétés électroniques vont influencer sur la capacité d'adsorption du charbon actif [114]. On peut également faire varier la quantité d'oxygène présent en surface du matériau, ce qui a une grande influence sur le caractère oxydant de la surface vis-à-vis des réactifs [115,116]. Il peut donc agir soit en tant qu'adsorbant [106,120], soit en tant que catalyseur [118]. Sa grande surface spécifique et sa microporosité offrent respectivement de nombreux sites actifs pour la réaction catalytique et un grand volume de stockage. Bien que l'adsorption ait principalement lieu au niveau des micropores, les mésopores et les macropores peuvent servir de conduits de transport des réactifs et des produits de la réaction à travers le lit catalytique. De plus, le catalyseur supporté sur CA usagé peut être régénéré par traitement à l'eau liquide ou sous forme de vapeur, ainsi que par traitement thermique à température modérée [119], et/ou sous atmosphère contrôlée [120].

Le CA peut être également utilisé comme support de catalyseur. La dispersion d'une phase active à faible charge (inférieure à 5% en masse) est facilitée sur ce type de support microporeux car le précurseur, souvent une solution liquide d'imprégnation, pénètre aisément dans les pores. Au final, le précurseur laisse place à un dépôt de nanoparticules dont la taille est proche de celles des micropores et répartie sur toute la surface du support [121]. Ceci présente un avantage certain en faveur du charbon actif pour la catalyse, dans le sens où un grand nombre de nanoparticules de petite taille bien dispersées offrent une grande quantité de sites actifs aux réactifs. L'accessibilité de la phase active vis-à-vis des réactifs est quant à elle conditionnée par la présence de mésopores et macropores qui permettent la circulation des réactifs et des produits au niveau du lit catalytique. Un autre aspect important concerne la faible propension du CA à former du coke comparés aux supports d'alumine et de silice [114], ceci s'explique par le fait que la surface du charbon actif est inerte chimiquement, car les liaisons carbone-carbone qui constituent le matériau sont très fortes et donc peu réactives sa conductivité thermique est relativement faible de l'ordre de 0.15 à 0.5 W/m.K et ne peut empêcher l'apparition de points chauds dans le lit catalytique [122]. Historiquement, les chercheurs ont toujours été intéressés par la possibilité de combiner deux matériaux possédant des propriétés différentes, voire complémentaires, dans un seul nouveau matériau unissant des propriétés ou en possédant des nouvelles en raison d'effets de synergie. De ce point de vue, la combinaison des matériaux organique et inorganiques, plus précisément des charbons actifs et des nanocristaux de semi-conducteur, semble très intéressante.

A.III.7. Conclusion

Pour conclure cette bibliographie, nous avons vu qu'il existait deux méthodes principales de préparation de TiO₂ supporté :

1. la synthèse de TiO₂ (ou utilisation de catalyseurs commerciaux) et ensuite dépôt sur le support ;
2. la synthèse *in situ* du dioxyde de titane en présence directe du support.

On a pu constater qu'un bon support pour le dioxyde de titane doit avoir les propriétés suivantes :

- être transparent aux U.V. ;
- 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 dégradé avoir une configuration physique favorisant la séparation solide/eau traitée ;
- faciliter le processus de transfert de masse ;
- être chimiquement inerte.

Concernant le dépôt, les deux conditions suivantes sont impératives :

- il doit y avoir une bonne adhérence catalyseur/support ;
- le processus de fixation du catalyseur ne doit pas perturber l'activité photocatalytique.

Lorsqu'on essaye de fixer le dioxyde de titane sur un support, l'activité photocatalytique peut être affectée par plusieurs facteurs :

- le changement de la bande GAP de TiO₂ par des liaisons chimiques avec le support et/ou par la taille des particules du film ;
- une altération de la structure cristalline du catalyseur, due au traitement thermique pour le fixer ;
- une diminution de la surface spécifique du catalyseur par formation d'agglomérats, de liaisons avec le support et aussi à cause du traitement thermique ;
- le catalyseur est caché dans les pores du support où les radiations ne peuvent pénétrer.

Références Bibliographiques

- [1] M.Arias, M.T.Barral, J.C.Mejuto , J. Chemosphere, 48, 1081–1088, (2002).
- [2] R.Desjardins. Le traitement des eaux 2^{ème} édition revue. Édition de l'école polytechnique de Montréal, (1990).
- [3] M.El Azzouzi, Persistance, « Mobilité et photodégradation de l'imazapyr dans le sol et l'eau », Thèse d'état. (1999).
- [4] E.Mechrafi, Adsorption, « désorption et mobilité des herbicides au contact des adsorbants organiques et minéraux ». Thèse de doctorat (2002).
- [5] M.H.Rachidi, « Etude de l'adsorption de l'Octaéthylporphyrine de Nickel sur les apatites phosphocalciques ». Mémoire de CEA. (1994).
- [6] M.El Madani, 3Contribution à l'étude de l'adsorption de l'imazethapyr et de la photodégradation catalysée de l'imazethapyr et du diuron », Thèse d'état (2004).
- [7] M. Mekaoui « Etude de l'adsorption, de la persistance et de la photodégradation de l'herbicide Tribenuron Méthyle (TBM) dans le sol et l'eau ». Thèse d'état. (2001).
- [8] C.Perrat, « Devenir des pesticides dans les sols : « Validation des méthodes d'analyse et isothermes d'adsorption ». Mémoire de DEA (2001).
- [9] S.Bekouche, « Etude de l'adsorption du phénol sur le TiO₂ », Université Mentouri Constantine, Thèse Magistère, (2003).
- [10] J.P.Gao , I.Maguhn, P.Spitzauer , J. Water Research, 32, 1662-1672, (1998).
- [11] C.T.Chiou, L.J.Peters, V.H.Freed. J. Environmental science and technology, 11, 475-478, (1979).
- [12] S.W.Karickhoff, D.S.Brown , T.A.Scott , J. Water Research, 13, 241-248, (1997).
- [13] L.J.Pussemier, Revue de l'agriculture, 31, 405-411, (1978).
- [14] N.Senesi, J. The science of the total environment, 123-124, 63-76, (1992).
- [15] M.El M'rabet, « Contribution à l'étude de l'adsorption du carbofuran et du phénamiphos par les complexes argilo-humiques et par les sols et de la biodégradation du carbofuran ». Thèse d'état, Agadir, (2002).
- [16] J.N.Seiber, (Ed) .N.N.Ragsdale. and R.J.Kuhr, Acs. Symposium series, N° 336, 80-105. (1987).
- [17] L.Bois, A.Ribes, M.Petit-Ramel, M.F.Grenier-Loustalot, J. Chem. And Eco., **19**,

263-273, (2003).

[18] A.Houas, I.Bakir , M.Ksibi, E.Elaloui, J.Chim.Phys., **96**, 497-486, (1996).

[19] Memento technique de l'eau. 9^{ème} Edition (1989).

[20] K.Bellir, « Caractérisation de la rétention du cuivre par des matériaux naturels utilisés dans l'imperméabilisation des décharges », Université Mentouri Constantine, Thèse Magistère, (2002).

[21] E.L.Slejko E and M.Dekker, Adsorption Technology; "A step by step approach to process evaluation and application (Chap 2, P 37)" Ed M. Dekker , New York (1985).

[22] I.M. Monarrez, « Rétention de pesticides dans les sols des dispositifs tampon, enherbés et boisés rôle des matières organiques ». Thèse d'doctorat, institue agronomique Paris - Grignon (2004).

[23] C.H. Giles, D. Smith, J. Colloid Interf. Sci. 47 (1974) 755-765.

[24] M. Belmouden, Thèse de Doctorat, Faculté des Sciences d'Agadir, 2000.

[25] W. Stumm, J.J. Morgan, Aquatic chemistry, Ed.2, Wiley inter-science J., Wiley & sons (1981).

[26] P.C. Hiemenz, in: principales of colloid and surface chemistry, Ed., Marcel Dekker, New York, (1986) 353-419.

[27] R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, Ann. Argon 31 (1980) 239-257.

[28] W. Fritz, E.U. Schlunder, Chem. Eng. Sci. 29 (1974) 1279-1282.

[29] C.J. Radke, J.M. Prausnitz, Ind. Eng. Chem. Fund. 11 (1972) 445-451.

[30] J. Toth, J. Colloid Interf. Sci. 225 (2000) 378-383.

[31] A.R. Khan, R. Atallah, A. Al-Haddad, J. Colloid Interface Sci. 194 (1997) 154-165.

[32] F.AL MARDINI. « Thèse de doctorat. « Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux Effet compétiteur des matières organiques naturelles », université de Poitiers, 2006.

[33] N. Bouziane. « Elimination du 2-Mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre ». Magister en chimie de l'Université de Constantine : 2007.

[34] R. Andreozzi, V. Caprio, A.Insola, R.Marotta, Advanced oxidation process (AOP) for water purification and recovery. Catalysis Today, 53(1999) 51-59.

- [35] R. Huchon, "Activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports médiaux: applications à la conception d'un photoréacteur pilote". Thèse de Doctorat, Université de Lyon I, (2006) pp 235.
- [36] 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.
- [37] B. Tock, « Catalyse acido-basique », Technique de l'ingénieur, J 1200. Chaplins Yannick, "Oxydation photocatalytique des composés organiques volatils", thèse de doctorat; Université de Montréal, (2000).
- [38] A. Piscopo, "traitement de l'eau par photocatalyse", thèse de doctorat.
- [39] R. Huchon, "Activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports (médiaux) application à la conception d'un photoréacteur pilote", thèse de doctorat; Université Claude Bernard – Lyon, (2006).
- [40] Y. Li, L. Jinping, Z. Jia, "Morphological control and photodegradation behavior of rutile TiO₂ prepared by a low-temperature process", Materials Letters 60, 1753–1757, (2006).
- [41] G. Musseau, "La photocatalyse: une méthode de dépollution des eaux", I.U.T de Nantes Institut des Matériaux Jean Rouxel, (1999).
- [42] L. ZIDANI. « Etude de la dégradation de quatre colorants azoïques par photocatalyse- Comparaison avec d'autres procédés d'oxydation avancés (POA) ». Magister en chimie, université de Batna.
- [43] Y. Shimizu, T. Hyodo, M. Egashira, Journal of the European Ceramic Society 24 (2004) 1389.
- [44] O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, Progress in Solid State Chemistry 32 (2004) 33.
- [45] C. Longo, M-A. De Paoli, J. Braz. Chem. Soc., 14 (2003) 889.
- [46] A.I. Kontos, A.G. Kontos, D.S. Tsoukleris, G.D. Valchos, P. Falaras, Thin Solid Films 515 (2007) 7370-7375.
- [47] S. Karuppuchamy, J.M. Jeong, Materials Chemistry and Physics 93 (2005) 251-254.
- [48] S. Mathur, V. Sivakov, H. Shen, S. Barth, C. Cavelius, A. Nilsson, P. Kuhn, Thin Solid Films 502 (2006) 88.
- [49] P. Suppan, Chemistry and Light, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 5, (1994).

- [50] H.Le Roux , L.Glasser, *Journal of Materials Chemistry*, 7(5), 843-851, (1997).
- [51] E.P.Meagher, G.A.Lager, *Can. Miner.*, 17, 77, (1979).
- [52] R.I. Bickley, T. Gonzalez-Carreno, J.S. Lees, L. Palmisano, R.J.D. Tilley, *J. Solid State Chem.* 92 (1991) 178-190.
- [53] U. Diebold, *Surface Science Reports* 48 (2003) 53-229.
- [54] T. Ohno, K. Sarukawa, K. Tokieda, M. Matsumura, *J. Catal.* 203 (2001) 82-86.
- [55] M. Formenti, F. Juillet, S.J. Teichner, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris* 270 (1970) 138-141.
- [56] C.Yannick, "Oxydation photocatalytique des composés organique volatils", thèse de doctorat ; Université de Montréal, (2000).
- [57] K.G.Vinod, D.Mohan,V.K.Saini, "Studies on the interaction of some azo dyes (naphthol red-J and direct orange) with nontronite mineral", *J. Colloid and Interface Science* 298, 79–86, (2006).
- [58] E.Zawlotzki guivarch, "Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro- Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques», thèse doctorat ; Université de Marne-La-Vallée, (2004).
- [59] C. Karunakaran, P. Anilkumar, *J. Molecular Catal. A: Chem.* 265 (2007) 153-158.
- [60] Y. Bessekhoud, D. Robert, J.V. Weber, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 157 (2003) 47-53.
- [61] F. Sunada, A. Heller, *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998) 282-286.
- [62] C. Shifu, *Environ Sci.* 17 (1996) 33-35.
- [63] A. Fernandez, G. Lassaletta, V M. Jimenez, A. Justo, A R. Gonzalez-Elipe, J M. Herrman, H. Tahihi, Y. Aît Ichou, *Appl. Catal. B: Environ.* 7 (1995) 49-63.
- [64] N. Takeda, N. Iwata, T. Torimoto, H. Yoneyama, *J. Catal.* 177 (1998) 240-246.
- [65] S.H.Kuo, "Decomposition of dyes by titanium dioxide thin films prepared by sol gel method", thèse doctorat; University of China, (2004).
- [66] M.Laperto, "A strategy for xenobiotic removal using photocatalytic treatment, microbial degradation or integrated photocatalytic-biological process", thèse doctorat; University of Dijon, (2006).
- [67] J.M. Herrmann, *Catal. Today* 53 (1999) 115-129.

- [68] J.M. Herrmann, C. Guillard, P. Pichat, *Catal. Today* 17 (1993) 7-20.
- [69] A. Fujishima, K. Honda, *Nature* 238 (1972) 37-38.
- [70] J.M. Herrmann, H. Courbon, P. Pichat, *J. Catal.* 108 (1987) 426-432.
- [71] J.M. Herrmann, J. Disdier, P. Pichat, *J. Catal.* 113 (1988) 72-81.
- [72] E.Bizani, K.Fytianos, I.Poulios, V.Tsiridis. , "Photocatalytic decolorization and degradation of dye solutions and wastewaters in the presence of titanium dioxide", *J.Hazardous Materials* 136, 85–94, (2006).
- [73] D.M.Blake, *Bibliography of work on the photocatalytic removal of hazardous compounds from water and air*, NREL/TP-430-22197, National Renewable Energy Laboratory, Golden Co., 1997, (1999).
- [74] Review, Carbonaceous nanomaterials for the enhancement of TiO₂ photocatalysis, Rowan Leary, Aidan Westwood *Carbon* 49 (2011) 741-772 (1989).
- [75] J.F.Tanguay, S.L.Suib, R.W.Coughlin, *J. Catal.*, 117, 335, (1989).
- [76] N.Takeda, T.Torimoto, S.Sampath, S.Kuwabata, H.Yoneyama, *J. Phys. Chem.*, 99,9986, (1995).
- [77] C.Minero, F.Catozzo, E.Pelizetti, *Langmuir*, 8, 489, (1992).
- [78] J.Matos, J.Laine, J.M.Herrmann, *J. Appl. Catal. B: Environ.*, 18, 281–291, (1998).
- [79] H.Uchida, S.Itoh, H.Yoneyama, *Chem. Lett.*, 1995, (1993).
- [80] J.Matos, J.Laine, J.M.Herrmann, *Carbon*, 37, 1870, (1999).
- [81] C.Sanchez, Application of hybrid organic-inorganic nanocomposites, *J.Mater.chem.*, 2005,15,3559-3592.
- [82] C.Sanchez, P.Belleville, M.Popall, L.Nicole L, application of advanced hybrid organic-inorganic nanomaterials : from laboratory to market, *chem. Soc.Rev.*, 2011,40,696-753.
- [83] L.Nicole, L.Rozes, C.Sanchez, Integrative Approches to Hybrid Multifunctional Materials: From Multidisciplinary Research to Applied Technologies, *Adv.Mater.*, 2010,22,3208-3214.
- [84] K.C.Krogman, T.Druffel, M.K.Sunkara, Anti-reflective optical coatings incorporating nanoparticles, *Nanotechnology*, 2005, 16, S338-S343.

- [85] L.Y.L.Wu, E.Chwa, Z.Chen, X.T.Zeng, A study towards improving mechanical properties of sol-gel coatings for polycarbonate, *Thin Solid Films*, 2008,516, 1056-1062.
- [86] V.A.Soloukhin, W.Posthumus, J.C.M.Brokken-zijp, J.loos, De With G., Mechanical properties of silica- (meth(acrylate) hybrid coatings on polycarbonate substrate, *Polymer*, 2002,43,669-6181.
- [87] E.Barna, B.Bommer, J.Kursteiner, A.Vital, O.V.Trzebiatowski, W.Koch, B.Schmid, T.Graule, Innovative, scratch proof nanocomposites for clear coatings, *composites: Part A*, 2005,36,473-480.
- [88] S.Takahashi, H.A.Goldberg, C.A.Feeney, D.P.Kaim, M.Farrell, O'Leary K., Paul D.R., Gas barrier properties of butyl rubber/vermiculite nanocomposites coatings, *Polymer*, 2006,47,3083-3093.
- [89] G.Schottner, K.Rose, U.Posset, Scratch and Abrasion Resistant Coatings on Plastic Lenses-State of the Art, Current Development and Perspectives, *J. Sol-gel Sci and Technol.*, 2003,27,71-79.
- [90] V.Vergnat, " Matériaux hybrides organiques-inorganiques par greffage covalent de polymères sur des oxydes métalliques ", thèse de doctorat ; Université de STRASBOURG, (2011).
- [91] J.Porque, these de Doctorat, Université Montpellier 2,1998.
- [92] H. Schmidt, *J.Non-Cryst. Solids*, 73, (1985).
- [93] N.Cygankiewicz, these de doctorat, Université Montpellier 2, 1985.
- [94] H.Dislich, P. Hinz, *J.Non-Cryst.Solids*, 48, (1982) ,11.
- [95] A.C.Balazs, T.Emrick, T.P.Russell, Nanoparticle Polymer Composites : Where Two small worlds Meet, *Science*, 2006,314,1107-1110.
- [96] F.Bauer, R.Flyunt, H.Ernst, S.Naumov, M.R.Buchmeiser, UV curing of nanoparticle reinforced acrylates, *Nucl. Instr. And Meth .in Phys.Res.B*, 2007, 265, 87-91.

- [97] L.Conzatti, G.Costa, M.Castellano, A.Turturro, F.M.Negroni, Gérard J.F., Morphology and Viscoelastic Behaviour of a silica filled styrene/Butadiene random copolymer, *Macromol. Mater. Eng.*, 2008,293, 178-187.
- [98] E.Jacquelot, J.Galy, J.F.Gérard, A.Roche, E.Chevet, Verchère D., Morphology and thermo-mechanical properties of new hybrid coatings based on polyster/melanine resin and pyrogenic silica, 2009,66, 86-92.
- [99] A.Deneuve, " Synthèse et caractérisation de support de catalyseur nano-macro à base de carbone et carbure de silicium : Application à l'oxydation catalytique de sulfure d'hydrogène en soufre élémentaire ", thèse de doctorat ; Université de STRASBOURG, (2010).
- [100] S.Bashkova, et al., Activated carbon catalyst for selective oxidation of hydrogen sulphide: On the influence of pore structure, surface characteristics, and catalytically active nitrogen. *Carbon*, 2007.45 (6):p.1354-1363.
- [101] S.Yang, H.Hu, and G.chen, Preparation of carbon adsorbents with high surface area and a model for calculating surface area. *Carbon*, 2002. 40 (3):p.277-284.
- [102] A.Aizpuru, et al., Biofiltration of a mixture of volatile organic compounds on granular activated carbon. *Biotechnology and Bioengineering*, 2003.83(4):p.479-488.
- [103] R.R.Bansode, et al., Adsorption of volatile organic compounds by pecan shell-and almond shell-based granular activated carbons. *Bioresource Technology*, 2003.90(2) :p .175-184.
- [104] A.Bagreev, and T.J.Bandosz, On the Mechanism of Hydrogen Sulfide Removal from Moist Air on Catalytic Carbonaceous Adsorbents. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2005.44 (3):p.530538.
- [105] H.Cui, S.Q.Turn, and M.A.Reese. Removal of Sulfur compounds from utility pipelined synthetic natural gas using modified activated carbons. *Catalysis Today*, 2009.139(4):p.274-279.
- [106] F.S.Zhang, J.O.Nriagu, and H.Itoh, Mercury removal from water using activated carbons derived from organic sewage sludge. *Water Research*, 2005. 39(2-3):p.389-395.

- [107] M.F.Yardim, et al., Removal of mercury (II) from aqueous solution by activated carbon obtained from fulfural. *Chemosphere*, 2003.52(5):p.835-841.
- [108] M.Imamoglu, and O.Tekir, Removal of copper (II) and lead (II) ions from aqueous solutions by adsorption on activated carbon from a new precursor hazelnut husks.*Desalination*, 2008.228(1-3):p.108-113.
- [109] M.Kobyas, et al., Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone. *Bioresource Technology*, 2005.96(13):p.1518-1521.
- [110] D.Mohan, et al., Sorption of arsenic, cadmium, and lead by chars produced from fast pyrolysis of wood and bark during bio-oil production. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007.310(1):p.57-73.
- [111] Y.Juan and Q.Ke-qiang, Preparation of Activated Carbon by Chemical Activation under Vacuum.*Environmental Science and Technology*, 2009.43(9):p.3385-3390.
- [112] M.C.Ncibi, et al., Preparation and characterisation of raw chars and physically activated carbons derived from marine *Posidonia oceanica*(L) fibres.*Journal of Hazardous Materials*, 2009.165(1-3) : p.240-249.
- [113] M.Valix, W.H. Cheung, and G.Mckay , Preparation of activated carbon using low temperature carbonization and physical activation of high ash raw bagasse for acid dye adsorption. *Chemosphere*, 2004.56(5):p.493-501.
- [114] J.W.Ki, et al., Production of granular activated carbon from waste walnut shell and its adsorption characteristics for Cu^{2+} ion. *Journal of Hazardous Materials*, 2011.85(3):p.301-315.
- [115] F.Rodriguez-reinoso, The role of carbon materials in heterogeneous catalysis.*Carbon*,1998.36(3):p.159-175.
- [116] M.Gurrath, et al., Palladium catalysts on activated carbon supports: Influence of reduction temperature, origin of the support and pretreatments of the carbon surface. *Carbon*, 2000.38(8):p.1241-1255.

- [117] H.P.Boehm, Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. *Carbon*, 2002.40(2):p.145-149.
- [118] A.Bagree, H.Rahman, and T.J.Bandosz, Thermal regeneration of a spent activated carbon previously used as hydrogen sulfide adsorbent. *Carbon*, 2011.39(9):p.1319-1326.
- [119] M.Y.Wey, et al., Catalytic oxidization of SO₂ from incineration flue gas over bimetallic Cu-Ce catalysts supported on pre-oxidized activated carbon (small star, filled) *Fuel*, 2003.82(18):p.2285-2290.
- [120] A.Bagreev, H.Rahman, and T.J.Bandosz, Study of H₂S Adsorption and Water Regeneration of Spent Coconut –Based Activated Carbon. *Environmental Science and Technology*, 2000.34(21):p.4587-4592.
- [121] D.V.Brazhnyk, et al., Oxidation of H₂S on activated carbon KAU and influence of the surface state. *Applied catalysis B: Environmental*, 2007.70(1-4):p.557-566.
- [122] V.Fierr, et al., Arsenic removal by iron-doped activated carbon prepared by ferric chloride forced hydrolysis. *Journal of Hazardous Materials*, 2009.168(1):p.430-437.

But de l'élaboration

Dans cette partie distincte, nous jugeons utile de présenter un aperçu concret sur les motivations qui nous ont conduit à l'élaboration d'un matériau pouvant à la fois être utilisé pour des fins d'adsorption et pour des applications photocatalytiques.

Comme nous l'avons si bien expliqué dans l'introduction, l'objectif de ce travail s'inscrit précisément dans le contexte de la réalisation d'un matériau hybrides organique-inorganique (charbon actif/TiO₂) obtenu par mélange mécanique. Nous attendons une dispersion plus homogène des nanocristaux dans la matrice du charbon. Ceci nécessite dans un premier temps un charbon actif (CAP) de haute performance.

Deuxièmement, nous nous attacherons au choix du type dioxyde de titane présentant une grande activité photocatalytique.

Troisièmement, l'application d'une technique simple pour l'élaboration du matériau hybride qui prend en compte le facteur cout, la facilité de mise en œuvre, le bon contrôle du procédé, l'utilisation et la prise en compte des contraintes imposées par le support.

Un matériau hybride est un système dans lequel coexistent à la fois des espèces organiques et inorganiques. La nature hybride de ces matériaux leur confère non seulement des propriétés intermédiaires entre le minéral et l'organique mais également des comportements nouveaux. Le cas le plus simple pour combiner des matériaux est de les mélanger. Cette nouvelle partie sera entièrement consacrée à la description des matériaux, des dispositifs et des différentes techniques utilisés pour l'élaboration et la caractérisation des dépôts de l'oxyde de titane obtenus.

Chapitre I : Techniques de caractérisation

B.I.1. Introduction

Dans le travail de master que nous présentons, les techniques de caractérisation ont permis d'avoir accès aux caractéristiques morphologiques, cristallines, structurales, chimiques et optiques des différents matériaux étudiés.

Ce chapitre traite succinctement des techniques de caractérisation des matériaux ainsi que des dispositifs expérimentaux mis au point pour la réalisation de cette étude. Il commence par une présentation concise des principes théoriques de chaque technique, des informations que l'on peut obtenir, ainsi que des conditions dans lesquelles les mesures ont été effectuées.

B.I.2. Description des différentes techniques de caractérisation

Les méthodes de caractérisation adaptées sont :

I.2.1. Analyse Infra Rouge à Transformé de Fourier (FTIR)

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 [1].

L'acquisition des données infrarouge est effectuée au spectromètre de transformée de Fourier de type IR Prestige-21 Shimadzu FTIR (Figure B.I.1). 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.1. Spectrophotomètre FTIR.

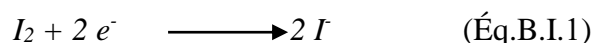
I.2.2. Indice d'iode

I.2.2.1. 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 par ce qu'il donne une idée essentielle sur la surface disponible pour les substances de petite taille pouvant atteindre les micropores [2].

I.2.2.2. Méthode iodométrique

L'iodométrie concerne la réaction avec une solution titrée d'iode. Elle est reliée 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 :



I.2.2.3. Réactifs

- Solution d'iode (0,1N);

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

I.2.2.4. 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 (1 L). 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

I.2.2.5. 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 :

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

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

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

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

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

I.2.3. Indice de Bleu de Méthylène

I.2.3.1. 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 [3]. 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 130 \AA^2 [4]. Les valeurs de l'indice d'iode du Bleu de Méthylène pouvant aller jusqu'à 260mg/g [5-7].

I.2.3.2. Réactifs

- Bleu de Méthylène ;
- Acide acétique fumant ;

I.2.3.3. 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 1 L.

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 $\lambda = 620 \text{ nm}$.

***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

$$\text{Quantité de BM adsorbée en mg/g} = \frac{(c_0 - c_{eq}) \cdot V}{m} = \frac{(1200 - c_{eq}) \cdot 0,025}{0,1} \quad (\text{Éq.B.I.6})$$

I.2.4. 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 agité avec 25 mL de solution de bleu de Méthylène à des concentrations différentes, le mélange est agité 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 [8]:

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

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

I.2.5.1. 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.

I.2.5.2. 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

B.II.1. Introduction

Dans ce chapitre nous présentons les différents protocoles expérimentaux qui ont conduit à la préparation du matériau hybride. Ce dernier est synthétisé à base d'oxydes métalliques de taille nanométrique. L'objectif étant d'élaborer un matériau simple d'élaboration, conciliant les propriétés de l'oxyde avec celles du charbon actif. Aussi nous avons choisit d'utiliser le dioxyde de titane qui présente l'avantage d'être accessible commercialement en grande quantité, ce qui nous a permis de nous affranchir des problèmes de synthèse.

B.II.2. Synthèse des matériaux

II.2.1. Choix du photocatalyseur

Dans les réactions de photocatalyse, les semi-conducteurs jouent le rôle de catalyseurs. Un bon photocatalyseur doit posséder les propriétés suivantes [9,10] :

- Etre photo-actif ;
- Etre en mesure d'être excité en présence d'UV et/ou de lumière visible ;
- Etre biologiquement et chimiquement inerte ;
- Etre photo-stable (non photo-corrosif) ;
- Etre peu couteux et non toxique.

Le tableau B.II.1 donne l'énergie et la position de la bande gap de certains photocatalyseurs.

Tableau B. II.1. Energie de la bande gap de plusieurs photocatalyseurs [11].

Photocatalyseur	Energie de la bande de gap (eV)	Photocatalyseur	Energie de la bande de gap (eV)
TiO ₂ (rutile)	3.0	TiO ₂ (anatase)	3.2
WO ₃	2.7	ZnO	3.2
ZnS	3.7	Cds	2.4
SnO ₂	3.5	SrTiO ₃	3.4
Fe ₂ O ₃	2.2	WSe ₂	1.2

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 [11-16]. 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 387.

Le photocatalyseur choisit pour cette étude est donc le dioxyde de titane sous forme anatase, fournit par la société Aldrich, les caractéristique de ce dernier sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau B.II.2. Propriétés physico-chimiques de l'oxyde de titane (anatase) [12].

Propriétés	Anatase
Pureté	99.7%
Synonymes	Titanium dioxyde
Formule linéaire	TiO ₂
Masse molaire	79.87 g/mol
Numéro de CAS	1317-70-0
Taille des particules	< 25nm
Odeur	inodore
Couleur	blanche
Etat	Nano-poudreux
Surface spécifique	200-220 m ² /g
Densité	3.9 g/mL à 25°C
Point de fusion	1825°C

II.2.2. Support

II.2.2.1. Paramètres à prendre en compte

Un bon support pour le dioxyde de titane doit avoir les propriétés suivantes [12] :

- être transparent aux rayons U.V;
- 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 et avoir une configuration physique favorisant la séparation solide/eau traitée ;
- faciliter le processus de transfert de masse ;
- être chimiquement inerte.

En particulier, la charbon actif a été intensivement utilisé avec succès comme support dans la catalyse hétérogène, et là existe maintenant plus de 650 travaux et bien plus de 1000 brevets.

B.II.3. Elaboration de l'hybride (CAP- TiO₂ Anatase)

Ce mode opératoire est normalisé par rapport à un gramme de CAP :

- 1 g de charbon actif commercial (Merck, Ridhel) est imprégné par 10 mL de H₃PO₄ (1M) pendant 24 heures par une agitation mécanique.
- 0,1 g de semi-conducteur (TiO₂-Anatase) est mise dans la suspension précédente. L'ensemble est agité mécaniquement pendant 8 heures.

On procède à une centrifugation pour récupérer un matériau pâteux. Des lavages successifs à l'eau distillée sont réalisés jusqu'à pH neutre du énième lavage. Le matériau hybride ainsi obtenu est lavé à l'éthanol en boucle fermé pendant 2 h. Après, nous procédons à un séchage à 105 °C. La figure B.II.1 retrace les différentes étapes de cette élaboration :

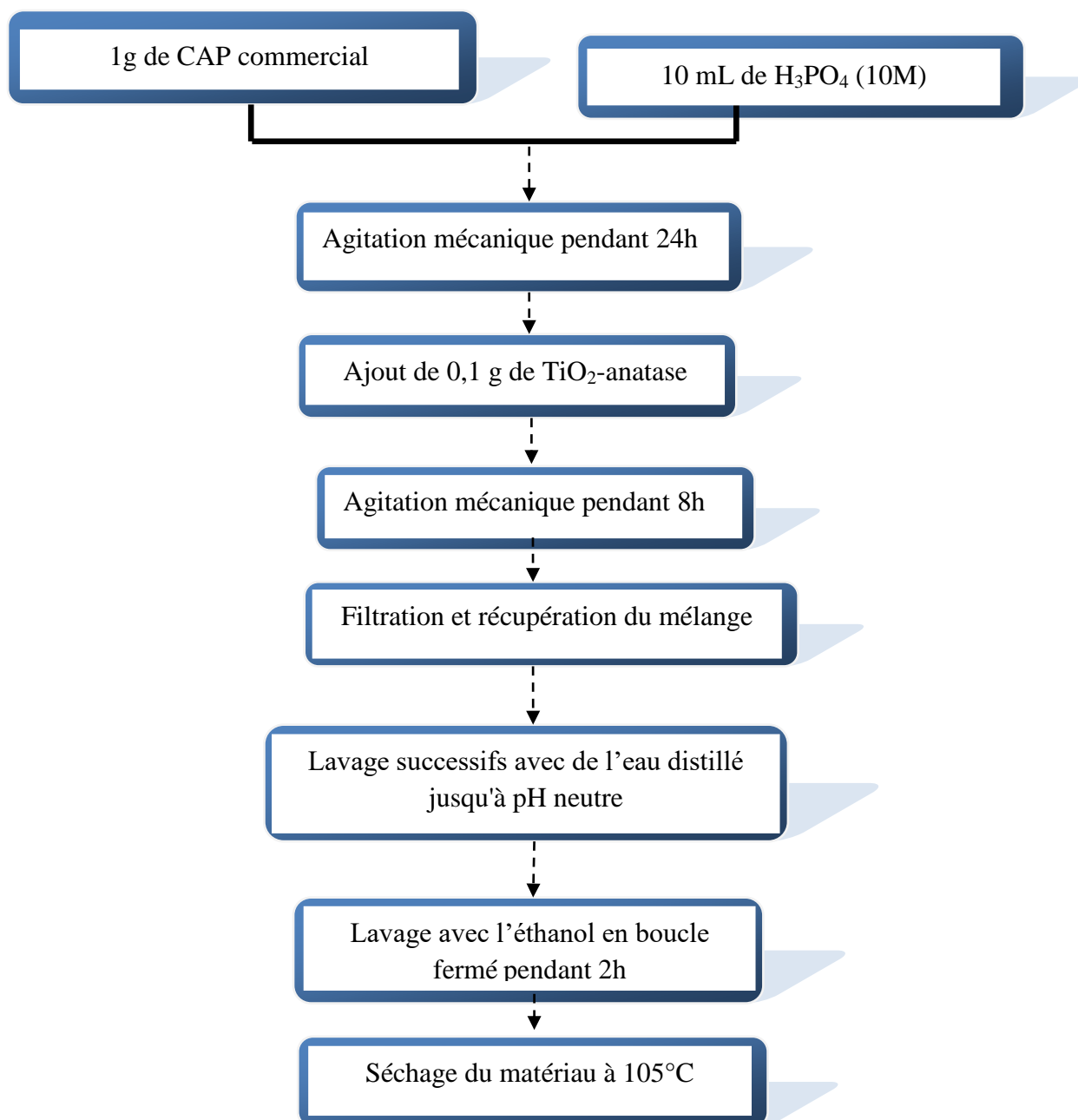


Figure B.II.1. Organigramme d'élaboration du matériau hybride.

B.II.4. Caractérisation des matériaux :

II.4.1. Etudes des états de surface par IRTF :

Les spectres Infra Rouge à Transformée de Fourier des matériaux utilisés sont présentés sur la figure B.II.2.

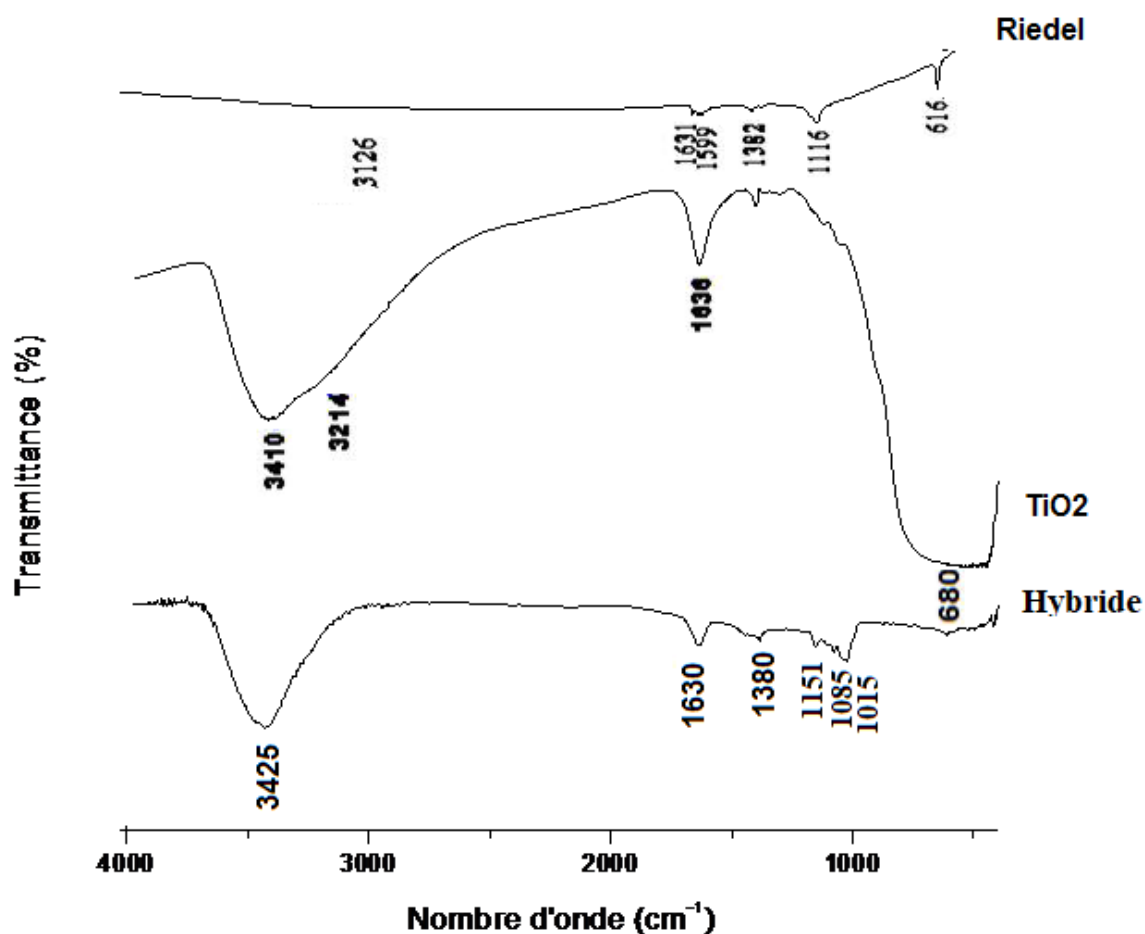


Figure B.II.2. Spectres de transmission IRTF pour le charbon actif commercial Riedel, TiO₂-Anatase et l'hybride Riedel- TiO₂.

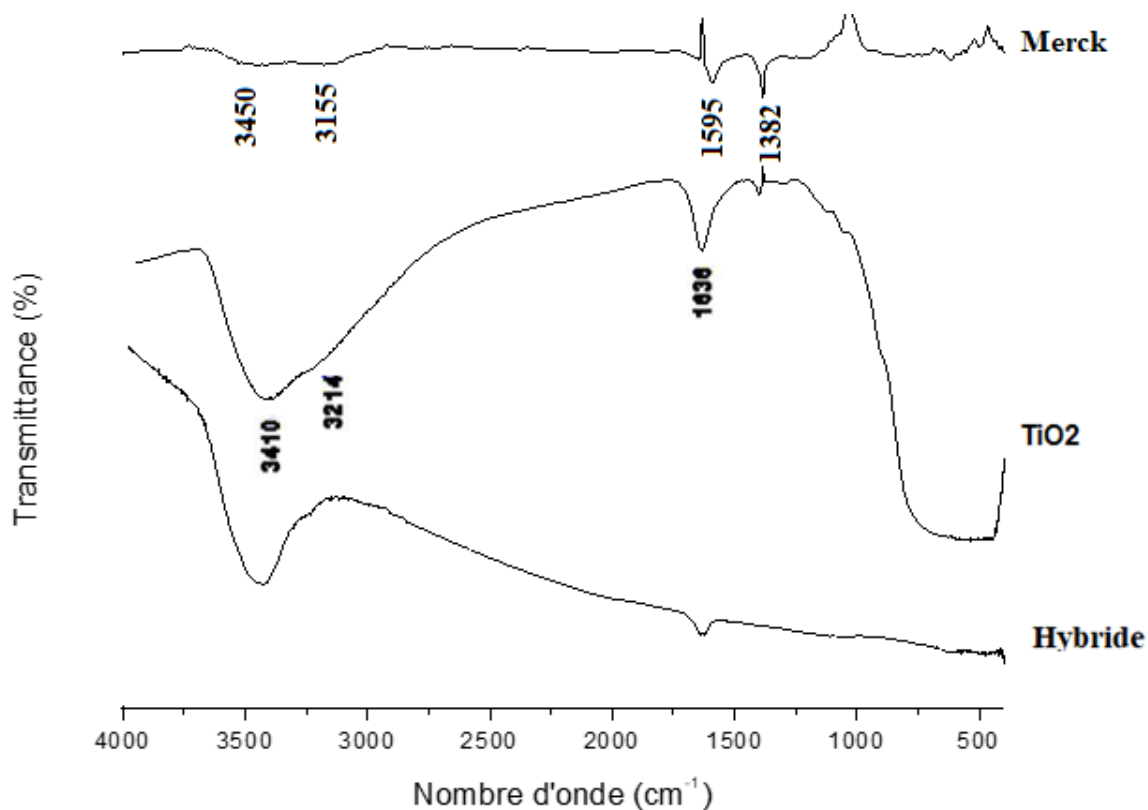


Figure B.II.2. Spectres de transmission IRTF pour le charbon actif commercial Merck, TiO₂-Anatase et l'hybride Merck- TiO₂.

Les spectres IRTF des échantillons préparés nous renseignent sur l'état vibrationnel des groupements fonctionnels en surface du matériau étudié et donnent les informations suivantes: [17-22].

Pour le charbon actif commercial Ridhel :

1. Une bande faible et large à 3126 cm^{-1} qui est attribuée à la vibration d'élongation de la liaison O-H d'un alcool.
2. Deux bandes d'intensité faible à 1631 cm^{-1} et 1599 cm^{-1} qui sont attribuées aux vibrations d'élongation de la liaison C=C d'un cycle aromatique.
3. Une bande de faible intensité à 1382 cm^{-1} qui est attribuée à la vibration d'élongation de la liaison C-C d'un alcane.

4. Une bande moyenne a faible intensité à 1116 cm^{-1} qui est attribuée à la vibration d'élongation de la liaison C-O d'un alcool.

Pour le charbon actif de Merck, une assignation des bandes IR selon la littérature :

1. La bande à 3450 cm^{-1} peut être attribuée aux vibrations d'élongation des groupements O-H dans les alcools ou éventuellement les phénols.
2. La bande à 3155 cm^{-1} groupements -O-H.
3. La bande à 1595 cm^{-1} groupements C=O du groupement carbonyle.
4. Une bande de faible intensité à 1382 cm^{-1} qui est attribuée à la vibration d'élongation de la liaison C-C d'un alcane.

Pour les hybrides Ridhel-TiO₂ et Merck-TiO₂ :

1. Les bandes caractéristiques à 3425 et 3410 cm^{-1} associée au mouvement d'élongation des O-H indiquent la présence du groupement hydroxyle (OH) et l'eau chimisorbée.
2. Les bandes présentes à 1630 et 1638 cm^{-1} associée au mouvement d'élongation de C=O du groupement carbonyle peut indiquer la présence d'acides carboxyliques et/ou esters.
3. A 1085 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.
4. Le bande à 680 cm^{-1} est attribuée quat 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.
5. Une dernière bande se situant entre $500-700\text{ cm}^{-1}$ associée à la vibration d'élongation de la liaison Ti-O, affirmant une autre fois l'imprégnation du CAP par l'anatase.

A travers cette analyse par spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier nous avons pu apprécier la présence des groupements hydroxyles à la surface de l'hybride, surement nécessaire à une bonne activité photocatalytique.

II.4.2. Indice d'iode :

Comme il a été déjà mentionné préalablement, l'indice d'iode est un paramètre très important dans la caractérisation des adsorbants en général et les charbons actifs en particulier. Afin de comparer les matériaux étudiés, nous avons mesuré ces indices pour les charbons actifs commerciaux Merck et Ridhel, le TiO₂-Anatase et les matériaux hybrides Merck-TiO₂ et Ridhel-TiO₂ et les avons regroupés dans le tableau. La figure B.II.3 les représente sous forme d'histogrammes.

Tableau B.II.3. Détermination de l'indice d'iode des matériaux étudiés.

Matériau	Charbon actif commercial Ridhel	TiO₂-Anatase	Hybride Ridhel - TiO₂
Indice d'iode (mg/g)	977	463	809
Matériau	Charbon actif commercial Merck	TiO₂-Anatase	Hybride Merck -TiO₂
Indice d'iode (mg/g)	829	463	660

Les valeurs d'indice d'iode pour les deux charbons actifs commerciaux Ridhel et Merck respectives sont de 976,6 et 828 mg/g. Ceci traduit bien que nos matériaux contiennent une microporosité non négligeable car un bon charbon actif doit avoir une valeur d'indice d'iode >900mg/g. Ces valeurs indiquent aussi les bonnes capacités adsorptives de ces matériaux vis-à-vis des composés à faibles poids moléculaires [23-26].

Pour les matériaux hybrides, cette diminution est due à l'incorporation des particules d'Anatase-TiO₂ dans les micropores du charbon actif puisque nous constatons une diminution de 20%.

La diminution de la surface spécifique provient de la déposition de la couche de l'oxyde de titane à la surface du charbon actif, qui s'accompagne d'une expansion volumique, ce qui a tendance à réduire la porosité. Il est serait tout à fait justifié d'avancer qu'une partie des pores du CAP sont bouchés par les particules de TiO_2 .

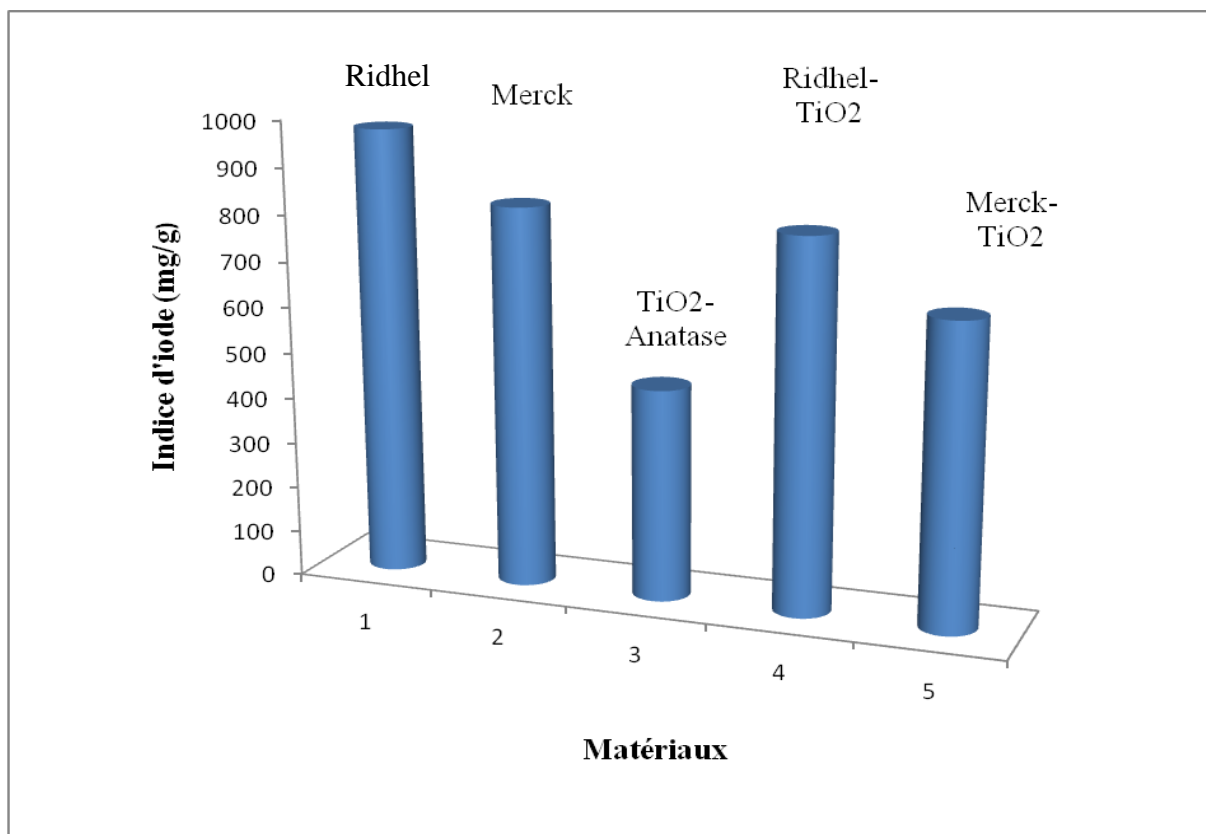


Figure B.II.3. Indice d'iode des divers matériaux étudiés.

II.4.3 Détermination de l'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 de 30 minutes avec l'adsorbant. L'indice de Bleu de Méthylène représente la quantité en mg/g adsorbée par le charbon actif testé [23,27-29]. Les résultats sont regroupés dans le tableau et représentés graphiquement sur la figure B.II.4.

Tableau B.II.4. Valeurs de l'indice de Bleu de Méthylène pour les différents matériaux.

Matériau	Charbon actif commercial Ridhel	TiO₂-Anatase	Hybride Ridhel - TiO₂
Indice de bleu de Méthylène (mg/g)	297	43	119
Matériau	Charbon actif commercial Merck	TiO₂-Anatase	Hybride Merck-TiO₂
Indice de bleu de Méthylène (mg/g)	173	43	85

Les valeurs de l'indice de bleu de méthylène sont de 297 et 173 mg/g respectivement pour les deux charbons actifs commerciaux Ridhel et Merck. Ceci confirme le caractère mésoporeux de la surface des matériaux. L'infiltration de TiO₂ au sein des pores du charbon actif ont diminué la mésoporosité de ce dernier. Ce résultat est en accord avec les conclusions tirées à partir de l'indice d'iode.

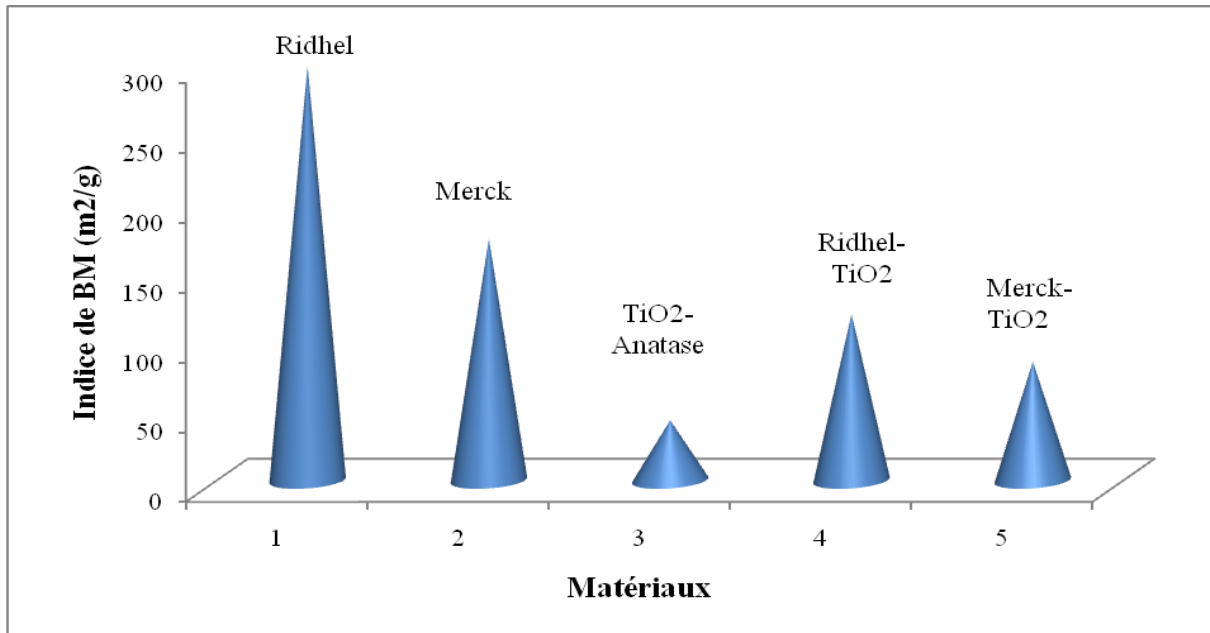


Figure B.II.4. Valeurs de l'indice de Bleu de Méthylène pour les adsorbants étudiés.

II.4.4. Détermination de la surface accessible au Bleu de Méthylène

Le Bleu de Méthylène constitue un colorant exemplaire pour la caractérisation et l'étude de la performance des charbons actifs [32].

La concentration du Bleu de Méthylène à l'équilibre est calculée par l'équation $A=0.169 C_{\text{éq}}$ à la longueur d'onde $\lambda = 665 \text{ nm}$ puis on applique le modèle de Langmuir. Les paramètres de l'équation de Langmuir sont regroupés dans le tableau B.II.5 :

Tableau B.II.5. Résultats du modèle de Langmuir pour l'adsorption du Bleu de Méthylène par les différents matériaux

Adsorbants	Equation de Langmuir	R ²	b (mg/g)
Ridhel	Y=0.0026x+0.016	0.996	384
TiO₂-Anatase	Y=0.039x+14.84	0.997	25
Hybride Ridhel-TiO₂	Y=0.005x+0.074	0.997	200
Merck	Y=0.003x+0.016	0.996	333
TiO₂-Anatase	Y=0.039x+14.84	0.997	25
Hybride Merck-TiO₂	Y=0.0067x+0.074	0.997	150

La surface accessible au Bleu de Méthylène pour les différents matériaux est calculée par l'équation (B.I.7), les résultats sont tabulés dans le tableau B.II.6 :

Tableau B.II.6. Surface disponible au Bleu de Méthylène pour les différents matériaux.

matériaux	S _(BM) (m ² /g)
Ridhel	934
TiO₂-Anatase	57
Hybride Ridhel-TiO₂	280
Merck	800
TiO₂-Anatase	57
Hybride Merck-TiO₂	146

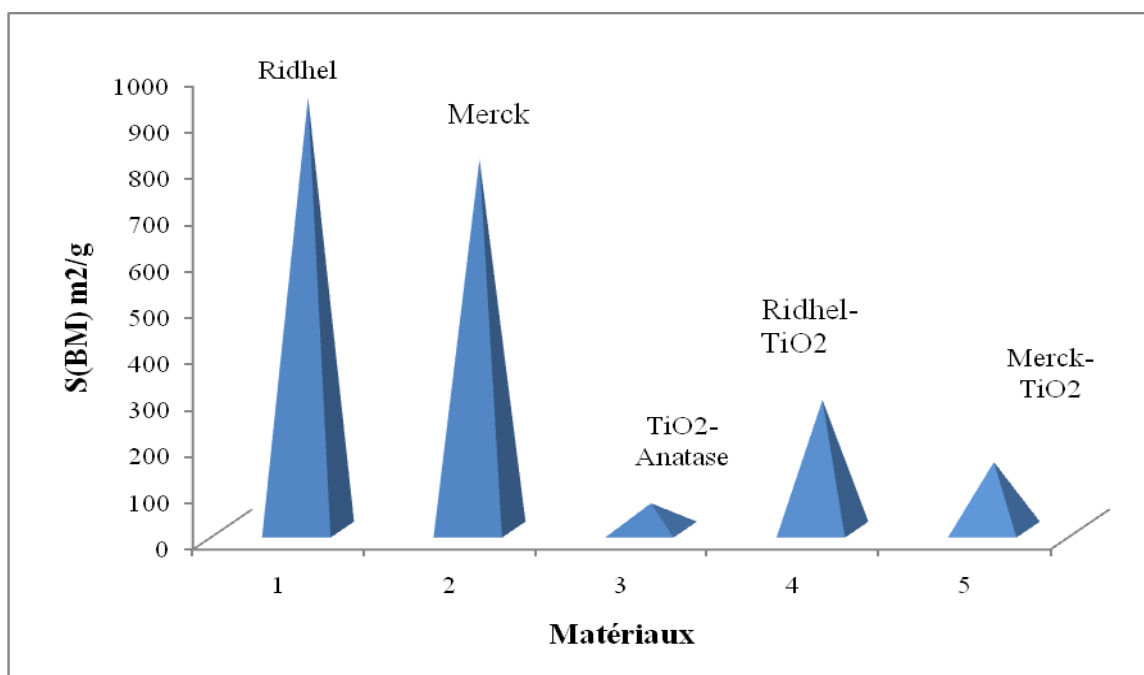


Figure B.II.5. Valeurs de la surface spécifique accessible au Bleu de Méthylène des divers matériaux étudiés.

La surface spécifique (disponible pour le Bleu de Méthylène) est de 934 et 800 m²/g pour le charbon actif commercial Ridhel et Merck respectivement, ce qui est très appréciable. Cependant la valeur obtenue pour l'hybride diminue étant donné que les sites du charbon actif sont occupés mais laisse augurer une grande capacité d'adsorption indiquant que c'est un bon adsorbant.

La capacité d'adsorption vis-à-vis du Bleu de Méthylène est déterminée pour estimer la mésoporosité d'un adsorbant solide étant donné que cette molécule occupe une surface de 119Å². D'après ces valeurs, on peut conclure que les particules de TiO₂-Anatase occupent principalement les mésopores du charbon actif vu la grande diminution de la surface spécifique ou accessible au BM.

II.4.5. pH de point de charge zéro (pH_{PCZ})

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. L'adsorption varie selon le pH_{PCZ}. Dans les solutions basiques, la plus haute valeur de pH_{PCZ} correspond à une vitesse d'adsorption plus élevée, et dans des solutions acides le pH_{PCZ} inférieur correspond aussi à une vitesse d'adsorption plus grande. Les résultats obtenus se trouvent dans le tableau et leur représentation graphique est sur la figure.

Tableau B.II.7. Point de charge zéro des différents matériaux.

matériaux	pH _{pcz}
Charbon actif commercial Ridhel	6.40
TiO ₂ -Anatase	6.80
Hybride Ridhel-TiO ₂	7.00
Charbon actif commercial Merck	6.45
Hybride Merck-TiO ₂	6.80

A la valeur du pH de soluté au-dessous du pH_{pcz} ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{pcz}}$), la surface du matériau étant chargée positivement et à pH de soluté au-dessus du pH_{pcz} ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{pcz}}$), la surface étant chargée négativement. Ces valeurs de pH_{pcz} obtenus nous indique 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 [30-32].

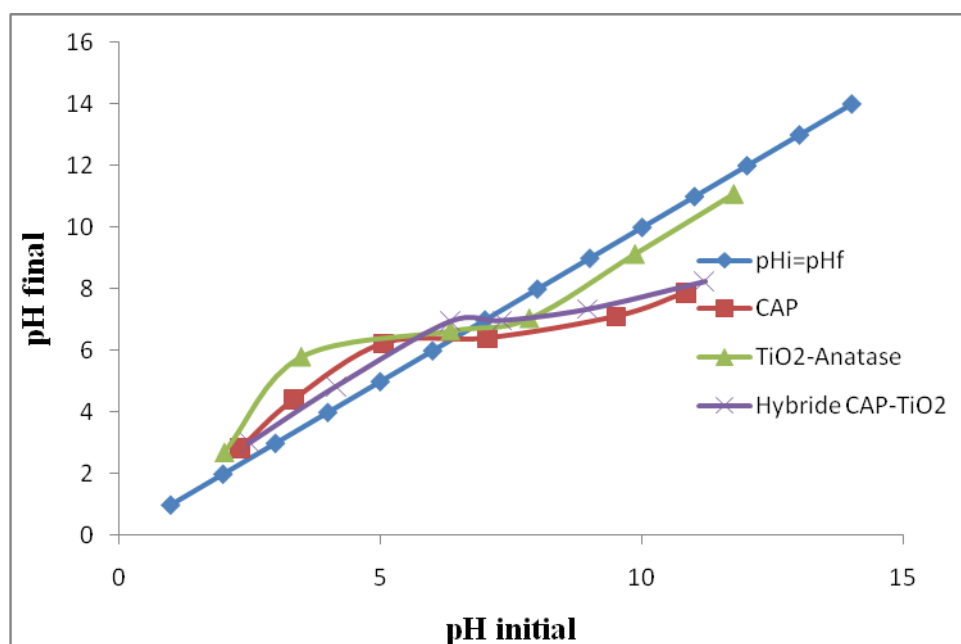


Figure B.II.6. Représentation du pHpcz pour les différents matériaux.

B.II.6. Conclusion

L'analyse structurale nous amène à conclure que l'hybride élaboré à base de charbon actif et de TiO₂-anatase possède des propriétés, à la fois, adsorptives si le procédé se déroule dans l'obscurité et photocatalytique en présence d'une énergie lumineuse. L'élaboration et la caractérisation de ces matériaux nous conduisent naturellement à des applications dans le domaine de traitement des eaux, soient : l'adsorption en phase dispersée et la photocatalyse hétérogène.

Références Bibliographiques

- [1] 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).
- [2] S. Brunauer, « The adsorption of gases and vapours ». Oxford University Press. (1944).
- [3] Ecologix Environmental systems LLC 120 Ansley way Roswell GA, 30075. Glossary of termes commonly used with activated carbon.
- [4] M.Goyal, S.Singh, and R.C.Bansal, . *Carbon Sci.* 5, 170. (2004).
- [5] Ecologix Environmental systems LLC 120 Ansley way Roswell GA, 30075. Glossary of termes commonly used with activated carbon.
- [6] M.Goyal, S.Singh, and R.C.Bansal, *Carbon Sci.* 5, 170. (2004).
- [7] M.Clements. Granular activated carbon management at a water treatment plant. Magister Ingenieriae. Faculty of engineering, Rand Afrikaans University.F (2002).
- [8] 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).
- [9] M.Haddou « Thèse de Doctorat « Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène : procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse », Université de Toulouse 2010.
- [10] F.Rahal « Etude comparative des couches minces de TiO₂ prédestinées à la conception des cellules photovoltaïques obtenues par différentes méthodes », université de Msila-Algérie 2009.
- [11] Bhandkhande et Pangarkar. Photocatalytic degradation for environmental applications – a review, *J. chem Technol Biotechnol* 77(2001), 102-116.
- [12] 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.
- [13] 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.

[14] F.Akira, N.Rao, A.Donald Tryk,. Titanium dioxide photocatalysis. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 1(2000), 1–21.

[15] I.K.Konstantinou, T.A.Albanis, TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: A review. Appl.Catal. B: Environ. 49 (2004), 1-14.

[16] B.Zielinsk, J.Grzechulska, B.Grzmi, A.W.Morawski, Photocatalytic degradation of reactive Black 5; a comparison between TiO₂ -Titanpol A11 and TiO₂ –Degussa P25. Appl. Catal., B Environ. 35 (2001), L1–L7.

[17] HE.Zhong, Y.Shaogui, JU.Yongming, S.Cheng, Journal of environmental Sciences.21 (2009) 268-272.

[18] M.R.Ghezzar, F.Abdelmalek, M.Belhadj, N.Benderdouche, A.Addou, Applied Catalysis B : Enviromental 72 (2007) 304-3013.

[19] J.C.Garcia, J.L. Oliveria, A.E.C.Silva, C.C.Oliveira, Journal of Hazardous Materials 147 (2007) 105-110.

[20]J.M. Perlata-Hernandez, J.Manriquez, Y.Meas-Vong, J.Francisco, W.Thomas, Journal of Hazardous Materials 147 (2007) 588-593.

[21]A. Houas, H.Lachheb, M.Ksibi, E. Elaloui, C.Guillard, J.M.Hermann, Applied Catalysis B: Enviromental 31 (2001) 145-157.

[22] H.Y.Chen, O.Zahraa, M.Bouchy, F.Thomas, J.Y. Bottero, Journal of Photochemistry and photobiology A: Chemistry 85 (1995) 179-186.3

[23] B.Bestani, N.Benderdouche, B.Benstaali, M.Belhakem, A.Addou, «Methylene blue and iodine adsorption into an activated desert plant», journal of bioresource technology, 2008.

[24] M.Termoul, « Préparation et caractérisation d'un charbon actif à partir de noyaux d'olive pour l'adsorption de substances organiques et inorganiques ». Thèse de doctorat, Département de Chimie, Faculté des Sciences et sciences de l'ingénieur, Algérie. (2009).

[25] L.Benharrat, « Adsorption de colorant textile par une bentonite activée », mémoire de fin

étude .Université de Mostaganem 2004-2005.

[26] F.Goumidi et Z.Hadri « pyrolyse d'une plante saharienne pour l'adsorption de corps organiques et métaux lourds», université de Mostaganem 2000-2001.

[27] N.Benderdouche, « Activation d'un précurseur naturel en vue de l'adsorption de cuivre, Nickel et acide acétique », Ph.D. Thèse, Département de Chimie, Université des Sciences et Technologie d'Oran (USTOMB), Algérie. (2004).

[28] A. Nanane, A. Mekarzia, K. Benrachedi, N. Belhaneche-Bensemra, A. Hellal. "Determination of the adsorption capacity of activated carbon made from coffee grounds chemical activation with $ZnCl_2$ and H_3PO_4 ". *Journal of Hazardous Materials*, B119, 189-194. (2005).

[29] B.BESTANI, « Amélioration du pouvoir d'adsorption d'un plante saharienne en vue de l'élimination de substances organiques et inorganiques », thèse de doctorat, **2005**.

[30] B.H. Hameed, A.L. Ahmad, K.N.A. Latiff. Adsorption of basic dye (methylene blue) onto activated carbon prepared from rattan sawdust. *Dyes Pigments*, 75, 143–149. (2007).

[31] A.A. Ahmad, B.H. Hameed, N. Aziz. Adsorption of direct dye on palm ash: Kinetic and equilibrium modelling. *J. Hazard. Mater*, 141, 70–76. (2007).

[32] N.Douara, « Etude de la fixation des colorants par un déchet solide modifié chimiquement en mode batch», mémoire de Magister, Université de Mostaganem, **2008**.

CONCLUSION GÉNÉRALE

L'évolution de l'humanité et du confort de la vie quotidienne des gens a multiplié de façon continue les sources de pollution et les quantités d'éléments polluants rejetés par l'homme dans la biosphère, et la diversité de ceux-ci sans cesse a augmenté.

Les processus Industriels, de plus en plus performants, assurent les produits nécessaires à la société actuelle mais, malheureusement, génèrent en même temps des résidus qui perturbent l'équilibre de la nature et menacent la vie sur notre terre.

La dispersion des polluants dans les milieux où ils se manifestent (air, eau ou sol), leur transfert d'un milieu à un autre, leur intégration dans la biomasse et l'effet d'accumulation à travers des chaînes trophiques sont bien connus aujourd'hui et montrent que la protection de l'environnement est un problème majeur et grave et que l'on doit considérer au niveau planétaire. Pour ces raisons, cette étude s'inscrit dans le cadre du traitement des eaux de rejets industriels par le phénomène d'adsorption.

Cette étude, qui s'inscrit dans le cadre général de la dépollution de l'eau, a pour but d'étudier deux techniques d'épuration, le premier est un procédé conventionnel et l'autre est un procédé d'oxydation avancé. Il s'agit d'imprégner du charbon actif commercial (Ridhel et Merck) par du TiO_2 -anatase, photocatalyseur de choix, pour obtenir une forme hybride conciliant les propriétés adsorptives et photocatalytiques. La synergie entre les deux propriétés a été démontrée grâce à une démarche expérimentale rigoureuse largement maîtrisée au sein du laboratoire SEA2M.

L'élaboration des hybrides (Ridhel- TiO_2 et Merck- TiO_2) a été guidée et optimisée grâce à la disponibilité de la technique d'analyse spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) plus la détermination des indices d'iode et Bleu de Méthylène. Les résultats de cette première partie de notre étude montrent que le TiO_2 -anatase est bien présent dans la matrice du charbon actif. L'hybride ainsi élaboré présente déjà les caractéristiques attendues. L'imprégnation de ce dernier par TiO_2 -anatase a réduit cette surface spécifique, surface relativement importante si on la compare avec celles connues pour les photocatalyseurs.

Ce travail a permis d'élaborer des matériaux peu coûteux et rentables pour des procédés d'épuration des eaux. Il serait aussi très opportuniste de mener les expériences à une échelle pilote afin d'insérer le procédé dans une chaîne de traitement. En dernier, il serait très important d'entamer une étude technico-économique pour calculer les coûts relatifs aux opérations d'adsorption et de photocatalyse.