



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



UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS-MOSTAGANEM
FACULTE DES SCIENCES EXACTES ET DE L'INFORMATIQUE
DEPARTEMENT DE CHIMIE

LABORATOIRE STRUCTURE ÉLABORATION ET APPLICATION DES
MATÉRIAUX MOLÉCULAIRES (SEA2M)

N° d'ordre:

PRESENTÉE EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE :

**DOCTORAT EN SCIENCES
SPECIALITÉ : CHIMIE**

Etude des phénomènes d'adsorption
par la spectroscopie IRTF

Par

Sarra BOURAHLA

Soutenue le : 31/05/2018

Devant la commission d'examen :

Président :	A.ADDOU	Professeur	Université de Mostaganem
Examineur :	A.RAIS	Professeur	Université de Sidi Bellabes
Examineur :	N.GHALI	M.C.A	Université de Saïda
Invité d'honneur :	F.NEMCHI	M.C.A	Université de Mostaganem
Invité d'honneur :	C.HARRATS	M.C.A	Université de Mostaganem
Promoteur :	M. BELHAKEM	Professeur	Université de Mostaganem

Remerciements

Je tiens, en premier lieu, à remercier Dieu le tout puissant de m'avoir donné le courage et la patience durant toutes ces années, à la réalisation de cette thèse de doctorat.

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Structure Élaboration et Application des Matériaux Moléculaires (SEA2M), Université Abdelhamid Ibn Badis, Mostaganem, sous la direction de Monsieur Aissa BELAOUTEK, Professeur à l'Université de Mostaganem.

Je tiens à témoigner de ma grande reconnaissance au professeur Mostefa BELHAKEM pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail en acceptant de diriger cette thèse tout au long de ces années de recherches. Je veux lui remercier pour ses encouragements, sa disponibilité, sa passion du travail et sa confiance qu'il m'a accordée malgré toutes les difficultés rencontrées.

Je remercie Monsieur AHMED ADDOU, Professeur au Département de Génie des procédés de l'Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem pour l'intérêt qu'il porte à nos travaux, pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse. Qu'il soit assuré de ma profonde gratitude.

Je remercie Monsieur ABDELMADJID RAIS, Professeur à l'Université Djilali Liabes de Sidi Bellabes d'avoir accepté d'évaluer ce travail en faisant partie de ce jury. Qu'il trouve ici l'expression de ma considération certaine pour l'intérêt qu'il porte à ce travail.

Merci à Monsieur NOUREDDINE GHALI, Maître de Conférences A à l'Université Moulay Tahar de Saïda de m'avoir fait l'honneur de faire partie de mon jury. Qu'il trouve ici mes sincères remerciements pour avoir accepté d'être examinateur de cette thèse.

Mes sincères remerciements vont aussi à Madame FADELA NEMCHI, Maître de Conférences A à l'Université de Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, pour l'intérêt qu'elle a porté à ce travail, pour la confiance qu'elle m'a témoignée et d'avoir accepté de juger ce travail. Qu'elle soit assurée de ma profonde gratitude.

Je suis très reconnaissante à Monsieur CHAREF HARRATS, Maître de Conférences A à l'Université de Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail, pour ses conseils, ses remarques, je lui suis également reconnaissante pour le temps conséquent qu'il m'a accordé, qu'il trouve ici l'expression de ma respectueuse gratitude pour avoir manifesté de l'intérêt pour ce travail en me faisant l'honneur de le juger.

Un grand merci à mon amie Madame HANANE BELAYACHI, Maître de Conférences B à l'Université de Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, pour son aide, sa disponibilité et sa bonne humeur, je n'aurais jamais pu réaliser cette étude sans ton soutien moral lors des mauvais tours joués par la vie. Un grand merci tout simplement.

Je remercie Madame Mohamed Seghir Zahira, Madame Belayachi Amel et Mademoiselle Delali Halima pour l'amitié qu'ils ont su me témoigner en rendant ces années de thèse très agréables.

Un grand merci à tous les membres du laboratoire SEA2M qui m'ont entourée durant les nombreuses journées de travail et toujours montré leur intérêt et leur aide pour mon travail.

Un immense merci à tous mes professeurs de chimie de m'avoir formé, enseigné et appris durant toutes mes années de graduation et post graduation.

SARRA

Dédicace

Ce travail n'aurait jamais pu se réaliser sans le soutien continu de mes parents qui ont eu confiance en moi et qui par leur présence et leur soutien, m'ont aidée à surmonter certains moments difficiles et m'ont permis de faire face aux obstacles de la vie et m'ont encouragée à toujours aller de l'avant et m'ont toujours soutenu dans mes décisions. À mes deux frères, ma seule et unique sœur, qui m'ont montré un cœur plein d'affection et d'amour... merci mille fois ma très chère famille je ne pourrais jamais vous remercier assez, et sans oublier ma belle sœur

À mon mari MAHFOUD, aujourd'hui j'ai envie de te dire un énorme merci, tu as su être patient, temporiser mes révoltes, mes emportements et m'apporter ton réconfort jusqu'à la fin, pour ta présence à mes côtés, pour ton soutien, pour l'attention que tu me portes, pour ta compréhension, je voudrais tout simplement te remercier.

À mes enfants, mes deux anges, la prunelle de mes yeux, ma vie, mes amours, à ma fille Sanae Anfel et mon fils Oussama, je vous aime. Que dieu les garde.

À mes beaux parents, j'ai tant à vous dire pour vous remercier, merci de m'avoir ouvert la porte de votre maison, et de m'avoir permis de faire partie de votre famille, je vous remerciez pour tous vos conseils, sans oublier mon beau frère Mohamed et ma belle sœur Imene.

Je dédie ce modeste travail.

Résumé

La spectroscopie infrarouge permet d'obtenir des informations nombreuses et précises sur la nature et la structure des molécules dans leur état non perturbé et sur les perturbations auxquelles elles peuvent être soumises. C'est pourquoi l'étude de la surface du charbon actif par spectroscopie infrarouge se développe actuellement. Dans ce travail nous allons pour la première fois utiliser la spectroscopie infrarouge par réflexion totale atténuée (ATR –IR) pour le suivi des phénomènes d'adsorption et de dégradation sur les charbons actifs. Trois matériaux ont été étudiés dans ce travail.

Ce travail de thèse est divisé en trois grandes parties :

Partie 1 :

- Etude et suivi de la transformation d'une algue marine (*Cystoseira stricta*) en charbon actif par spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier ATR (réflexion totale atténuée).
- Étude par spectroscopie IR-TF des charbons actifs soumis à l'activation chimique par H_3PO_4 .

Partie 2 :

Cette deuxième partie traite de l'apport expérimental de la spectroscopie infrarouge par transmission à la compréhension des processus d'adsorption mis en jeu au cours de l'interaction d'un colorant cationique (violet de gentiane) avec un matériau poreux (charbon actif). Le travail concerne plus particulièrement une étude fondamentale de l'adsorption du violet de gentiane sur le charbon actif commercial Riedel.

Partie 3 :

Dans cette partie, nous présentons une étude des produits de dégradation à la surface de l'hybride charbon actif / TiO_2 par spectroscopie IR-TF en fonction du temps de dégradation.

Mots clés : spectroscopie IRTF ATR, *Cystoseira stricta*, Activation chimique par H_3PO_4 , violet de gentiane, charbon actif, Hybride, RB5.

Abstract

Infrared spectroscopy provides useful information on the nature and structure of molecules in their undisturbed state and on the disturbances to which they may be subjected. This is why the study of the surface of activated carbon by infrared spectroscopy is currently developing. In this work we will for the first time use attenuated total reflection infrared spectroscopy (ATR-IR) for the monitoring of adsorption and degradation phenomena on activated carbons. Three materials have been studied..

This thesis work is divided into three main parts:

Part 1 :

- Study and follow-up of the transformation of a marine alga (*Cystoseira stricta*) into active charcoal by infrared spectroscopy with ATR (total attenuation) quadrant transform.
- Investigates carbons activated by chemical reaction with H_3PO_4 using IR-TF spectroscopy.

Part 2 :

This part deals with the experimental contribution of infrared transmission spectroscopy to the understanding of the adsorption processes involved during the interaction of a cationic dye (gentian violet) with a porous material (activated carbon). . The work relates more particularly to a fundamental study of adsorption of gentian violet on Riedel commercial activated carbon.

Part 3:

In this part, are considered the degradation products at the surface of the activated carbon / TiO_2 hybrid by using IR-TF spectroscopy as a function of the degradation time.

Key words: IRTF ATR spectroscopy, *Cystoseira stricta*, H_3PO_4 chemical activation, gentian violet, activated carbon, Hybrid, RB5.

الملخص

يوفر التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء معلومات عديدة ودقيقة عن طبيعة وهيكل الجزيئات في حالتها غير المضطربة وعلى الاضطرابات التي قد يتعرضون لها. هذا هو السبب في أن دراسة سطح الكربون المنشط بواسطة التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء تتطور حالياً. في هذا العمل ، سنستخدم لأول مرة طيف الأشعة تحت الحمراء الانعكاس الكلي الموهن (ATR-IR) لرصد ظواهر الامتصاص والتحلل على كربون منشط. تمت دراسة ثلاث مواد في هذا العمل. تنقسم هذه الرسالة إلى ثلاثة أجزاء رئيسية:

الجزء 1 :

- دراسة و يليه تحويل الطحالب البحرية (*Cystoseira stricta*) الكربون المنشط التي كتبها طيف الأشعة تحت الحمراء في تحويل فورييه ATR (الموهن التفكير الكلي).
- التحقيق في الكربون المنشط تفعيلها عن طريق التنشيط الكيميائي مع H_3PO_4 بواسطة التحليل الطيفي IR-TF.

الجزء الثاني:

هذا الجزء الثاني يتناول مساهمة التجريبية لللطيفي الإرسال بالأشعة تحت الحمراء لفهم عمليات الامتزاز تشارك في التفاعل صبغة الموجبة (الجنطيانا البنفسجي) مع مادة مسامية (الكربون المنشط) . ويرتبط العمل بشكل خاص بالدراسة الأساسية لامتصاص البنفسج الجنطيانا على الكربون المنشط التجاري ريدل.

الجزء الثالث:

في هذا الجزء ، نقدم دراسة عن منتجات التحلل على سطح الكربون المنشط / TiO_2 الهجين بواسطة التحليل الطيفي IR-TF كدالة في زمن التحلل.

الكلمات المفتاحية: التحليل الطيفي لـ ATR IRTF ، *Cystoseira stricta* ، التنشيط الكيميائي H_3PO_4 ، البنفسجي الجنطيتي ، الكربون المنشط ، الهجين ، RB5.

Liste des tableaux

Chapitre I. Revue bibliographique

Tableau I.1. Caractéristiques de la porosité d'un charbon actif	6
Tableau I.2. Classification structurale des matériaux hybrides organiques-inorganiques	9
Tableau I.3. Paramètres photoélectroniques des principaux semi-conducteurs testés en photocatalyse, tiré des travaux de Malato <i>et al.</i>	16

Chapitre II. Notions fondamentales sur la Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier

Chapitre III. Procédure expérimentale

Tableau III.1. Les caractéristiques physiques et chimiques du colorant violet de gentiane	50
Tableau III.2. Les caractéristiques physique et chimique du colorant réactif noir 5	52

Chapitre IV. Résultats et discussions

Tableau IV.1. Bandes infrarouges observées dans les spectres IRTF des différents charbons	59
Tableau IV.2. Récapitulatif des indices d'iode et du bleu de méthylène pour l'algue brune activée chimiquement	64
Tableau IV.3. Paramètres chimiques des charbons actifs obtenus par la méthode de Boehm	66
Tableau IV.4. Attribution des bandes d'absorption observées dans les spectres IRTF ATR à différentes [H ₃ PO ₄]	69

Tableau IV.5. Valeurs des indices d'iode et du bleu de méthylène pour l'algue brune activée chimiquement (70%) à différentes températures	71
Tableau IV.7. Attribution des bandes d'absorption observées dans les spectres IRTF ATR à différentes température	72
Tableau IV.8. Condition opératoires considérées	80
Tableau IV.9. Paramètres thermodynamique de l'adsorption du violet de gentiane à différente température	89
Tableau IV.10. Langmuir, Freundlich et Redlich-Peterson paramètres pour l'élimination du VG par le charbon actif Riedel	91
Tableau IV.11. Bandes infrarouges observées dans les spectres IRTF du charbon Reidel avant et après adsorption du colorant VG	97
Tableau IV.12. comparaison des fréquences des molécules dans la phase adsorbé et le colorant pur	98
Tableau IV.13. Bandes d'absorption observées pour CAP, TiO ₂ et l'hybride	106
Tableau IV.14. Attribution des pics caractéristiques du spectre RB5	107

Liste des figures

Chapitre I. Revue bibliographique

Figure I.1. Structure physico-chimique du charbon actif	7
Figure I.2. Mécanismes de transfert de polluant sur un matériau adsorbant (d'après Çeçen <i>et al.</i>)	13
Figure I.3. Représentation schématique de la dégradation d'un polluant organique ($C_xH_yO_z$) par le mécanisme la photocatalyse hétérogène	15

Chapitre II. Notions fondamentales Sur la Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier

Figure II.1. Phénomène d'absorption	20
Figure II.2. Une molécule diatomique représentée	20
Figure II.3. Exemples des modes de vibration d'un groupement CH_2	24
Figure II.4. Spectre électromagnétique	25
Figure II.5. Schéma représentant les principaux éléments d'un spectromètre IRTF	26
Figure II.6. Schéma d'un interféromètre de Michelson	27
Figure II.7. Schéma des modes d'acquisition spectrales en spectroscopie IRFT	29
Figure II.8. Schéma montrant les étapes de l'obtention d'un spectre IRTF	30

Chapitre III. Procédure expérimentale

Figure III.1. Schéma du protocole expérimental de l'activation chimique	36
Figure III.2. Classification de Boehm	41
Figure III.3. Schéma de diffraction de rayons X par une famille de plan (hkl), θ angle de Bragg	43
Figure III.4. Moule à pastiller	45

Figure III.5. La pastilleuse	46
Figure III.6. Système ATR Vertical '25-R' à angle d'incidence variable	46
Figure III.7. L'initiation de l'appareille IRTF	47
Figure III.8. Spectre IRTF sans correction	47
Figure III.9. Correction atmosphérique	48
Figure III.10. Correction de la ligne de base	48
Figure III.11. Elimination de bruit de fond du spectre IRTF. A : assemblage des spectres, B : format de la zone du spectre, C : ajout des fréquences des pics	49
Figure III.12. Opérations de correction des spectres	49
Figure III.13. Structure chimique du Violet de gentiane	50
Figure III.14. Structure chimique de RB5	51

Chapitre IV. Résultats et discussions

Figure IV.1. Spectres IRTF ATR d'algue brune brute activé chimiquement par H ₃ PO ₄ (70%) à différents angle d'incidence θ	57
Figure IV.2. Spectres IRTF ATR d'algue brune brute activé chimiquement par H ₃ PO ₄ (70%) à différents masse	58
Figure IV.3. Spectres IRTF ATR d'algue brune brute, activée physiquement sous la vapeur d'eau, pyrolyse et activé chimiquement par H ₃ PO ₄ à 20%	60
Figure IV.4. Mécanisme de la dégradation thermique de la cellulose proposé par Christner L., Walker P	62
Figure IV.5. Groupes fonctionnels de surface : acide carboxylique, phénol et hydroxyle, quinone, lactone, éther, carbonyle, chromène, pyrone, amide, pyridine	63
Figure IV.6. Indice d'iode et de Bleu de Méthylène du charbon actif à base d'algue brune en fonction des concentrations en H ₃ PO ₄	65
Figure IV.7. Spectre IRTF ATR des charbons actifs préparés avec des concentrations massiques (20%, 30%, 40%, 50% et 70%)	68
Figure IV.8. Intensités relatives des bandes IR des groupements P=O, O-C de P-O-C et P ⁺ -O ⁻	70
Figure IV.9. Indice d'iode et de Bleu de Méthylène du charbon actif à base d'algue brune en fonction de la température	71
Figure IV.10. Spectre IRTF ATR des charbons actifs préparés à différents	73

températures de pyrolyse

Figure IV.11. Evolution des bandes d'absorption des groupements phosphates à différents température	75
Figure VI.12. Mécanisme de réaction proposé par Jagtoyen pour les retardateurs de flamme de cellulose imprégnée par H_3PO_4 . Prise de Marsh H., Rodriguez-Reinoso F. et modifiée	75
Figure IV.13. Micrographe MEB du charbon actif Riedel	78
Figure IV.14. Courbe représentant le pH_{zpc} du charbon actif Riedel	79
Figure IV.14. Courbe d'étalonnage du violet de gentiane, à 588nm	81
Figure IV.15. Taux d'élimination du violet de gentiane en fonction du temps pour charbon actif Riedel	82
Figure IV.16. Taux d'élimination du violet de gentiane en fonction de la dose par Riedel	83
Figure IV.17. Effet du pH sur l'adsorption du violet de gentiane	84
Figure IV.18. Effet de la température sur l'adsorption du violet de gentiane par Riedel	85
Figure IV.19. Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption du violet de gentiane par Riedel	87
Figure IV.20. Isothermes d'adsorption du violet de gentiane par Riedel	89
Figure IV.21. Isothermes de Langmuir pour l'adsorption du violet de gentiane	91
Figure IV.22. Isothermes de Freundlich pour l'adsorption du violet de gentiane	91
Figure IV.22. Isothermes de Redlich-Peterson pour l'adsorption du violet de gentiane	92
Figure IV.23. Spectre d'absorption IRTF du charbon actif Riedel	93
Figure IV.24. Spectre d'absorption IRTF du colorant violet de gentiane	94
Figure IV.25. Spectres IRTF dans la région $700-4000\text{ cm}^{-1}$ de Riedel avant et après adsorption	96
Figure IV.26. Variation de l'aire des bandes \square_{CH} et \square_{NH} de violet de gentiane adsorbé sur le charbon actif en fonction de la concentration	98
Figure IV.27. Proposition d'un mécanisme pour l'adsorption du VG sur Riedel	100
Figure IV.28. Micrographe MEB du charbon actif avant et après déposition du TiO_2 -Anatase : (a) CAP, (b) Hybride	102
Figure IV.29. Diffractogrammes des différents matériaux : CAP, TiO_2 et l'hybride	103
Figure IV.31. Spectres de transmission IRTF : CAP, l'hybride, TiO_2 -Anatase	105

Figure IV.14. Spectre IRTF du colorant RB5	108
Figure IV.33. Spectres FT-IR de l'hybride avant et après irradiation à différents temps	109
Figure IV.34. Intensité relative des bandes IR de SO_4^- , COO^- et S=O de l'hybride après irradiation à différentes périodes de temps	111
Figure IV.30. Les spectres UV-visible du colorant RB5 à différents temps d'irradiation	111

Table des matières

Introduction générale	1
I. Revue bibliographique	
I.1. Adsorbants	4
I.1.1. Charbon Actif	4
I.1.1.1. Procédés de fabrication du charbon actif	5
I.1.1.1.1. Carbonisation	5
I.1.1.1.2. Activation	5
I.1.1.2. Structure physique : porosité et surface spécifique	6
I.1.1.3. La structure chimique : fonctions de surface	6
I.1.1.4. Utilisation du charbon actif	7
I.1.2. Matériaux hybrides	8
I.1.2.2 Classement des matériaux hybrides	8
I.1.2.3. TiO_2 : un matériau « durable » et photoréactif	9
I.1.2.4. Matériaux charbon actif/ Oxyde de titane (CA/ TiO_2)	10
I.2. Notions sur le phénomène d'adsorption	11
I.2.1. Principe de l'adsorption	11
I.2.2. Mécanisme d'adsorption	12
I.2.3. Cinétique d'adsorption	12
I.2.4. Isothermes d'adsorption	13
I.2.5. Charbon actif et adsorption	13
I.3. Photocatalyse hétérogène	14
I.3.1. TiO_2 en photocatalyse hétérogène	17

II. Notions Fondamentales Sur la Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier

II.1. Phénomène d'absorption	19
II.2. Vibration moléculaire	20
II.3.1. L'oscillateur harmonique classique	21
II.3. Les modes de vibration	22
II.3.1. Élongation	23
II.3.2. Déformations dans et hors du plan	23
II.4. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	24
II.4.1. Principe de la spectroscopie IR	24
II.4.2. Spectromètre IRTF	25
II.4.2.1. Spectroscopie IR en mode de transmission	27
II.4.2.2. Spectroscopie IR en mode de réflexion	27
II.4.2.1. Spectroscopie IR en mode de transmission	28
II.4.2.2. Spectroscopie IR en mode de réflexion	28
II.4.3. Génération d'un spectre IRTF	29
II.4.4. Avantages de la spectroscopie IRTF	31
II.4.5. Avantages de la spectroscopie IRTF-ATR	31
II.6. Domaine applications de la spectroscopie IRFT	32

III. Procédure Expérimentale

III.1. Origine des matériaux bruts	34
III.2. Préparation des adsorbants (charbons actifs)	34
III.2.1. Activation chimique	34
III.2.1.1. Préparation du support adsorbant a base d'algue brune	34
III.2.1.2. Préparation du support adsorbant a base de marc de raisin	35
III.2.2. Pyrolyse	37
III.2.3. Activation physique	37
II.2.4. Préparation d'un matériau hybride (CAP- TiO₂ Anatase)	37

III.3. Description des différentes techniques de caractérisation	37
III.3.1. Indice d'iode	37
III.3.1.1. Définition	37
III.3.1.2. Méthode iodométrique	38
III.3.1.3. Réactifs	38
III.3.1.4. Préparation des solutions	38
III.3.1.5. Détermination de l'indice d'iode	39
III.3.2. Indice de Bleu de Méthylène	39
III.3.2.1. Définition	39
III.3.2.2. Réactifs	39
III.3.1.5. Détermination de Bleu de Méthylène	40
III.3.3. Méthode de Boehm	40
III.3.4. pH de Point de Charge Zéro (pH_{PCZ})	41
III.3.4.1. Protocole expérimental	41
III.3.5. Microscopie électronique à balayage (MEB)	41
III.3.6. Diffraction des rayons X (DRX)	42
III.3.7. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	44
III.3.6.1. Appareillage	44
III.3.6.2. Spectroscopie IRTF de transmission/absorption	45
III.3.6.3. Réflexion totale atténuée ATR	46
III.3.6.4. Mesures des spectres IRTF	47
III.3.6.5. Correction et traitement de spectre	47
III.3.6.6. Correction atmosphérique	48
III.3.6.7. Correction de la ligne de base	48
III.3.6.8. Lissage	49
III.4. Substances organiques étudiées	50
III.4.1. Caractéristiques physico-chimiques des deux colorants	50
III.4.1.1. Violet de gentiane (méthyle violet 2B)	50

III.4.1.2. Réactif Noir 5 (RB5)	51
---------------------------------	----

IV. Résultats et discussions

IV.A. Paramètres d'acquisitions	55
IV.B. Le test de qualité	55
IV.C. Le prétraitement des données spectrales	55

PREMIERE PARTIE

IV.1.1. Introduction	56
IV.1.2. Conditions opératoires de la technique ATR	56
IV.1.2.1. Angle d'incidence	57
IV.1.2.2. La masse du charbon actif	57
IV.1.3. Influence du type d'activation sur la surface du matériau	58
IV.1.3.1. Mécanisme de la pyrolyse, activation physique sous la vapeur d'eau et chimique par H_3PO_4	61
IV.1.3.1.1. Mécanisme de pyrolyse	61
IV.1.3.1.2. Mécanisme d'activation sous la vapeur d'eau	62
IV.1.3.1.3. Mécanisme de la carbonisation de matériau modifiée par l'activation chimique H_3PO_4	63
IV.1.4. Activation chimique à différentes concentrations d' H_3PO_4	64
IV.1.4.1. Effet de la concentration sur l'indice d'iode et l'indice de bleu de méthylène	64
IV.1.4.2. Analyse des fonctions de surface par la méthode de Boehm	66
IV.1.4.3. Analyse de la chimie de surface par spectroscopie IRTF ATR	66
IV.1.5. L'effet thermique sur le meilleur charbon obtenu	70
IV.1.5.1. Effet de la température de pyrolyse sur l'indice d'iode et indice de bleu de méthylène	71
IV.1.5.2. Suivi de l'effet de la température de la pyrolyse par IRTF-ATR	72
IV.1.5.3. Mécanisme d'activation avec l'acide phosphorique	75
IV.1.5.5. Application à l'adsorption	77
IV.1.6. Conclusion	77

DEUXIÈME PARTIE

IV.2.1. Introduction	78
IV.2.2. Caractérisation du charbon	78
IV.2.2.1. Microscope électronique a balayage (MEB)	78
IV.2.2.2. Détermination du pH_{PZC}	79
IV.2.3. Tests d'adsorption	79
IV.2.3.1. Elimination du colorant	79
IV.2.3.2. Balayage et courbe d'étalonnage	81
IV.2.3.3. Influence des conditions opératoires	81
IV.2.3.3.1. Détermination du temps d'équilibre d'adsorption	81
IV.2.3.3.2. Effet de la concentration solide/liquide	82
IV.2.3.3.3. Effet du pH	83
IV.2.3.3.4. Effet de la température	84
IV.2.3.3.5. Grandeurs thermodynamiques	85
IV.2.3.4. Isotherme d'adsorption	88
IV.2.4.1. Etudes du spectre IRTF du charbon actif Riedel	93
IV.2.4. Etude par spectroscopie IRTF le charbon actif avant et après adsorption	93
IV.2.4.2. Analyse du spectre du colorant violet de gentiane (VG)	93
IV.2.4.3. Etude par spectroscopie IRTF avant et après adsorption	94
IV.2.4.4. Analyse des spectres IRFT de la phase adsorbée au cours du processus d'adsorption	97
IV.2.5. Mécanisme de l'adsorption	99
IV.2.6. Conclusion	100

TROISIEME PARTIE

IV.3.1. Introduction	101
IV.3.2. Caractérisation des matériaux	101
IV.3.2.1. Caractéristiques micrographiques par MEB	101
IV.3.2.2. Diffraction par rayons X	102
IV.3.3. Analyse structurale par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	103

IV.3.3.1. Etudes des matériaux par spectroscopie IRTF à transmission	103
IV.3.4.2. Interprétation du spectre du colorant RB5	106
IV.3.4.3. Les spectres IRTF avant et après dégradation	108
IV.3.5. Conclusion	112
CONCLUSION GÉNÉRALE	114
RÉFÉRENCES bibliographiques	117

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Ce travail de thèse réalisé au laboratoire de structure, élaboration et application des matériaux moléculaires (SEA2M), a pour objectif d'implémenter pour la première fois la spectroscopie IR-TF en mode ATR (spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier en mode réflexion totale atténuée) dans l'étude et le suivi des phénomènes d'adsorption sur des charbons actifs. L'analyse en spectroscopie de transmission/absorption est limitée par l'épaisseur de l'échantillon et sa nature. Dans notre travail, il s'agit de charbon et dans ce cas l'intensité lumineuse est totalement absorbée. Par contre le système ATR permet une multi réflexion à l'interface cristal/échantillon dans le but d'augmenter le signal à la détection. Ce système est particulièrement efficace pour l'étude des poudres opaques avec lesquelles il est aisé d'obtenir un contact sur toute la surface de l'échantillon.

Les propriétés adsorbantes d'un solide microporeux sont créées par la résultante des forces existant entre deux molécules comme les forces de Van der Waals. L'origine de ces forces attractives est l'interaction électrostatique entre atomes ou les interactions dipolaires [1, 2].

Afin d'établir des relations entre la structure, la composition chimique des adsorbants et leurs propriétés d'adsorption et catalytiques, la caractérisation complète de la surface des adsorbants est nécessaire. Plusieurs méthodes de caractérisations existent, qui permettent (i) soit de caractériser la surface du matériau tel que (diffraction des rayons X ou neutrons, spectroscopie RMN, ...), (ii) soit d'utiliser des molécules sondes qui interagissent avec la surface des adsorbants provoquant des modifications de leurs propriétés, et permettant, en analysant ces perturbations, d'en tirer des informations intéressantes. La spectroscopie Infrarouge à transformée de fourrier permet de détecter les caractéristiques spectrales liées aux différents constituants moléculaires présents dans les matériaux étudiés [3].

Parmi ces adsorbants, le charbon actif, est un matériau connu pour ses propriétés adsorbantes. Il est utilisé depuis longtemps dans l'industrie pour l'épuration des eaux usées, en fonction du matériau d'origine, du type d'activation et des conditions de sa mise en œuvre, toute une gamme de charbons actifs est obtenue [4 - 6]. Leurs surfaces spécifiques peut s'étendre de 400 à 2000 m².g⁻¹, la distribution de leurs microporosités est variée et peuvent être adaptée à différents usages [1, 2].

Les charbons actifs sont utilisés en adsorption, le pouvoir d'adsorption de ces précurseurs est attribué à la porosité, la surface spécifique, et les groupements fonctionnels de surface ; est en catalyse hétérogène comme supports de la phase active [7].

Notre travail est structuré de la façon suivante :

La première partie de ce travail est axée autour de deux chapitres. Dans le premier chapitre nous exposons une étude bibliographique sur les adsorbants à savoir le charbon actif et les matériaux hybrides, le processus d'adsorption et les travaux publiés relatifs aux charbons actifs préparés à partir de la matière végétale et leurs applications dans le domaine de l'adsorption des colorants, puis un aperçu sur la photocatalyse hétérogène. Le deuxième chapitre est un rappel du principe de la spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier en mode de transmission et réflexion totale atténuée (ATR).

La deuxième partie est consacrée au travail expérimental. Dans le troisième chapitre, nous décrivons la préparation et la caractérisation des différents matériaux précurseurs employés, les techniques expérimentales utilisées ainsi que les protocoles de préparation des échantillons. Dans le quatrième chapitre, nous présentons les résultats obtenus.

En fin de travail nous donnons une conclusion des résultats obtenus et les perspectives envisagées pour développer notre travail.

I. Revue Bibliographique

À l'heure actuelle ou le développement humain détruit les équilibres naturels de la faune et la flore par l'utilisation abusive des ressources naturelles, et plus particulièrement les ressources en eau. Il est devenu vital de trouver des solutions pour traiter les eaux utilisées.

Parmi ces solutions, l'utilisation des charbons actifs dans le traitement, la dépollution et le déplacement des colorants des eaux résiduaires connaissent un développement considérable.

Dans ce chapitre nous allons présenter les adsorbants, et plus particulièrement le charbon actif et le matériau hybride. Nous expliquerons l'intérêt suscité par ces matériaux et présenterons les deux techniques utilisés dans ce travail de thèse.

I.1. Adsorbants

I.1.1. Charbon Actif

Le charbon actif (CA) peut être fabriqué à partir de tout matériau contenant un fort pourcentage de carbone et un faible pourcentage de matière inorganique [8]. Ces matières premières peuvent être le bois, le charbon de bois, la noix de coco, le lignite, la tourbe, les algues ainsi que des polymères synthétiques ou résidus de procédé pétrolier. On peut également citer comme exemple de précurseurs, encore à l'étude, les résidus de la fabrication du café [9] ou les boues activées [10]. Le CA reste un matériau peu coûteux.

De plus, l'utilisation de sous-produits industrielle s'inscrit dans une démarche de développement durable et de valorisation des déchets [11].

Ces matières premières sont transformées en CA au moyen de deux étapes : la carbonisation et l'activation. La littérature dans le domaine fournit de plus amples informations [12 - 15]. Le charbon actif peut être obtenu soit sous forme de poudre avec des

pores de quelques μm de dimension, soit sous forme de grains. Il peut être régénéré selon trois procédés de désorption : à la vapeur, thermique et chimique.

I.1.1.1. Procédés de fabrication du charbon actif

I.1.1.1.1. Carbonisation

La carbonisation est la décomposition thermique des matières carbonées : les espèces autres que les carbones sont éliminées. Cette étape s'effectue à des températures comprises entre 600 et 800°C en présence de sels métalliques et sous un courant continu de gaz inerte (absence d'oxygène). La carbonisation est généralement effectuée à une vitesse de montée en température suffisamment grande pour minimiser le contact entre les produits carbonisés et les produits volatils. Elle fournit des matériaux ayant une structure poreuse limitée (surface spécifique d'environ $10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) et qui n'ont donc pas une forte capacité d'adsorption. La structure poreuse est ensuite étendue durant le processus d'activation.

I.1.1.1.2. Activation

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

L'activation physique permet de développer les pores existants et d'en créer d'autres. Elle est réalisée entre 800°C et 1000°C en présence d'un gaz faiblement oxydant (air), de vapeur d'eau, de CO_2 , ou encore d'un mélange de ces gaz.

L'activation chimique est plutôt utilisée avec le bois. Elle consiste à imprégner le matériau de départ avec une solution concentrée d'agent très oxydant et/ou déshydratant (acide phosphorique, chlorure de zinc...). Le matériau subit ensuite une pyrolyse entre 400°C et 800°C à l'abri de l'air, puis est lavé et séché. Le charbon actif est ainsi obtenu en une seule étape. C'est le degré d'imprégnation du matériau en matière oxydante qui définit la structure poreuse finale.

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

I.1.1.2. Structure physique : porosité et surface spécifique

La structure du charbon actif se rapproche du graphite, plus particulièrement de celle du charbon microcristallin [16, 17]. Du fait de l'activation, elle est constituée de nombreux pores de taille variable qui permettent de développer une surface interne très grande. La surface spécifique, exprimée en $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$, et la distribution des diamètres des pores constituent ainsi deux paramètres clés du charbon.

La surface spécifique est mesurée par diverses méthodes, généralement basées sur l'adsorption de gaz [18]. Classiquement, les charbons actifs présentent une aire spécifique allant de 500 à 1500 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ [19].

On peut distinguer trois classes de pores, selon leur taille : les macropores, les mésopores et les micropores. Dubinin (1979) a relié porosité, volume poreux et aire massique des charbons actifs, ses résultats étant consignés dans le tableau I.1. L'I.U.P.A.C. (1972) a défini des limites légèrement différentes.

Tableau I.1. Caractéristiques de la porosité d'un charbon actif [20].

	Macroporeux	Mésoporeux	Microporeux
Diamètre des pores (Å)	> 1000	100-1000	20-100
Volume poreux ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)	0,20-0,8	0,02-0,10	0,2-0,6
Aire massique ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	0,5-2	20-70	400-1500
Diamètre des pores (Å) IUPAC	> 500	20-500	< 20

I.1.1.3. La structure chimique : fonctions de surface

De nombreux hétéroatomes (oxygène notamment) sont présents sur le squelette carboné du charbon et sont à l'origine des groupements fonctionnels formés lors de l'activation. L'activation chimique tend à augmenter le nombre de fonctions acides [21]. Ces groupements fonctionnels et des impuretés (métaux et alcalins principalement) renforcent les propriétés adsorbantes du matériau et constituent des sites d'adsorption pour les composés polaires.

Garten et coll. (1957) ont initialement identifié les fonctions phénolique, lactone et lactone combinée avec le groupement phénol. Boehm (1966) a classé les fonctions de surface acides en 4 catégories, qui sont :

Groupe I : fonctions acides relativement fortes (acides carboxyliques).

Groupe II : fonctions lactones.

Groupe III : fonctions phénoliques.

Groupe IV : fonctions carbonyles.

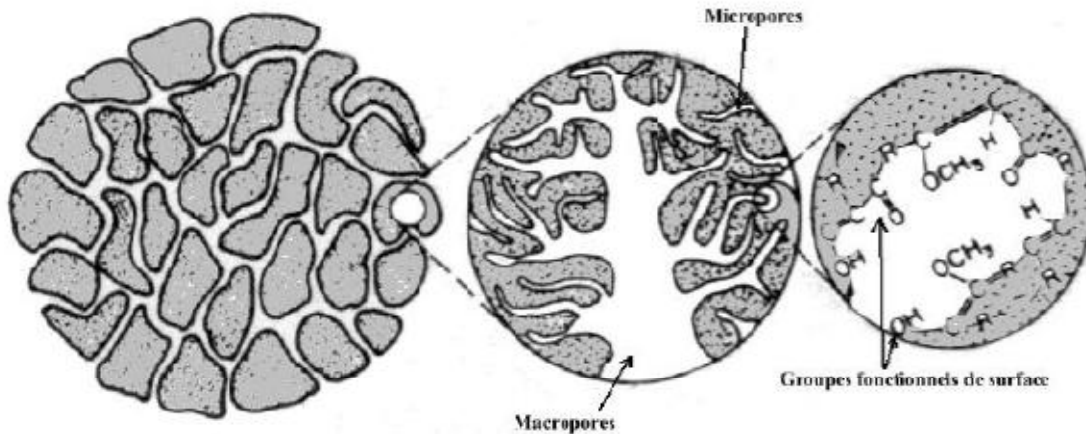


Figure I.1. Structure physico-chimique du charbon actif [22].

I.1.1.4. Utilisation du charbon actif

a. Traitement de l'eau

Aux Etats-Unis et en Europe, où les normes appliquées à l'eau potable sont sévères, une filtration-adsorption sur lit de charbon actif sous sa forme granulaire est souvent utilisée afin d'éliminer les traces de pesticides charriées par les cours d'eau.

b. Traitement des effluents industriels

Le charbon actif est utilisé comme un traitement tertiaire dans l'épuration des eaux résiduaires industrielles avant leurs évacuations dans le milieu naturel. Les industries concernées sont surtout celle du textile, des détergents et tensioactifs et des pesticides.

c. Récupération des solvants organiques

Les installations d'adsorption présentent deux avantages majeurs à savoir la purification de gaz d'émission chargés de solvants et la récupération du solvant souvent très onéreux [23].

I.1.2. Matériaux hybrides

Depuis quelques années, une classe particulière est intensivement étudiée. Il s'agit des matériaux hybrides organique-inorganiques qui permettent des dépôts dont l'épaisseur peut s'étendre de quelques dizaines de nanomètres à plusieurs centaines de micromètres. Les matériaux hybrides sont très intéressants pour plusieurs raisons : d'une part parce qu'ils combinent les propriétés des matériaux inorganiques et organiques qui les constituent, d'autre part parce qu'ils peuvent être élaborés en conditions de "chimie douce" et enfin parce qu'ils offrent un itinéraire novateur pour concevoir une grande variété de matériaux [24,25]. Les matériaux hybrides sont utilisés dans un large domaine d'application en optique [26-29], électronique [26,27], mécanique [26-28,30-32], environnement [26,27,33], biologie [26-28,34], et médecine [26-28].

Ainsi, les matériaux hybrides constituent l'objet de nombreux travaux de recherche aussi bien fondamentale qu'appliquée [35,36].

Les matériaux hybrides, ne constituent pas forcément un simple mélange physique entre les deux matériaux. 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 [37].

I.1.2.1. Classement des matériaux hybrides

Le classement des matériaux hybrides se fait en considérant la nature et l'importance ou la force de l'interaction entre les phases organiques (O) et inorganiques (I) du matériau. Les classes principales sont au nombre de deux et regroupées dans le tableau 1 [38, 39].

La structure de la classe I qui résulte essentiellement d'interactions faibles et du type électrostatique est définie par l'incorporation de l'une des deux phases dans l'autre. Dans la classe II, les interactions peuvent être aussi bien faibles que fortes. La structure résultante présente deux types de configurations issues soit d'une greffe soit une incorporation d'une phase dans l'autre.

Tableau I.2. Classification structurale des matériaux hybrides organiques-inorganiques.

Classe	Interactions entre O et I	Structure
Classe I	- Faibles : interactions électrostatiques	- Incorporée : O dans I ou I dans O
Classe II	- Fortes : liaisons covalentes - Fortes et faibles : liaisons covalentes, ioniques ou de coordination et interactions électrostatiques	- Greffée : O-I - Greffée et incorporée : I et/ou O dans O-I

Indépendamment de la méthode mise en oeuvre, la classe I correspond à un système hybride où le composant organique est piégé dans un réseau inorganique. Seules des liaisons hydrogènes, de Van der Waals ou encore ioniques apportent la cohésion de la structure entière. Les liaisons entre les deux phases sont faibles mais cette classe de matériaux présente une large diversité de structures et de propriétés finales.

Concernant l'obtention des films hybrides de classe II, on utilise des précurseurs mixtes (ou hybrides) déjà porteurs d'une partie organique et d'une partie minérale. La classe II correspond à un système où le composant organique, cette fois, est lié au réseau inorganique par des liaisons fortes comme les liaisons covalentes ou iono-covalentes [40, 41].

I.1.2.2. TiO₂ : un matériau photoréactif

Le titane (Ti) fait partie de la famille de métaux de transition. C'est un élément chimique largement disponible dans la nature ; c'est le quatrième métal le plus abondant sur la terre (après Al, Fe et Mg) et le neuvième élément chimique le plus abondant de tous les éléments du tableau périodique [42]. Dans la nature, il est trouvé dans les minerais tels que le rutile, l'ilmenite, le leucoxène, l'anatase, la brookite, la perovskite et la sphène, dans lesquels il est associé à d'autres éléments chimiques comme l'oxygène.

Les structures cristallines tétraogonales du TiO₂, à savoir le rutile et l'anatase sont en général les plus recherchées de par leur réactivité plus importante.

Comparé à d'autres matériaux semi-conducteurs, le TiO₂ est connu pour sa stabilité photo et thermo-chimique, son accessibilité (coût relativement bas sur le marché) et sa non toxicité, ce qui fait de lui le matériau le plus utilisé dans les applications de photocatalyse [43].

Le TiO_2 est utilisé dans plusieurs domaines d'application tels que la production de H_2 [44], les matériaux autonettoyants [45], la conception des biocapteurs en médecine [46] et le traitement de l'eau. Toutefois son utilisation pour le traitement de l'eau est l'application la plus connue et la plus étudiée [46,47]. La dégradation de plusieurs familles de polluants a déjà été mise en évidence par un bon nombre de travaux de recherche. Ces polluants sont pour leurs grandes majorités des polluants récalcitrants, difficiles à éliminer par d'autres méthodes de traitement. Ce sont des composés organochlorés et azotés, des hydrocarbures et des acides organiques.

I.1.2.3. Matériaux charbon actif/ Oxyde de titane (CA/ TiO_2)

En dépit de nombreux atouts associés, notamment pour les applications de la photocatalyse dans le traitement de l'eau, l'utilisation du matériau TiO_2 reste limitée pour des contraintes liées à la difficulté de sa récupération sous forme de poudre dans les eaux traitées, et à la non maîtrise des composés issus de la dégradation des polluants. Au début des années 1990 [48], est née l'idée de l'association du TiO_2 au charbon actif (CA) afin d'obtenir un matériau composite qui combine un certain nombre d'avantages, par rapport au TiO_2 pur. Outre les propriétés photocatalytiques conférées par le TiO_2 , les matériaux composites CA- TiO_2 présentent une forte capacité d'adsorption du polluant et de ses produits intermédiaires de dégradation[49]. De plus, la récupération du matériau composite est moins onéreuse comparée à l'utilisation du TiO_2 pur, qui nécessite une opération d'ultrafiltration [50,51]. Déjà très utilisés dans la dépollution de l'eau, les CA présentent un certain nombre d'avantages, en particulier lorsqu'ils sont synthétisés à partir des biomasses issues des résidus agricoles. L'élaboration des matériaux CA- TiO_2 performants en photocatalyse hétérogène et recyclables, est donc d'un grand intérêt [49]. Elle vise à obtenir des matériaux composites dans lesquels sont conservées les fonctions d'adsorption et de photocatalyse, apportées respectivement par le CA et le TiO_2 .

I.2. Notions sur le phénomène d'adsorption

Le procédé d'adsorption est une technique de séparation simple, très utilisée dans les applications industrielles [52], en particulier pour la dépollution de l'eau. Parmi les matériaux adsorbants industriels utilisés (zéolites, gel de silice, alumines activées..), le CA est particulièrement non sélectif, hydrophobe et son coût relativement bas fait de lui le matériau le plus utilisé dans les procédés de dépollution de l'eau [53].

L'adsorption peut être définie comme une opération fondamentale de Génie Chimique qui exploite l'aptitude de certains solides à concentrer spécifiquement à leur surface les constituants d'une solution permettant ainsi leur séparation.

I.2.1. Principe de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène qui se produit lorsqu'un fluide (gaz ou liquide) est en contact avec un solide. Les éléments qui constituent le fluide sont retenus sur le solide par les atomes présents à sa surface [54]. Le solide est alors appelé adsorbant et le fluide susceptible d'être retenu à sa surface est appelé adsorbat. Deux types de force sont responsables des interactions qui peuvent s'établir entre le solide adsorbant et l'adsorbat, et permet de distinguer deux types d'adsorption : l'adsorption physique (physisorption) et l'adsorption chimique (chimisorption). Dans le cas de la physisorption, la fixation des molécules d'adsorbat sur la surface de l'adsorbant se fait essentiellement par les forces de Van der Waals, lesquelles prennent forme dans le cas où les forces d'interaction moléculaire entre un solide et un gaz deviennent supérieures aux forces reliant les molécules de gaz entre elles. La physisorption se produit sans modification de la structure moléculaire et est réversible. L'adsorption s'effectue en monocouches et multicouches, elle est due à des faibles énergies mises en jeu : de l'ordre de quelques kcal/mol (2 à 6 kcal/mol). Une élévation de la température ou une diminution de la pression peut désorber les molécules fixées : le phénomène est réversible [56]. En revanche, la chimisorption est une interaction chimique. Les énergies de liaison mises en jeu sont de l'ordre de 40 kJ/mol et plus. C'est un phénomène qui, par sa spécificité, son énergie d'activation et sa chaleur dégagée, s'apparente à une réaction chimique entre une molécule en solution et la surface du support. Il y a formation de liaisons du type covalent (ou liaisons fortes) entre l'adsorbat et certains sites spécifiques de la surface. Ces interactions nécessitent donc la présence de fonctions de surface. C'est par exemple le cas pour le charbon actif ou le dioxyde de titane. La couche adsorbée est au mieux monomoléculaire. Ce phénomène est plus lent très sensible à la température : elle nécessite pour la désorption des gaz une température plus élevée que l'adsorption physique. Plus la température est basse plus l'équilibre est atteint rapidement. Il est à noter que la physisorption est souvent la première étape de la chimisorption et que l'apport d'une énergie d'activation (sous forme thermique par exemple) permet de franchir la barrière énergétique et l'établissement de la liaison covalente surface/adsorbat. On a affaire au phénomène d'adsorption chimique ou adsorption activée. On parle aussi de complexation de surface, lorsqu'un ion métallique réagit avec un groupement anionique qui fonctionne comme un

ligand inorganique (comme OH^- , Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-}) ; ainsi ces sites de surface forment des liaisons chimiques avec les ions en solution. L'adsorption a lieu jusqu'à l'établissement d'un équilibre entre les molécules adsorbées et celles en phase gazeuse ou liquide. L'équilibre s'établit à une vitesse qui dépend de la température, de la pression et des forces qui entrent en jeu entre l'adsorbat et l'adsorbant [57].

I.2.2. Mécanisme d'adsorption

Les principaux mécanismes physico-chimiques responsables de la rétention des métaux lourds (ainsi que d'autres atomes ou molécules) dans les solides/ matrices d'adsorption sont les suivants [59] : Adsorption, précipitation, substitution.

Un élément métallique retenu à la surface d'un matériau (physisorption, complexation, précipitation, chimisorption) sera plus rapidement mis en solution et donc présentera davantage de risques de toxicité que s'il est inséré dans le réseau cristallin du matériau [60]. L'effet de compétition sur les sites de surface entre métaux ou entre métaux et cations majeurs peut aussi jouer un rôle important, par exemple, il a été mis en évidence que la présence de calcium réduit fortement la rétention du fer et du manganèse sur les zéolites [61].

I.2.3. Cinétique d'adsorption

La connaissance de la cinétique d'adsorption présente un intérêt pratique considérable dans la mise en œuvre optimale d'un adsorbant au cours d'une opération industrielle, et dans la connaissance des facteurs à optimiser pour fabriquer ou améliorer un adsorbant conduisant à la cinétique la plus rapide possible [62].

La vitesse d'adsorption des molécules à la surface d'un adsorbant est généralement si élevée que la cinétique globale d'adsorption sur un grain est contrôlée par la résistance au transfert de matière plutôt que par la cinétique d'adsorption intrinsèque.

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de matière a lieu de la phase fluide vers les sites actifs de l'adsorbant, ce processus s'opère en trois étapes (figure I.2)[63,64]:

- ❖ Le transfert de matière externe : les molécules traversent la couche limite de fluide autour des grains d'adsorbant afin d'accéder à la surface de ceux-ci.
- ❖ Le transfert de matière interne macroporeux : les molécules migrent à l'intérieur des macropores et des mésopores de l'adsorbant, de la surface vers l'intérieur du grain.

- ❖ Le transfert de matière interne microporeux : les molécules diffusent dans les micropores.

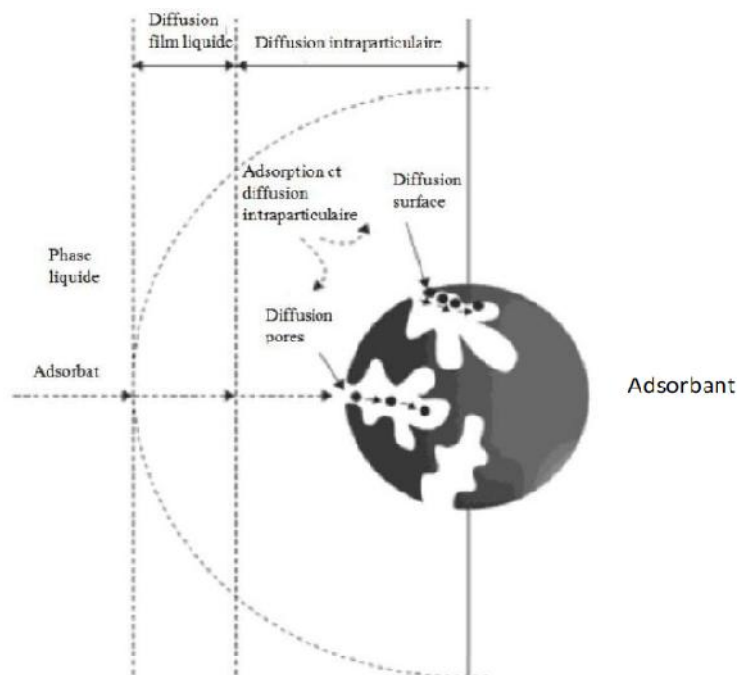


Figure I.2. Mécanismes de transfert de polluant sur un matériau adsorbant (d'après Çeçen *et al.*[63]).

I.2.4. Isothermes d'adsorption

Lorsqu'un adsorbant et un adsorbat sont mis en contact, un équilibre thermodynamique s'installe entre les molécules adsorbées à la surface de l'adsorbant et les molécules présentes en phase fluide. L'isotherme d'équilibre d'adsorption est la courbe caractéristique, à une température donnée, de la quantité de molécules adsorbées par unité de masse d'adsorbant en fonction de la concentration en phase fluide. L'allure de cette courbe permet d'émettre des hypothèses sur les mécanismes mis en jeu : adsorption en monocouche ou multicouche, interactions entre molécules adsorbées ou non..., et de nombreux modèles ont été développés afin de les représenter [58, 64].

I.2.5. Charbon actif et adsorption

Les charbons actifs qui sont employés comme adsorbants, ne sont pas utilisés pour enlever seulement les différents types de colorants [65 - 69] mais sont également employés pour enlever d'autres polluants organiques et inorganiques tels que les ions en métal [70 - 72], les phénols [74 - 76], les hydrocarbures chlorés [77], les substances humiques [78], les

composés organiques qui causent le goût et l'odeur [79, 80]...etc. Il est bien connu que l'adsorption par le charbon actif est une méthode efficace et commercialement applicable pour enlever la couleur et d'autres polluants des pertes de textile. Il ya plusieurs études publiées concernant l'adsorption des polluants par des charbons actifs, nous allons présenter quelques études. Parmi ces études, on cite :

Dawood et Sen [81] ont étudié l'élimination de rouge gongo à partir des solutions aqueuses par pin cru et un cône de pin traité par un acide (HCl). Ils ont constaté que l'adsorption de rouge gongo sur les deux adsorbants augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de RG, le temps de contact, la température du système et elle diminue avec l'augmentation de pH de la solution et la quantité d'adsorbant utilisée.

Gaspard et al. [82] ont fait une étude comparative de l'adsorption de bleu de méthylène et du phénol sur un charbon actif préparé à partir de la racine de vétiver par voie chimique ont utilisé H_3PO_4 comme agent activant. Le but était de déterminer les principales caractéristiques de charbon préparé à savoir la caractérisation de leur porosité, de leurs groupes fonctionnels à la surface et d'arriver à mieux comprendre la relation qui existe entre leur structure poreuse de l'adsorbant et les polluants,. Les résultats ont montré que le BM (masse moléculaire élevée 373.9 g/mole) s'adsorbe mieux que le phénol (94.1g/mole) sur les mésopores où les micropores larges de CA et les groupements acides tels que le groupement carboxylique favorise l'adsorption de BM et les groupements basiques favorisent l'adsorption du phénol.

Reffas et al. [83] ont étudié l'adsorption du bleu de méthylène et rouge nylosan sur un charbon actif préparé à partir du résidu du café; par pyrolyse et activation avec H_3PO_4 . Pour différents rapports d'imprégnation: 30, 60, 120 et 180 % en poids. Les résidus du café ont été comparés à un charbon actif commercial et ils ont trouvé pour le rapport 180 %, le charbon obtenu avait une surface spécifique très proche de celle du charbon actif commercial, de ce fait les quantités adsorbées sur le charbon préparé étaient comparables à celles adsorbées sur le charbon actif commercial.

I.3. Photocatalyse hétérogène

Le traitement de l'eau par photocatalyse hétérogène repose sur la propriété de certains matériaux à produire des radicaux libres sous l'effet de la lumière [46]. Cette technique attire l'attention du monde de la recherche depuis les travaux de Fujishima et Honda en 1972 [84]. Lorsque certains matériaux photoréactifs reçoivent une quantité d'énergie lumineuse

(photons) suffisante, leurs électrons migrent d'une zone de niveaux inférieurs d'énergie (bande de valence) vers des zones de niveaux supérieurs (bande de conduction). À l'échelle atomique du matériau, cette transition énergétique se déroule de part et d'autre d'un domaine appelé bande « interdite ». Le phénomène de migration électronique génère des charges positives et négatives respectivement sur la bande de valence (BV) laissée par les électrons et sur la bande de conduction (BC) ayant reçu les électrons [85]. Les charges générées diffusent vers la surface du matériau pour réagir avec les molécules d'eau et/ou d'oxygène (par cession ou acceptation d'électrons) et former des radicaux libres. Ces derniers déclenchent ensuite des réactions d'oxydation et de réduction pour dégrader les polluants présents en solution[48]. La Figure I.3 est une illustration schématique des mécanismes physicochimiques qui régissent la dégradation de la matière organique ($C_xH_yO_z$) par le mécanisme de photocatalyse hétérogène.

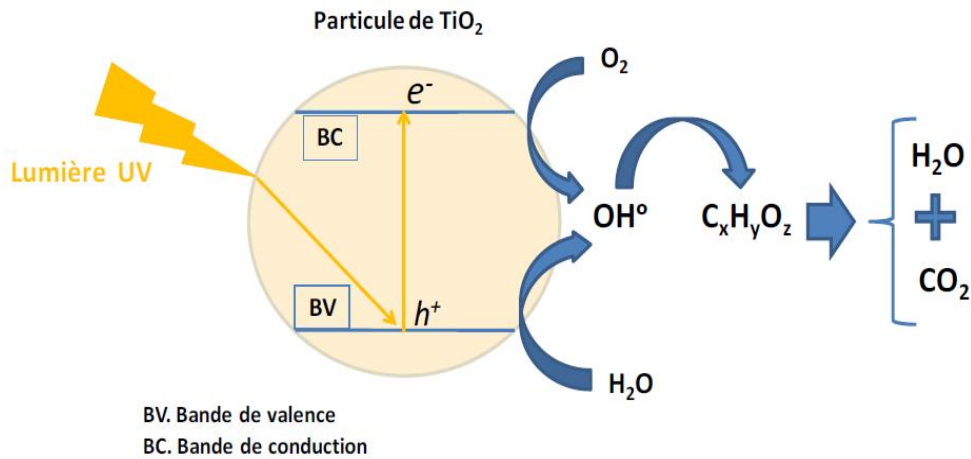


Figure I.3. Représentation schématique de la dégradation d'un polluant organique ($C_xH_yO_z$) par le mécanisme la photocatalyse hétérogène.

Adaptée des travaux de Linsebigler *et al.*[86], l'Équation A-1 est une illustration de la réaction chimique conduisant à l'apparition des charges (e^- et h^+) dans un matériau semiconducteur (Sc).



E_g est la quantité d'énergie « utile » absorbée par le matériau pour vaincre le gap énergétique de la bande interdite. Sa valeur varie en fonction de la nature des matériaux et de leur structure cristalline (Tableau I.3).

Tableau I.3. Paramètres photoélectroniques des principaux semi-conducteurs testés en photocatalyse, tiré des travaux de Malato *et al.*[43].

Semi-conducteurs	Niveau d'énergie BV ($\pm 0,1$ V)	Niveau d'énergie BC ($\pm 0,1$ V)	E_g (eV)	Longueur d'onde correspondante (nm)
TiO ₂	+ 3,1	- 0,1	3,0	380
SnO ₂	+ 4,1	+ 0,3	3,9	318
ZnO	+ 3,0	- 0,2	2,8	440
ZnS	+ 1,4	- 2,3	3,7	336

D'un point de vue mécanistique, la dégradation photocatalytique des polluants à la surface de ces matériaux est généralement décrite suivant 04 principales étapes successives [86].

Première étape : activation du photocatalyseur

Cette étape correspond à la formation de paires « électrons-trous » au sein du semi-conducteur, sous l'effet d'un rayonnement d'énergie suffisante pour vaincre la bande interdite. La création de charges induites par l'adsorption des photons est représentée par l'équation 1. Les charges créées traduisent l'état activé du matériau suite à une absorption d'énergie électromagnétique (E_g) de longueur d'onde λ . (Équation 2).

$$E_g = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{Éq I.2})$$

Avec h (J.s) la constante de Planck ; C (m.s⁻¹) la célérité de la lumière; λ (m) la longueur d'onde du rayonnement UV.

Deuxième étape : séparation des charges

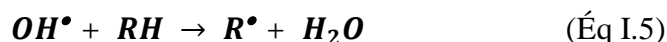
La durée de vie des charges (trous et électrons) est de l'ordre de quelques nanosecondes [86] et au cours de ces brèves périodes, les charges positives et négatives doivent rester séparées pour empêcher le phénomène de recombinaison des charges. La recombinaison doit être évitée afin que les charges créées entraînent le processus de dégradation du polluant jusqu'à son terme. Ce phénomène indésirable varie d'un matériau semi-conducteur à l'autre et est un facteur de baisse des rendements de procédés qui pose des contraintes en matière de choix judicieux du matériau approprié.

Troisième étape : oxydoréduction

Les charges positives et négatives migrent ensuite jusqu'à la surface du matériau et réagissent avec les molécules adsorbées par cession (réaction d'oxydation) ou acceptation (réaction de réduction) d'électrons. Ces charges réagissent avec les molécules d'eau et d'oxygène suivant les équations 3 et 4.

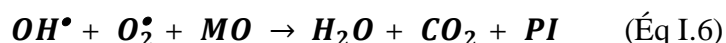


L'oxygène joue le rôle d'accepteur d'électrons pour former les radicaux superoxydes alors que les molécules d'eau jouent le rôle de donneurs d'électrons pour former des radicaux hydroxydes. D'autres composés chimiques tels que les peroxydes d'hydrogène, les ions hydroxyde et autres composés (R-H) interviendraient également dans la formation des radicaux et même contre les phénomènes de recombinaison des charges (Équation 5).



Quatrième étape : dégradation des molécules organiques

Les composés radicalaires formés à la surface du catalyseur) réagissent ensuite avec les polluants (molécules organiques, métaux) pour les minéraliser ou modifier leur état d'oxydation. En raison de plusieurs phénomènes limitant, au lieu d'être minéralisés (Équation 6), les polluants organiques (MO) peuvent être transformés en produits intermédiaires de dégradation de natures diverses.



MO : Molécules Organiques, PI : Produits intermédiaires de dégradation

Le taux de minéralisation dépend d'un certain nombre de paramètres notamment l'intensité du rayonnement UV ou la nature et les propriétés physico-chimiques du catalyseur.

I.3.1. TiO₂ en photocatalyse hétérogène

Parmi les matériaux semi-conducteurs utilisés en photocatalyse, le TiO₂ est le plus utilisé car c'est le matériau qui combine le plus grand nombre d'avantages. Cette rubrique présente ses différents avantages, notamment sur les plans technique, économique et environnemental. Mais dans un premier temps, la description physicochimique du matériau permet de distinguer les deux principales formes cristallines de TiO₂.

II. Notions fondamentales Sur la Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier

La technique de la spectroscopie vibrationnelle infrarouge (IR) est devenue aujourd'hui un outil indispensable dans le milieu de la recherche, elle a l'avantage d'être une technique non destructive de l'échantillon. Cette technique est non seulement complémentaire d'autres méthodes de caractérisation de la matière (par exemple la spectroscopie de masse, la Résonance magnétique nucléaire (RMN)), mais fournit aussi des informations, inaccessibles par d'autres techniques, sur la structure, la composition moléculaire, et les interactions au sein d'un échantillon. Cette technique est de plus en plus utilisée dans le domaine de l'industrie, notamment pour l'identification et la caractérisation des molécules dans le cadre du contrôle qualité.

II.1. Phénomène d'absorption

Un atome peut absorber ou émettre un rayonnement comme résultat d'une transition entre différents états correspondant à des fonctions électroniques différentes ; ainsi son énergie électronique E_{el} peut être modifiée. Il en est de même pour les molécules. Mais pour celles-ci, des degrés de liberté supplémentaires doivent être considérés (de vibration et de rotation) et leur énergie peut varier suivant deux modes qui ne sont pas envisageables pour l'atome seul, à savoir :

- Par accroissement ou diminution de leur énergie de vibration E_{vib}
- Par accroissement ou diminution de leur énergie de rotation E_{rot} .

En première approximation, l'énergie quantifiée E_t d'une molécule est la somme de ces trois énergies quantifiées, soit :

$$E_t = E_{elec} + E_{vib} + E_{rot} \quad (\text{Éq II.1})$$

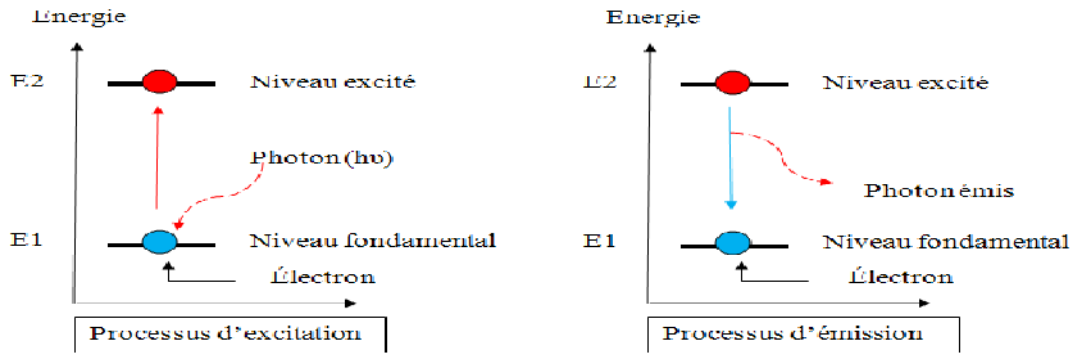


Figure II.1. Phénomène d'absorption.

Ces énergies sont quantifiées, c'est-à-dire qu'elles ne peuvent prendre que des valeurs discrètes, et la lumière émise par la source ne sera absorbée par l'échantillon que si elle permet à la molécule constituant cet échantillon de passer de son état énergétique initial **E1** à un état énergétique supérieur **E2**, l'énergie apportée par le quantum de lumière **hν** étant exactement égale à la différence d'énergie ($E2 - E1$) entre les deux états. Il y aura alors, à cette fréquence ν , affaiblissement du rayonnement continu émis par l'appareil, et donc apparition d'une bande d'absorption [87].

II.2. Vibration moléculaire

Le moyen le plus simple pour modéliser le mouvement de vibration d'une molécule diatomique est le modèle de l'oscillateur harmonique.

Considérons deux atomes de masses ponctuelles respectifs m_1 et m_2 reliés ensemble à l'aide d'un ressort sans masse, et seules les vibrations ayant lieu sous l'effet de la force du ressort sont considérées. Ces mouvements se produisent d'une façon périodique autour d'une position d'équilibre dans la direction de l'axe internucléaire (Figure II.2).

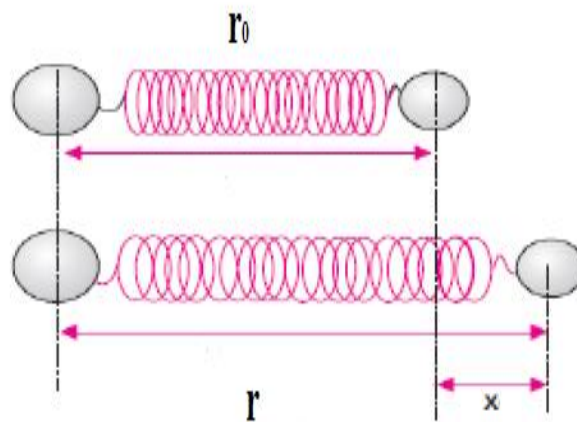


Figure II.2. Une molécule diatomique représentée.

II.3.1. L'oscillateur harmonique classique

Si on écarte les deux masses d'une valeur x par rapport à la distance d'équilibre, et qu'on relâche le système, celui-ci se met à osciller. La force exercée sur le système, tentant de l'amener à sa position d'équilibre est la *force de rappel*, qui est proportionnelle à l'élongation x du ressort:

$$F = -kx \quad (\text{Éq II.2})$$

Dans cette équation, x est l'élongation du ressort ($x = r - r_0$), où r_0 correspond à la position de la masse à l'équilibre, k est la constante de proportionnalité appelée constante de force ou constante de raideur du ressort.

En se référant à la deuxième loi de Newton ($F = \text{masse} \times \text{accélération}$), l'équation 2 peut se réécrire sous forme de l'équation différentielle suivante :

$$\mu \frac{d^2x}{dt^2} = -kx \quad (\text{Éq II.3})$$

Avec : $\mu = \frac{m_1 \times m_2}{m_1 + m_2}$

L'équation 2 représente l'équation du mouvement. Sa résolution est facile et amène à une solution de la forme:

$$x = x_0 \sin(\omega t) \quad (\text{Éq II.4})$$

où x_0 représente l'amplitude de la vibration, et $\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ sa pulsation.

La fréquence de vibration ν est lié à ω par:

$$\nu = \frac{\omega}{2\pi} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (\text{Éq II.5})$$

L'énergie mécanique de vibration de ce modèle simple E_{vib} , peut varier de manière continue. Après une élongation Δx faible (mais quelconque), par rapport à la distance d'équilibre, elle vaut :

$$E_{vib} = \frac{1}{2} k \Delta x^2 \quad (\text{Éq II.6})$$

Pour une liaison:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (\text{Éq II.7})$$

Avec :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \quad (\text{Éq II.8})$$

Une liaison, dont la fréquence de vibration est ν , pourra absorber une radiation lumineuse à condition que sa fréquence soit identique. Son énergie s'accroîtra du quantum $\Delta E = h\nu$. Selon cette théorie, l'expression simplifiée donne les valeurs possibles de E_{Vib} :

$$E = h\nu \left(V + \frac{1}{2} \right) \quad (\text{Éq II.9})$$

$V = 0, 1, 2, \dots$, est appelé nombre quantique de vibration. Il ne peut varier que d'une unité ($\Delta V = +1$, transition dite de « simple quantum »). Les différentes valeurs de l'équation 6 sont séparées par un même intervalle $\Delta E_{\text{Vib}} = h\nu$. [88]

II.3. Les modes de vibration

Dans une molécule, les atomes sont liés entre eux par l'intermédiaire des liaisons (covalente, ionique, Van der Waals...). Si la molécule est dans son état fondamental (état de stabilité maximale), les atomes sont quasiment figés dans leur position d'équilibre. En revanche, si un facteur extérieur vient perturber la molécule, un photon par exemple, les atomes ont la possibilité de vibrer autour de leur position d'équilibre si ce photon peut être absorbé. Il est également possible d'observer des mouvements de rotation des atomes autour du centre de masse de la molécule.

Les vibrations moléculaires dépendent de la géométrie de la molécule, des atomes qui la composent et de la nature des liaisons entre les atomes. En étudiant ces vibrations, on est par conséquent capable d'extraire des informations sur la structure de la molécule. Ceci forme la base de la spectroscopie vibrationnelle.

Une vibration moléculaire se produit lorsque les atomes d'une molécule sont dans un mouvement périodique pendant que la molécule dans son ensemble subit un mouvement de translation et de rotation. La fréquence du mouvement périodique est appelée fréquence de vibration. Une molécule non linéaire constituée de n atomes possède $3n-6$ modes normaux de

vibration, alors qu'une molécule linéaire n'en possède que $3n-5$, puisque la rotation autour de son axe moléculaire ne peut être observée. Une molécule diatomique ne possède ainsi qu'un mode normal de vibration. Les modes normaux des molécules polyatomiques sont indépendants les uns des autres, chacun d'entre eux impliquant des vibrations simultanées des différentes parties de la molécule. [89]

Les vibrations simples peuvent être classées en deux grands groupes : les vibrations d'élongation (stretching) et les vibrations de déformation (bending) et qui se déclinent en fonction de leur symétrie.

II.3.1. Élongation

Appelé aussi vibration de valence ou "stretching", ce mode concerne la vibration de la molécule le long de l'axe des liaisons. Ce mouvement implique une variation de la distance interatomique.

Les vibrations d'élongation sont représentées par « ν ». Ce mode de vibration peut être symétrique ou asymétrique (Figure II.3):

1. Vibration symétrique (ν_s) : c'est une vibration avec conservation de la symétrie moléculaire.
2. Vibration asymétrique (ν_{as}): c'est une vibration avec une perte d'un ou plusieurs éléments de symétrie de la molécule ce qui exige plus d'énergie.

$$\nu_{as} > \nu_s$$

II.3.2. Déformations dans le plan et hors du plan

En plus de la vibration d'élongation, l'angle des liaisons peut varier : il y a flexion ou déformation. Lors de ce mouvement, la distance interatomique reste constante. Ces déformations peuvent avoir lieu dans le plan des deux liaisons concernées ou hors du plan. Elle est dénotée par le symbole grec δ suivi du groupement pour les vibrations dans le plan alors que celles qui sont en dehors du plan sont dénotées par γ . [90]







Vibration d'élongation (de valence)	
 symétrique	 asymétrique
Vibration de déformation	
Dans le plan	Hors du plan
 asymétrique (rotation plane)	 asymétrique (balancement)
 symétrique (cisaillement)	 symétrique (torsion)

Figure II.3. Exemples des modes de vibration d'un groupement CH₂.

II.4. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

II.4.1. Principe de la spectroscopie IR

La spectroscopie IR est une technique d'analyse permettant de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans un échantillon et d'en caractériser les groupements moléculaires afin d'obtenir de nombreuses informations sur la conformation et les éventuelles interactions. Notons que seule une molécule ayant une variation de son moment dipolaire, peut être active en IR.

La région infrarouge est localisée entre la région du spectre visible et des ondes hertziennes (Figure II.4). Le domaine infrarouge s'étend de 0,8 μm à 1000 μm . Il comprend 3 zones : le proche infrarouge (0,8 à 2,5 μm soit 12500-4000 cm^{-1}), le moyen infrarouge (2,5 à 25 μm soit 4000-400 cm^{-1}) et le lointain infrarouge (25 à 1000 μm soit 400-10 cm^{-1}). Le spectre infrarouge représente l'absorbance « A » en fonction de la longueur d'onde « λ » qui est traditionnellement exprimée sous la forme du nombre d'onde « λ ».[91]

Les régions du proche IR et du lointain IR ont suscité un certain intérêt et ont été utilisées dans plusieurs études. Cependant, le moyen IR reste le plus adapté et le plus utilisé pour l'étude de la composition moléculaire d'un échantillon.

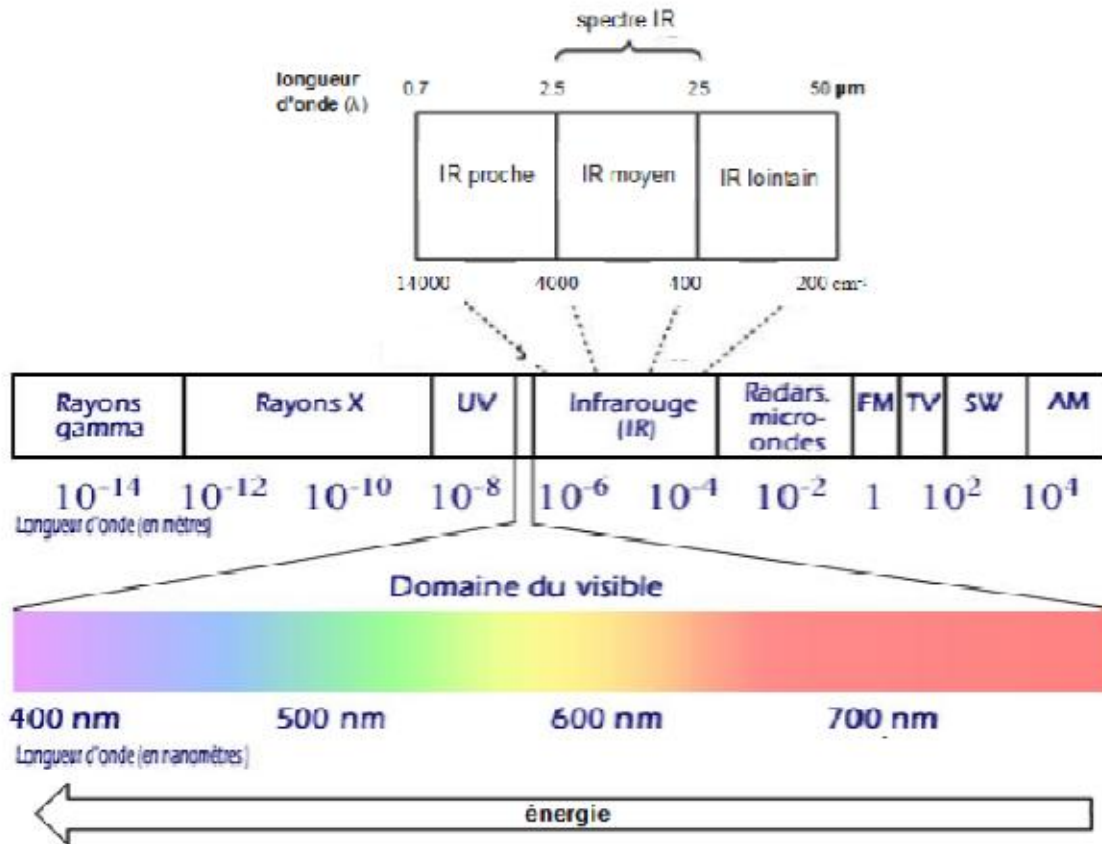


Figure II.4. Spectre électromagnétique [92].

II.4.2. Spectromètre IRTF

Un spectromètre IRTF comporte essentiellement 5 parties comme montré dans la Figure II.5 :

- ✓ Une source lumineuse polychromatique.
- ✓ Un interféromètre, un dispositif permettant de moduler le signal et générer les interférences.
- ✓ Un compartiment échantillon.
- ✓ Un détecteur ou capteur photosensible.
- ✓ Un convertisseur analogique numérique qui transforme le signal analogique en un signal numérique manipulable par le système informatique.

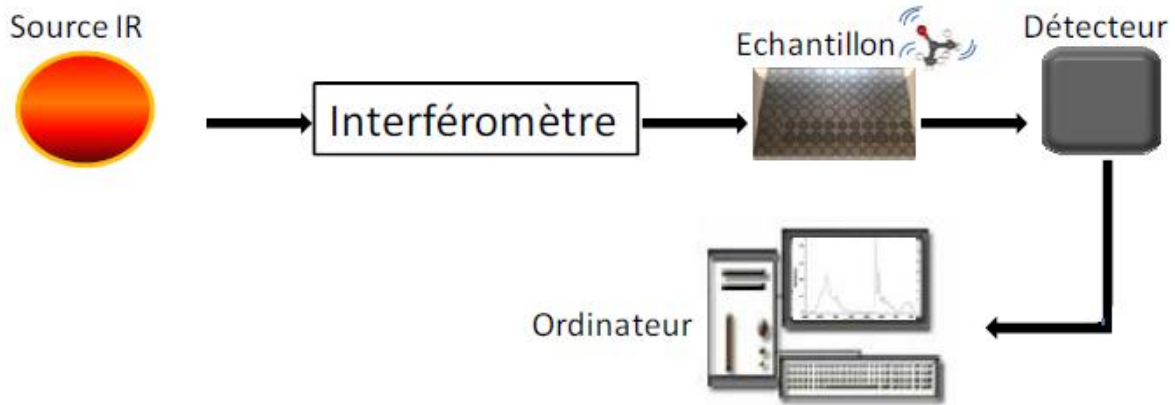


Figure II.5. Schéma représentant les principaux éléments d'un spectromètre IRTF.

L'interféromètre est l'élément essentiel d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier. Il permet de mesurer toutes les fréquences simultanément. L'interféromètre le plus connu est l'interféromètre de Michelson qui se compose de deux plans perpendiculaires à l'axe optique (Figure II.5). Ce dispositif est composé d'un miroir fixe et d'un miroir mobile qui peut se déplacer le long de l'axe optique.

Une source émet un faisceau de lumière infrarouge qui est divisée en deux parties grâce à une lame séparatrice (Beam splitter) comportant une face semi-réfléchissante. La moitié du faisceau est réfléchié et l'autre moitié est transmise. Chacun de ces deux faisceaux est ensuite réfléchi par les miroirs puis retombés sur la séparatrice où les deux faisceaux se recombinent, mais les différences de chemin optique créent des interférences constructives et destructives formant l'interférogramme. Le faisceau recombinaé traverse l'échantillon qui absorbe à différentes longueurs d'onde, caractéristiques de son spectre et qui sont soustraits de l'interférogramme. Le faisceau est recueilli par un détecteur qui voit une variation de l'énergie en fonction du temps pour toutes les longueurs d'onde simultanément. Un faisceau laser y est superposé et sert de référence pour le fonctionnement de l'appareil, c'est-à-dire pour la conversion analogique-digitale. L'interférogramme, qui représente l'intensité en fonction du temps (ou distance), est ensuite converti en un spectre infrarouge, représenté par l'intensité en fonction de la fréquence, par une transformation mathématique appelée transformée de Fourier (TF), d'où la dénomination « Infrarouge à transformée de Fourier ». [88].

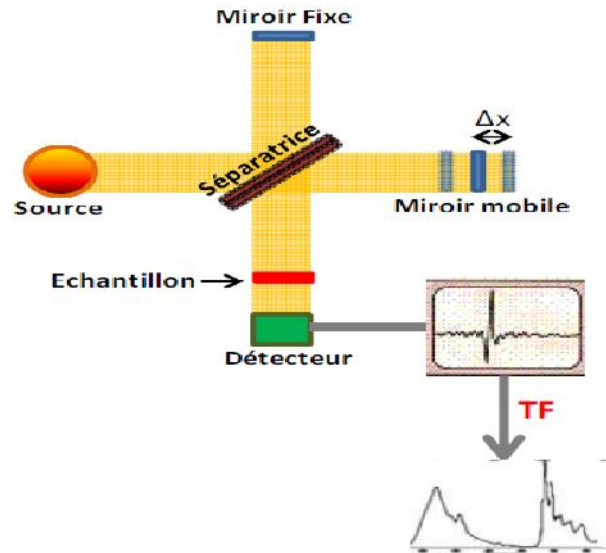


Figure II.6. Schéma d'un interféromètre de Michelson.

Deux modes de mesure sont généralement possibles en spectroscopie IR : la transmission et la réflexion.

II.4.2.1. Spectroscopie IR en mode de transmission

En mode « transmission », le faisceau infrarouge passe à travers l'échantillon et l'énergie provenant de ce dernier est mesurée. Le signal est recueilli et envoyé au détecteur. En effet, avant l'échantillon, l'intensité de la lumière est I_0 . Elle est égale à I après avoir traversé l'échantillon. On obtient alors une transmission $T = I/I_0$. L'absorbance est donc :

$$A = -\log T = \log (I_0/I)$$

Ce mode de mesure nécessite l'utilisation de supports transparents dans le moyen infrarouge et peu absorbant. Il en existe une multitude parmi ceux-ci, le fluorure de calcium (CaF_2), le bromure de potassium (KBr), le séléniure de zinc (ZnSe), le fluorure de baryum (BaF_2) et le germanium (Ge). Avant toute mesure, une référence doit être enregistrée sur le support vide.

II.4.2.2. Spectroscopie IR en mode de réflexion

En mode réflexion, la lumière infrarouge est réfléchi par l'échantillon. Le rayonnement incident est collecté par la même optique et ensuite acheminé vers le détecteur. Dans cette configuration, le signal est alors exprimé en % de réflexion par rapport au "100% de réflexion" obtenu en présentant un échantillon de "référence" considéré comme réfléchissant à 100% (par exemple : miroir en or ou en argent). Dans ce cas on a trois modes de réflexion : réflexion diffuse (DR), réflexion spéculaire (SR) et réflexion totale atténuée (ATR) : cette méthode est de plus en plus utilisée en milieu industriel pour des raisons principales (elle permet d'analyser aussi bien des matériaux transparents et opaques) [93].

II.4.2.2.1. Principe de la spectroscopie en mode ATR

On fait subir au faisceau optique une ou plusieurs réflexion à l'interface entre l'échantillon et un matériau transparent dans le domaine de longueur d'onde choisi, d'indice de réfraction n élevé tel le germanium ($n = 4$), l'AMTIR ($n = 2,5$), le diamant ($n = 2,4$) ou le KRS -5 ($n = 2,4$) sur lequel il a été déposé.

Pour des angles d'incidence supérieurs à un angle critique θ_c dont le sinus est égal au rapport de l'indice de réfraction (n_2) de l'échantillon sur l'indice de réfraction (n_1) du cristal (Éq II.10), le faisceau subit une réflexion totale à l'intérieur du cristal, s'il provient de celui-ci :

$$\theta_c = \sin\left(\frac{n_2}{n_1}\right) \quad (\text{Éq II.10})$$

Le faisceau guidé est légèrement perturbé par l'existence d'ondes progressives transversales appelées « onde évanescente ».

II.4.2.2.2. Caractéristique de l'onde évanescente

À chaque réflexion, une onde évanescente (Éq II.11) est générée au niveau de l'échantillon au contact du cristal. Elle pénètre faiblement dans l'échantillon à une profondeur qui dépend de la longueur d'onde, des indices de réfraction du cristal et de l'échantillon et de l'angle d'incidence.

Son énergie peut s'écrire de la façon suivante :

$$E = E_0 \times \exp(-z/D_p) \quad (\text{Éq II.11})$$

Avec :

E : L'amplitude du champ propagatif à la distance z .

E_0 : L'amplitude maximale du champ propagatif.

D_p : La profondeur de pénétration de l'onde évanescente.

Cette onde pénètre de quelques micromètres dans l'échantillon qui est en contact avec le cristal dans lequel se produit la réflexion interne.

La profondeur de pénétration D_p de l'onde évanescente, dans l'échantillon déposé à la surface du cristal est définie comme la distance pour laquelle le champ électrique E décroît vers la valeur $1/e$.

Elle est donnée par la relation :

$$D_p = \frac{\lambda}{2\pi n_1 \sqrt{\sin^2 \theta - \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2}} \quad (\text{Éq II.12})$$

✓ La longueur d'onde considérée (λ).

✓ L'angle d'incidence du faisceau IR au niveau du cristal (θ).

✓ L'indice de réfraction du cristal (n_1) et de l'échantillon (n_2).

Dès que l'onde évanescente pénètre dans l'échantillon, elle s'atténue d'autant plus rapidement que l'on est à haut nombre d'onde. On notera également une forte influence de l'indice de réfraction du cristal : plus il est élevé et moins la profondeur de pénétration est importante.

Comme la profondeur de pénétration est faible, et que l'amplitude du champ propagatif s'atténue exponentiellement au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la surface du cristal, il est nécessaire que l'échantillon soit en contact intime avec le cristal lors de la mesure.

La succession de plusieurs réflexions *totales mais atténuées* de ce type conduit à un trajet optique effectif comparable à celui qui aurait été obtenu par transmission. On corrige néanmoins le spectre pour tenir compte de la profondeur de pénétration dont on sait qu'elle augmente avec la longueur d'onde. Ce procédé est devenu indispensable par suite de sa polyvalence, pour les échantillons solides, les poudres, les liquides aqueux et même les gaz. Dans certains dispositifs le cristal est plongé au sein du composé à analyser [88].

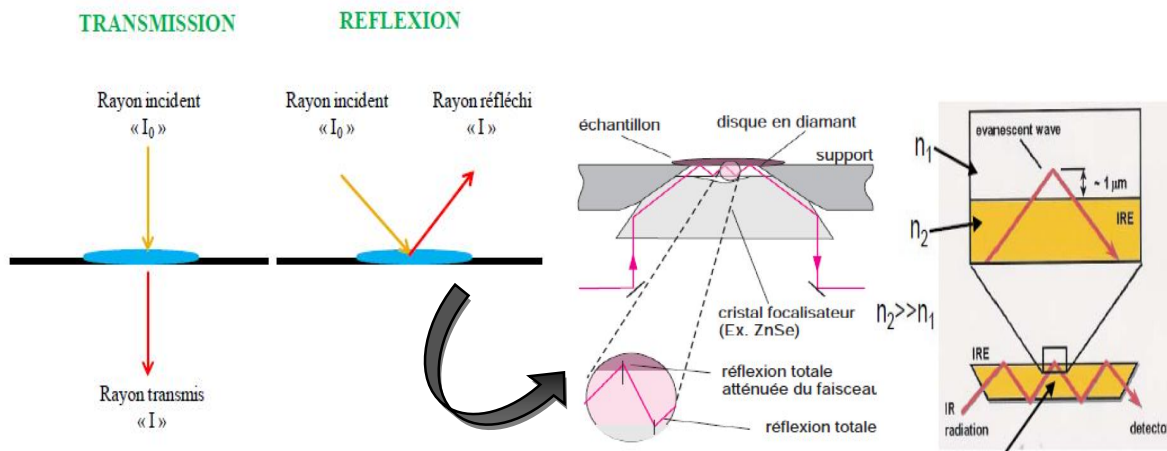


Figure II.7. Schéma des modes d'acquisition spectrales en spectroscopie IRFT.

II.4.3. Génération d'un spectre IRTF

La figure II.8 illustre les étapes pour l'obtention d'un spectre IR-TF.

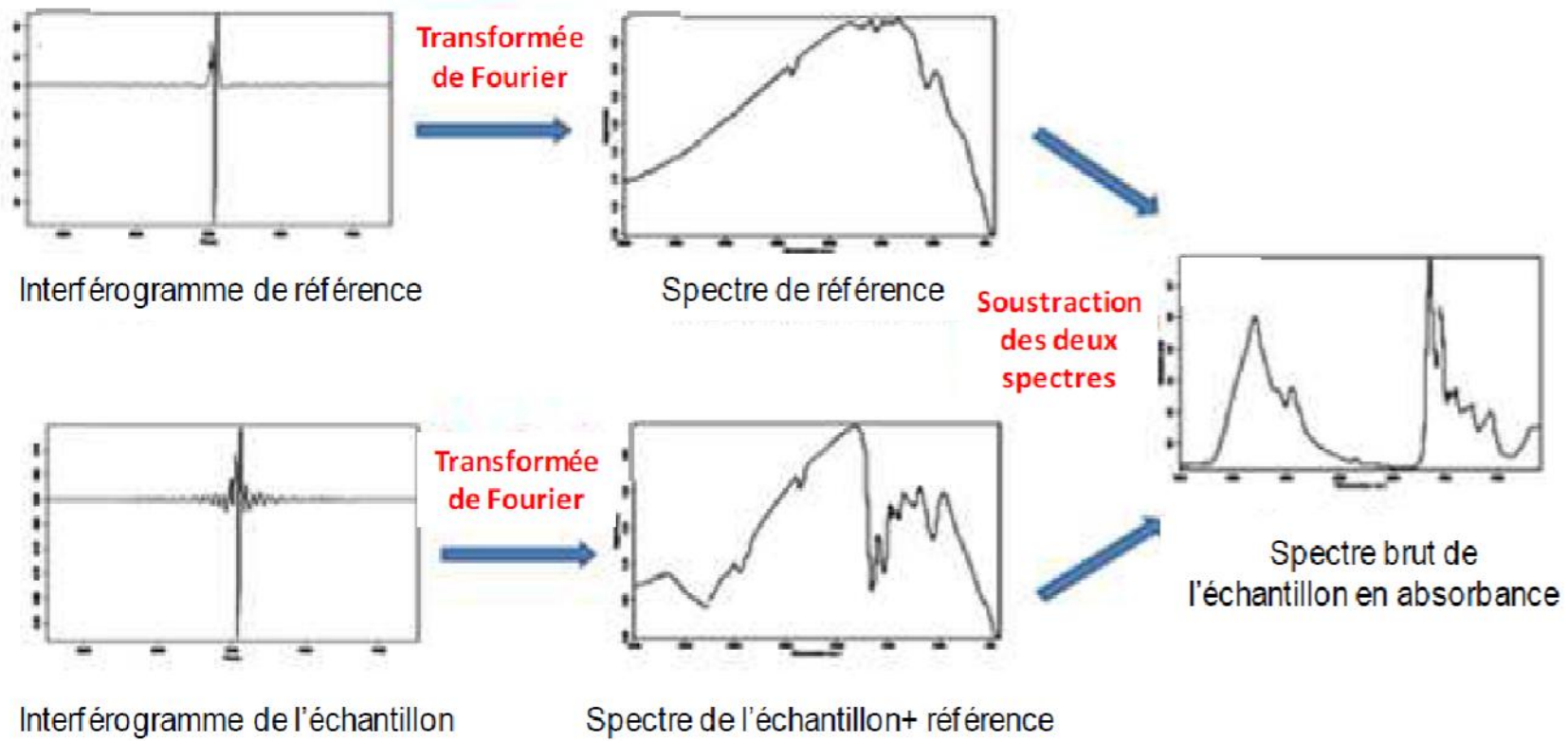


Figure II.8. Schéma montrant les étapes de l'obtention d'un spectre IRTF.

La première étape est l'enregistrement d'un interférogramme de référence sur le support porte-échantillon (spectre de référence), ensuite le spectromètre procède à l'enregistrement d'un interférogramme simple-faisceau de l'échantillon à analyser. Ces deux signaux sont ensuite transformés par l'équation mathématique de transformée de Fourier en spectres. Le spectre infrarouge de l'échantillon est obtenu après la soustraction des deux spectres [(spectre (échantillon+ référence) –spectre de référence)].

Le spectre IRTF a la caractéristique de fournir des informations qualitatives et quantitatives de l'échantillon analysé :

- Informations qualitatives : L'échantillon absorbe à des longueurs d'onde précises et qui sont caractéristiques des groupements chimiques qui le composent.
- Informations quantitatives : L'intensité d'absorption à une longueur d'onde précise est proportionnelle à la concentration du groupement chimique qui est à l'origine de cette absorption (mesure de l'aire du pic caractéristique).

II.4.4. Avantages de la spectroscopie IRTF

La spectroscopie infrarouge offre plusieurs avantages d'analyse en comparaison avec les méthodes dispersives :

- Rapide et avec une précision élevée.
- Auto-calibration interne automatique.
- Bonne résolution spectrale.
- La fente d'entrée est remplacée par un iris ce qui fournit un meilleur signal au détecteur qui reçoit plus d'énergie (avantage du multiplexage).
- Les longueurs d'onde sont calculées avec une grande précision.
- Précision sur la fréquence supérieure à 0.01 cm^{-1} .
- Très rapide (<60 sec/spectre).
- Elle permet d'analyser aussi bien les matériaux organiques que les matériaux inorganiques.

II.4.5. Avantages de la spectroscopie IRTF-ATR

La technique ATR élargit le champ d'application de la spectroscopie FT-IR en augmentant la nature des échantillons à analyser. Elle permet d'étudier les échantillons à

analyser par la méthode FTIR à transmission/absorption, comme les échantillons opaques ou fortement dispersifs. Ce système permet une multi réflexion à l'interface cristal/échantillon dans le but d'augmenter le signal à la détection.

II.6. Domaine applications de la spectroscopie IRFT

La spectroscopie infrarouge est très répandue dans la recherche académique et l'industrie en tant que technique simple et sûre de mesure, de contrôle de qualité et de mesure dynamique.. Elle est sans doute la technique de spectroscopie appliquée la plus utilisée [84]. Elle est, par exemple, utilisée en :

- ✓ Médecine légale : identification des composés.
- ✓ Industrie de la micro-électronique : pour la caractérisation des matériaux et/ou quantification du stress subi lors de leur fonctionnement.
- ✓ Environnement : pour la caractérisation de polluants ou de contaminants.
- ✓ Pharmacie : pour la caractérisation des composés et notamment la répartition du principe actif.
- ✓ Géologie : pour l'analyse de minéraux par micro-spectrométrie infrarouge.
- ✓ Agroalimentaire : pour l'identification de contaminants (champignons, bactéries...).

III. Procédure Expérimentale

Ce chapitre décrit les différents matériaux adsorbants synthétisés que nous avons utilisés. Ensuite, nous décrivons les techniques d'analyse utilisées au cours de ce travail pour la caractérisation des échantillons.

III.1. Origine des matériaux bruts

Les matériaux bruts que nous avons choisi de valoriser sont au nombre de deux (02). Il s'agit d'une algue marine de la côte de Mostaganem, la phytophycée dite *Cystoseira stricta* ou algue brune et le Marc de Raisin récupéré comme rejet agricole au niveau de la région de Sidi M'Hamed Ben Ali.

III.2. Préparation des adsorbants (charbons actifs)

III.2.1. Activation chimique

III.2.1.1. Préparation du support adsorbant à base d'algue brune

Les feuilles de l'algue marine *Cystoseira stricta* à été lavée à l'eau distillée au laboratoire pour éliminer toutes impuretés et séchées dans une étuve durant 24 heures à 110°C avec une perte de poids environ de 10% et broyées dans un broyeur à boulets de type Croschop Viersen à 90 tours par minute et cela pendant un temps suffisant pour arriver à réduire les dimensions de grains. Les particules dont le diamètre se situe entre l'intervalle de 0,035 et 0,071mm sont sélectionnées par tamisage.

La préparation du matériau consiste en une activation chimique par un agent déshydratant qui est l'acide phosphorique de concentration massique 20% comme première étape. Les matériaux sont imprégnés pendant 2heures à une température de 170 °C. Cette imprégnation est suivie d'une filtration. Après séchage, les matériaux sont pyrolysés à 600°C pendant 3 heures puis lavés avec l'acide chlorhydrique HCl (0.1N) suivis de plusieurs lavages avec de l'eau distillée jusqu'à ce que le test de l'eau de lavage avec l'acétate de plomb s'avère négatif.

Après séchage à l'étuve à 110 °C pendant 24 heures, le charbon actif a été tamisé sur appareil *Retsch 5657 HAAN I, type Vibro* à un diamètre <0,071 mm du fait qu'il présente une granulométrie la plus fine disponible au laboratoire. Finalement, le charbon actif a été gardé

dans des récipients hermétiques placés dans un dessiccateur. Ainsi le charbon activé chimiquement est prêt à l'emploi.

Ensuite une étude a été faite en fonction des concentrations. Des échantillons d'environ 50g de charbon à base d'algues sont imprégnés dans 200ml de l'acide phosphorique concentré à différentes concentrations (30%, 40%, 50%, 70% et 85%) séparément puis chauffé 170°C pendant deux heures. Le matériau a été préparé selon le même protocole expérimental décrit précédemment [94].

III.2.1.2. Préparation du support adsorbant a base de marc de raisin

Pour la préparation du charbon actif à base de marc de raisin nous avons suivi le même protocole expérimental décrit précédemment, sauf que nous avons utilisé une concentration de 40% de l'acide phosphorique pour un temps d'imprégnation de 2 heures 30 minutes.

La figure III.1 montre l'organigramme traçant les différentes étapes de ces opérations de préparation et d'activation pour les deux matériaux [37].

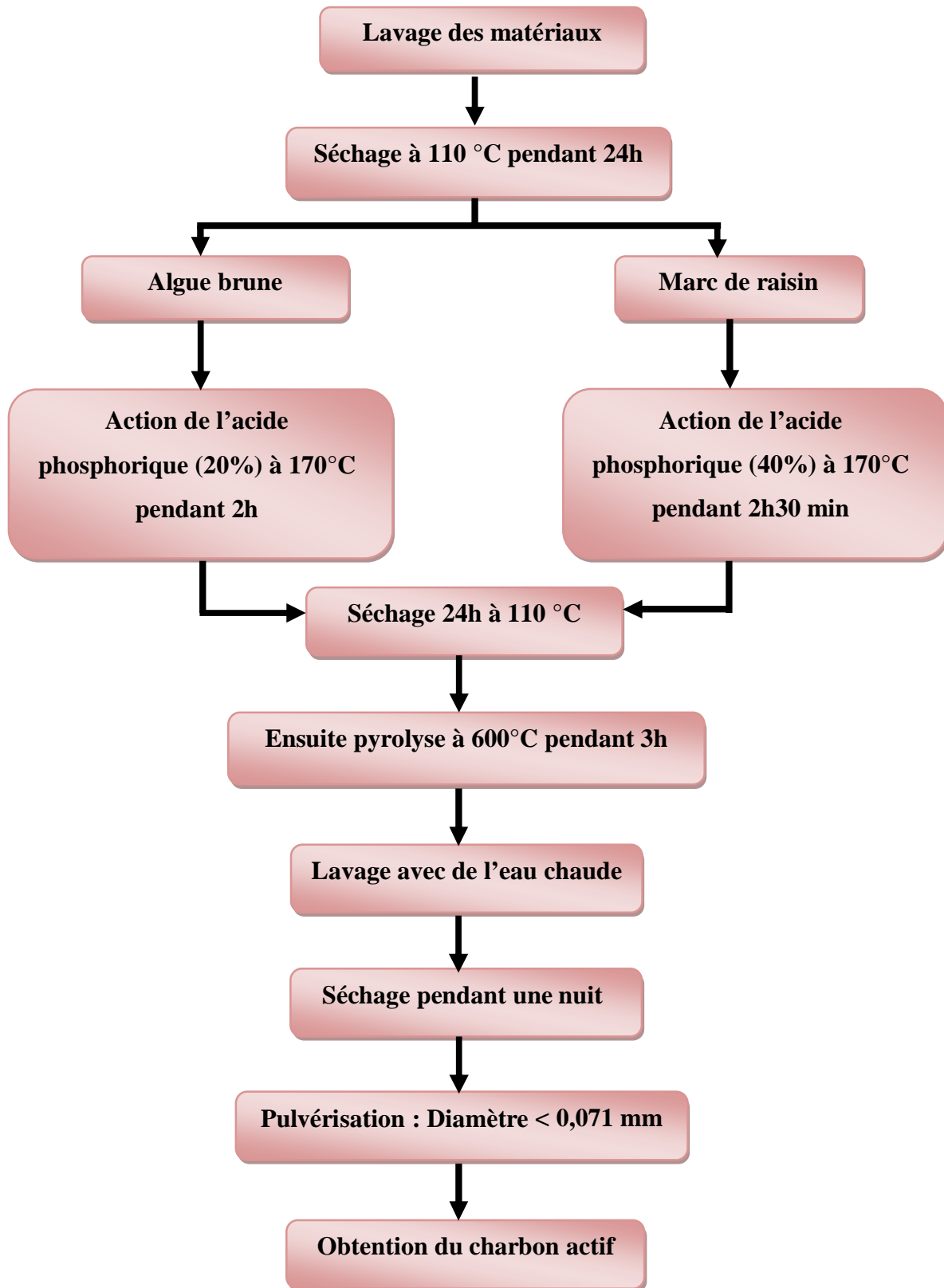


Figure III.1. Schéma du protocole expérimental de l'activation chimique.

III.2.2. Pyrolyse

Pour la pyrolyse l'algue brune doit être lavée et séchée. Une masse de 50g est placée dans un creuset en céramique lui-même introduit dans un four à moufle fermé à 600 °C pendant 3h afin d'éviter la pénétration de l'oxygène et finalement on laisse refroidir.

III.2.3. Activation physique

Pour réaliser l'activation physique sous vapeur d'eau on a procédé comme suit : un échantillon de 50g d'algue brune est placé dans une nacelle allongée en céramique ; une fois la nacelle dans le four , on passe un courant de vapeur d'eau. Le système est chauffé à 10°C/min jusqu'à ce que la température d'activation choisie soit atteinte. Une fois le temps d'activation nécessaire écoulé, on arrête le courant d'eau et on laisse le système refroidir [95,96].

III.2.4. Préparation d'un matériau hybride (CAP- TiO₂ Anatase)

Ce mode opératoire est normalisé par rapport à un gramme de charbon actif à base de marc de raisin (CAP) :

- 1 g de charbon actif à base de Marc de raisin est imprégné par 10 mL de H₃PO₄ (1M) pendant 24 heures par une agitation mécanique.
- 0,1 g de semi-conducteur (TiO₂-Anatase) est mis 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 [37].

III.3. Description des différentes techniques de caractérisation

III.3.1. Indice d'iode

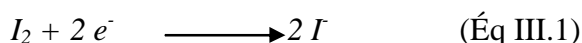
III.3.1.1. Définition

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 \AA . 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 [97].

III.3.1.2. 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 :



III.3.1.3. 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).

III.3.1.4. 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 $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, 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.

III.3.1.5. 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 cm³ 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 cm³ de la solution d'iode dans le flacon, le boucher immédiatement et agiter rigoureusement pendant 30 secondes, filtrer, ensuite écarter les 20 à 30 cm³ du filtrat et récupérer le reste dans un bécher. Pipeter 50 cm³ du filtrat dans un erlenmeyer propre de 250 cm³, titrer avec Na₂S₂O₃ jusqu'à ce que la solution devienne jaune pâle, ajouter 2 cm³ 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 :

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

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

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

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

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

III.3.2. Indice de Bleu de Méthylène**III.3.2.1. 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 [98]. 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 Å² [99]. Les valeurs de l'indice d'iode du Bleu de Méthylène pouvant aller jusqu'à 260mg/g [100-102].

III.3.2.2. Réactifs

- Bleu de Méthylène ;
- Acide acétique fumant ;

III.3.2.3. 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 µg/L qui servent à préparer la courbe d'étalonnage à $\lambda = 620$ 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 $\lambda=620$ nm.

***Calculs :**

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

III.3.3. Méthode de Boehm

La détermination des groupements acido-basiques à la surface du charbon actif peut être faite par l'utilisation de la méthode de Boehm [103].

Les groupements fonctionnels oxygénés présents à la surface du charbon actif sont de différentes acidités qui pourraient être évaluées par titrage avec des solutions basiques de force différente. Une base d'une certaine force neutralisée seulement les acides de pKa supérieur ou égal à celui de la base [104]. Les bases utilisées dans la méthode de Boehm sont : le bicarbonate de sodium, NaHCO₃ (pKa = 6,37) ; carbonate de sodium, Na₂CO₃ (pKa = 10,25) ; hydroxyde de sodium, NaOH (pKa = 15,74) ; et éthyloxyde de sodium, NaOC₂H₅ (pKa = 20,58) [105]. Le bicarbonate est supposé neutraliser seulement les groupes carboxyliques, le carbonate de sodium ; les groupes carboxyliques et les lactones, la soude ; les groupes phénoliques en plus de deux derniers et enfin l'éthyloxyde de sodium est supposé réagi avec toutes les espèces oxygénées (de pKa < 20,58 acide extrêmement faible) (figure III.2).

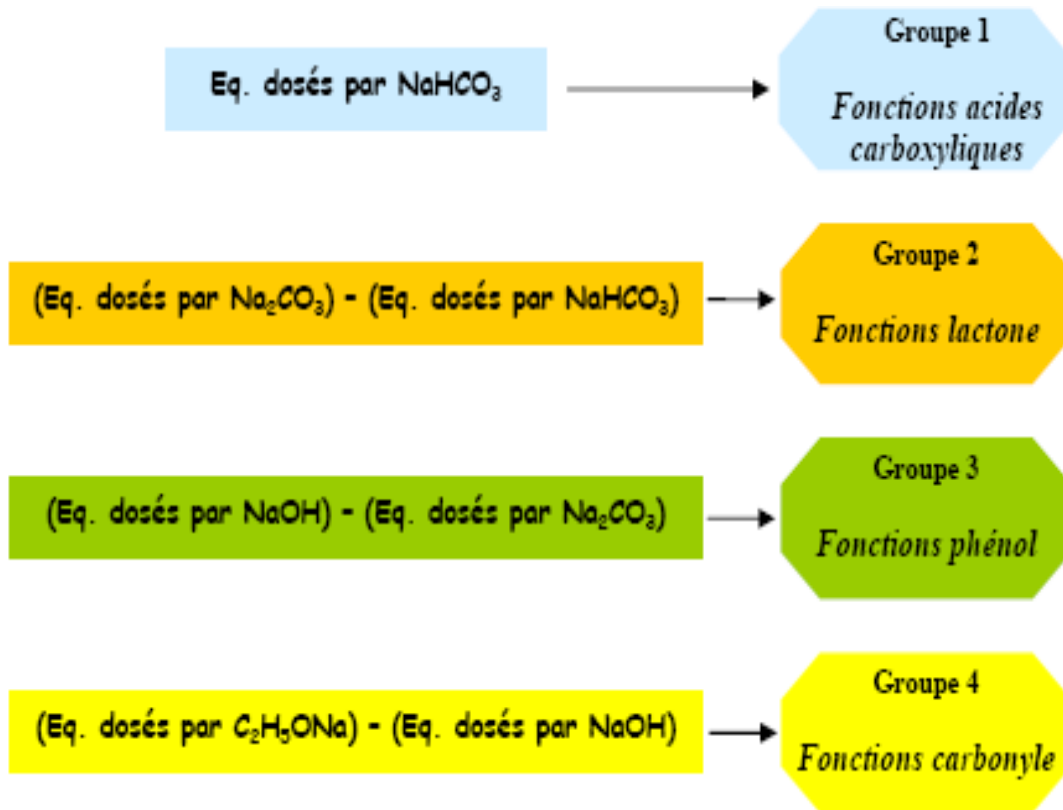


Figure III.2. Classification de Boehm.

III.3.4. pH de Point de Charge Zéro (pH_{PCZ})

Le pH_{PCZ} est défini comme étant le pH pour le quel il y a absence de charge positive ou négative à la surface du charbon actif.

III.3.4.1. Protocole expérimental

Un volume de 50 mL d'une solution de NaCl (0,01 M) est placé dans de flacons à bouchons, le pH est ajusté de 2 à 12 en ajoutant l'hydroxyde de sodium ou l'acide chlorhydrique concentré ; 0,15 g de charbon actif est ensuite ajouté aux solutions de NaCl. 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.

III.3.5. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images de la surface d'un échantillon.

Fondé sur les travaux de Max Knoll et Manfred von Ardenne dans les années 1930, le principe du MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface.

Suite à l'excitation des atomes présents dans le matériau par interaction avec les électrons incidents, des photons X sont émis (processus de désexcitation). Le volume d'émission des photons X, de l'ordre du μm^3 , dépend de l'énergie des électrons incidents, du numéro atomique moyen de l'échantillon cible et de l'énergie du niveau initialement ionisé [106]

Les analyses micrographiques à été réalisée à l'aide d'un microscope électronique à balayage de type FEI Quanta 200 opérant sous une tension d'accélération de 15 KV avec des agrandissements allant jusqu'à 100000 fois.

III.3.6. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode d'identification des phases d'un composé cristallin. Elle donne des informations sur la pureté, la cristallinité et la valeur des paramètres cristallographiques.

La diffraction de rayons X nous permet d'étudier des matériaux constitués d'une multitude de cristaux d'orientation quelconque. Ces cristaux sont répartis de façon ordonnée en familles de plans parallèles et équidistants que l'on appelle les plans réticulaires (hkl) (figure III.3). Lorsque le faisceau de rayons X monochromatiques et parallèles irradie l'échantillon, les rayons sont diffractés dans une direction donnée par chacune des familles des plans réticulaires à chaque fois que la condition de Bragg est réalisée.

$$2 d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad (\text{Eq.7})$$

Avec :

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

θ : Angle de Bragg, en degré ;

n : Ordre de diffraction (nombre entier) ;

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

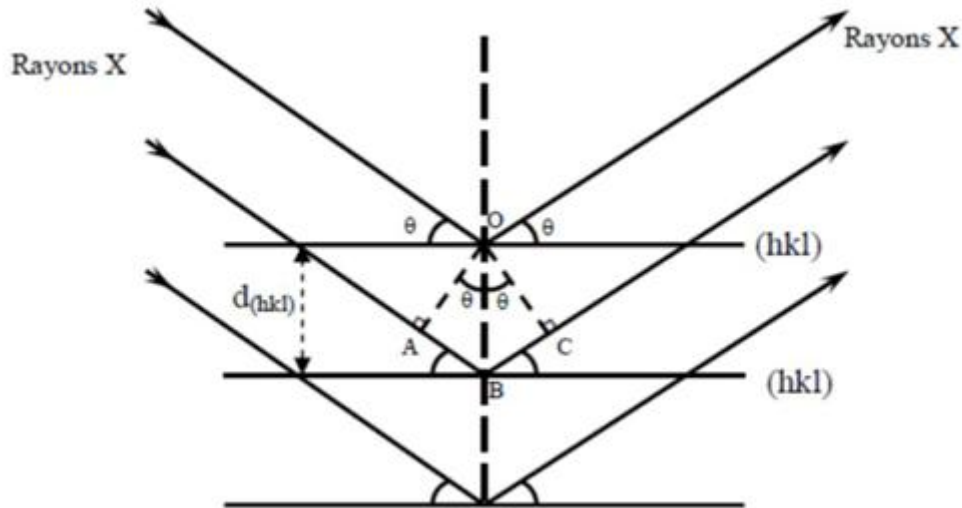


Figure III.3. Schéma de diffraction de rayons X par une famille de plan (hkl), θ angle de Bragg.

Connaissant la longueur d'onde du faisceau de rayons X, et à partir de la mesure de l'angle θ , nous pouvons déterminer les distances interréticulaires d (hkl) caractéristiques du matériau. Puis, nous pouvons alors identifier les phases et les structures cristallines de l'échantillon, en comparant avec des bases de données des fiches ASTM (American Society for Testing and Materials).

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

L'appareil utilisé est un Empyrion équipé d'une anticathode en cuivre en utilisant la raie $K_{\alpha 1}$, de longueur d'onde $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$.

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

- Angle de balayage : $10\text{-}90^\circ$;
- Pas de mesure : $0,039^\circ$;
- Temps de pose : 1,4 s.

La loi de Scherrer permet de donner une estimation de la taille apparente moyenne des cristallites dans les poudre :

$$d_{hkl} = K\lambda / bc \cos\theta \quad (\text{Éq.8})$$

Avec :

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

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

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

θ : Angle de Bragg, en radian ;

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

III.3.7. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

L'analyse des matériaux par spectroscopie infrarouge (IR) a été réalisée au Laboratoire de Structure, Application et Elaboration des Matériaux Moléculaires (SEA2M) de l'Université de Mostaganem, afin d'identifier les principales fonctions chimiques présentes à la surface des charbons. Cette analyse a été menée sur un appareil de spectroscopie infrarouge de type Shimadzu IR-21 utilisant la technique de la pastille KBr sous haute pression et la réflexion total atténuée ATR . L'analyse a été faite sur une plage de longueur d'ondes allant de 400–4000 cm^{-1} .

La spectroscopie est une technique importante utilisée pour l'identification des groupes fonctionnels caractéristiques de la surface de l'adsorbant [107]. Ces groupes sont souvent responsables des liaisons adsorbant-adsorbant.

III.3.6.1. Appareillage

Les spectromètres Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) comportent quatre éléments Principaux :

- ✓ Une source de rayonnement.
- ✓ Un dispositif permettant de séparer les longueurs d'onde.
- ✓ Un module d'analyse.
- ✓ Un ou plusieurs capteurs photosensibles Le spectromètre IRTF utilisé pour cette étude est de marque SHIMADZU IRPrestige-21.

L'IRTF est couplé à différents modules :

- Un compartiment échantillon qui peut recevoir des accessoires.
- Un ordinateur, en interface avec le spectromètre IRTF, permet la commande des mesures et le traitement numériques des spectres.

III.3.6.2. Spectroscopie IRTF de transmission/absorption

Pour cette technique l'échantillon est présenté sous forme d'une pastille placé dans un porte échantillon tournant qui peut contenir jusqu'à 15 échantillons en plus de la référence (pastille de KBr).cette roue est ensuite placée dans le compartiment.

Le passeur d'échantillons permet d'enregistrer successivement 15 spectres dans les mêmes conditions. Pour plus d'efficacité et pour tenir compte des petites variations atmosphériques qui pourraient survenir dans la chambre, le spectre de référence est mesuré avant chaque spectre de l'échantillon.

◆ *Préparation de l'échantillon*

Les échantillons et le solvant (KBr) sont laissés dans l'étuve pendant 1 heure avant utilisation, et ce pour permettre leur séchage.

L'échantillon (de 0.5 à 1.0 mg) est mélangé intimement avec environ 100 mg de poudre de KBr. Le mélange se fait par un broyage dans un mortier lisse en agate. Le mélange est placé entre deux pastilles métalliques et déposé dans le cylindre

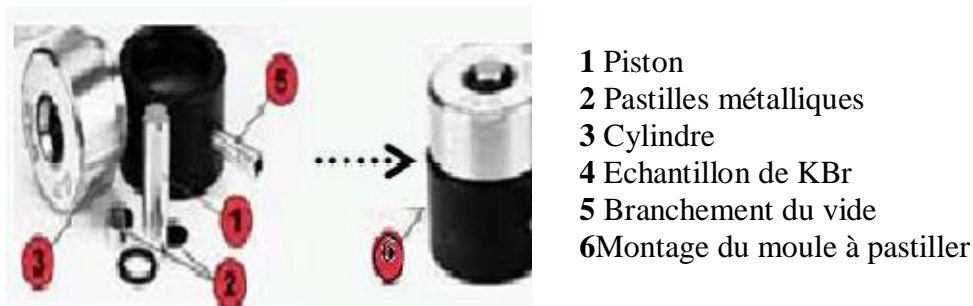


Figure III.4. Moule à pastiller.

Le moule à pastiller est soumis à une pression allant de 10000 à15000 psi dans une presse manuelle pour former un disque transparent de 0.5 à1.5 mm de diamètre (micro disque).



Figure III.5. La pastilleuse.

Les pastilles sont placées avec précaution dans les portes échantillons et insérées dans la roue.

III.3.6.3. Réflexion totale atténuée ATR

La technique infrarouge utilisant la réflexion totale atténuée IRTF ATR est totalement différente de la transmission-absorption. Dans notre travail, nous avons utilisé l'ATR Vertical '25-R' à angle d'incidence variable. Ce système ATR, module multi réflexion est idéal pour la détection de bandes peu intenses.

◆ Préparation de l'échantillon

Le matériau est mélangé au chloroforme afin d'obtenir une pâte qui est déposée sur les plaques métalliques, après avoir limité la surface de contact avec le cristal en déposant un morceau de scotch des deux côtés des plaques métalliques. Après évaporation du chloroforme nous obtenons deux couches homogènes de matériau déposées ensuite le cristal en KRS-5 est inséré entre les deux plaques et le montage est bloqué à l'aide de vis.



Figure III.6. Système ATR Vertical '25-R' à angle d'incidence variable.

III.3.6.4. Mesures des spectres IRTF

Le spectromètre IRTF est mis sous tension, lorsque les trois options s'affichent à gauche de l'écran (KBr, Laser et Lamp Infréd), nous pouvons commencer les mesures. Nous avons mesurés les spectres dans le domaine de l'infrarouge moyen ($4000-400\text{ cm}^{-1}$) en mode transmittance, avec une résolution de 2 cm^{-1} et un nombre de scan égal à 16.

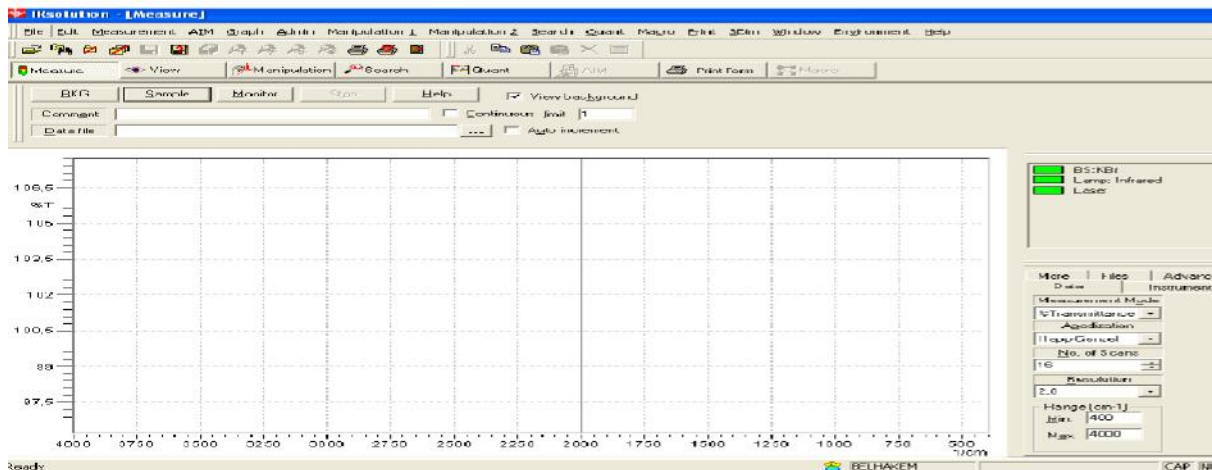


Figure III.7. L'initiation de l'appareille IRTF.

III.3.6.5. Correction et traitement de spectre

Les spectres IRTF contiennent des informations qui présentent un intérêt analytique. D'une manière générale, les spectres sont collectés point par point, numérisés et traités par des logiciels spécifiques.

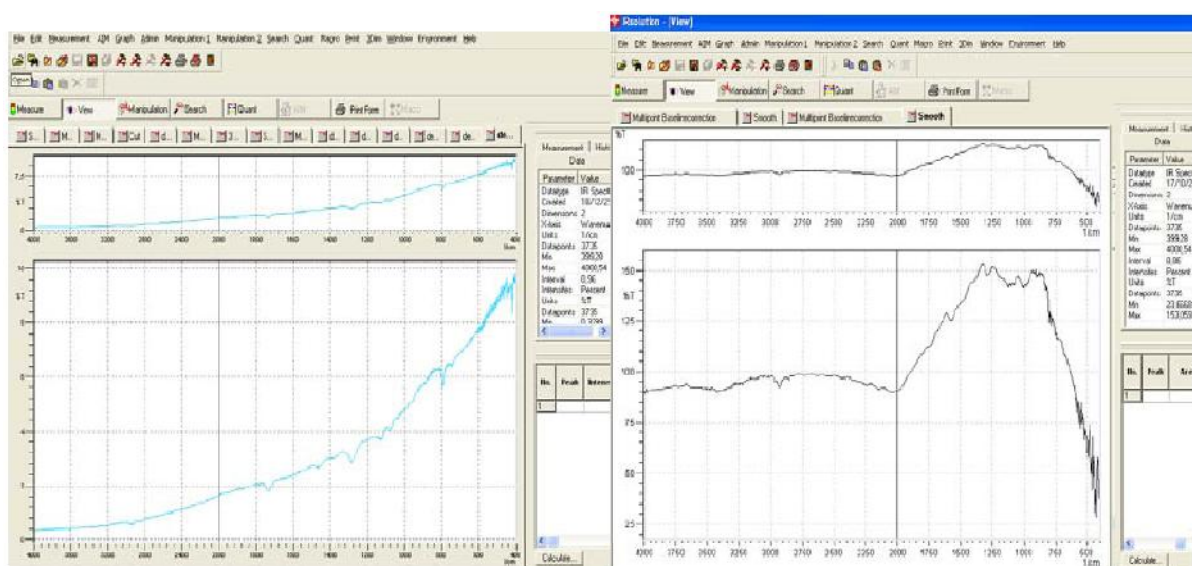


Figure III.8. Spectre IRTF sans correction.

III.3.6.6. Correction atmosphérique

Les bandes d'absorptions résiduelles du gaz carbonique atmosphérique (CO₂) situées entre 2386 et 2284 cm⁻¹ sont éliminées de tous les spectres sélectionnés.

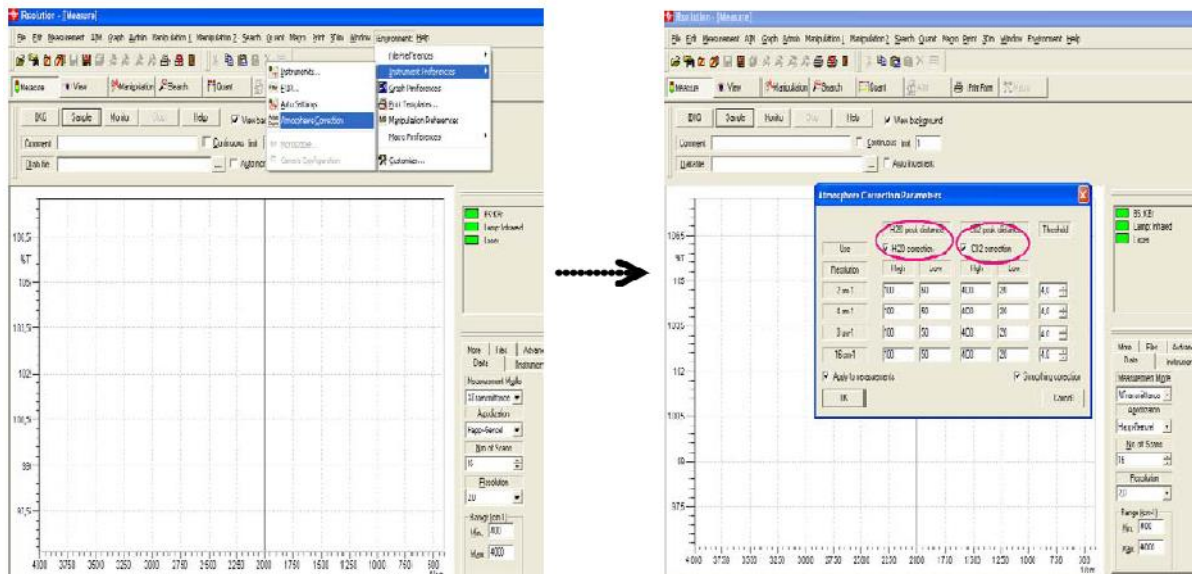


Figure III.9. Correction atmosphérique.

III.3.6.7. Correction de la ligne de base

Ces phénomènes dépendent de la longueur d'onde et de l'épaisseur de l'échantillon. L'opération de correction de la ligne de base est nécessaire. Le choix des paramètres de correction de la ligne de base doit prendre en compte la perte minimale d'information.

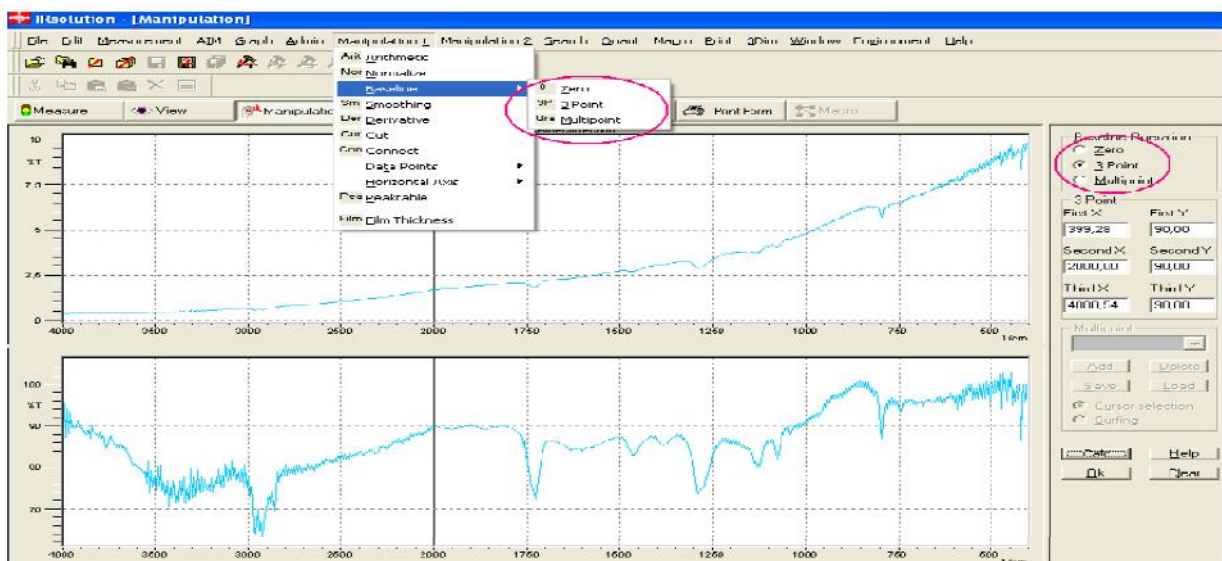


Figure III.10. Correction de la ligne de base.

III.3.6.8. Lissage

La fonction de lissage est utilisée lorsque les spectres comportent un bruit de fond. Le choix des paramètres de lissage doivent prendre en compte la perte minimale des informations spectrales faibles.

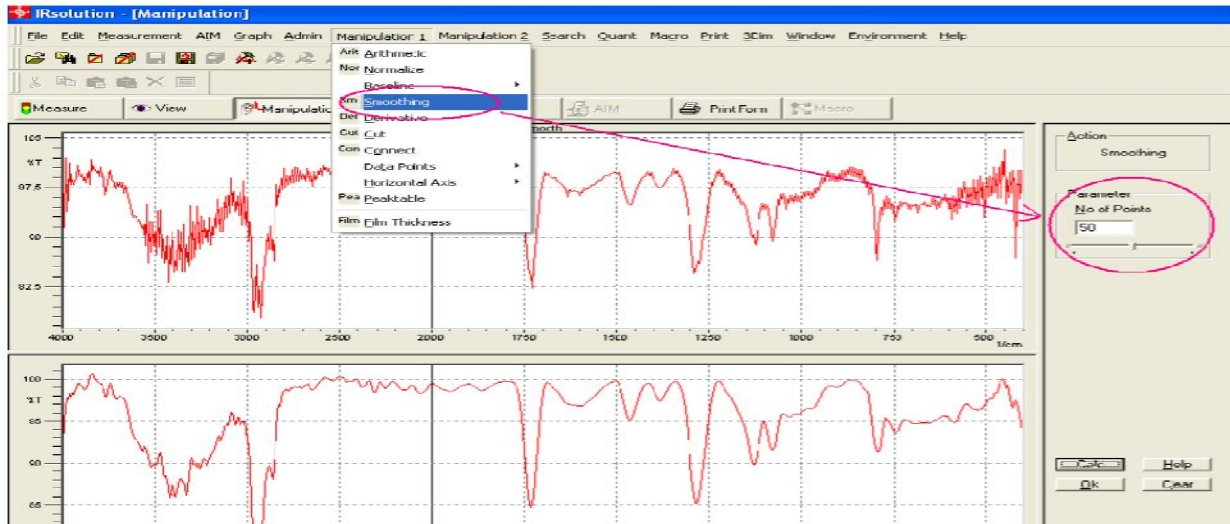


Figure III.11. Elimination du bruit de fond du spectre IRTF.

A : assemblage des spectres, B : format de la zone du spectre, C : ajout des fréquences des pics.

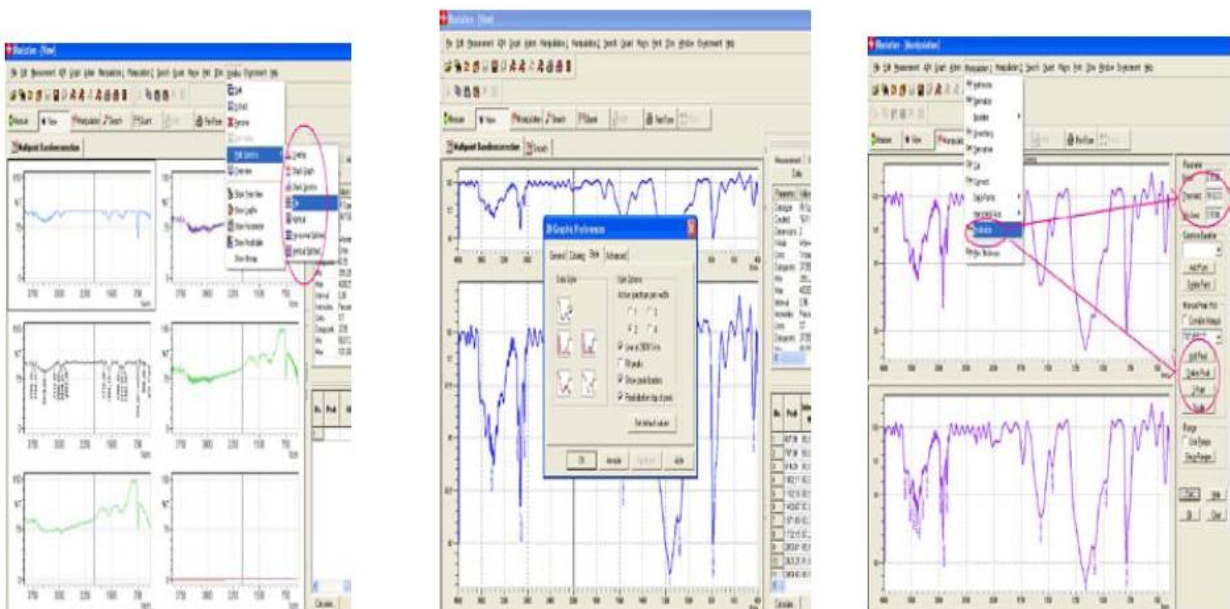


Figure III.12. Opérations de correction des spectres.

III.4. Substances organiques étudiées

Dans ce travail nous avons étudié l'adsorption du violet de gentiane (méthyle violet 2B) et la dégradation du Réactif Noir 5 (RB5) par la spectroscopie IRFT sur la surface des charbons actifs. Le choix de ces molécules a été motivé, d'une part, par leur caractère nocif pour l'environnement et d'autre part, par leur facilité de dosage dans l'eau, ainsi que la richesse de leurs spectres infrarouge.

III.4.1. Caractéristiques physico-chimiques des deux colorants

III.4.1.1. Violet de gentiane (méthyle violet 2B)

Le nom violet de gentiane est le nom commun donné au méthyle violet 2B, selon que la molécule contient 6 groupements méthyle. Il rentre dans la catégorie des colorants basiques cationiques. Le violet de gentiane a été synthétisé et commercialisé par l'entreprise BIOCHEM (Chemopharma) et utilisé sans purification. Les caractéristiques et la structure chimique du colorant est listé ci-dessous.

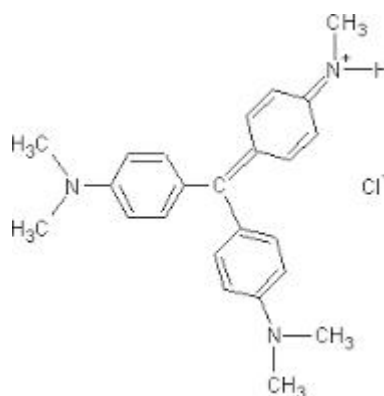



Figure III.13. Structure chimique du Violet de gentiane.

Tableau III.1. Les caractéristiques physiques et chimiques du colorant violet de gentiane.

propriétés	Violet de gentiane
Synonym	Basic Violet 1, Methyl violet 2B
Etat	Solide
Solubilité (25°C)	30 g/L (H ₂ O)
Température de fusion	137°C
Formule	C ₂₄ H ₂₈ N ₃ Cl

Masse molaire	393.96 g/mol
CAS-No.:	8004-87-3
HS-No.:	32041300
EC-No.:	210-042-3
Storage:	RT
LGK:	10 – 13
Hazard pictogram(s)	
λ_{max} .	580 - 590 nm

III.4.1.2. Réactif Noir 5 (RB5)

Le Réactif Noir rentre dans la catégorie des colorants acides azoïques, très solubles dans l'eau, et les solutions aqueuses. Il est synthétisé et commercialisé par l'entreprise SIGMA-ALDRICH sous une appellation codée et commercialisée : Reactive Black 5. Les colorants acides sont généralement des sels sodiques de sulfoacides aromatiques. La figure III.14 montre la structure chimique du colorant azoïque, les propriétés physico-chimique du colorant sont récapitulées dans le tableau III.2.

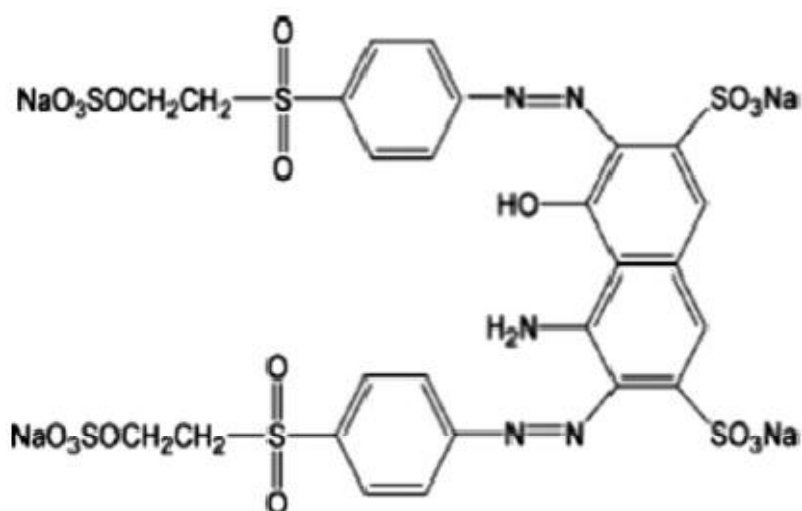


Figure III.14. Structure chimique de RB5.

Tableau III.2. Les caractéristiques physique et chimique du colorant réactif noir 5.

Propriétés	Réactif Noir 5
Numéro de CAS	17095-24-8
Formule chimique	$C_{26}H_{21}N_5Na_4O_{19}S_6$
Masse moléculaire (g/mol)	991.82
Point de fusion	>300 °C
Densité	1,21 à 20°C
λ_{max} (nm)	595
Caractérisation chimique	Colorant acide anionique di-azoïque
Etat	poudreux
Couleur	Noir
Odeur	Inodore
Solubilité dans l'eau	550 mg/mL à 20 °C

IV. Résultats et discussions

Ce chapitre sera divisé en trois parties :

- La première partie est consacrée au suivi par spectroscopie IR-TF en mode ATR des charbons en fonction des traitements subits.
- La deuxième partie est réservée au suivi par spectroscopie IR-TF de l'adsorption du violet de gentiane par le charbon Riedel.
- La troisième partie est consacrée au suivi par spectroscopie IR-TF de la dégradation du réactif noir 5 sur le matériau hybride (CAP/ TiO₂).

IV.A. Paramètres d'acquisitions

Après la phase de séchage, Les spectres sont enregistrés en mode transmission. Les paramètres d'acquisitions sont :

- ✓ Région spectrale : 400 - 4000 cm^{-1}
- ✓ Résolution spectrale : 2 cm^{-1}
- ✓ Nombre de scans : 16 (environ 15s)

IV.B. Le test de qualité

Le test qualité permet d'évaluer la qualité des spectres. En effet, la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone (CO_2) sont des composés atmosphériques qui absorbent fortement en IR et entraînent des pics indésirables dans la région spectrale 3400 cm^{-1} et 1640 cm^{-1} pour l'eau et 2349 cm^{-1} et 667 cm^{-1} pour le CO_2 .

IV.C. Le prétraitement des données spectrales

Les spectres ayant été validés par le test de qualité, ont ensuite été prétraités en utilisant le logiciel de l'appareil Shimadzu IRPrestige-21. Les prétraitements sont effectués sur la région 500 à 4000 cm^{-1} .

PREMIERE PARTIE

IV.1.1. Introduction

Les charbons actifs sont fabriqués à partir de matériaux riches en carbone par carbonisation et suivis d'une activation physique ou chimique [108]. Cependant, un processus combinant les deux étapes peut être appliqué [109]. La carbonisation a essentiellement pour but d'enrichir la matière en carbone et créer les premiers pores, tandis que l'activation vise à développer une structure poreuse [110]. En outre, contrairement à l'activation physique, l'activation chimique obtenue en utilisant des agents d'activation [111]. Parmi les activateurs chimiques, l'acide phosphorique est le plus utilisé [112 - 115], il donne des charbons actifs avec une meilleure efficacité pour l'élimination des micropolluants organiques et inorganiques en raison d'un meilleur développement de leur porosité, leurs surfaces spécifiques et le volume des pores [113 - 116]. Le mécanisme d'action de l'acide phosphorique sur le précurseur tel que rapporté par [117, 118] comporte deux étapes : (i) la décomposition pyrolytique du précurseur est favorisée par l'effet catalytique du H_3PO_4 sur les réactions de clivage de liaison ; (ii) la formation d'une structure réticulée est dû à des interactions entre la biomasse et H_3PO_4 , conduisant à la formation des liaisons phosphates entre les fragments dans la biomasse.

Dans cette partie, les charbons actifs ont été préparés à partir d'une algue marine de la côte de Mostaganem- Algérie ; dite *Cystoceire stricta*, par l'activation physique sous vapeur d'eau, pyrolyse et activé chimiquement par l'acide phosphorique. Le travail consiste en premier lieu à étudier l'influence du type de traitement sur notre matériau par la spectroscopie IRTF ATR, puis suivre l'effet de l'activation chimique par H_3PO_4 (concentration de l'acide phosphorique et température de pyrolyse) en faisant une caractérisation structurale et chimique.

IV.1.2. Conditions opératoires de la technique ATR

Deux paramètres ont été considérés : l'angle d'incidence et la masse du charbon actif.

IV.1.2.1. Angle d'incidence

Afin de déterminer l'angle d'incidence optimal pour la mesure des spectres d'absorption IRTF ATR, nous avons pris des angles différents allant de 35° jusqu'à 60° avec un intervalle de 5°. Les spectres sont représentés graphiquement sur la figure IV.1.

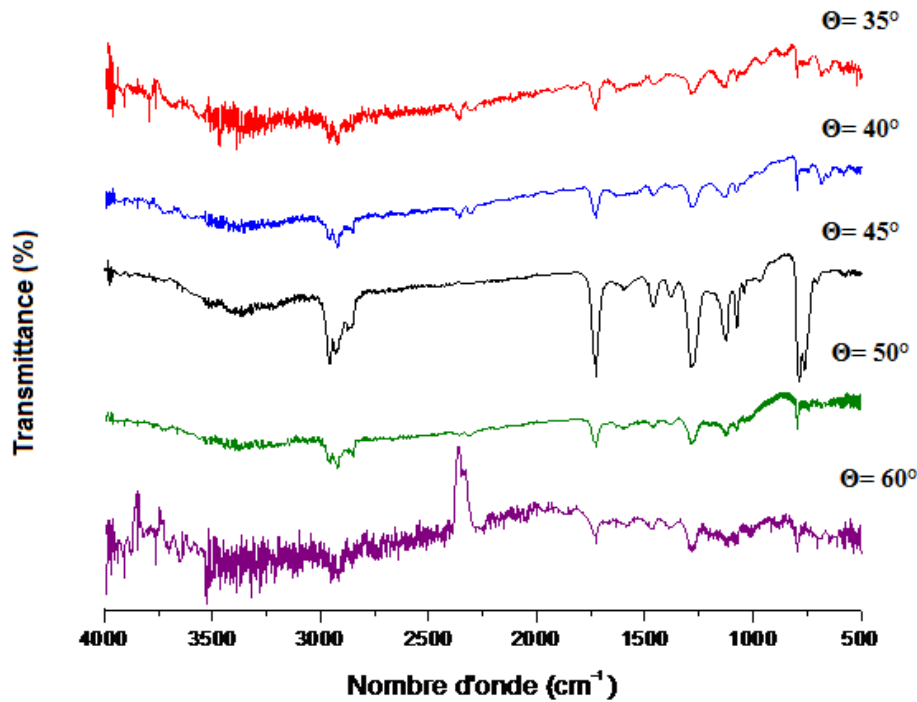


Figure IV.1. Spectres IRTF ATR de l'algue brune brute activée chimiquement par H_3PO_4 (70%) à différents angles d'incidence θ .

La figure IV.1 donne les spectres de transmission IRTF ATR du charbon obtenu à partir de l'algue brune activée par l'acide phosphorique (70%) à différents angles d'incidence θ . Nous constatons que le spectre obtenu avec un angle d'incidence de 45° contient les bandes les plus intenses.

IV.1.2.2. La masse du charbon actif

Dans le but de déterminer la quantité du charbon actif à utiliser pour l'analyse des spectres d'absorption infrarouge à transformée de fourrier avec la technique de réflexion totale atténuée, nous avons suivi les étapes suivantes : 15 mL d'une solution de chloroforme pur a été mélangé respectivement à 0,05- 0,1- 0,2 et 0,3 g de charbon actif, après évaporation nous avons mesuré les spectres IRTF-ATR des échantillons (figure IV.2). D'après la figure IV.2 l'échantillon à 0,1g donne le meilleur spectre IRTF-ATR.

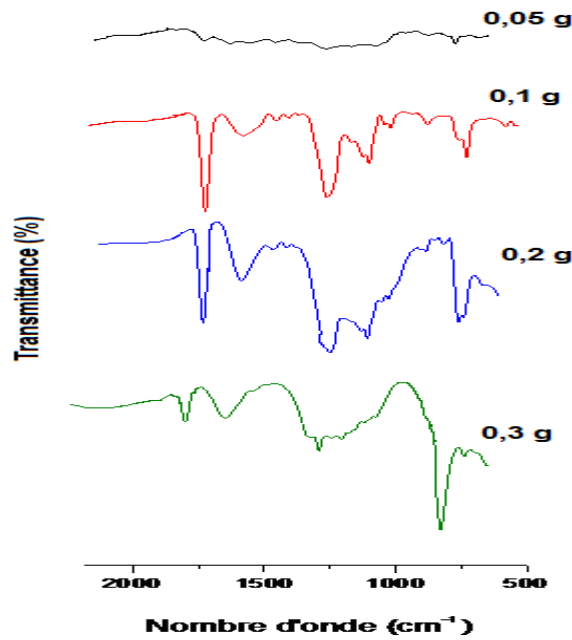


Figure IV.2. Spectres IRTF ATR d'algue brune brute activée chimiquement par H_3PO_4 (70%) à différentes masses.

Tous les spectres de transmission IRTF ATR seront mesurés avec le même angle d'incidence de 45° et un échantillon contenant 0,1 g de charbon actif.

IV.1.3. Influence du type d'activation sur la surface du matériau

Nous avons mesuré les spectres infrarouge à transformée de Fourier en mode réflexion total atténué (IRTF ATR) pour les échantillons suivants :

1. Algue brune à l'état brute.
2. Algue brune activée physiquement sous vapeur d'eau.
3. Algue brune pyrolysée à $600^\circ C$.
4. Algue brune activée chimiquement par l'acide phosphorique à 20%.

Dans le but d'étudier l'influence de l'activation (physique et chimique) sur la surface du matériau. Les spectres obtenus sont regroupés sur la figure IV.3 Les bandes visibles sont reportées dans le Tableau IV.1.

La large bande d'absorption comprise entre $3600-3200\text{ cm}^{-1}$ correspond aux vibrations d'élongation des groupes hydroxyles O-H (de carboxyles, phénols ou alcools) et de l'eau adsorbée [119]. Elle correspond aussi aux vibrations d'élongation O-H de la cellulose, pectine et lignine [120].

Tableau IV.1. Le tableau donne les nombres d'ondes mesurés dans les spectres IRFT-ATR.

Groupements fonctionnels	Nombre d'onde (cm ⁻¹)			
	Algue brune brute	Algue brune activée physiquement sous vapeur d'eau	Algue brune pyrolysée a 600°C	Algue brune activé chimiquement par H ₃ PO ₄
O-H	3367 (F)	3400 (F)	3366 (F)	3385 (m)
	2932 (m)	-	-	2957 (f)
C-H	-	-	-	2920 (f)
	-	-	-	2853 (f)
C=O	-	-	-	1733 (f)
C=C	1624 (F)	1607 (m)	1625 (F)	1533 (m)
	-	-	-	1459 (m)
-COO⁻	1624 (F)	-	-	-
C-O	-	1170 (F)	-	-
=C-O	-	1170 (F)	-	-
-O-C	-	1170 (F)	-	-
P=O	-	-	-	1156 (m)
P-O-C	-	-	-	1062 (m)
P⁺-O⁻	-	-	-	1062 (m)

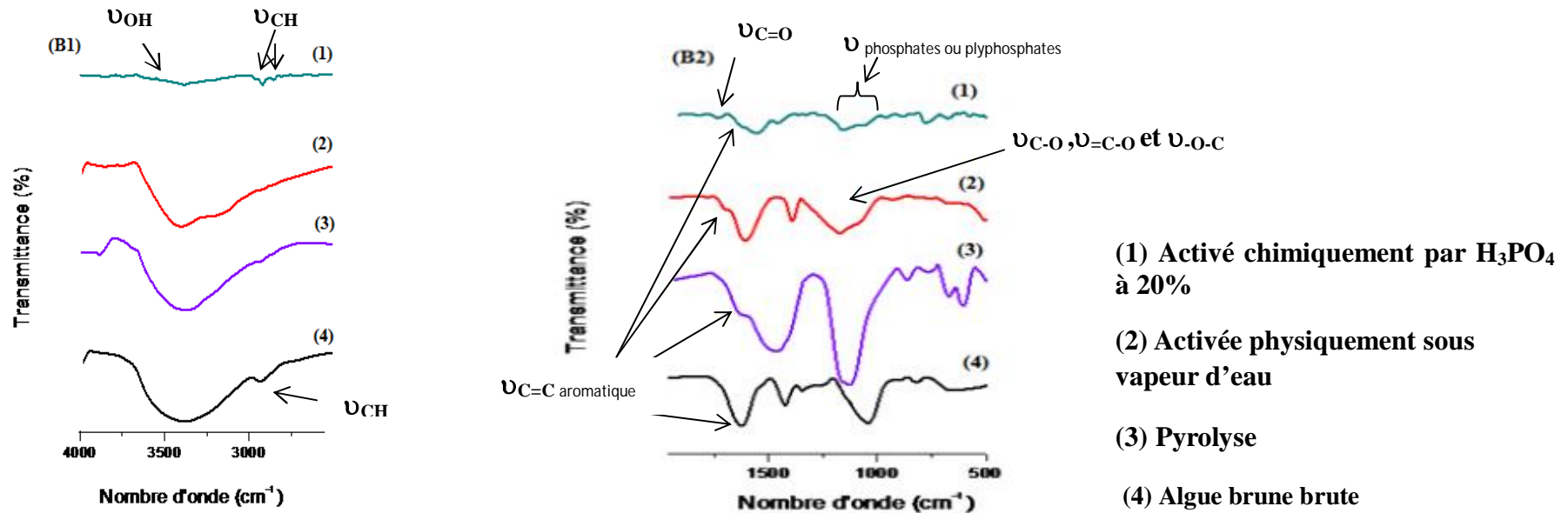
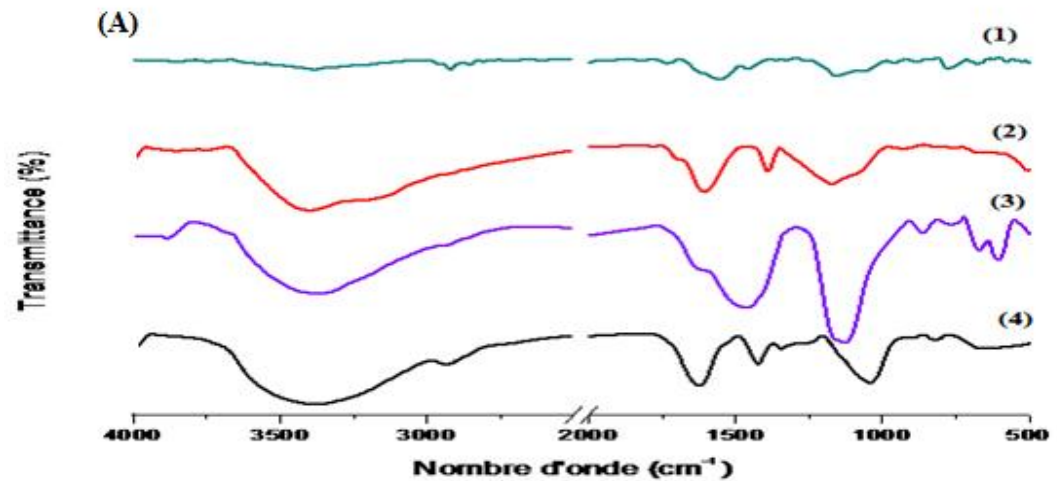


Figure IV.3. Spectres IRTF ATR de l'algue brune brute, activée physiquement sous la vapeur d'eau, pyrolyse et activé chimiquement par H_3PO_4 à 20% .

(A) Spectres entiers ($4000-500\text{ cm}^{-1}$)

(B1) Spectres dans la région $4000-2000\text{ cm}^{-1}$

(B2) Spectres dans la région $2000-500\text{ cm}^{-1}$



L'analyse des spectres IRTF-ATR mesurés de l'algue brune activée chimiquement par l'acide phosphorique à 20%, montre des bandes (moyenne à faible) comprises entre 2930 et 2850 cm^{-1} résultant principalement des vibrations d'élongation de C–H des molécules aliphatiques. Les bandes (C–H) à 2930 et 2850 cm^{-1} sont indétectables pour le charbon activé physiquement sous la vapeur d'eau et pyrolyse, en remarque l'apparition d'épaulements dans le spectre de l'algue brune brute, ce qui indique la présence de groupements alcanes ramifiés.

La bande faible vers 1700 cm^{-1} dans le spectre de l'algue brune activé chimiquement par H_3PO_4 est attribuée aux vibrations d'élongation des groupements C=O (cétones, aldéhydes, lactones ou des groupes carboxyliques), les spectres montrent également une bande à 1650–1450 cm^{-1} due aux vibrations d'élongation des liaisons C=C d'un cycle aromatique [119], la bande vers 1170 cm^{-1} est assignée à la vibration d'élongation de la liaison C-O d'un alcool tertiaire, =C-O et –O-C d'un ester dans le spectre du charbon activé physiquement par la vapeur d'eau. Pour le spectre à l'état brut vers 1624 cm^{-1} on a une vibration d'élongation $-\text{COO}^-$ d'un ion carboxylate.

Le traitement chimique ou physique que subit l'algue brune influe sur les caractéristiques du charbon et par conséquent sur sa capacité d'adsorption.

IV.1.3.1. Mécanisme de la pyrolyse, activation physique sous la vapeur d'eau et chimique par H_3PO_4

IV.1.3.1.1. Mécanisme de pyrolyse

La cellulose et l'hémicellulose peuvent avoir les mêmes mécanismes de décomposition thermique. La dégradation thermique de la cellulose (figure IV.4) est produite par réaction de déshydratation avec rupture des liaisons glycosidiques qui produisent du lévoglusane et du goudron. Le charbon sous forme de couches de graphène, est produit par des réactions d'aromatization [121].

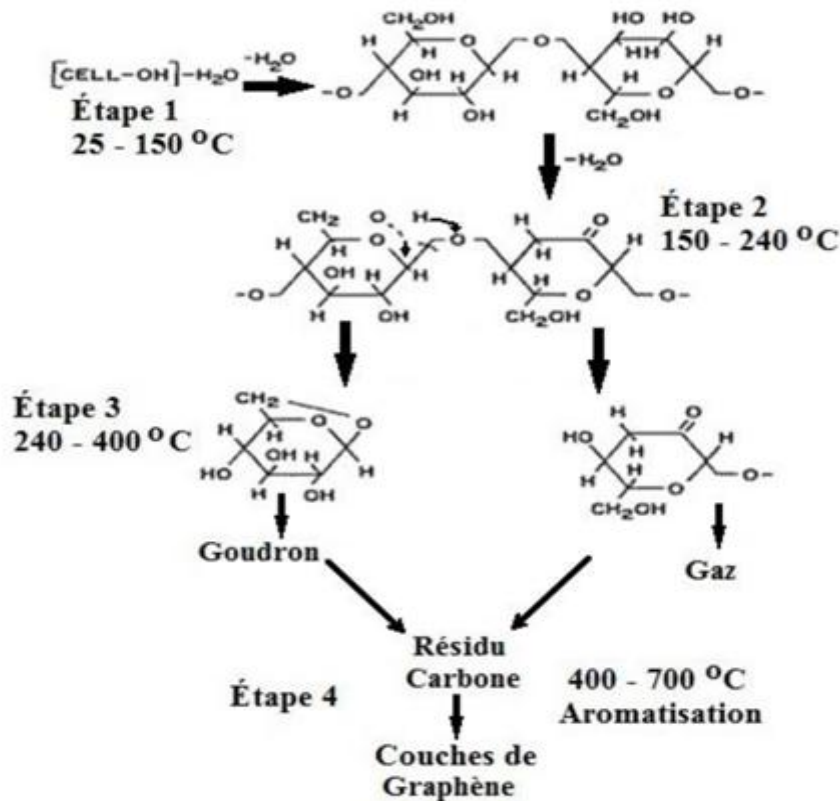


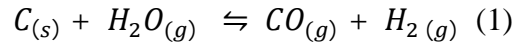
Figure IV.4. Mécanisme de la dégradation thermique de la cellulose proposé par Christner L., Walker P.

Les mécanismes de décomposition thermique de la lignine sont beaucoup plus complexes ; ils sont basés sur la déshydratation et sur des réactions de dépolymérisation similaires à celles proposées pour la cellulose. Etant donnée la composition chimique de la lignine, la production de goudron et de lévoglucosane est moindre que dans le cas de la cellulose, ce qui se traduit par une plus grande production de charbon dans le matériau pyrolysé [122].

IV.1.3.1.2. Mécanisme d'activation sous vapeur d'eau

Afin d'éliminer les goudrons condensés dans la porosité existante et développer une porosité interne élevée, un processus d'activation physique peut être envisagé ; il consiste à traiter la matière dans des fours à atmosphère contrôlée (H_2O vapeur) à des températures comprises entre 800 et 1000 °C. Le produit de ce processus est un solide à haute teneur en carbone, avec une structure poreuse très développée [123].

La réaction 1 est la base de la gazéification du carbone des matériaux carbonisés qui sont précurseurs du charbon actif [124,126].



Les réactions de H₂O avec le carbone génèrent des matières volatiles et des complexes oxygénés de surface (figure IV.5) ; ceux-ci sont produits par adsorption chimique de l'oxygène atomique à la surface de la matière carbonée représentée par C(O). Ensuite, l'oxygène adsorbé C(O) peut générer une liaison C-O à la surface.

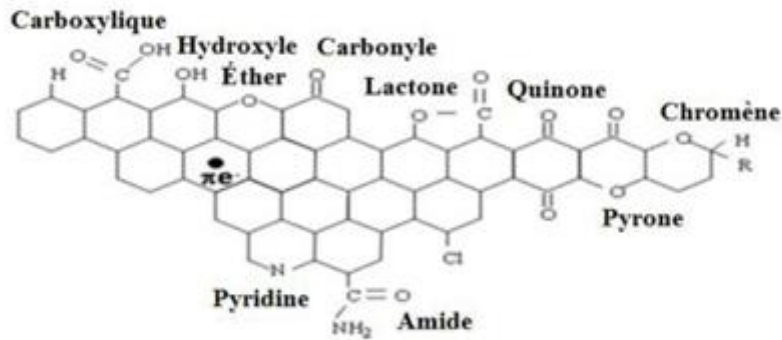


Figure IV.5. Groupes fonctionnels de surface : acide carboxylique, phénol et hydroxyle, quinone, lactone, éther, carbonyle, chromène, pyrone, amide, pyridine [126, 127].

Marsh H., Rodriguiz-Reinoso F. [127] et Manocha S. [128] indiquent que les atomes de carbone ont des réactivités différentes en fonction de leur environnement structural qui varie considérablement au sein de la matière carbonée car il peut faire partie d'anneaux aromatiques polycycliques (base du benzène) qui sont des couches de graphène pliées et découpées. Il y a des atomes de carbone hautement réactifs avec un grand nombre de défauts et de petites quantités d'hétéroatomes (N, O, H) qui étaient initialement présents dans le précurseur ligno-cellulosique et qui forment des groupements fonctionnels.

IV.1.3.1.3. Mécanisme de la carbonisation de matériau modifiée par l'activation chimique H₃PO₄

L'activation chimique des matériaux influence le processus de décomposition thermique, réduisant, dans certains cas, la production de matières volatiles, de goudron et de lévoglucosane, ce qui augmente la production de charbon.

Marsh H., Rodriguez-Reinoso F. [128] ont indiqué que le H₃PO₄ stabilise la structure de la cellulose en présence de chaleur dans une atmosphère d'air. Le mécanisme de réaction de la cellulose avec H₃PO₄ montre la formation d'un ester d'acide phosphorique qui empêche la production de lévoglucosane.

IV.1.4. Activation chimique à différentes concentrations d' H_3PO_4

Au vu des résultats obtenus précédemment nous avons préparé des charbons activés par H_3PO_4 en faisant varier la concentration de l'acide phosphorique. Des échantillons de 50g de charbon actif (algue brune) sont imprégnés dans 200ml de l'acide phosphorique concentré à différentes concentrations (30%, 40%, 50% et 70%) suivi d'une pyrolyse à 600 °C pendant 3 h. Les supports adsorbants obtenus sont caractérisés par l'indice d'iode, indice de bleu de méthylène, méthode de Boehm et spectroscopie IRTF ATR.

IV.1.4.1. Effet de la concentration sur l'indice d'iode et l'indice de bleu de méthylène

L'indice d'iode et l'indice de bleu de méthylène sont des paramètres très importants dans la caractérisation des adsorbants en général et les charbons actifs en particulier et représentent la quantité en mg/g adsorbée par le charbon actif testé [96,129,131]. Ces deux indices ont été utilisés pour donner une indication sur les micros et mésopores des nouveaux charbons actifs préparés [132,134].

Afin de comparer les matériaux étudiés, nous avons mesuré ces indices pour le charbon actif à base de l'algue brune activée chimiquement par H_3PO_4 à différentes concentrations, les valeurs de l'indice d'iode et de l'indice de bleu de méthylène sont données dans le tableau IV.2. La figure IV.6 représente ces valeurs sous forme d'histogrammes.

Tableau IV.2. Récapitulatif des indices d'iode et du bleu de méthylène pour l'algue brune activée chimiquement [94].

$[H_3PO_4]$ en (%)	20%	30%	40%	50%	70%
Indice d'iode (mg/g)	553,96	832,67	907,47	930,91	993,71
Indice du bleu de méthylène (mg/g)	168,8	199,9	250,74	254,91	293,95

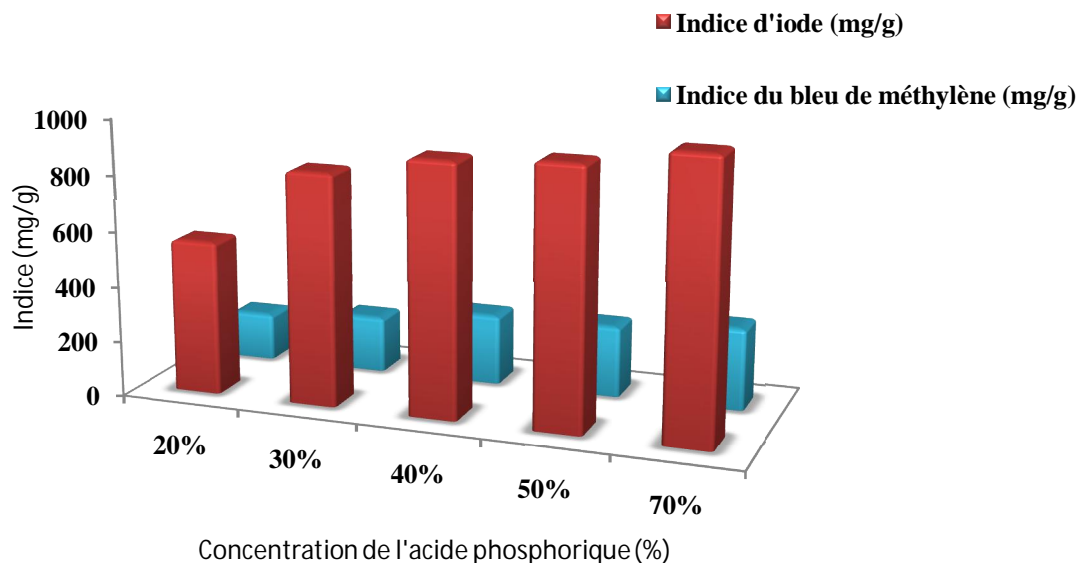


Figure IV.6. Indice d'iode et de Bleu de Méthylène calculés du charbon actif à base de l'algue brune en fonction des concentrations en H_3PO_4 .

Nous remarquons une nette amélioration des deux indices en fonction de l'augmentation de la concentration d' H_3PO_4 . La figure montre une augmentation de l'indice d'iode avec les concentrations en H_3PO_4 , ce qui engendre sensiblement le développement des micropores. Les résultats montrent que la concentration de H_3PO_4 influence fortement la capacité d'adsorption de l'iode I_2 .

Il est de même pour l'indice de bleu de méthylène, on remarque une élévation de la valeur de l'indice du bleu de méthylène au fur et à mesure de l'augmentation des concentrations de l'acide phosphorique jusqu'à atteindre la concentration la plus élevée (figure IV.6 et le tableau ci-dessus IV.2).

En analysant les valeurs de l'indice d'iode et de l'indice du bleu de méthylène notre charbon préparé conviendrait à l'adsorption des petites molécules [130, 135]. En effet le charbon actif préparé à base de l'algue brune (*Cystoseira stricta*), a un indice d'iode de (993,71mg/g) et donc une microporosité importante. Le meilleur charbon actif que nous avons préparé à partir de l'algue brune est celui activé chimiquement avec H_3PO_4 à 70% suivi d'une pyrolyse à $600^\circ C$, son indice d'iode est supérieur à 900 mg/g et celui du bleu de méthylène est de 293,6 mg/g.

IV.1.4.2. Analyse des fonctions de surface par la méthode de Boehm

Le dosage des fonctions de surface a été effectué selon la méthode de Boehm qui correspond au titrage acido-basique des groupements fonctionnels de surface. Les valeurs pour les teneurs en fonction acides des charbons étudiés sont données au tableau IV.3.

Tableau IV.3. Paramètres chimiques des charbons actifs obtenus par la méthode de Boehm.

Paramètres chimiques	Charbons actifs				
	H ₃ PO ₄ à 20%	H ₃ PO ₄ à 30%	H ₃ PO ₄ à 40%	H ₃ PO ₄ à 50%	H ₃ PO ₄ à 70%
Fonctions carboxyliques (-COOH)	0,150	0,267	0,316	0,416	0,5
Lactones (-COO-)	0,133	0,233	0,267	0,233	0,033
Phénols (-OH)	0,017	0,033	0,05	0,183	0,467
Total des fonctions acides (méq g/g)	0,3	0,533	0,633	0,832	1,00

L'analyse des résultats du tableau IV.3 conduit à :

1. Le nombre total des fonctions acides (en méq g/g) augmente en fonction des concentrations de l'acide phosphorique et confirme la présence de plus de groupements oxygénés. Rodriguez-Reinoso et al. (1992) suggèrent que les groupements oxygénés de surface seraient responsables d'une adsorption spécifique de nature hydrophile et constitueraient l'origine des propriétés d'échanges ioniques et électrocinétiques à la surface du charbon activé. Nous avons donc pris en compte, en plus des fonctions acides, les anions contenus dans la structure des charbons actifs [136].

2. La relation entre les fonctions carboxyliques, phénols et concentration en H₃PO₄ est proportionnelle.

IV.1.4.3. Analyse des spectres IRTF ATR des charbons actifs à différentes concentrations

Les spectres IRTF en mode ATR des charbons actifs préparés par activation avec des concentrations massiques de l'acide phosphorique (20%, 30%, 40%, 50% et 70%) sont représentés dans la figure IV.7. Les bandes infrarouge visibles sont reportées dans le Tableau IV.4.

1. Les bandes de transmission observées entre 1350 et 900 cm⁻¹ sont dues aux groupements phosphates.

2. Les bandes multiples situées entre 1270 et 1060 cm⁻¹ sont attribués au mode de vibration d'élongation du groupement P=O dû aux d'hydrogènes liés par les phosphates ou polyphosphates et de la vibration d'élongation O-C de la liaison P-O-C et P=OOH [137, 138].

3. La bande moyenne à 1074 cm^{-1} serait due aux vibrations d'élongation du groupement P-O-P du polyphosphate, ou de la liaison ionisée P^+-O^- des esters de phosphate acide [139, 140].

4. Les spectres montrent des bandes larges centrées autour de $3300\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ et qui pourraient être attribuées à des groupes hydroxyles.

5. Les bandes autour de $2900\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ sont associée aux vibrations d'élongation –C-H symétrique et asymétrique du groupement $-\text{CH}_2$.

6. La bande vers 1730 cm^{-1} caractéristique de la vibration d'élongation C=O des groupements carboxyliques. Avec une augmentation de la concentration d' H_3PO_4 de 20% à 70%, l'intensité relative de la bande augmente, ce qui induit une augmentation de la concentration en groupements carboxyliques.

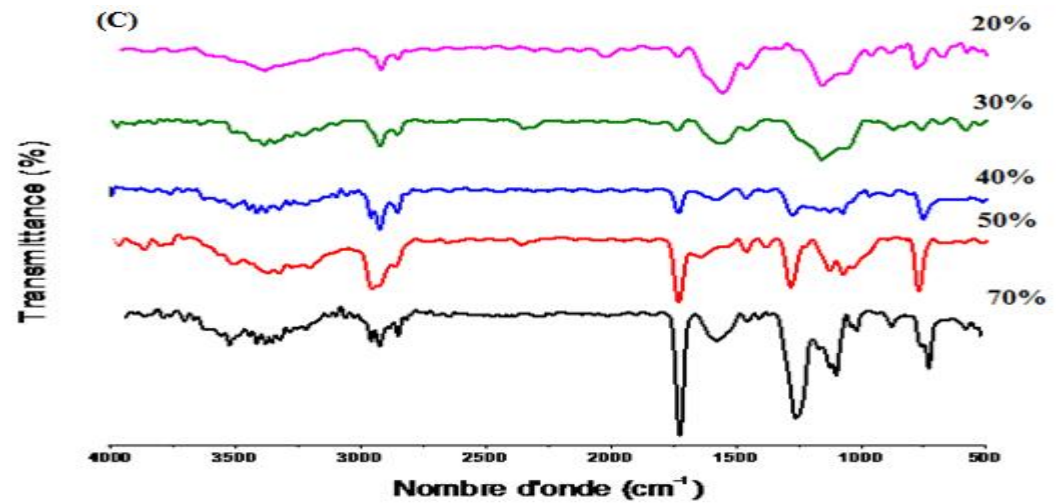
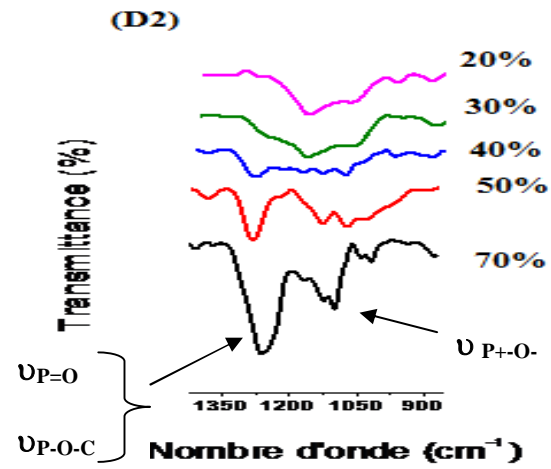
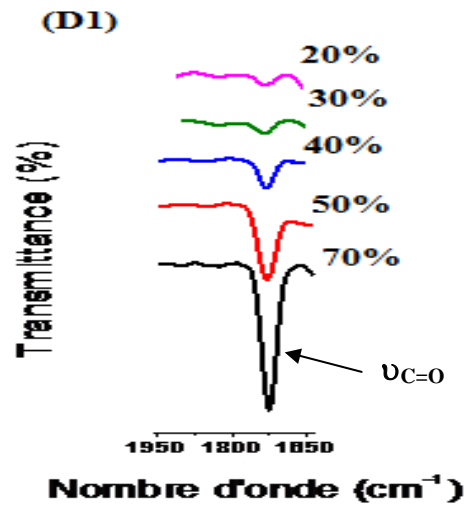


Figure IV.7. Spectre IRTF ATR des charbons activés chimiquement par l'acide phosphorique avec des concentrations massiques (20%, 30%, 40%, 50% et 70%).

(C) Spectres entiers (4000-500 cm^{-1})

(D1) Spectres dans la région 1350-900 cm^{-1}

(D2) Spectres dans la région 1950-1650 cm^{-1}

Tableau IV.4. Attribution des bandes d'absorption observées dans les spectres IRTF-ATR du charbon de l'algue brune à différentes concentration de H₃PO₄.

Groupements fonctionnels	Nombre d'onde (cm ⁻¹)				
	Algue brune activé par H ₃ PO ₄ à 20%	Algue brune activé par H ₃ PO ₄ à 30%	Algue brune activé par H ₃ PO ₄ à 40%	Algue brune activé par H ₃ PO ₄ à 50%	Algue brune activé par H ₃ PO ₄ à 70%
O-H	3385 (f)	3401 (f)	3376 (f)	3410 (f)	3410 (f)
C-H	2925 (f)	2927 (f)	2959 (f)	2957 (f)	2957 (f)
	2854 (f)	2854 (f)	2930 (f)	2853 (f)	2920 (f)
			2855 (f)		2853 (f)
C=O	-	-	-	1730 (m)	1730 (F)
C=C	1533 (f)	1459 (f)	1533(w)	-	1533 (f)
P=O	1170 (m)	1156 (m)	1275 (m)	1161 (F)	1266 (F)
			1170 (m)		1171 (m)
P-O-C	-	-	1125 (m)	-	1127 (m)
P⁺-O⁻	1062 (m)	1054 (m)	1104 (m)	1075 (m)	1101 (m)

Pour les charbons activés à l'acide phosphorique, l'augmentation de la concentration, jusqu'à 70%, a conduit à une augmentation de l'intensité de toutes les bandes de transmission, ce qui suggère une contribution des groupements de surface à l'apparition des groupements oxygénés. Les résultats trouvés sont en accord avec ceux donnés par la méthode de Boehm. H₃PO₄, en tant qu'oxydant fort, oxyde les atomes de surface et leur font perdre des électrons pour être chargés positivement, sont captés par l'oxygène qui acquiert une charge négative et pourrait se fixer sur les oxydes de surface [141].

Pour suivre l'évolution de ces bandes, nous avons estimé quantitativement l'aire et l'intensité relative des différentes bandes attribuées aux divers groupements des composés phosphate. L'intensité relative des bandes est définie comme le rapport de l'aire de la bande considérée sur l'aire totale de toutes les bandes assignées aux groupements phosphate dans ce domaine. Sur la figure IV.8 nous donnons les intensités relatives des bandes correspondant aux groupements P=O, O-C de P-O-C et P⁺-O⁻ pour les cinq charbons et particulièrement celles liées aux groupements oxygénés .

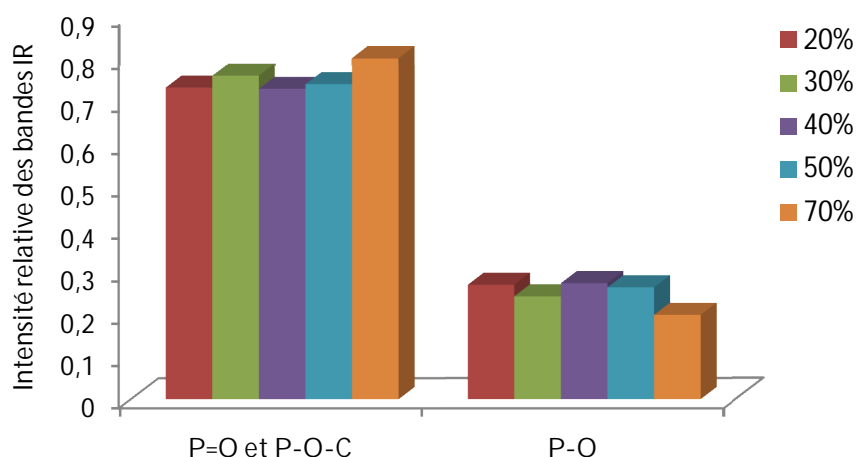


Figure IV.8. Intensités relatives des bandes IR des groupements P=O, O-C de P-O-C et P⁺-O⁻

L'analyse des résultats de la figure IV.8 montre qu'avec l'augmentation de la concentration de l'acide phosphorique :

1. Une augmentation de l'intensité relative des bandes liées aux groupements P=O dû aux d'hydrogènes liés par les phosphates ou polyphosphates et des groupements O-C de la liaison P-O-C.

2. Par contre l'intensité relative des bandes liées aux groupement P⁺-O⁻ (liaison ionisée) dans les esters de phosphate acide reste constante.

Ces résultats sont en accord avec le mécanisme d'action de l'acide phosphorique sur le matériau tel que la formation d'une structure réticulée qui est due à des interactions entre le charbon et H₃PO₄, conduisant à la formation des liaisons phosphates entre les fragments dans le charbon [142, 143].

IV.1.5. L'effet thermique sur la qualité charbon obtenu

Le charbon activé chimiquement par l'acide phosphorique a 70% subit une pyrolyse dans la plage de températures 650°C -750°C selon le même protocole. Les charbons obtenus sont caractérisés par l'indice d'iode, l'indice du bleu de méthylène et la spectroscopie IRTF ATR.

IV.1.5.1. Effet de la température de pyrolyse sur l'indice d'iode et indice de bleu de méthylène

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau IV.5, nous observons une amélioration de l'indice d'iode et de bleu de méthylène avec l'augmentation de la température.

Tableau IV.5. Valeurs des indices d'iode et du bleu de méthylène pour l'algue brune activée chimiquement (70%) à différentes températures [94].

Température (°C)	600	650	700	750
Indice d'iode (mg/g)	993,71	1008,17	1047,05	1120,20
Indice du bleu de méthylène (mg/g)	293,95	295,95	298,35	298,86

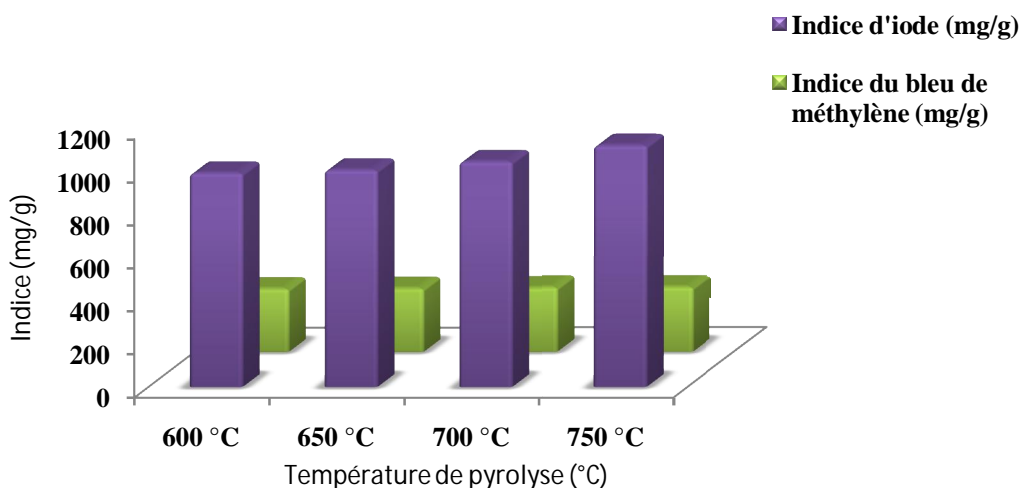


Figure IV.9. Indices d'iode et de Bleu de Méthylène du charbon actif à base d'algue brune en fonction de la température.

L'analyse des résultats de la figure IV.9, montre que les valeurs de l'indice d'iode varient entre 993,71 mg/g et 1120,20 mg/g ce qui indique une microporosité importante des charbons actifs et leur confère une grande capacité d'adsorption des molécules de petite taille.

Les valeurs de l'indice de BM varient entre 293,95 mg/g et 298,86 mg/g ce qui confère aux charbons activés une mésoporosité importante.

L'augmentation de la température favorise le réarrangement de la matière organique et conduit à une structure poreuse. Les résultats montrent qu'à la température de 750°C est la

température optimale pour la préparation d'un charbon actif qui possède les capacités d'adsorption les plus importantes.

IV.1.5.2. Suivi de l'effet de la température de la pyrolyse par IRTF-ATR

Sur la figure IV.10 nous représentons les spectres IRTF-ATR des charbons de l'algue brune activés avec l'acide phosphorique à 70% suivi d'une pyrolyse pendant 3h à des températures variant entre 600 – 750°C. Les spectres IRTF ATR des charbons actifs présentent un certain nombre de modifications. Les bandes les plus significatives sont regroupées dans le tableau VI.6.

Tableau IV.7. Attribution des bandes (cm^{-1}) associés dans les spectres IRTF-ATR à différentes température de pyrolyse.

Groupements fonctionnels	Nombre d'onde (cm^{-1})			
	Algue brune activé par H_3PO_4 à 600°C	Algue brune activé par H_3PO_4 à 650°C	Algue brune activé par H_3PO_4 à 700°C	Algue brune activé par H_3PO_4 à 750°C
O-H	3401 (m)	3381 (m)	3374 (m)	3358 (m)
C-H	2960 (f)	2965 (f)	2966 (m)	2968 (F)
	2927 (f)	2927 (f)	2925 (m)	2920 (F)
	2857 (f)	2854 (f)	2857 (m)	2850 (F)
C=O	1738 (m)	1734 (f)	1729 (F)	1726 (F)
C=C	-	-	1585(f)	1577 (f)
P=O	-	-	1275 (m)	1264 (F)
P-O-C	-	-	1165 (m)	1124 (F)
				785 (F)
P⁺-O⁻	-	-	1104 (m)	1075 (m)

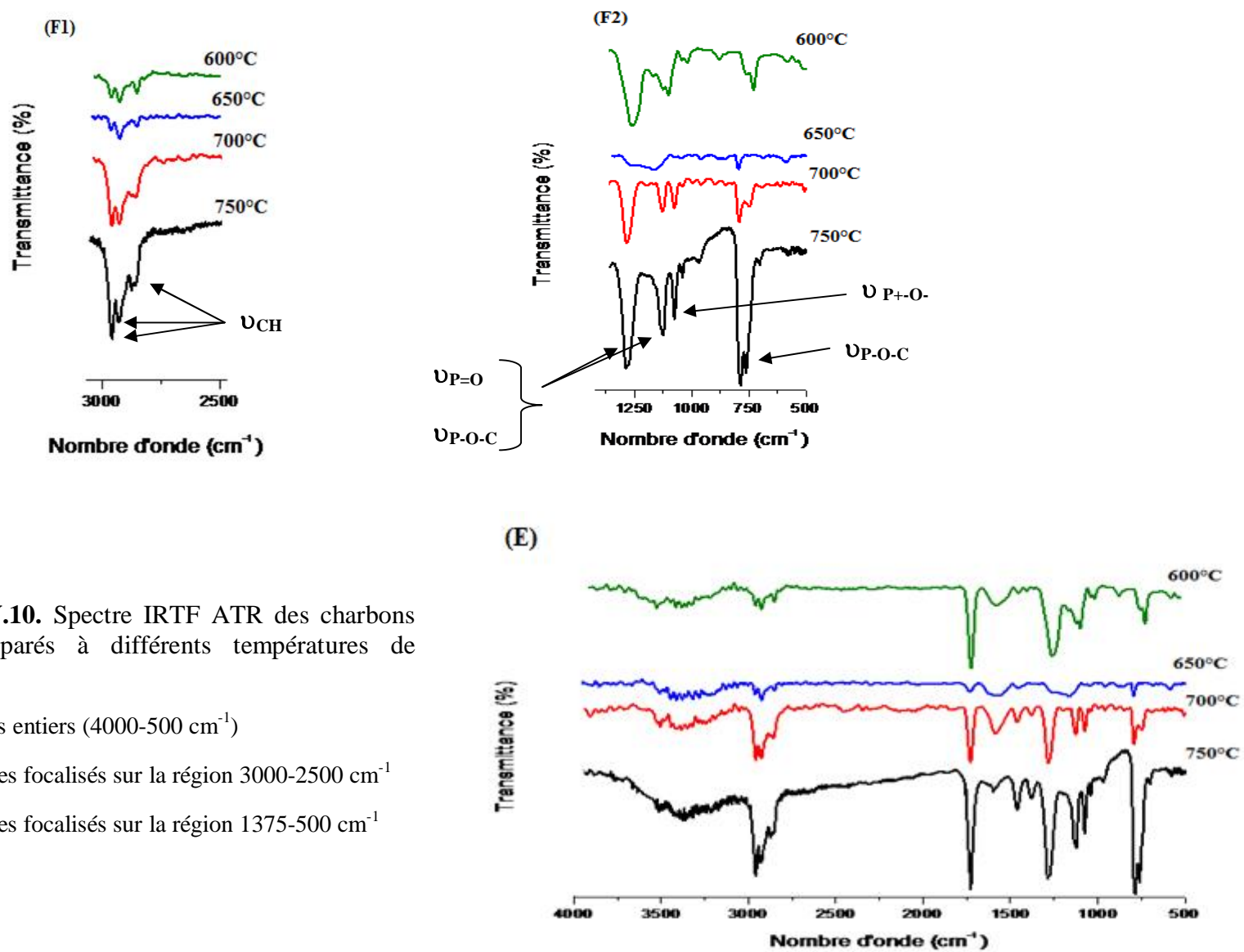


Figure IV.10. Spectre IRTF ATR des charbons actifs préparés à différentes températures de pyrolyse.

(E) Spectres entiers (4000-500 cm⁻¹)

(F1) Spectres focalisés sur la région 3000-2500 cm⁻¹

(F2) Spectres focalisés sur la région 1375-500 cm⁻¹

L'analyse des spectres IR montre :

1. Qu'avec l'augmentation de la température de pyrolyse, l'intensité des bandes dans la région $3600 - 3200 \text{ cm}^{-1}$ caractéristiques de la vibration d'élongation de la liaison O-H des groupements hydroxyles augmente. Le déplacement de cette bande vers des nombres d'ondes plus bas indique la présence de ponts d'hydrogène relativement fort [144].

2. La présence des bandes caractéristiques des groupements $-\text{CH}_3$ et $-\text{CH}_2$ (2968 , 2920 et 2850 cm^{-1}) suggère l'existence de groupements aliphatiques [145] dont la teneur augmente au fur à mesure que la température de pyrolyse augmente. On observe l'augmentation de l'intensité de la bande de la liaison C=O des acides carboxyliques.

3. La bande située à 1580 cm^{-1} correspond aux vibrations dans le plan des anneaux aromatiques [145]. Elle perd de son intensité, progressivement, avec l'augmentation de la température, ce qui influence sur le changement de substitution des anneaux aromatiques.

4. La bande à 1280 cm^{-1} correspondant à vibration d'élongation de la liaison C-O et pourrait être associée aux phénols, acide carboxylique et le groupement P-O-C. Elle peut aussi être attribuée à la liaison P=O des groupements phosphates d'ester, au groupement P=OOH.

5. La bande à 1125 cm^{-1} correspondant aux composés phosphoreux [146].

6. La bande à 1074 cm^{-1} pourrait être attribuée à la vibration d'élongation de P-O-P des polyphosphates, ou la liaison ionisée $\text{P}^+ - \text{O}^-$ des esters de phosphate acide [139, 140].

7. La bande à 780 cm^{-1} caractéristique de la vibration d'élongation de P-O-C des composés phosphoreux.

L'activation chimique de l'algue brune à différentes températures est régie d'un côté par la formation des différents groupements fonctionnels et de l'autre par le départ des groupes aromatiques. Le spectre IRTF ATR à 750°C est le plus riche et indique la présence des groupements fonctionnels nombreux et variés.

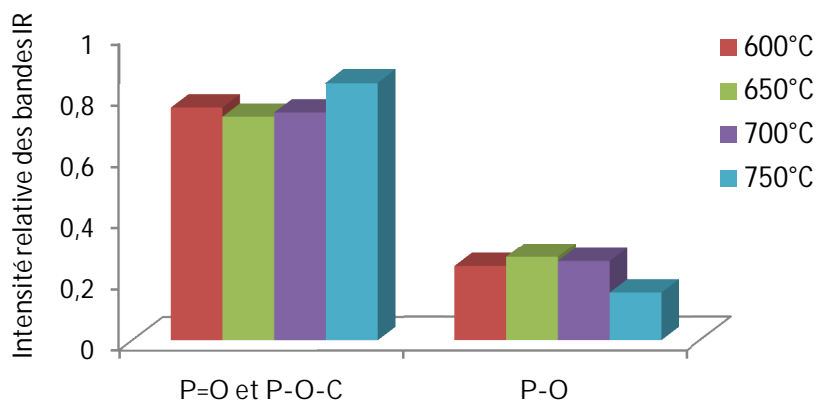


Figure IV.11. Evolution des bandes d'absorption des groupements phosphates à différentes températures.

Afin de pouvoir différencier l'influence de température de pyrolyse sur le charbon activé à l'acide phosphorique (70%), l'évolution des bandes d'absorption des groupements phosphates a été étudiée en déterminant leur intensité relative. La figure IV.11 récapitule ces évolutions. D'après le tracé des évolutions, on remarque l'augmentation des ions P=O et P-O-C en fonction de la température et une légère diminution de l'ion P⁺-O⁻, qui semble en partie due à la fixation de l'acide phosphorique à la surface du précurseur.

IV.1.5.3. Mécanisme d'activation avec l'acide phosphorique

L'imprégnation par l'acide phosphorique dans les matériaux modifie le mécanisme de décomposition thermique de la biomasse par estérification et volatilisation, ce qui réduit la formation de lévoglucosane. Le H₃PO₄ stabilise la structure de la cellulose en présence de chaleur dans une atmosphère d'air [127].

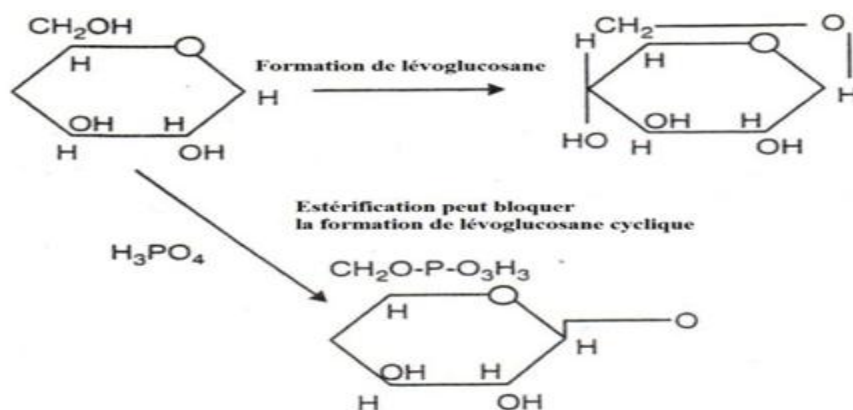


Figure VI.12. Mécanisme de réaction proposé par Jagtoyen pour les retardateurs de flamme de cellulose imprégnée par H₃PO₄. Prise de Marsh H., Rodriguez-Reinoso F. et modifiée [127].

Laine J. et al. [147] indiquent qu'aux températures utilisées pour la carbonisation, le H_3PO_4 imprégné se transforme en oxydes de phosphore (PO_x) et que, dans le cas du P_4O_6 , celui-ci se volatilise à 423°C ; Fiero V. et al. [148] rapportent que P_4O_6 fond et s'évapore à 580°C .

Les procédés d'activation chimiques profitent des conduits capillaires de la structure botanique du matériau ligno-cellulosique lors de l'imprégnation ce qui assure une diffusion rapide et uniforme de solutions telles que H_3PO_4 [127,149].

Réactions à température $<150^\circ\text{C}$

Les réactions entre H_3PO_4 et la biomasse commencent dès qu'ils sont mélangés. À 50°C , des modifications physiques et chimiques sont observées ; d'abord, l'acide attaque l'hémicellulose et la lignine qui sont des polymères amorphes et ensuite, la cellulose cristalline qui est plus résistante à l'hydrolyse acide. Par des réactions de déshydratation et de dégradation, plusieurs liens glycosidiques de la cellulose sont brisés et produisent du D-glucose qui fond à 146°C . De même les liaisons aryle-éther dans la lignine sont rompues et par catalyse acide, des liens éther forment des cétones [127, 149].

Réactions à des températures moyennes (entre 150 et 450°C)

Entre 200 et 250°C , des réactions de dépolymérisation apparaissent et à des températures supérieures à 300°C , engendrent la formation de CO_2 , CO et CH_4 ce qui donne des rendements élevés de formation de carbone dus à des réactions d'estérification qui produisent du phosphate de cellulose et empêchent la formation de lévoglucosane.

A 280°C , des structures poly-aromatiques sont reliées par des liens phosphatés et polyphosphate. Lorsque la température augmente de 350 à 450°C , des réactions de condensation et de cyclisation augmentent l'aromaticité et les unités poly-aromatiques qui servent d'embryons pour les couches de graphène.

Réactions à température $>450^\circ\text{C}$

Formation d'ester d'acide phosphorique ; plus la concentration de l'acide augmente plus la structure d'ester de l'acide phosphorique est apparente dans les spectres d'absorption infrarouge par la présence des bandes d'absorption qui caractérisent les liaisons $\text{P}=\text{O}$, $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ et P^+-O^- .

IV.1.5.5. Application à l'adsorption

Nemchi et al [94] ont étudié la capacité d'adsorption de l'algue marine la *Cystoseira stricta* activée chimiquement par l'acide phosphorique pour l'élimination d'un colorant industriel qui est le jaune de Supranol (4GL). La variation des paramètres d'activation, à savoir la concentration d' H_3PO_4 et la température de pyrolyse. Ils ont testé ces nouveaux charbons par l'étude des isothermes et des cinétiques ainsi que l'effet de la température. Les résultats de cette étude montrent que les capacités d'adsorption des nouveaux charbons actifs préparés au laboratoire SEA2M augmentent d'une manière significative. Les résultats obtenus prouvent que les charbons actifs ont été nettement améliorés et dans la dépollution des eaux ont montré une efficacité.

IV.1.6. Conclusion

L'analyse des résultats obtenus, montre que :

1. Le traitement chimique ou physique que subit l'algue brune influe sur les caractéristiques du charbon et par conséquent sur sa capacité d'adsorption. L'analyse des spectres IRTF ATR, montre que :

- ✓ L'activation de l'algue brune par la vapeur d'eau crée groupements du type C=O associées aux groupements carboxyliques.
- ✓ La pyrolyse a pour effet de ramifier les chaînes moléculaires.
- ✓ L'activation chimique par l'acide phosphorique conduit à l'apparition de groupements fonctionnels du type P=O des groupements phosphates d'ester, de P-O-P des polyphosphates, ou la liaison ionisée P^+-O^- des esters de phosphate acide et le groupement P-O-C. qui enrichissent la structure de notre précurseur.

2. l'activation chimique de l'algue marine par l'acide phosphorique suivie d'une pyrolyse a permis de préparer de bons charbons actifs avec des caractéristiques structurales intéressantes en agissant sur les paramètres d'activation.

3. En faisant varier la concentration massique de l'acide phosphorique nous obtenons un charbon actif ayant une bonne micro et mésoporosité, caractérisé par la valeur élevée de l'indice d'iode et de l'indice du bleu de méthylène.

4. Avec l'augmentation des concentrations de l'acide phosphorique pendant l'activation chimique induit un enrichissement du charbon en groupements fonctionnels et augmente ainsi la capacité d'adsorption du précurseur, comme déduit de l'analyse des spectres IRTF/ATR.

DEUXIÈME PARTIE

IV.2.1. Introduction

De nombreux procédés chimiques ou physiques sont en application pour le traitement des eaux. Cependant, chacune de ces méthodes présente des avantages et des inconvénients [150, 151, 152]. L'adsorption sur charbon actif (adsorbant) est vivement sollicitée par les industriels pour remédier aux problèmes liés au traitement des eaux, en particulier, les eaux chargées en matière organique [153, 154, 155].

Le colorant étudié est un colorant cationique, violet de gentiane [156] ; l'adsorption a été suivie en déterminant le temps de contact, la dose et le pH.

Cependant, ses produits (adsorbant /adsorbé) nécessitent des analyses qualitatives pour mieux comprendre les mécanismes d'adsorption [157].

Dans ce travail nous étudions les phénomènes d'adsorption par la spectroscopie IRTF pour la première fois pour comprendre les facteurs influençant l'adsorption telle que : temps de contact, la dose et le pH.

IV.2.2. Caractérisation du charbon

IV.2.2.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La figure ci-dessous représente l'analyse par microscopie électronique à balayage pour l'adsorbant étudié. La morphologie montre d'un point de vue qualitatif que la surface du support présente l'aspect de feuillets avec une morphologie homogène et uniforme. L'image traduit une variation dans la taille et la forme des pores.

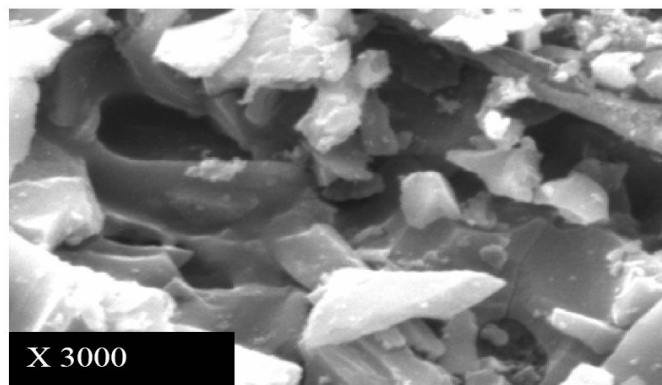


Figure IV.13. Micrographe MEB du charbon actif Riedel.

IV.2.2.2. Détermination du pH_{PZC}

Pour des valeurs de pH inférieures à pH_{PZC} , l'adsorbant présente une charge superficielle positive qui favorise l'adsorption des composés chargés négativement, tels que des colorants anioniques. Dans le cas où le pH est supérieur à pH_{PZC} , l'adsorbant présente une charge de surface négative qui favorise l'adsorption des composés chargés positivement, tels que le VG [158]. Ainsi, on peut conclure que l'adsorption de ce colorant par le charbon actif commercial Riedel doit être favorisé dans des milieux dont le pH est supérieur à 6,8.

Cette observation permet de conclure que le mécanisme d'adsorption est basée sur les interactions électrostatiques entre l'adsorbant qui a une surface chargée négativement et le VG colorant chargé positivement [159, 160].

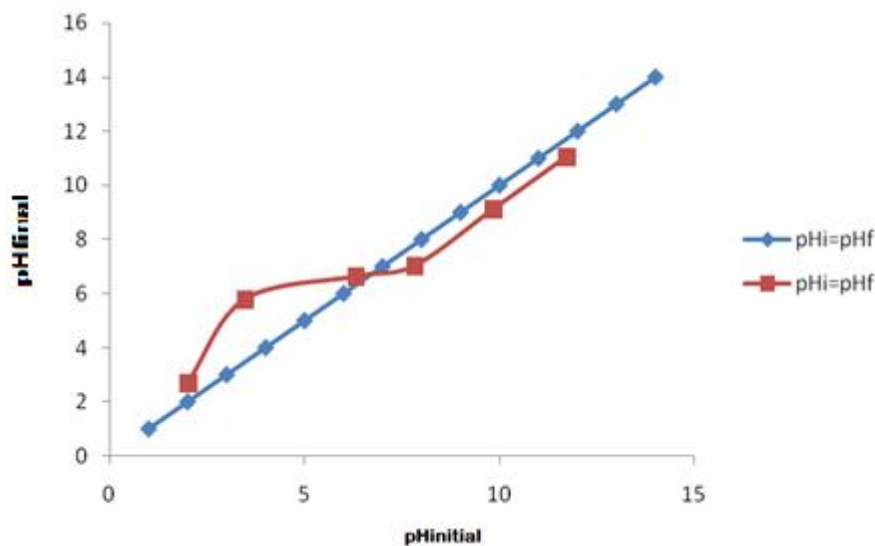


Figure IV.14. Courbe représentant le pH_{zpc} du charbon actif Riedel.

IV.2.3. Tests d'adsorption

Le but est d'exprimer la capacité d'adsorption du charbon actif, en vue d'éliminer le violet de gentiane à partir de la phase aqueuse, différents paramètres sont considérés, tels que le temps de contact, la concentration solide/liquide, le pH et la température.

IV.2.3.1. Elimination du colorant

Conditions opératoires

Pour chaque expérience d'adsorption, réalisée via un procédé de bain thermostaté. À l'issue de l'équilibre, la suspension est centrifugée et la quantité adsorbée est déterminée par différence entre les concentrations initiale et finale.

Différents paramètres ont été considérés : pH, la dose, temps de contact et température du bain. Le tableau IV.8 regroupe l'ensemble des conditions opératoires.

Tableau IV.8. Condition opératoires considérées.

1/ Le temps d'équilibre				
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg/L)	Concentration de l'adsorbant (g/L)	pH de la solution	Température (°C)
5	300 500	2	6	25
10				
20				
30				
60				
120				
180				
240				
2/ La concentration solide/liquide				
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg/L)	Condition de l'adsorbant (g/L)	pH de la solution	Température (°C)
60	300 500	2	6,30	25
		4		
		8		
		12		
		16		
3/ pH				
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg/L)	Concentration de l'adsorbant (g/L)	pH de la solution	Température (°C)
60	300 500	4	3,85	25
			5,3	
			6,30	
			8,05	
			11,52	
4/Isotherme d'adsorption				
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg/L)	Concentration de l'adsorbant (g/L)	pH de La solution	Température (°C)
60	800	4	11,52	25
	1000			
	1300			
	1500			
	1900			
	2100			
	2300			
	2500			
	3000			
	3500			

IV.2.3.2. Balayage et courbe d'étalonnage

Avant d'établir la courbe d'étalonnage du violet de gentiane par spectrophotométrie, un balayage est nécessaire afin de déterminer la longueur d'onde maximale d'absorption qui est de 588 nm.

Pour violet de gentiane, nous avons utilisé la même méthode qui consiste à préparer d'abord une solution mère I (SMI) de concentration donnée, à partir de laquelle nous préparons par dilutions successives, une série de solutions filles de concentrations bien déterminées. Les solutions ont été analysées à l'aide du spectrophotomètre Shimadzu 1240 UV-VIS. La figure IV.14 présente la courbe d'étalonnage.

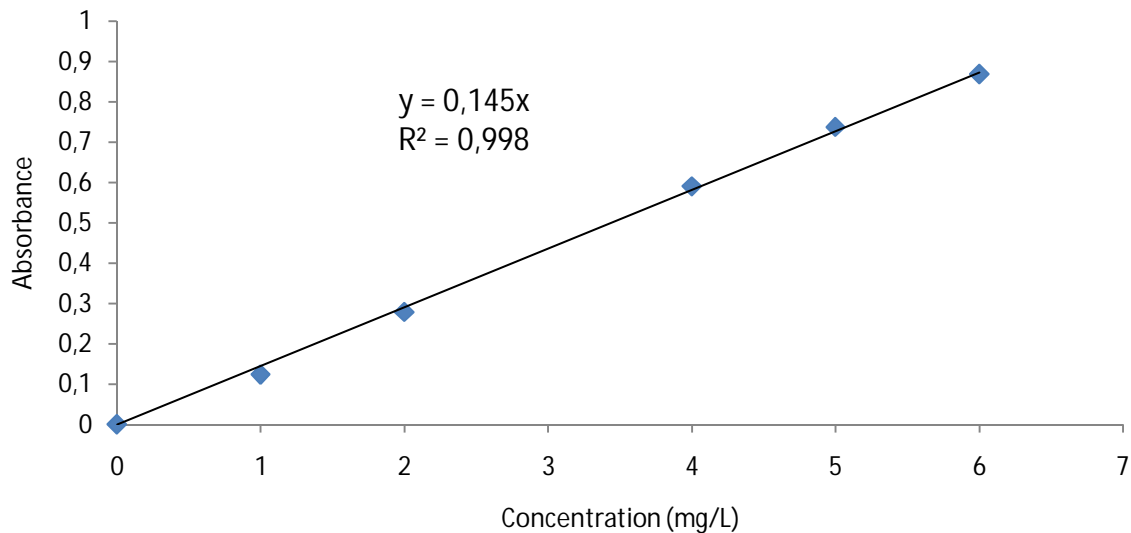


Figure IV.14. Courbe d'étalonnage du violet de gentiane, à 588nm.

L'évolution de la densité optique est linéaire pour le colorant violet de gentiane, avec un coefficient de détermination, R^2 , égal à 0,998. On utilise l'équation $A = 0.145 C$ pour déterminer la concentration en violet de gentiane d'une solution donnée.

IV.2.3.3. Influence des conditions opératoires

IV.2.3.3.1. Détermination du temps d'équilibre d'adsorption

Parmi les facteurs influençant l'adsorption, nous citons le temps de contact. L'étude de l'adsorption du violet de gentiane sur le charbon actif commercial (Riedel) en fonction du temps permet de déterminer la durée nécessaire pour obtenir l'équilibre de fixation de ce

colorant sur le charbon étudié. Dans le but de déterminer le temps d'équilibre d'adsorption, des volumes de 25 mL prélevés des solutions concernées de concentrations de 300 mg/L et 500 mg/L pour le colorant. Les solutions de ce composé ont été successivement mises en contact avec 0,1 g de charbon utilisé. Les solutions ont été analysées au bout de 5 à 240 minutes pour le colorant. Les résultats obtenus sont représentés graphiquement avec le taux d'élimination en fonction du temps $\frac{(C_0 - C_{eq})}{C_0} \times 100 = f(t)$.

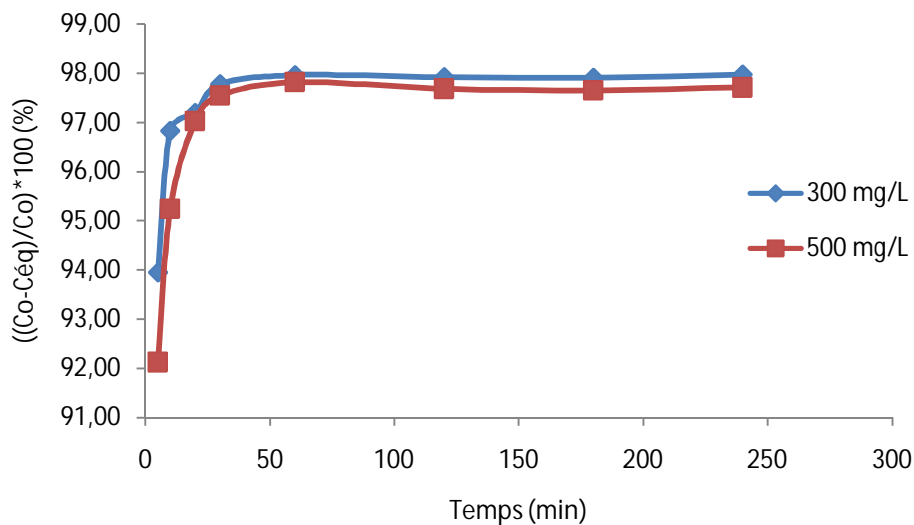


Figure IV.15. Taux d'élimination du violet de gentiane en fonction du temps pour charbon actif Riedel.

La figure IV.16 illustre les résultats obtenus pour l'adsorption du violet de gentiane. Cette figure montre que l'équilibre est atteint assez rapidement.

On peut voir que le taux d'élimination augmente avec le temps jusqu'à un palier de saturation où il ne change plus, montrant que l'interaction adsorbant adsorbé a atteint l'équilibre. On remarque que le temps d'équilibre est de 60 min ou le temps de la saturation.

IV.2.3.3.2. Effet de la concentration solide/liquide

Un autre facteur influençant les propriétés de l'adsorption est la dose du charbon actif, car elle permet de déterminer le degré de l'adsorption et aussi de connaître le coût du charbon actif par unité de solution traitée. Dans le but d'étudier l'influence de la dose de l'adsorbant sur le taux d'élimination du colorant, nous avons suivi les étapes suivantes : 25 mL d'une solution de violet de gentiane de concentration de 300 mg/L, 500 mg/L a été mélangé et agité avec des doses comprises entre 2 et 16 g/L de charbon actif étudié pendant le temps de contact.

L'influence de la dose sur le taux d'élimination du violet de gentiane est illustrée sur la figure IV.16.

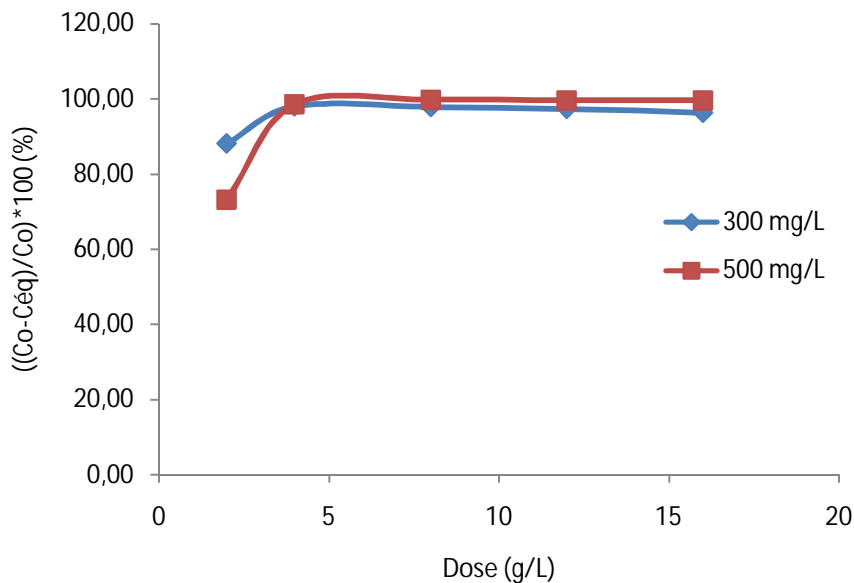


Figure IV.16. Taux d'élimination du violet de gentiane en fonction de la dose par Riedel.

Nous constatons que la quantité adsorbée augmente au fur et à mesure que la dose augmente. À partir de dose 4g/L, le taux d'élimination demeure pratiquement constant. Cette amélioration peut être justifiée par l'augmentation des sites d'adsorption avec l'augmentation de la masse. Pour la suite des travaux, nous allons prendre une concentration de 4g/L.

IV.2.3.3.3. Effet du pH

Le pH joue un rôle important dans le processus d'adsorption. Beaucoup d'études ont montré que le pH est un facteur important pour la détermination du potentiel d'adsorption des composés organiques cationiques et anioniques [161, 162,163].

En général, les espèces acides s'adsorbent mieux à pH faibles tandis que les espèces basiques le font mieux à pH plus élevé. Les études électrostatiques ont montré que les charbons actifs avec une prédominance de groupements fonctionnels basiques présentent un groupement fonctionnel positif par opposition à un potentiel de surface négative pour les charbons actifs avec une prédominance en groupes fonctionnels acides [164]

Nous avons étudié cinq valeurs de pH pour l'adsorption du violet de gentiane à des concentrations initiales de 300 mg/L et 500 mg/L. Les résultats d'adsorption de ce composé en fonction du pH sont représentés dans la figure IV.17.

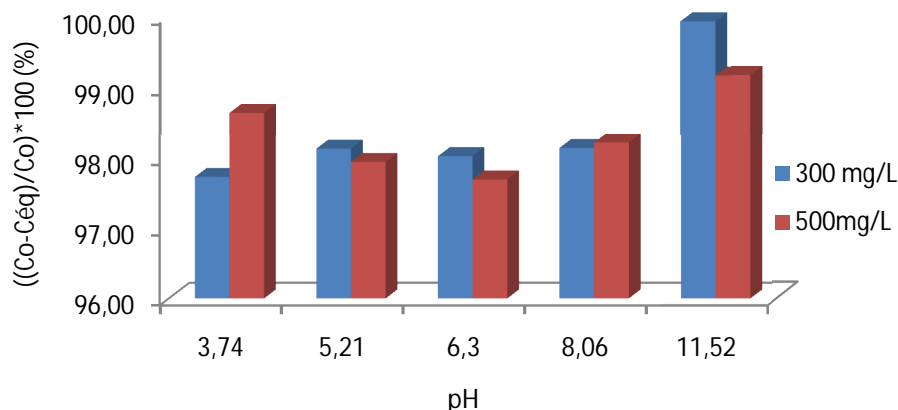


Figure IV.17. Effet du pH sur l'adsorption du violet de gentiane.

Pour 300 mg/L, le taux d'élimination demeure pratiquement constant, entre 3,74 et 8,06, au-delà, le taux d'élimination augmente. Nous avons trouvé un pH de 11,52, Ceci peut être expliqué par le point de charge zéro. Le pH_{pcz} du charbon actif commercial Riedel a été estimé à 6,8. De ce fait, la surface du charbon se charge positivement à $pH < 6,8$ et négativement à $pH > 6,8$. On remarque que le pH de la solution supérieur à la valeur de pH_{pcz} , on peut dire qu'il y a: attraction, ce qui explique l'augmentation du pourcentage d'élimination.

IV.2.3.3.4. Effet de la température

Dans la nature, les phénomènes d'adsorption sont généralement exothermiques alors que la désorption est endothermique. De ce fait, on peut admettre qu'une augmentation de la température affecte beaucoup plus l'adsorption physique que chimique. De nombreuses études de l'influence de la température sur l'adsorption ont été réalisées [165, 166, 167, 168]. Ces études ont montré que la relation entre la température et l'adsorption dépend essentiellement du couple adsorbant/adsorbat.

Afin d'étudier l'influence de la température sur l'adsorption du violet de gentiane par l'adsorbant étudié. Des flacons contenant 25 mL de solution des concentrations 800 et 1000mg/l du colorant auxquelles nous avons ajouté la dose trouvée pour le charbon, l'ensemble est placé dans un bain marie à l'aide d'un thermostat réglé successivement à différentes températures (298, 308 et 318 °K) pour chaque concentration, l'ensemble est agité pendant un temps déterminé puis filtré et analysé par spectrophotométrie.

Les résultats d'adsorption de ces composés en fonction de la température sont représentés graphiquement sur la figure IV.18.

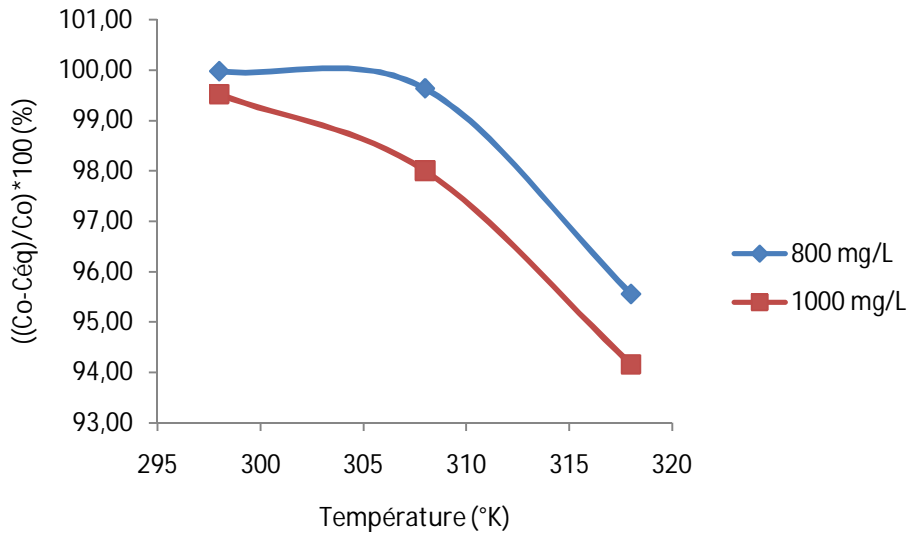


Figure IV.18. Effet de la température sur l'adsorption du violet de gentiane par Riedel.

D'après la représentation graphique, on remarque que lorsque la température augmente on assiste à une diminution du taux d'élimination pour le colorant étudié. Donc, on peut déduire que l'excitation thermique de la réaction d'adsorption n'a pas amélioré la capacité d'adsorption de notre adsorbant, ce qui relève de l'étape de désorption dans le mécanisme de l'adsorption indiquant que le processus est exothermique.

IV.2.3.3.5. Grandeurs thermodynamiques

Les paramètres thermodynamiques, mettent en évidence le chargement de l'énergie libre de Gibbs, ΔG , de l'enthalpie, ΔH , et de l'entropie, ΔS , permettent de prévoir la spontanéité d'un processus. D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un effet thermique [169, 170] qui peut être soit exothermique ($\Delta H < 0$) ou endothermique ($\Delta H > 0$). La mesure de la chaleur ΔH est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption.

Les grandeurs thermodynamiques sont déterminées à partir de l'équation de Van't Hoff.

$$\ln K_d = \left(\frac{-\Delta H}{RT} \right) + \left(\frac{\Delta S}{R} \right) \quad (\text{Éq IV.1})$$

Où :

K_d : Coefficient de distribution.

ΔH : Enthalpie (Joule/ mole).

ΔS : Entropie (Joule/ mole.K).

T : Température absolue (K).

R : Constante des gaz parfait (8,314 Joule/mole.K)

Le coefficient de distribution représente le rapport entre la quantité adsorbée à l'équilibre et la concentration dans la solution, soit :

$$K_d = \frac{(C_0 - C_{eq})V}{C_{eq}.m.1000} \quad (\text{Éq IV.2})$$

Avec

K_d : coefficient de distribution (L/g)

C_0 : concentration initiale de l'adsorbant (mg/L)

C_{eq} : concentration à l'équilibre de l'adsorbant (mg/L)

V : volume de l'adsorbant (mL)

m : masse de l'adsorbant (g)

La relation thermodynamique de Gibbs-Helmholtz : $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ associée à la relation obtenue par intégration de Van't Hoff :

$$\Delta G = -R.T.LnK_d \quad (\text{Éq IV.3})$$

Nous permettons de déterminer l'enthalpie et l'entropie à partir de l'équation :

$$LnK_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (\text{Éq IV.4})$$

Avec :

ΔH : Enthalpie (KJ/mole)

ΔS : Entropie (KJ/mole)

ΔG : Energie libre (KJ/mole)

R : constante des gaz parfaits (J/mole.K)

T : température (K)

Avec :

ΔH : Enthalpie (KJ/mole), ΔS : Entropie (KJ/mole), ΔG : Energie libre (KJ/mole), R : constante des gaz parfaits (J/mole. K) et T : température (K).

Le tracé de la droite $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ (figure IV.19) permet de calculer les valeurs des paramètres thermodynamiques ΔH et ΔS à partir de l'ordonnée à l'origine et la pente.

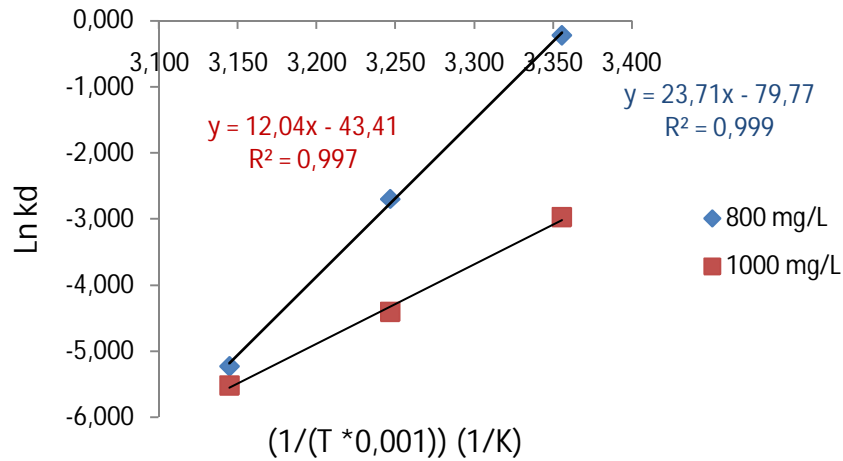


Figure IV.19. Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption du violet de gentiane par Riedel.

Le coefficient de distribution peut être exprimé en termes de changement d'enthalpie (ΔH) et de l'entropie (ΔS) en fonction de la température par la relation de Van't Hoff. Les valeurs ΔH et ΔS pour l'adsorption du colorant peut être évaluée à partir de l'équation de la droite et de la relation de Van't Hoff. Les résultats sont résumés dans le tableau IV.9.

Tableau IV.9. Paramètres thermodynamique de l'adsorption du violet de gentiane à différente température.

Concentration (mg/L)	Équation	ΔG (KJ/mol)			ΔH (KJ/mol)	ΔS (KJ/mol K°)
		289	308	318		
800 mg/L	$Y= 23,71x-79,77$ $R^2 = 0,999$	-0,536	-6,896	-13,814	-0,197	-0,663
1000 mg/L	$Y=12,04x-43,41$ $R^2 = 0,997$	-7,368	-11,273	-14,575	-0,100	-0,360

D'après ces résultats, on observe que l'énergie libre est négative. Ceci indique que l'adsorption du VG sur le charbon actif commercial Riedel est spontanée [66, 107] quelque soit

la température, le processus d'adsorption du VG sur le charbon actif est physisorbé puisque les valeurs de ΔG° sont inférieures à 20 KJ/mol [171, 172].

Les valeurs de l'enthalpie et l'entropie sont négatives, elles montrent la nature exothermique du processus d'adsorption, avec un système adsorbant-adsorbé beaucoup plus ordonné ($\Delta S < 0$). L'élimination du violet de gentiane est de nature physique.

IV.2.3.4. Isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption décrivent comment les adsorbats interagissent avec les adsorbants et sont importants dans l'optimisation de l'utilisation d'un adsorbant dans un processus réel d'adsorption [173]. La quantité d'adsorbé présente sur l'adsorbant (x/m) (exprimée en mg/g d'adsorbant) en fonction de la quantité d'adsorbé restant en solution $C_{\text{éq}}$ (exprimé en mg/L) est calculée à l'aide du bilan matière suivant :

$$\frac{x}{m} = \frac{(C_0 - C_{\text{éq}}) \times V}{m \times 100} \quad (\text{Éq IV.5})$$

Où

C_0 : concentration initiale de l'adsorbé (mg/L).

$C_{\text{éq}}$: concentration à l'équilibre de l'adsorbé (mg/L).

m : masse d'adsorbant (g).

V : volume d'adsorbé (mL).

1000 : coefficient de conversion.

Le temps, la dose et le pH optimaux ont été choisis pour établir l'isotherme d'adsorption du violet de gentiane, 25mL des solutions de concentrations initiales allant de 800 à 3500 mg/L ont été mélangé avec l'adsorbant, le tout est agité pendant un temps déterminé préalablement, puis filtré et analysé. La quantité (x/m) est calculée selon l'équation ci-dessus.

Les résultats d'adsorption du violet de gentiane par l'adsorbant étudié sont représentés graphiquement sur la figure IV.20.

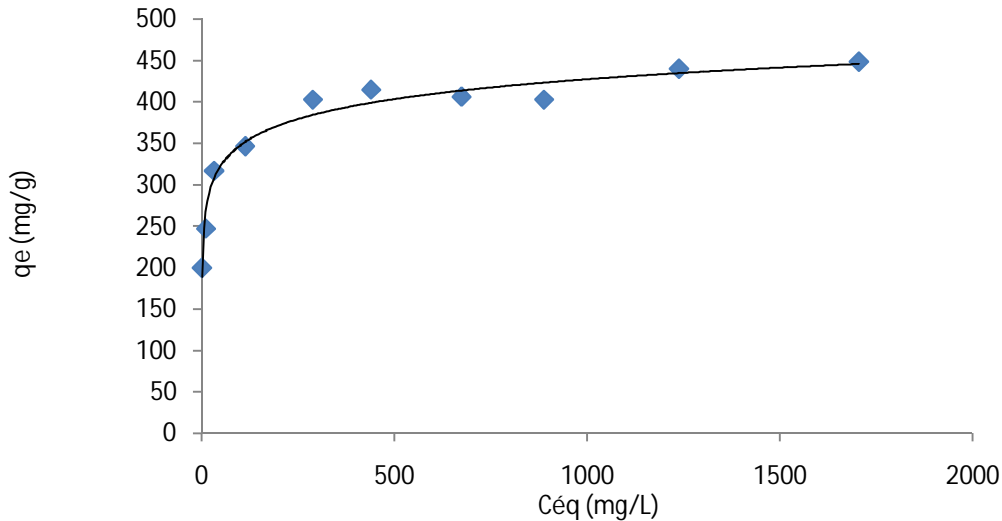


Figure IV.20. Isothermes d'adsorption du violet de gentiane par Riedel.

Les isothermes d'adsorption ont été classées par Giles et al. [174] en quatre types principaux, pour les solutions diluées. L'interprétation du mécanisme mis en jeu, associé à ces isothermes, est basée sur leur pente initiale et la forme de ces courbes aux fortes concentrations de soluté. En utilisant cette classification, l'isotherme expérimentale obtenue est de type L (Langmuir). Ce type d'isotherme est caractérisé par une pente décroissante au fur et à mesure que la concentration à l'équilibre augmente, vraisemblablement à cause de la diminution du nombre de sites vacants, suite au recouvrement progressif de la surface du matériau. Dans ce type d'adsorption, les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles.

Divers modèles sont disponibles dans la littérature. Trois isothermes les plus utilisées ont été choisis pour évaluer les résultats d'équilibre: Langmuir, Freundlich et Redlich-Peterson.

La théorie de l'isotherme de Langmuir assume la couverture monocouche adsorbée sur une surface homogène d'adsorbant [175]. Graphiquement, l'isotherme de Langmuir est caractérisée par un plateau. Par conséquent, à l'équilibre, le point de saturation est atteint lorsque l'adsorption ne peut pas se produire. L'adsorption se produit à des sites spécifiques sur la surface homogène de l'adsorbant. Une fois qu'une molécule de colorant occupe un site, il peut y avoir aucune absorption là. La description mathématique de ce modèle est :

$$\frac{C_{éq}}{q_e} = \frac{1}{kb} + \frac{1}{b} C_{éq} \quad (\text{Éq IV.6})$$

où q_e (mg/g) est la quantité de colorant adsorbé sur la phase solide à l'équilibre, C_{eq} (mg L^{-1}) la concentration de l'adsorbant dans une solution à l'équilibre, b (mg g^{-1}) la capacité d'adsorption correspondant à une couverture complète de la monocouche, et k (L mg^{-1}) de la constante de Langmuir liée à l'énergie d'adsorption.

Le modèle de Freundlich est une équation empirique pour décrire des systèmes hétérogènes qui suggère que les sites de liaison ne sont pas équivalents et / où indépendant [129] ce modèle est représenté par la forme suivante:

$$q_e = K_F \times C_{eq}^{1/n} \quad (\text{Éq IV.7})$$

où K_F et n sont des constantes de Freundlich liées à la capacité d'adsorption et de l'intensité d'adsorption de l'adsorbant, respectivement.

Redlich-peterson C'est le modèle monosoluté à trois paramètres qui est le plus cité et le plus utilisé dans la littérature parce que annoncé comme pouvant s'appliquer sur une large gamme de concentration [176 - 186]. C'est un modèle empirique combinant les paramètres des équations de Langmuir et de Freundlich.

Dans la publication initiale [187], le modèle est appliqué à l'adsorption en phase gazeuse. Par analogie, son expression en phase liquide est de la forme [179, 182 -184] :

$$q_e = \frac{A C_e}{[1 + K_L (C_e)^n]} \quad (\text{Éq IV.8})$$

A et K_L , constantes de Redlich-Peterson,

D'après HINZ (2001) et LIMOUSIN *et al.* (2007), ce modèle peut s'écrire encore :

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{K_L C_e}{1 + (K_L C_e)^n} \quad (\text{Éq IV.9})$$

K_L , constante de Langmuir (en L.mg^{-1}) correspondant à A/q_m du modèle précédent n , coefficient (de type "n" de FREUNDLICH) compris entre 0 et 1, correspondant à β ,

$$K_{RP} = K_L^n \text{ (ou } \beta) \quad (\text{Éq IV.10})$$

Une linéarisation possible est d'introduire les valeurs de K_L et de q_m de Langmuir et de tracer :

$$\ln \left(\frac{q_m K_L C_e}{q_e} - 1 \right) = n \times \ln(C_e) + \ln K_L \quad (\text{Éq IV.11})$$

Les paramètres d'adsorption relatives indiqués dans le tableau IV.10, ont été calculées en utilisant les méthodes de régression linéaire. Le coefficient R^2 est calculé comme un indicateur de mise en place avec les données expérimentales sur des modèles proposés.

Tableau IV.10. Langmuir, Freundlich et Redlich-Peterson paramètres pour l'élimination du VG par le charbon actif Riedel.

	Langmuir			Freundlich			Redlich-Peterson		
	$b(mg g^{-1})$	$K_L(L mg^{-1})$	R^2	$K_F(mg g^{-1})$	n	R^2	$K_{RP}(L mg^{-1})$	β	R^2
Riedel	500	0,032	0,997	201,83	9,09	0,969	0,046	0,889	0,999

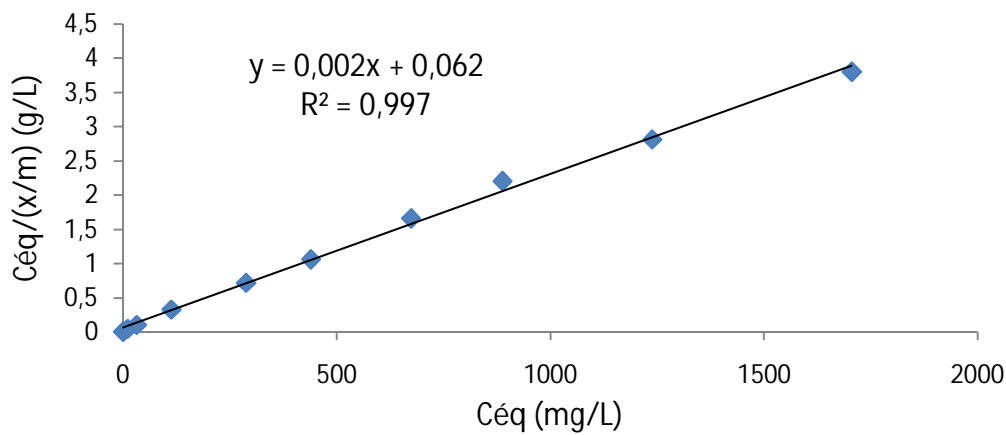


Figure IV.21. Isothermes de Langmuir pour l'adsorption du violet de gentiane.

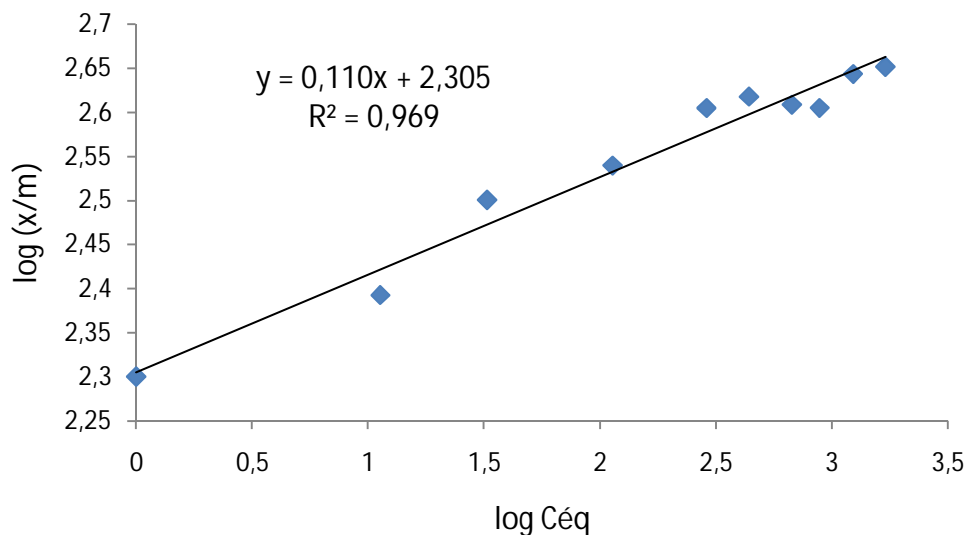


Figure IV.22. Isothermes de Freundlich pour l'adsorption du violet de gentiane.

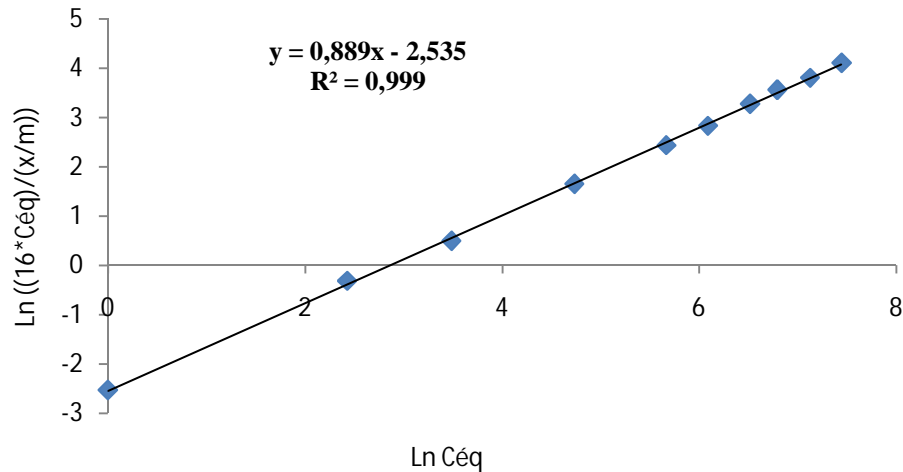


Figure IV.22. Isothermes de Redlich-Peterson pour l'adsorption du violet de gentiane.

D'après les représentations graphiques on peut déduire que :

La linéarisation de l'équation de Langmuir a permis d'obtenir la capacité d'adsorption maximale b et la constante de l'équilibre adsorbant- adsorbé [188]. Le modèle de Langmuir a été plus satisfaisant pour la description du processus d'adsorption du substrat sur le support, car le coefficient de corrélation R^2 est plus proche de 1. La valeur de b obtenue à partir de l'équation de Langmuir est pratiquement la même que la valeur expérimentale. Ce qui signifie que l'adsorption se produit sur une monocouche de surface homogène sans aucune interaction entre les molécules adsorbées [189].

Les constantes de Freundlich, K_F et n indiquent la capacité d'adsorption et de l'intensité d'adsorption, respectivement. Plus la valeur de l'exposant n est élevé, plus sera l'affinité et de l'hétérogénéité des sites d'adsorption [190]. La linéarisation que l'on a obtenue avec l'équation de Freundlich a conduit à un coefficient de corrélation R^2 égale à 0,969, La valeur de l'exposant $1/n$ est inférieure à l'unité, elle est de 0,110. D'après la classification proposée par Gilles et al, [191], l'isotherme obtenue pour notre adsorbant est de type L ($1/n < 1$). Par ailleurs, la constante K_F traduit la capacité d'adsorption d'un polluant considéré par le solide [192]. La valeur de K_F est directement proportionnelle à la quantité en polluant adsorbée. Autrement dit, plus la valeur de K_F est élevée plus la quantité retenue est importante.

Redlich-Peterson K_{RP} constante indique que la capacité d'adsorption de notre support augmente avec l'augmentation de la surface. L'exposant β , pour notre charbon était inférieur à l'unité. Il convient de noter que β normalement compris entre 0 et 1, a indiqué une absorption

favorable. Ainsi, les deux modèles isothermes, Freundlich et Redlich-Peterson conduisent à la même conclusion [190].

IV.2.4. Etude par spectroscopie IRTF du charbon actif avant et après adsorption

IV.2.4.1. Etudes du spectre IRTF du charbon actif Riedel

La figure IV.23 montre le spectre d'absorption IRTF du charbon actif Riedel. L'analyse du spectre d'absorption IRFT conduit à l'assignement suivant les bandes :

1. Une bande faible et large à 3126 cm^{-1} qui est attribuée a 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 attribuée 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 a la vibration d'élongation de la liaison C-O d'un alcool.

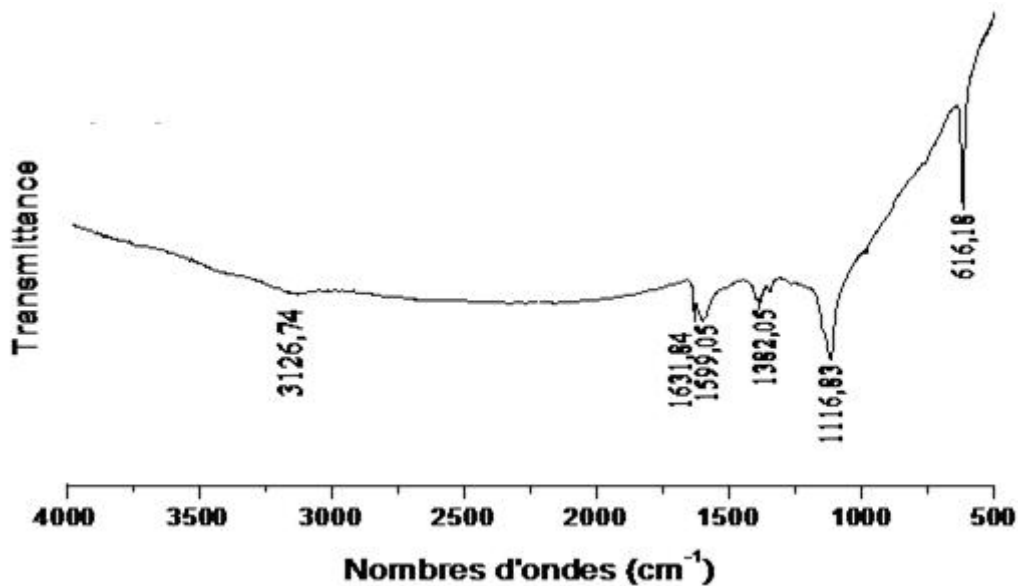


Figure IV.23. Spectre d'absorption IRTF du charbon actif Riedel.

IV.2.4.2. Analyse du spectre du colorant violet de gentiane (VG)

L'analyse du spectre du violet de gentiane (figure IV.24) montre la présence de nombreuses fonctions:

1. Une bande large d'intensité moyenne dans la région de 3407 à 3220 cm^{-1} , attribuée aux vibrations élongation de la liaison N-H doublet de l'amine aromatique.
2. Epaulement de moyenne intensité vers 3098 cm^{-1} , caractéristique de la vibration d'élongation de la liaison =C-H d'un cycle aromatique.
3. Une bande faible intensité à 2908 cm^{-1} , attribuée à la vibration d'élongation de la liaison CH des alcanes.
4. Deux bandes fortes à moyenne intensité à 1590 cm^{-1} et 1432 cm^{-1} , attribuées à la vibration d'élongation de la liaison C=C d'un cycle aromatique.
5. Deux bandes de forte intensité à 1363 cm^{-1} et 1117 cm^{-1} , attribuées aux vibrations d'élongation de la liaison C-N d'une amine aromatique et aliphatique respectivement.

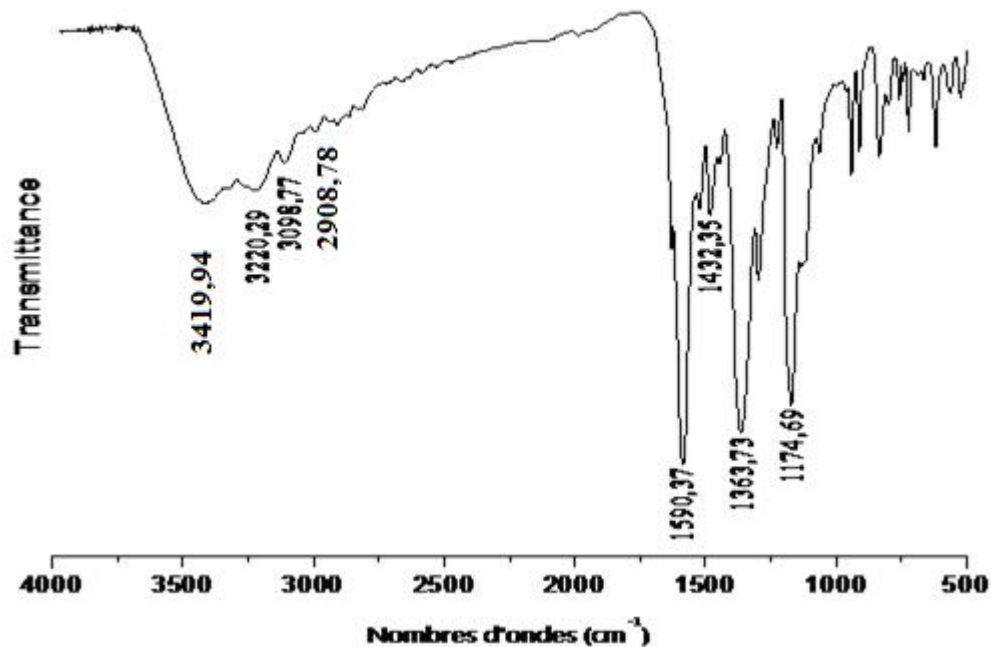


Figure IV.24. Spectre de transmission IRTF du colorant violet de gentiane.

IV.2.4.3. Étude par spectroscopie IRTF avant et après adsorption

La spectroscopie IRTF est utilisée pour étudier les phénomènes d'adsorption. Pour ce faire nous avons mesuré les spectres IRTF du charbon actif commercial avant et après adsorption du colorant VG. Sur la figure IV.25 nous représentons les spectres de transmission IRTF. Dans cette partie nous allons mesurer et analyser les spectres IRTF du charbon Riedel avant et après adsorption du colorant violet de gentiane en faisant varier les paramètres temps de contact, la dose et le pH.

L'analyse du spectre IR du charbon Riedel après adsorption du violet de gentiane montre une variation dans le spectre IR par l'apparition de nouvelles bandes et la disparition de certaines, et par des déplacements des bandes dans le spectre, ce qui suggère l'apparition de liaisons nouvelles ayant induit une variation de l'environnement direct des liaisons associées aux bandes spectrales.

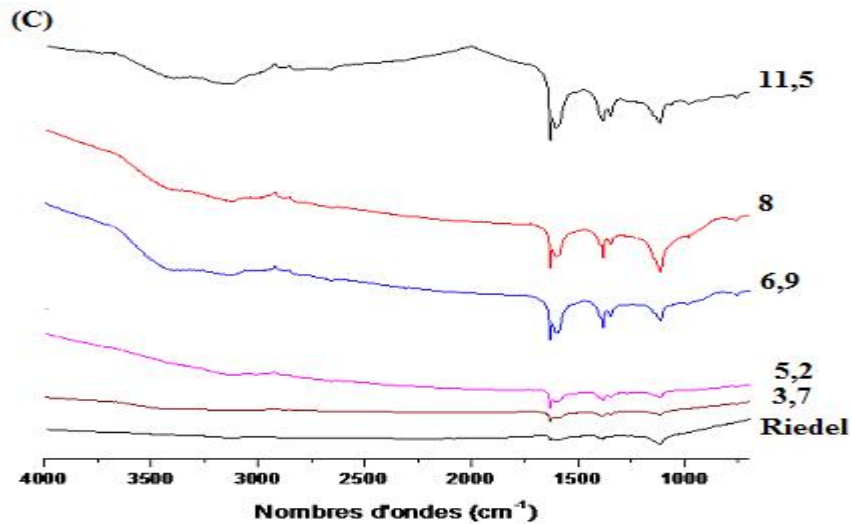
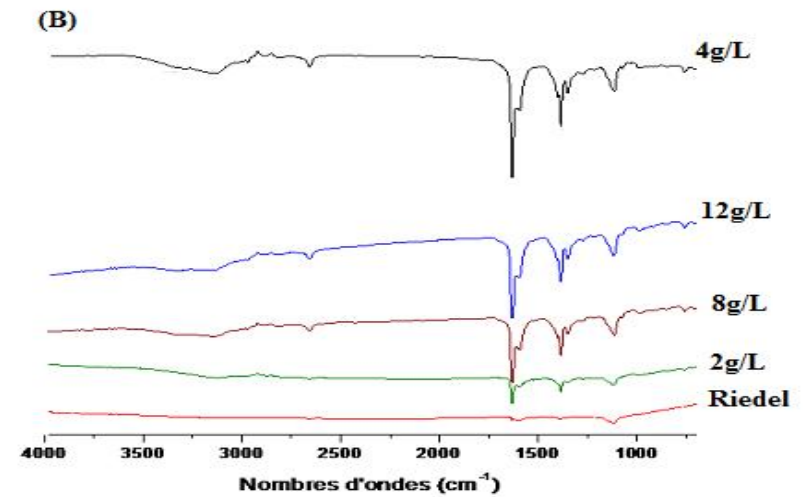
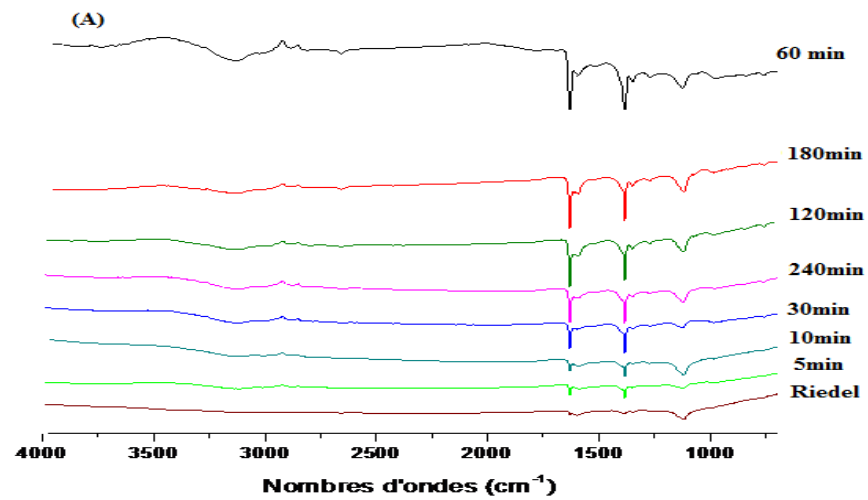


Figure IV.25. Spectres IRTF dans la région 700-4000 cm^{-1} de Riedel avant et après adsorption.

(A) Spectres à différents temps

(B) Spectres à différents dose à un temps de 60 min

(C) Spectres à différents pH à un temps de 60 min et une dose de 4 g/L

Tableau IV.11. Bandes d'absorption des spectres IRTF du charbon Riedel après adsorption du colorant VG.

Groupements fonctionnels	Nombres d'ondes (cm ⁻¹)		
	Temps d'équilibre	La dose	pH
O-H	3130	3137	3121
N-H	-	3313	3395
C-H	-	2970	2905
	2883	2881	2830
=C-H	3005	-	3015
C=C	1630	1631	1630
		1593	
C-C	1271	1272	981
C-O	1124	1113	1117
C-N	1124	1113	1117

Kannan et al. [193] et Jain et al. [194] ont suggéré que l'atome d'azote du groupe amine du colorant et le groupe hydroxyle des adsorbants étaient impliqués dans l'adsorption.

L'analyse de l'intensité de la bande des groupements OH mesure le nombre de groupe OH, qui n'ont pas réagi avec les molécules du colorant adsorbé. La disparition de cette bande indique que tous les OH sont liés au moins à une molécule adsorbée et pourrait suggérer la formation d'une couche monomoléculaire complète [119].

Le faible déplacement des fréquences des spectres IR du colorant par rapport à celui de la phase adsorbée suggère qu'il n'y a pas de changement chimique dans la molécule adsorbée et peut servir de critère pour distinguer l'adsorption physique de l'adsorption chimique.

IV.2.4.4. Analyse des spectres IRFT de la phase adsorbée au cours du processus d'adsorption

Les bandes d'absorption du charbon après adsorption sont analysées en prenant compte la position et l'aire des bandes. L'aire des bandes de vibration est déterminée à l'aide du logiciel de l'appareil IRPrestige-21 (SHIMADZU). Nous concluons le déplacement d'une bande de vibration du charbon actif après adsorption et du colorant pur nous avons choisis les bandes associées aux vibrations des groupements C-H et N-H.

Cas des molécules qui interagissent avec le charbon actif donnant une isotherme du type I

Deux modes normaux de vibration ont été analysés au cours du processus d'adsorption : les modes ν_{CH} et ν_{NH} . Nous avons choisit de suivre l'évolution des bandes C-H et N-H que ne sont pas visibles dans le spectre du charbon actif Reidel mais apparaissent dans les spectres IR après adsorption du colorant. L'évolution de l'aire de ces bandes en fonction de la concentration du colorant est représentée dans la figure IV.26 et celle de la position sont regroupées dans le tableau IV.12.

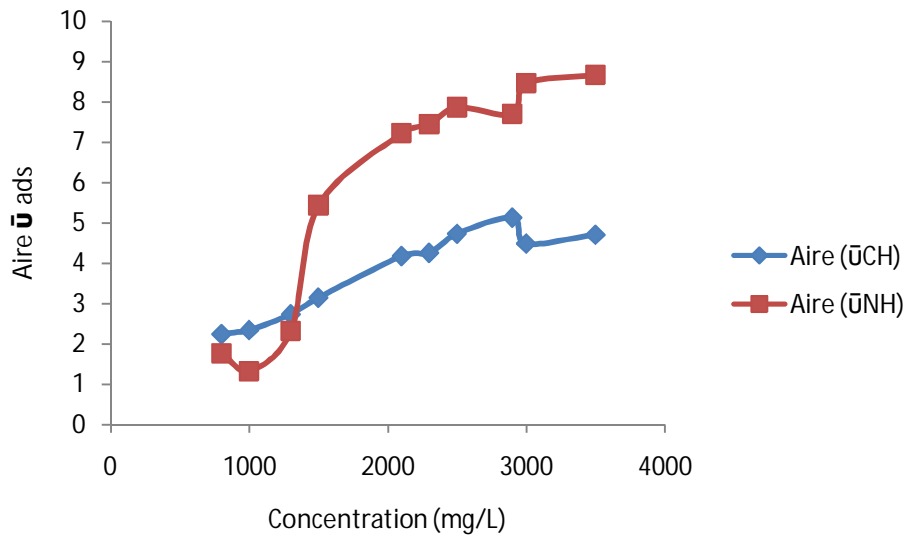


Figure IV.26. Variation de l'aire des bandes ν_{CH} et ν_{NH} de violet de gentiane adsorbé sur le charbon actif en fonction de la concentration.

D'après la représentation graphique l'aire de la bande de la phase adsorbée croît de manière linéaire en fonction de la concentration.

Tableau IV.12. comparaison des fréquences des molécules dans la phase adsorbé et le colorant pur.

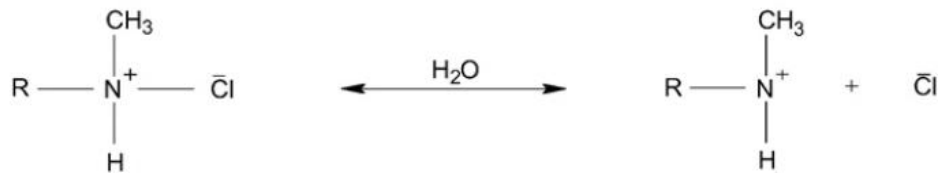
Concentration (mg/L)	Fréquences (cm^{-1})					
	Colorant		Adsorbé		Position	
	ν_{CH}	ν_{CH}	$\Delta \nu_{CH}$	ν_{NH}	ν_{NH}	$\Delta \nu_{NH}$
800	2908	2886	22	3419	3397	22
1000	2908	2882	26	3419	3401	18
1300	2908	2882	26	3419	3408	11
1500	2908	2882	26	3419	3377	42
2100	2908	2887	21	3419	3405	14

2300	2908	2885	23	3419	3418	1
2500	2908	2878	30	3419	3410	9
3000	2908	2888	20	3419	3418	1
3500	2908	2883	25	3419	3399	20

L'analyse des résultats donnés dans le tableau IV.12 montre que : les fréquences, dans l'état adsorbé, sont habituellement inférieures, aux fréquences du colorant pur. On en déduit donc que les effets de perturbations de l'adsorbant sont supérieurs à ceux des molécules dans le colorant ; le faible déplacement (environ 2 %) des fréquences du colorant par rapport à celles de la phase adsorbée indique qu'il n'y a pas de changement chimique dans la molécule adsorbée. Ceci peut d'ailleurs servir de critère pour distinguer l'adsorption physique de l'adsorption chimique.

IV.2.5. Mécanisme de l'adsorption

Il existe plusieurs facteurs qui peuvent influencer le comportement de l'adsorption, tels que la structure et la taille du colorant, les propriétés de surface de l'adsorbant ...etc. VG est un colorant cationique ayant des groupes amine dans sa structure. Dans une solution aqueuse, elle se dissocie comme suit :



Où R est utilisé pour le reste de la molécule de colorant.

La structure de la molécule VG était un facteur important pour son adsorption. La complexation entre VG et Riedel peut se faire par l'intermédiaire de forces: (i) les interactions hydrophobes-hydrophobes entre les parties hydrophobes de VG et de Riedel (ii) l'interaction électrostatique entre le colorant cationique (en raison de la présence du groupe NH CH_3^+) et la surface de Riedel chargée négativement en milieu basique. Sur la base du spectre IRTF et de l'analyse des sites actifs, un mécanisme proposé pour l'adsorption du VG sur Riedel est représenté sur la figure IV.27.

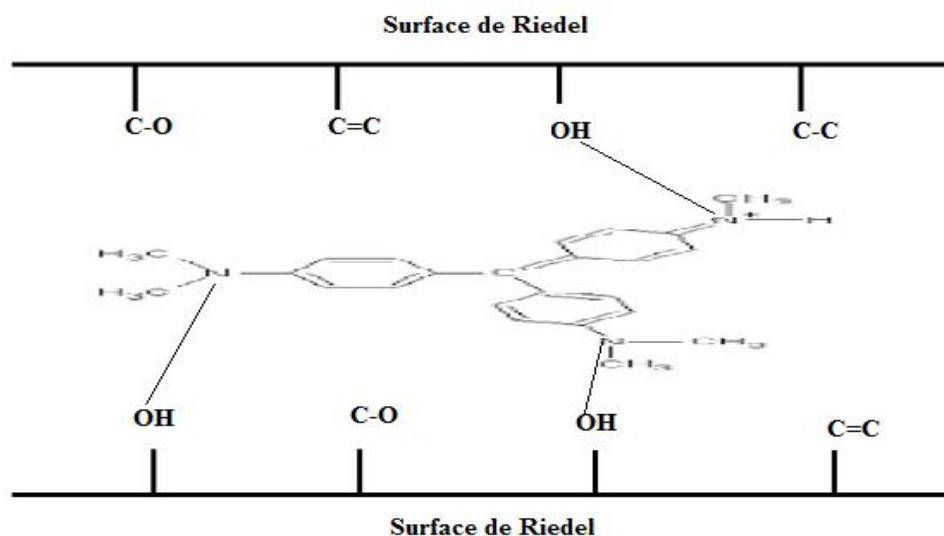


Figure IV.27. Proposition d'un mécanisme pour l'adsorption du VG sur Riedel.

IV.2.6. Conclusion

L'analyse des spectres IR mesurés suggère que l'atome d'azote dans le colorant pur un rôle prépondérant dans l'adsorption du violet de gentiane par le charbon actif Riedel. L'atome d'azote donneur d'électrons pourrait être impliqué dans la fixation des molécules du colorant Violet de gentiane sur la surface du charbon actif.

TROISIEME PARTIE

IV.3.1. Introduction

Les eaux usées sont constituées d'un mélange de colorants, de tensioactifs et d'additifs utilisés dans les différents procédés industriels [195, 196]. Les colorants azoïques sont la plus grande classe de colorants utilisés dans l'industrie textile [197, 199]. Cependant, leur forte solubilité dans les effluents, due à la présence de dérivés sulfonés, les classe parmi les principaux polluants des rejets d'eau issus des colorants textiles [200 - 203]. En effet, ils sont considérés comme des précurseurs de formation de plusieurs intermédiaires et produits de dégradation toxiques et cancérigènes [204, 205].

Le charbon actif est largement utilisé pour le traitement des eaux usées [206, 207] ; mais le but est de dégrader la molécule adsorbée dans les parois du charbon actif. Pour cela des modifications de la surface des charbons actives par des photocatalyseurs tels que les dioxydes de titane (TiO_2) sont nécessaires [208 - 212]. L'ajout du TiO_2 au charbon actif peut éventuellement augmenter son efficacité photocatalytique : le charbon actif va piéger le polluant organique, qui est ensuite transféré à la surface du TiO_2 , ou il est immédiatement dégradé par photocatalyse [213].

Dans cette partie, nous nous intéressons au suivi de la dégradation du colorant RB5 par le matériau hybride (CAP/TiO_2) par la spectroscopie à transmission IRTF. Ces analyses ont été effectuées à différents moments de la dégradation, à savoir : 15, 30, 45 et 60 min.

IV.3.2. Caractérisation des matériaux

IV.3.2.1. Caractéristiques micrographiques par MEB

Les photos représentées par la figure IV.28 représentent l'analyse par microscopie électronique à balayage des matériaux étudiés (charbon actif à base de marc de raisin avant et après imprégnation par TiO_2).

La micrographie du charbon actif avant déposition montre d'un point de vue qualitatif que la surface du support présente l'aspect de feuillets avec une morphologie homogène, uniforme, et hautement poreuse due à l'activation chimique par l'acide phosphorique. L'image

traduit une forte variation dans la taille et la forme des pores.

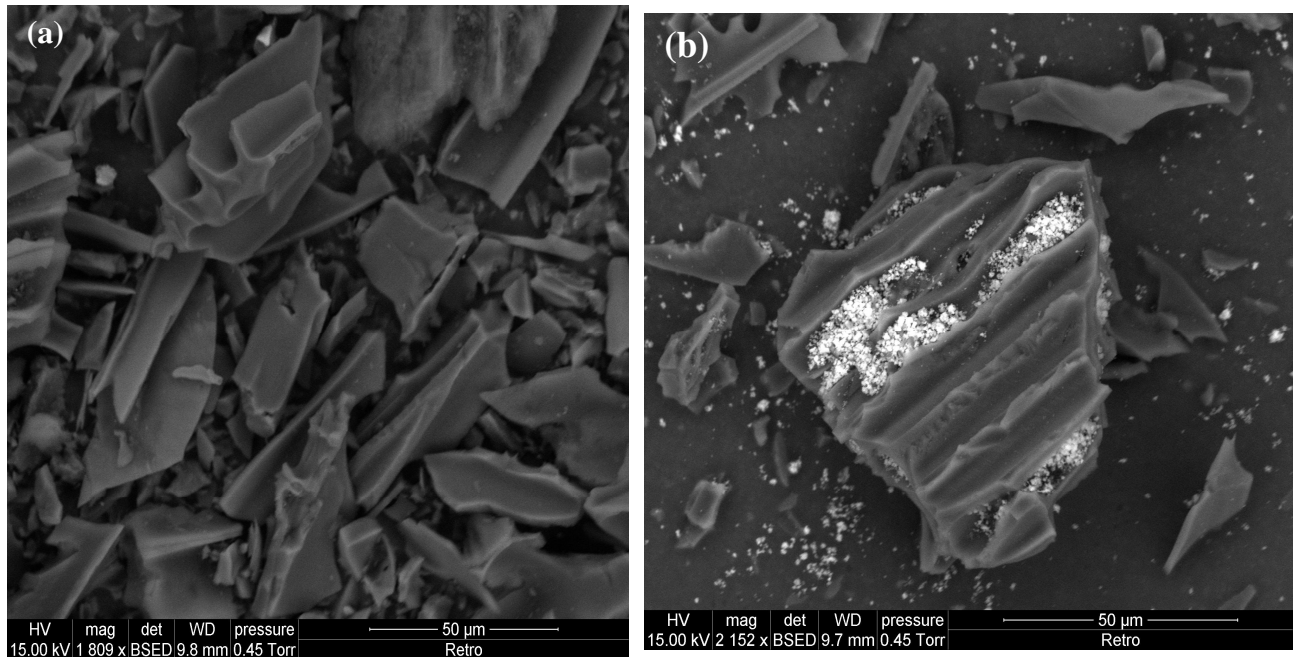


Figure IV.28. Micrographe MEB du charbon actif avant et après déposition du TiO₂-Anatase : (a) CAP, (b) Hybride [190].

Dans la figure IV.28 (b) la zone claire représente les particules d'anatase- TiO₂ qui sont localisées à la surface du charbon actif et dans les pores de ce dernier mais la majeure partie qui a été imprégnée est localisée dans les pores. Ce résultat reste favorable dans le processus photocatalytique, indépendamment de la localisation des particules de l'anatase- TiO₂ puisque ce dernier est photo actif et peut dégrader les polluants organiques sous l'action des rayons UV [214, 215-219].

IV.3.2.2. Diffraction par rayons X

L'acquisition des diagrammes de diffraction des rayons X sur les échantillons permet de donner des informations sur la structure des matériaux obtenus soit amorphes (absence de pics) soit cristallins. Les diffractogrammes des trois matériaux soient CAP, TiO₂-anatase et l'hybride sont présents dans la figure II.

Des différences sont observées entre les diffractogrammes des différents échantillons. Le diffractogramme DRX de l'échantillon CAP, ne montre aucun pic, ceci révèle une structure amorphe. En revanche, la diffraction des rayons X montre un pic caractéristique de la phase graphite du charbon actif à 26,62 ° dues au traitement thermique [210, 214].

Lors de l'incorporation du TiO₂ dans le charbon, un processus de recristallisation se produit pour l'hybride. Il est caractérisé par l'apparition de plusieurs réflexions. D'après le

spectre on remarque la présence d'un pic intense à $2\theta = 25,77^\circ$ correspondant à la réflexion du plan (101) de la phase allotropique anatase de TiO_2 . D'autres pics moins intenses apparaissent à $2\theta = 37^\circ, 48^\circ, 54^\circ$ et 62° attribués respectivement aux plans réticulaires (004), (200), (105) et (204) de l'oxyde en accord avec les résultats mentionnés dans la littérature [214, 220].

L'unique phase cristalline qui a pu être détectée est la phase anatase du TiO_2 apparaissant à $2\theta = 25,81^\circ$ correspondant à la réflexion du plan réticulaire (101).

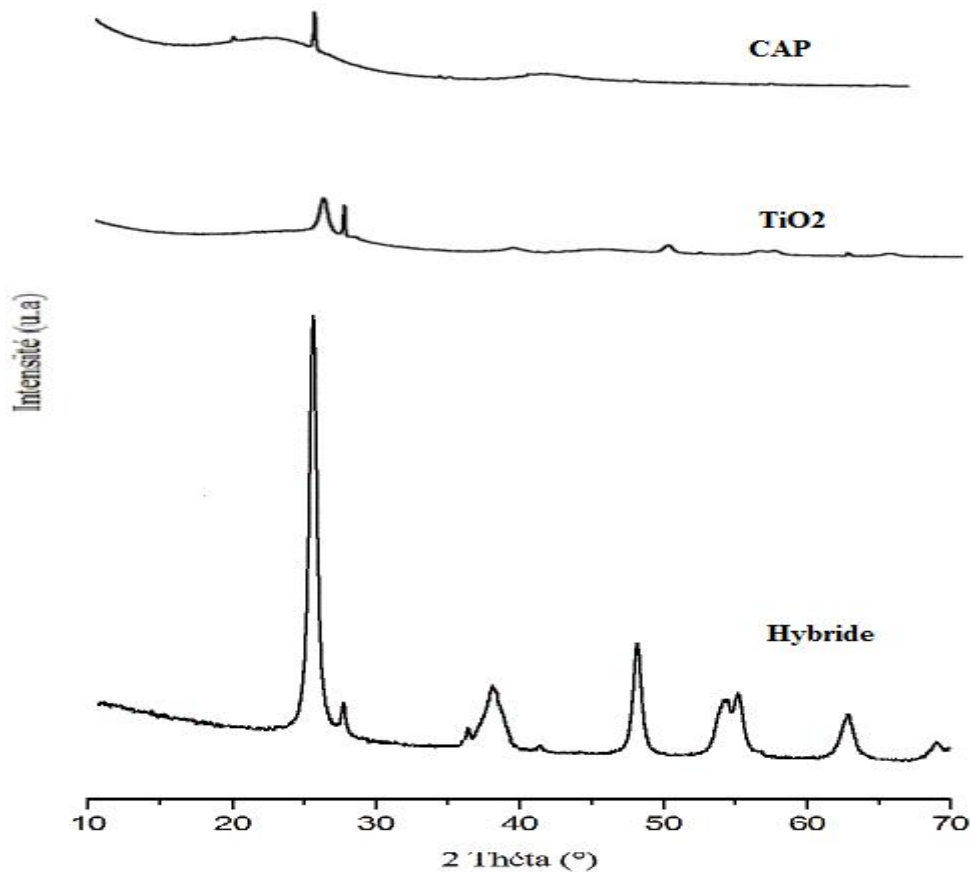


Figure IV.29. Diffractogrammes des différents matériaux : CAP, TiO_2 et l'hybride [190].

IV.3.3. Analyse structurale par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

IV.3.3.1. Etudes des matériaux par spectroscopie IRTF à transmission

Une analyse par spectroscopie IRTF a été réalisée sur les matériaux (CAP, TiO_2 et l'hybride). Les spectres de transmission IRTF obtenus sont regroupés sur la figure IV.31. Les bandes caractéristiques des groupements fonctionnels présents dans nos précurseurs sont reportées dans le tableau IV.13.

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 [223, 224] :

Le spectre IRTF du charbon actif comporte les bandes suivantes :

1. Une bande de moyenne intensité à 3410 cm^{-1} , attribuée à la vibration d'élongation des groupements O-H dans les alcools ou éventuellement les phénols.
2. Deux bandes de faible intensité à 2923 et 2852 cm^{-1} , attribuées aux vibrations d'élongation symétrique et asymétrique du groupe méthyle d'un alcane.
3. Une bande de moyenne intensité à 1562 cm^{-1} , attribuée à la vibration d'élongation C=C d'un cycle aromatique.
4. Une bande de forte intensité à 1382 cm^{-1} , attribuée à la déformation angulaire du groupement méthyle et/ou la déformation angulaire des groupes hydroxyles.
5. Une bande moyenne à faible intensité à 1044 cm^{-1} , attribuée à la vibration d'élongation de P-O-P en polyphosphate, ou la liaison ionisée $\text{P}^+\text{-O}^-$ des esters de phosphate acide [213, 224].

Le spectre IRTF du catalyseur TiO_2 - anatase comporte les bandes suivantes :

1. Une bande moyenne à forte intensité à 3410 cm^{-1} qui est attribuée aux vibrations d'élongation de la liaison O-H (Ti-OH) due à la présence de quelques traces d'eau.
2. Epaulement à 3214 cm^{-1} , attribuée à la vibration d'élongation de la liaison Ti-OH₂ d'eau adsorbée.
3. Une bande moyenne à faible intensité à 1636 cm^{-1} , attribuée à la déformation angulaire de la liaison O-H (Ti-OH) due à la présence de quelques traces d'eau [225].
4. Une bande très intense dans la gamme $450\text{-}750\text{ cm}^{-1}$ due aux différents modes de vibration de la liaison Ti-O-Ti [226].

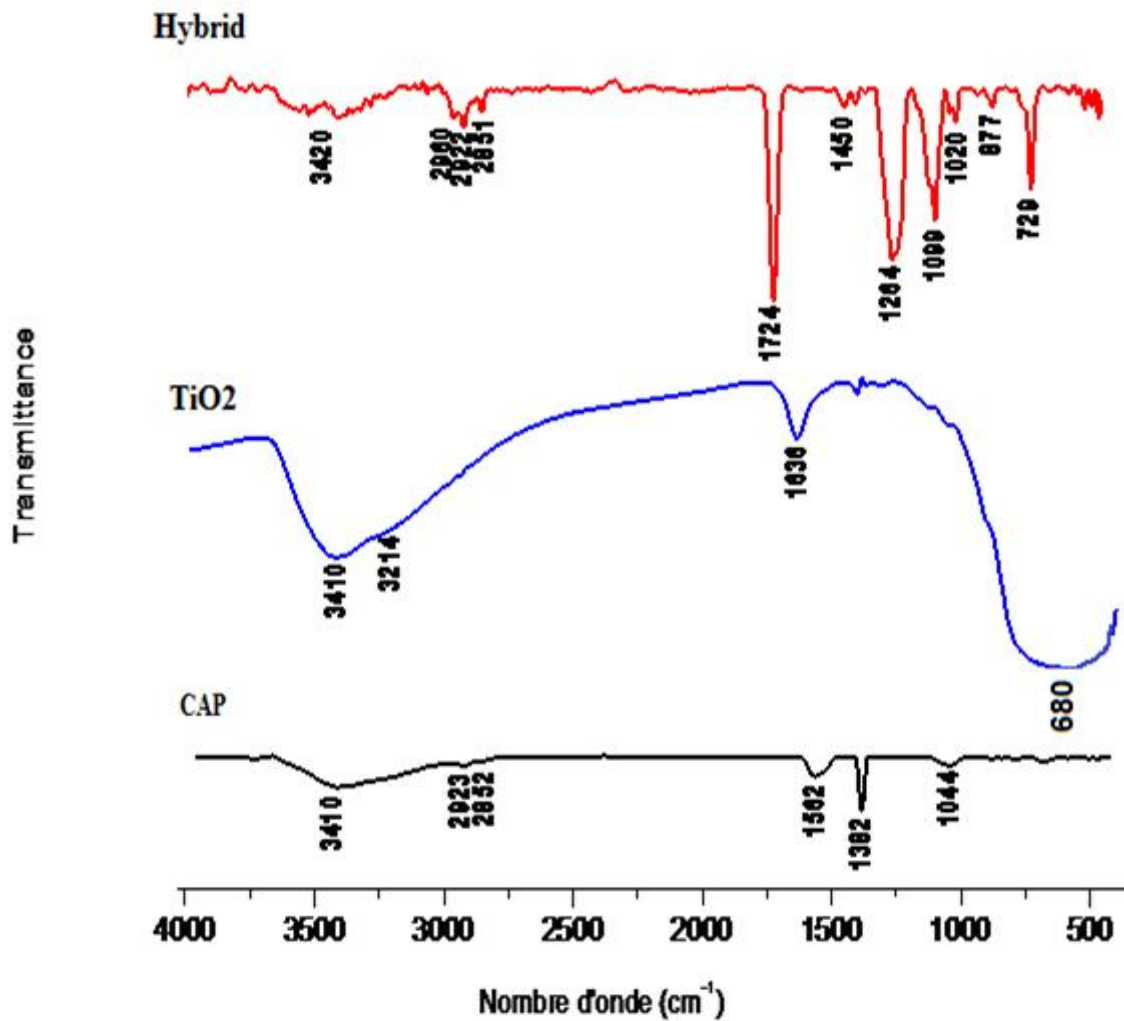


Figure IV.31. Spectres de transmission IRTF : CAP, l'hybride, TiO₂-Anatase.

Le spectre IRTF de l'hybride comporte les bandes suivantes :

1. Une bande large de faible intensité à 3420 cm^{-1} , attribuée à la vibration d'élongation O-H d'un alcool intermoléculaire et/ou à la vibration d'élongation de la liaison Ti-OH₂ d'eau adsorbée.
2. Des bandes de faible intensité à $2960, 2922$ et 2851 cm^{-1} , attribuées aux vibrations d'élongation symétrique et asymétrique du groupe méthyle d'un alcane.
3. Une bande de forte intensité à 1724 cm^{-1} , attribuée à la vibration d'élongation de la liaison C=O du groupement carbonyle.
4. Une bande de faible intensité à 1450 cm^{-1} , attribuée à la vibration d'élongation de la liaison C-C d'un alcane.

5. Deux bandes de forte et moyenne intensité à 1264 et 1099 cm^{-1} , attribuées aux vibrations d'élongation C-O asymétrique et symétrique d'un acide carboxylique respectivement.
6. Une bande de faible intensité à 1020 cm^{-1} , attribuée a la vibration d'élongation de P-O-P en polyphosphate, ou la liaison ionisé P^+-O^- des esters de phosphate acide.
7. Une bande de faible intensité à 877 cm^{-1} , attribuée à la vibration d'élongation de la liaison Ti-O-C, une vibration montrant une forte liaison et une bonne synergie entre la Ti-O et le charbon actif.
8. Une bande de forte intensité à 729 cm^{-1} , attribuée à la vibration d'élongation de la liaison Ti-O, et confirme l'imprégnation du charbon actif par l'anatase.

Tableau IV.13. Bandes de transmission du spectre IRTF pour CAP, TiO_2 et l'hybride.

Groupements fonctionnels	Nombres d'ondes (cm^{-1})		
	CAP	TiO_2	Hybride
O-H	3410	3396	3420
Ti-OH	-	3396	3420
Ti-OH ₂	-	3214	-
	2923	-	2960
C-H	2852	-	2922
	-	-	2851
C=O	-	-	1724
C=C	1562	-	-
C-C	-	-	1450
C-O	-	-	1264
	-	-	1099
P^+-O^-	1044	-	1020
Ti-O-C	-	-	877
Ti-O	-	450-750	729

L'étude IRTF est en accord avec les résultats DRX, qui ont montré la présence de TiO_2 à la surface de notre hybride.

IV.3.4.2. Interprétation du spectre du colorant RB5

L'attribution des bandes d'absorption du spectre IRTF du colorant RB5 (figure IV.32) sont représenté dans le tableau IV.14.

Tableau IV.14. Attribution des bandes caractéristiques du spectre IR du colorant RB5.

Fréquences (cm ⁻¹)	Intensité	Attribution
3500-3200	Bande large et forte	Caractéristique de la vibration d'élongation O-H lié d'un alcool et/ou vibration d'élongation N-H d'un amine.
3100-3000	Epaulement	Associée à la vibration d'élongation =C-H d'un cycle aromatique.
2928	Moyenne	Associée à la vibration d'élongation C-H symétrique du groupe CH ₂
2865	Moyenne	Associée à la vibration d'élongation asymétrique du groupe CH ₂
1635	Forte	Attribuer à la vibration d'élongation C=N
1600-1450	Forte	Caractéristiques à la vibration d'élongation C=C d'un cycle aromatique.
1381	Moyenne à faible	Associée au mouvement d'élongation C-C d'un alcane
1340-1250	Forte	Associée à la vibration d'élongation C-N d'un amine aromatique
1350-1330	Forte	Caractéristique à la vibration d'élongation S=O du groupe sulfoné
1126	Forte	Associée à la vibration d'élongation S=O du groupe sulfoné
1000-769		Divers élongation S-O-C
800-765	Moyenne à forte	Associée à la vibration de déformation =C-H d'un cycle aromatique

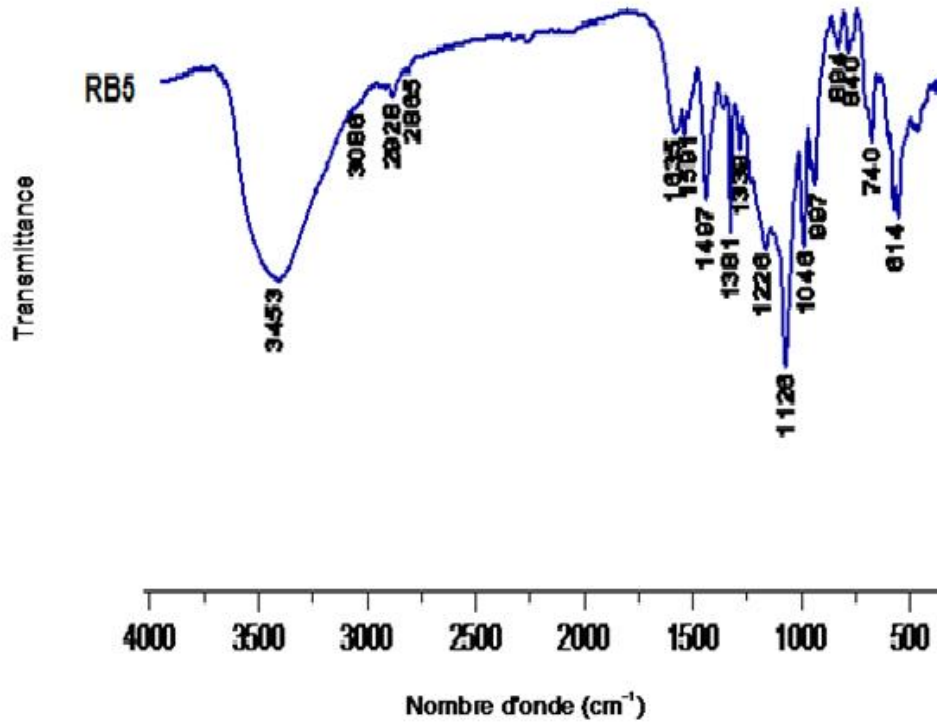


Figure IV.14. Spectre IRTF du colorant RB5.

IV.3.4.3. Les spectres IRTF avant et après dégradation

Nous avons utilisé la spectroscopie IRTF de transmission pour étudier les réactions chimiques à la surface de l'hybride (CAP/TiO₂). Les spectres IRTF du matériau hybride après irradiation avec la lumière visible sont regroupés dans la figure IV.33, sur le tableau IV.15 nous donnons les positions et les attributions des bandes de transmission notées.

La caractérisation des groupements hydroxyle dans les échantillons a été testé par IRTF et les spectres obtenus dans la région 4000 – 2400 cm⁻¹ sont présentés dans la figure IV.33 (A1). Comme on peut l'observer, les absorptions infrarouges spécifiques dans la région 3550 -3150 cm⁻¹, correspondant aux groupes hydroxyles, peuvent être également observées dans la figure IV.33.

La bande située à 3396 cm⁻¹ a été détectée. Cette absorption est attribuée à la vibration d'élongation Ti-OH [227] dans le spectre de l'hybride. Les spectres IRTF après irradiation montrent une légère diminution de l'intensité relative de cette bande en fonction du temps.

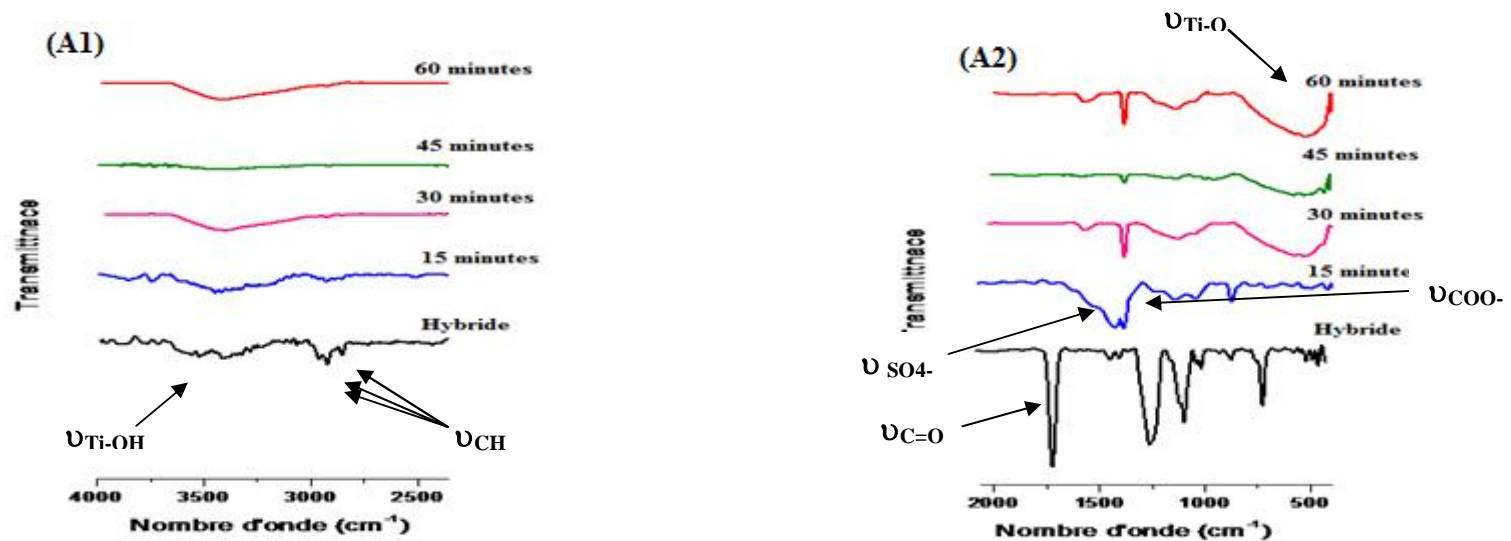
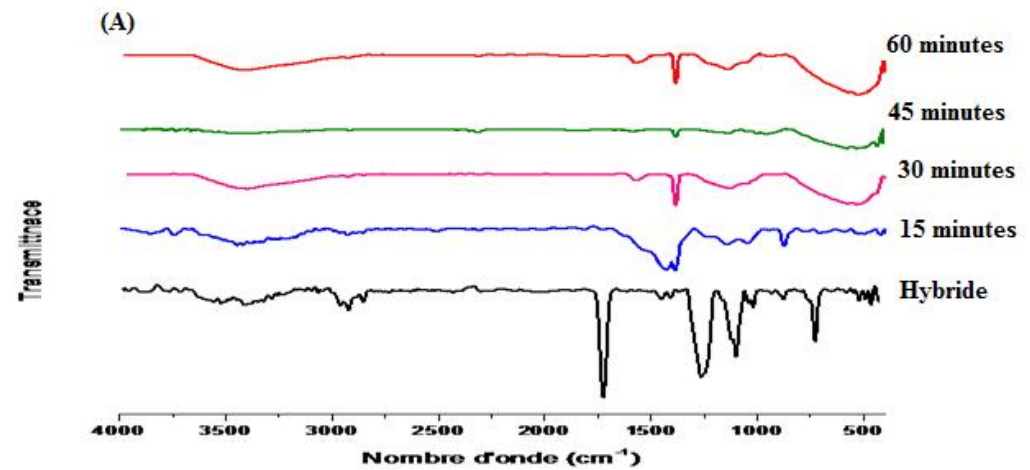


Figure IV.33. Spectres FT-IR de l'hybride avant et après irradiation à différents temps.

(A) Spectres entiers (4000-500 cm^{-1})

(A1) Spectres dans la région 4000-2500 cm^{-1}

(A2) Spectres dans la région 2000-500 cm^{-1}



Nous constatons que l'exposition de notre matériau hybride plus colorant à la lumière influe sur les spectres IR mesurés. En effet l'intensité des bandes d'adsorption à 2960, 2922 et 2851 cm^{-1} attribuées aux vibrations d'élongation du groupement méthyle diminue en fonction du temps d'exposition jusqu'à extraction.

L'analyse des spectres IR de la figure IV.33 (A2) montre que les bandes à 1724 cm^{-1} et 1264 cm^{-1} associées aux vibrations d'élongation de la liaison C=O et C-O respectivement disparaissent après 15 minutes d'irradiation du matériau hybride plus le colorant RB5 avec la lumière UV.

Les bandes dans la région 1500 – 1450 cm^{-1} disparaissent ce qui pourrait indiquer la rupture de la liaison azoïque.

Deux nouvelles bandes apparaissent à 1428 cm^{-1} et 1386 cm^{-1} caractéristiques des vibrations d'élongation du groupement sulfate (SO_4^-) et de l'anion carboxylate (COO^-) [228] qui sont associés aux produits de dégradation.

Dans la région 750 – 500 cm^{-1} la formation d'une bande caractéristique de la vibration d'élongation Ti-O, qui pourrait confirmer l'imprégnation du charbon actif par l'anatase même après 60 minutes de dégradation.

Une augmentation de l'intensité de la bande à 1383 cm^{-1} associée aux vibrations d'élongation de l'anion carboxylate (COO^-) et du groupement sulfate (SO_4^-) qui sont l'un des produits de dégradation, ce qui indique que la quantité du sulfate produite augmente. Après 60 minutes d'exposition, le spectre IRTF montre l'apparition d'une bande à 1134 cm^{-1} caractéristique de $\nu_{\text{S(C-O)}}$ d'un acide carboxylique.

La figure IV.34 montre que les intensités relatives des bandes correspondant aux vibrations des groupements SO_4^- , COO^- et $\text{S} = \text{O}$ pour l'hybride à différents temps d'irradiation. La figure révèle que les produits de dégradation comme les sulfates, les carboxylates et les groupements $\text{S} = \text{O}$ n'évoluent pas au-delà de 15 minutes de temps d'irradiation UV.

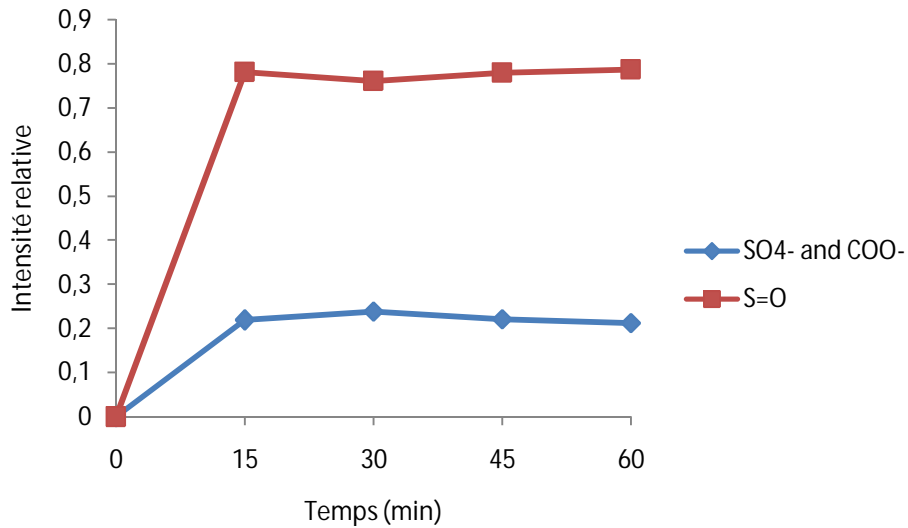


Figure IV.34. Intensité relative des bandes IR de SO_4^- , COO^- et $\text{S}=\text{O}$ de l'hybrid après irradiation à différentes périodes de temps.

Les résultats de l'analyse des spectres IRTF des échantillons du matériau hybride ont été confirmés par l'analyse des spectres d'absorption UV-visible du colorant RB5 à partir de solutions aqueuses sous un rayonnement de la lampe UV (60W, 365 nm).

Les expériences ont été effectuées à : température ambiante, $\text{pH}=2$, de concentration $100 \mu\text{mol/L}$ avec une dose de 2 g/L , le tout a été irradié par la lampe UV à différents intervalles de temps [190].

Les spectres UV-visible sont représentés dans la figure IV.30.

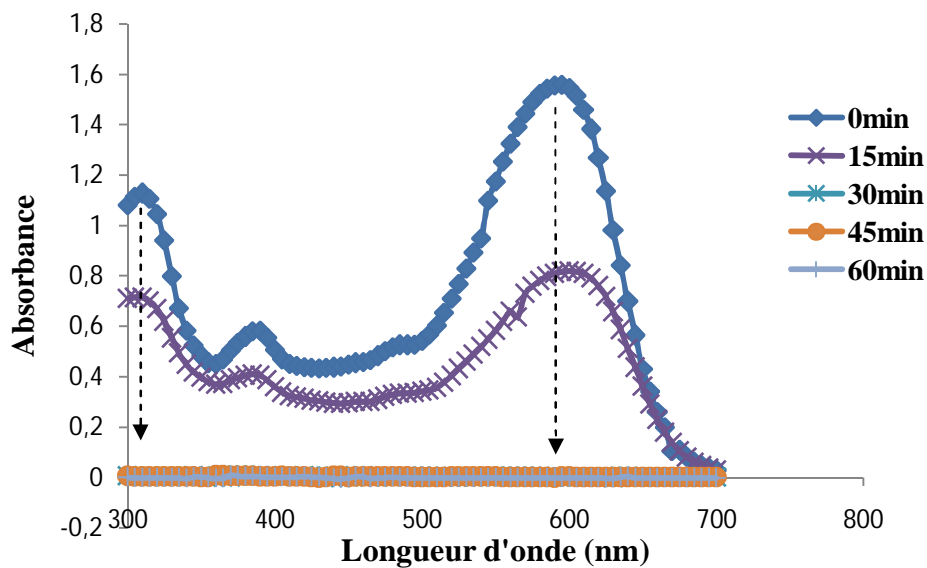


Figure IV.30. Les spectres UV-visible du colorant RB5 à différents temps d'irradiation.

L'analyse des spectres montre une diminution importante des intensités des bandes en fonction du temps.

Le spectre UV-visible de la solution aqueuse de RB5 avant irradiation montre deux bandes d'absorption à 310 nm et 595 nm. La bande d'absorption à 595 nm peut être attribuée à un chromophore contenant un long système π conjugué lié par deux groupes azoïques [221]. La bande d'absorption à 310 nm est attribuée au composant naphthalène est liée à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ [222]. De plus, deux sources d'azote comprenant des groupes azo et amine liée à un noyau naphthalène sont présentes dans le colorant RB5.

La diminution des absorbances est importante dans la partie visible qui se traduit par la dégradation de la liaison $-N=N-$ (chromophore azoïque responsable de la couleur), cette dégradation engendre des bandes de la partie UV du spectre, traduisant ainsi le détachement des groupements de substitution sulfonates ($-\text{SO}_3^-$) rattachés aux cycles aromatiques, très présent dans la structure du colorant RB5. Les liaisons $-N=N-$ sont plus faciles à détruire par rapport au cycle aromatique.

Il n'y a aucune nouvelle bande qui apparaît durant le processus de dégradation du colorant. Ceci prouve que les sous produits de dégradations formés disparaissent avec le temps.

IV.3.5. Conclusion

L'activité photocatalytique a été confirmée par la spectroscopie UV-visible par la libération des ions de sulfate et la rupture de la liaison $-N=N-$ du groupe azoïque.

L'analyse des spectres IRTF, nous montre :

(i) L'intensité des bandes à 1724 cm^{-1} , 2960 cm^{-1} , 1020 cm^{-1} , respectivement, associés aux groupements C=O, C-H, C-N et C-C diminue ce qui indique que les concentrations de ces groupements diminuent ;

(ii) L'attaque par le TiO_2 conduit à la destruction de la partie chromophore de la molécule RB5;

(iii) En effet les spectres IRTF montre l'apparition de plusieurs groupements sulfate, carboxyliques et carbonyliques qui sont formés pendant le processus de dégradation, à 1428 cm^{-1} , 1386 cm^{-1} et 1134 cm^{-1} .

CONCLUSION GÉNÉRALE

L'objectif de ce travail est d'utiliser la spectroscopie FT-IR pour l'étude de la surface des charbons actifs utilisés dans les phénomènes d'adsorption des polluants et la dégradation. Pour la première fois nous utilisons la spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier en mode réflexion totale atténuée dans le suivi et l'étude des phénomènes d'adsorption.

Les résultats montrent que le traitement chimique ou physique que subit l'algue brune influe sur les caractéristiques du charbon et par conséquent sur sa capacité d'adsorption.

L'analyse des spectres FT-IR ATR, montre que l'activation de l'algue brune par la vapeur d'eau crée des nouvelles liaisons C=O qui sont associées aux groupements carboxyliques.

La pyrolyse a pour effet de ramifier les chaînes moléculaires et l'activation chimique par l'acide phosphorique influe sur la nature du charbon par l'apparition de groupements fonctionnels qui enrichissent la structure de notre précurseur et augmentent sa capacité d'adsorption.

L'activation chimique de l'algue marine par l'acide phosphorique suivie d'une pyrolyse à 600°C, permet de préparer des charbons actifs avec des caractéristiques intéressantes.

Les résultats montrent que les charbons activés par l'acide phosphorique et pyrolysés à des températures allant de 650 à 750°C, présentent une microporosité élevée et une bonne mésoporosité, ce qui augmente leurs capacités d'adsorption. Les résultats sont confirmés par les indices d'iode et de bleu de méthylène.

L'analyse des spectres IR-TF/ATR montre que l'augmentation de la concentration de l'acide phosphorique, induit une richesse des spectres IR par l'apparition de nouvelles bandes. Il est évident qu'à la surface du charbon apparaissent des groupements fonctionnels qui augmentent la capacité d'adsorption du charbon.

L'analyse des spectres FT-IR ATR montre que la méthode d'activation chimique étudiée peut conduire à l'obtention d'un charbon active présentant une surface très riche en groupement fonctionnel qui pourrait être extrêmement utile pour l'élimination des polluants organiques et inorganiques.

L'analyse des spectres IR du charbon Riedel après adsorption du colorant violet de gentiane montre que l'atome d'azote joue un rôle prépondérant dans l'adsorption du violet de gentiane. L'atome d'azote donneur d'électrons pourrait être impliqué dans la fixation des molécules du colorant Violet de gentiane sur la surface du charbon actif.

L'analyse des spectres IR du matériau (hybride plus colorant RB5) montre que :

(i) L'intensité des bandes à 1724 cm^{-1} , 2960 cm^{-1} , 1020 cm^{-1} , associés, respectivement, aux groupements C=O, C-H, C-N et C-C diminue, indiquant ainsi que les concentrations de ces groupements diminuent ;

(ii) L'attaque par le TiO_2 conduit à la destruction de la partie chromophore de la molécule RB5;

(iii) L'apparition de groupements sulfate, carboxyliques et carbonyliques qui sont formés pendant le processus de dégradation et auxquels sont associées les bandes à 1428 cm^{-1} , 1386 cm^{-1} et 1134 cm^{-1} .

Notre étude montre l'intérêt de la spectroscopie IR-TF/ATR dans le suivi des phénomènes d'adsorption. Il est évident qu'une étude plus approfondie est nécessaire pour faire un assignement complet des bandes vibrationnelles des spectres IR. Il faut aussi suivre une série de colorant en utilisant de marqueurs isotopiques pour pouvoir mettre en place une base de données spectrale indispensable à notre étude.

RÉFÉRENCES bibliographiques

- [1] S. Badie, A. Abdel-nasser, El-hendawy, Porosity development in activated carbon obtained from date pits under chemical activation with phosphoric acid, *Microporous Material* vol.52, p. 105-117, 2002.
- [2] S. Shahkarami, R. Azargohar, A.K. Dalai, J. Soltan, Breakthrough CO₂ adsorption in bio-based activated carbons, *Journal of environmental sciences* vol.34,p. 68-76, 2015.
- [3] S. Maure, "Analyse par spectroscopie infrarouge de l'adsorption de solvants halogénés gazeux sur des zéolithes de type ZSM-5. Cas du tétrachloroéthène et du trichloroéthène" ; Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, 2000.
- [4] K. Jadwiga, Removal of phenol from aqueous solution by adsorption, *Can, J, Civ. Eng* vol 33, p. 546-551, 2000.
- [5] P. N. Hoa, S. Rio, C. Faur, L. Le Coq, P. Le Cloirec, T. H. Nguyen, Production of fibrous activated carbons from natural cellulose (jute, coconut) fibers for water treatment applications, *carbon* vol. 44, pp. 2569-2577, 2006.
- [6] A. Reffas, « Étude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café », Thèse de doctorat, Université Mentouri-Constatine, 2010.
- [7] F. Rodríguez-Reinoso. Carbon as a catalyst support. In: J.W. Patrick (Ed.), *Porosity in carbons*, Wiley, UK, p. 253, 1995.
- [8] F. Rodriguez-Reinoso, M. Molina-Sabio. Textural and chemical characterization of microporous carbons. *Advances in Colloid and Interface Science* 76-77: 271-294, 1998.
- [9] V. Boonamnuayvitaya, C. Chaiya, W. Tanthapanichakoon, S. Jarudilokkul. Removal of heavy metals by adsorbent prepared from pyrolyzed coffee residues and clay. *Separation and Purification Technology* 35: 11-22, 2004.
- [10] S. Rio, C. Faur-Brasquet, L.L. Coq, P. Courcoux, P.L. Cloirec. Experimental design methodology for the preparation of carbonaceous sorbents from sewage sludge by chemical activation-- application to air and water treatments. *Chemosphere* 58: 423-437, 2005.

- [11] Colin-Cruz, A. Barrera-Diaz, C. Jimenez Maleon , M.C.M. Cheick Fall. Activated Carbon from Sewage Sulldges, 4th European Congress of Chemical Engineering ECCE 4 ; Grenade (Espagne) ; 21-25 Septembre, 2003.
- [12] Ermete Antolini. Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 88, p. 1–24, 2009.
- [13] I. Kvande, S. Trygve Briskeby, M. Tsytkin, M. Rønning, S. Sunde, R. Tunold, and De Chen. On the preparation methods for carbon nanofiber-supported Pt catalysts. *Topics in Catalysis* Vol. 45, p. 81–85, August 2007.
- [14] S. Sumathi, S. Bhatia, K.T. lee, A. R. Mohamed. Performance of an activated carbon made from waste palm shell in simultaneous adsorption of SO_x and NO_x of flue gas at low temperature. *Science in China Series E: Technological Sciences*, vol. 52, p.198-203, 2009.
- [15] Rodriguez-Reinoso F, Molina-Sabio M. Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation : an overview. *Carbon* 30: 1111-1118, 1992.
- [16] M.M. Dubinin and H.F. Stoeckli. Homogeneous and Heterogeneous Micropore Structure in Carbonaceous Adsorbents, *Journal of Colloids Interface Science*, 75(1), 34-42, 1980.
- [17] K.E. Noll, V. Gouranis and W.S. Hou. *Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control*, Lewis Pub, 1992.
- [18] P. Le cloirec et G. Martin. *Le Charbon Actif : Le Matériau et son Utilisation dans le Traitement de l'Eau*, Techniques Sciences et Méthodes - l'Eau, 79(4), 175-182, 1984.
- [19] W.J. Masschelein *Processus Unitaires du Traitement de l'Eau Potable*, collection Tec & Doc, Edition Cebedoc, Belgique, 1996.
- [20] M.M. Dubinin. Microporous Structure of Carbonaceous Adsorbents, *Charact. Porous Solids, Proc. Symp.* 1978, 1-11, 1979.
- [21] M. Mazet, B. Farkhani and M. Baudu. Influence of Heat or Chemical Treatment of Activated Carbon onto Adsorption of Organic Compounds, *Water Research*, 28(7), 1609-1617, 1994.
- [22] W.J. Weber. Evolution of a Technology, *Journal of Environmental Engineering*, 110(5), 899-917, 1984.
- [23] P. Le Cloirec. Adsorption de composés organiques volatils et regeneration de charbons actifs, *Laboratoire Génie de l'Environnement, Centre de l'Environnement Industriel, École des Mines d'Alès*, 1995.
- [24] O. Trabelsi, « Etude des matériaux hybrides organiques-inorganiques élaborés par le procédé sol-gel » ; Thèse de doctorat, Université de Reims, 2011.

- [25] H. Schmidt, R. Kasemann, T. Burkhart, G. Wagner, E. Arpac, and E. Geiter, in ACS Symposium Series No. 585: Hybrid Organic-Inorganic Composites, edited by J.E. Mark, C.Y.-C. Lee, and P.A. Bianconi (American Chemical Society, Washington), p. 331–347, 1995.
- [26] C.Sanchez. Application of hybrid organic-inorganic nanocomposites, *J.Mater.chem.*, vol.15, p.3559-3592, 2005.
- [27] C. Sanchez, P. Belleville, M. Popall, L. Nicole. Application of advanced hybrid organic-inorganic nanomaterials : from laboratory to market, *chem. Soc.Rev.*,40,696-753, 2011.
- [28] L. Nicole, L. Rozes, C. Sanchez. Integrative Approches to Hybrid Multifunctional Materials: From Multidisciplinary Research to Applied Technologies, *Adv. Mater.*,22,3208-3214, 2010.
- [29] K.C. Krogman, T. Druffel, M.K. Sunkara. Anti-reflective optical coatings incorporating nanoparticles. *Nanotechnology*, 16, S338-S343, 2005.
- [30] 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*,516, 1056-1062, 2008.
- [31] V.A. Soloukhin, W. Posthumus, J.C. M.Brokken-zijp, J. loos, G. De With. Mechanical properties of silica- (meth(acrylate) hybrid coatings on polycarbonate substrate. *Polymer*,43,669-6181, 2002.
- [32] 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*,36,473-480, 2005.
- [33] S. Takahashi, H.A. Goldberg, C.A. Feeney, D.P. Kaim, M. Farrell, K. O'Leary, D.R. Paul. Gas barrier properties of butyl rubber/vermiculite nanocomposites coatings, *Polymer*,47,3083-3093, 2006.
- [34] 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.*, vol. 27, p.71-79, 2003.
- [35] L. Rozes, N. Steunou, G. Fornasieri and C. Sanchez. Titanium-Oxo Clusters, Versatile Nanobuilding Blocks for the Design of Advanced Hybrid Materials. *Monatshefte für Chemie*, vol. 137, p. 501- 528, 2006.
- [36] Sanchez, C., C. Boissiere, D. Grosso, C. Laberty, and L. Nicole. Design, Synthesis, and Properties of Inorganic and Hybrid Thin Films Having Periodically Organized Nanoporosity.” *Chemistry of Materials*, vol. 20, n° 3, p. 682–737, 2008.

- [37] H.BELAYACHI, « élaboration de supports poreux carbonés par imprégnation », thèse de doctorat ; Université de Mostaganem, 2016.
- [38] L. Téllez , J. Rubio , F. Rubio , E. Morales & J. L. Oteo. FT-IR Study of the Hydrolysis and Polymerization of Tetraethyl Orthosilicate and Polydimethyl Siloxane in the Presence of Tetrabutyl Orthotitanate. *Journal Spectroscopy Letters*, vol. 37, p. 11-31, 2006.
- [39] J. Jabbour, « Synthèse et caractérisation d'un matériau hybride organiqueinorganique à base d'un époxy silane :Application à la réalisation de circuits photoniques », thèse de Doctorat, Université Montpellier 2, 2007.
- [40] C. Sanchez. State of the art developments in functional hybrid materials. *J. Mater. Chem*, vol.15, p. 3557-3558, 2005.
- [41] C. Sanchez et F. Ribot. Designed hybrid organic– inorganic nanocomposites from functional nanobuilding blocks. *New. J. Chem.* Vol.18, n° 10, p. 1007- 1047, 1994.
- [42] O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Prog. Solid State Chem.* Vol.32, p. 33–177, 2004.
- [43] S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M.I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis. *Catal. Today*, vol. 147, p.1–59, 2009.
- [44] T. Hisatomi, J. Kubota, K. Domen. Recent advances in semiconductors for photocatalytic and photoelectrochemical water splitting. *Chem. Soc. Rev.*, vol.43, p. 7520–7535, 2014.
- [45] Guillard Chantal, Kartheuser Benoit, Lacombe Sylvie, *Tech. Ing. Catal. Procédés Catal.* base documentaire : TIB325DUO, 2011.
- [46] K. Nakata, T. Ochiai, T. Murakami, A. Fujishima. Photoenergy conversion with TiO₂ photocatalysis: new materials and recent applications. *Electrochimica Acta.*, vol. 84 , p. 103–111, 2012.
- [47] K. Nakata, A. Fujishima. TiO₂ photocatalysis: Design and applications. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 13, p. 169–189, 2012.
- [48] R. Leary, A. Westwood. Carbonaceous nanomaterials for the enhancement of TiO₂ photocatalysis. *Carbon*, vol. 49, p. 741–772, 2011.
- [49] T.-T. Lim, P.-S. Yap, M. Srinivasan, A.G. Fane, *Crit. TiO₂/AC Composites for Synergistic Adsorption-Photocatalysis Processes: Present Challenges and Further Developments for Water Treatment and Reclamation.* *Rev. Environ. Sci. Technol.*, vol. 41, p. 1173–1230, 2011.

- [50] G. Plantard, T. Janin, V. Goetz, S. Brosillon. Solar photocatalysis treatment of phytosanitary refuses: Efficiency of industrial photocatalysts. *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 115-116, p. 38–44, 2012.
- [51] L.F. Velasco, B. Tsyntsarski, B. Petrova, T. Budinova, N. Petrov, J.B. Parra, C.O. Ania. Carbon foams as catalyst supports for phenol photodegradation. *J. Hazard. Mater.*, vol. 184, p. 843–848, 2010.
- [52] L.-M. Sun, F. Meunier, G. Baron, *Tech. Ing. Prod. Médicam. base documentaire : TIB610DUO*. (2005).
- [53] R.T. Yang. *Adsorbents: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, 2003.
- [54] F. Rouquerol, L. Luciani, P. Llewellyn, R. Denoyel, J. Rouquerol, *Tech. Ing. Anal. Surf. Matér. base documentaire : TIB383DUO*. (2003).
- [55] C.E. Chitour, *Physico-chimie des surface*, vol 2, édition OPU 1992.
- [56] A. Manceau, M.A. Marcus, N. Tamura. Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques. In *Applications of Synchrotron Radiation in Low-Temperature Geochemistry and Environmental Science. Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, Mineralogical Society of America, 49, 341-428. 2002.
- [57] T. Deschamps, M. Benzaazoua, B. Bussière, T. Belem et M. Mbonimpa. Mécanismes de rétention des métaux lourds en phase solide: cas de la stabilisation des sols contaminés et des déchets industriels. *Vertigo. La revue électronique en sciences de l'environnement*. Volume 7, Num 2, Université du Québec, 2006.
- [58] A. Benard. Le plomb et le chrome dans les ciments: Spéciation et modélisation du transfert au cours de la lixiviation. Thèse de doctorat, Université de droit, d'économie et des sciences de Marseille. France, 296p, , 2003.
- [59] P. H. Jacobs, T. D. Waite. The role of aqueous iron (II) and manganese (II) in sub-aqueous active barrier systems containing natural clinoptilolite. *Chemosphere*, vol.54, p. 313-324, 2004.
- [60] E. Koller. *Aide mémoire, génie chimique*. 1ère édition DUNOD, Paris, 2001.
- [61] L. Robert. *Techniques de l'ingénieur «Génie des procédés»*. Adsorption, 1999.
- [62] D. M. Ruthven. *Principles of adsorption and adsorption process*, John Wiley. & Sons, New-York, 1984.
- [63] F. Çeçen, Ö. Aktaş. *Activated Carbon for Water and Wastewater Treatment: Integration of Adsorption and Biological Treatment*, 388 pages, ISBN: 978-3-527-32471-2, Wiley-VCH, 2011.

- [64] C. Blanchard, « Caractérisation de la mobilisation potentielle des polluants inorganiques dans les sols pollués » ; Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon. France, 301p, 2000.
- [65] M.D.G. de Luna, E.D. Edgar, D.A.F. Genuino, C.M. Futralan, M-W Wan. Adsorption of Eriochrome Black T (EBT) dye using activated carbon prepared from waste rice hulls optimisation, isotherm and kinetic studies. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 44, p. 646-653, 2013.
- [66] L. Yu, Y-M Luo. The adsorption mechanism of anionic and cationic dyes by Jerusalem artichoke stalk-based mesoporous activated carbon. *J. of Environmental chemical Engineering*, vol. 2, p. 220-229, 2014.
- [67] F.A. DiGiano, A.S. Natter. Disperse dye-carrier interactions on activated carbon. *J. Water Pollut. Control Fed.*, vol.49, p. 235–244, 1977.
- [68] G.M. Walker, L.R. Weatherley. Kinetics of acid dye adsorption on GAC. *Water Res.*, vol. 33, p. 1895–1899, 1999.
- [69] Y. Al-Degs, M.A.M. Khraisheh, S.J. Allen, M.N.A. Ahmad. Sorption behavior of cationic and anionic dyes from aqueous solution on different types of activated carbons. *Sep. Sci. Technol.*, vol. 36, p. 91–102, 2001.
- [70] R.W. Kuennen, R.M. Taylor, K. Van Dyke, K. Groenevelt. Removing lead from drinking water with a point-of-use GAC fixed-bed adsorber. *J. Am. Water Works Assoc.*, vol. 84, p. 91–101, 1992.
- [72] P.J.M. Carrott, M.M.L. Ribeiro Carrott, J.M.V. Nabais. Influence of surface ionization on the adsorption of aqueous mercury chlorocomplexes by activated carbons. *Carbon*, vol. 36, p. 11–17, 1998.
- [73] C. Gabaldon, P. Marzal, A. Seco, J.A. Gonzalez. Cadmium and copper removal by a granular activated carbon in laboratory column systems. *Sep. Sci. Technol.*, vol. 35, p. 1039–1053, 2000.
- [74] J.S. Zogorski, S.D. Faust, J.H. Haas. The kinetics of adsorption of phenols by granular activated carbon. *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 55, p. 329–341, 1976.
- [75] J.T. Paprowicz. Activated carbons for phenols removal from wastewaters. *Environ. Technol.*, vol. 11, p. 71–82, 1990.
- [76] P.A.M. Mourao, P.J.M. Carrott, M.M.L. Ribeiro Carrott. Application of different equations to adsorption isotherms of phenolic compounds on activated carbons prepared from cork. *Carbon*, vol. 44, p. 2422–2429, 2006.
- [77] K. Urano, E. Yamamoto, M. Tonegawa, K. Fujie. Adsorption of chlorinated organic

- compounds on activated carbon from water. *Water Res.*, vol. 25, p. 1459–1464, 1991.
- [78] M.C. Lee, J.C. Crittenden, V.L. Snoeyink, M. Ari. Design of carbon beds to remove humic substances. *J. Environ. Eng. ASCE*, vol. 109, p. 631–645, 1983.
- [79] M.E. Flentje, D.G. Hager. Reevaluation of granular-carbon filters for taste and odor control. *J. Am. Water Works Assoc.*, vol. 56, p.191, 1964.
- [80] S. Lalezary, M. Pirbazari, M.J. McGuire. Evaluating activated carbons for removing low concentrations of taste-and odor-producing organics. *J. Am. Water Works Assoc.*, vol. 78, p.76–82, 1986.
- [81] S. Dawood, T.K. Sen. Removal of anionic dye Gongo red from aqueous solution by raw pine and acid-treated pine cone powder as adsorbent: Equilibrium, thermodynamic, kinetic, mechanism and process design, *Water Research*, vol. 46, p. 1933-1946, 2012.
- [82] S1. Altenor, B. Carene, E. Emmanuel, J. Lambert, JJ. Ehrhardt, S. Gaspard. Adsorption studies of methylene blue and phenol onto vetiver roots activated carbon prepared by chemical activation, *J. Hazardous Materials*, vol. 165, p. 1029-1039, 2009.
- [83] A. Reffas. « Étude de l'adsorption de colorants organiques (Rouge Nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir d marc du café » ; Thèse de Doctorat, Université Mentouri-constantine, 12, 2010.
- [84] A. Fujishima, K. Honda. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature* 238, p. 37–38, 1972.
- [85] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chem. Rev.*, vol. 95, p. 69–96, 1995.
- [86] A.L. Linsebigler, G. Lu, J.T. Yates. Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chem. Rev.*, vol. 95, p. 735–758, 1995.
- [87] M.J. Hollas. Spectroscopie, Sciences Sup, Edition Dunod, Paris, 2003.
- [88] B. Benstali. Méthodes et techniques d'analyse physique. ISBN/ISSN/EAN : 51341/5. 2003.
- [89] R. Poilblanc et F.Crasinier. Spectroscopies infrarouges et raman. p. 18-19-20, 2006.
- [90] M Daudon, L Estepa-Maurice. Domaine d'analyse de la spectrophotométrie infrarouge et techniques d'échantillonnage. *L'Eurobiologiste*, Tome XXX, N 223 :249-257, 1996.
- [91] R. Giasson. Spectroscopie infrarouge; CHM 1312.
- [92] Identification Spectrométrique De Composés Organiques, R.M.SILVERSTEIN, G.C.BASTLER, T.C.MORILL.
- [93] Christian J. Ducauze et Douglas N. Rutledge Arlette Baillet-Guffroy Agro ParisTech Université Paris-Sud XI

- [94] F. Nemchi, « Elimination des polluants organiques et inorganiques par des algues marines », thèse de doctorat ; Université de Mostaganem, 2012.
- [95] F. Nemchi, « Modification physico-chimique de deux algues marines *Ulvalactuca* et *Cystoseira Stricta* en vue de l'élimination par adsorption du bleu de méthylène », Magister ; Université d'Oran, 2006.
- [96] B. Bestani, « Amélioration du pouvoir d'adsorption d'une plante saharienne en vue de l'élimination de substance organiques et inorganiques », thèse de doctorat ES science, 2005.
- [97] S. Brunauer, « The adsorption of gases and vapours ». Oxford University Press. 1944.
- [98] Ecologix Environmental systems LLC 120 Ansley way Roswell GA, 30075. Glossary of termes commonly used with activated carbon.
- [99] M.Goyal, S.Singh, and R.C.Bansal. Equilibrium and dynamic adsorption of methylene blue from aqueous solutions by surface modified activated carbons, *Carbon Sci.*, vol. 5, p. 170–179, 2004.
- [100] M. Farahani, S. R. S. Abdullah, S. Hosseini, S. Shojaeipour, M. Kashisaz. Adsorption based cationic dyes using the carbon active sugarcane bagasse. *Procedia Environmental Sciences*, vol. 10, p. 203-208, 2011.
- [101] S. Bashkova, A. Bagreev, D.C. Locke, T.J. Bandosz. Adsorption of SO₂ on sewage sludge-derived materials. *Environmental Science and Technology*, vol. 35, p. 3263– 3269, 2001.
- [102] M. Clements. Granular activated carbon management at a water treatment plant. Magister *Ingeneriae*. Faculty of engineering, Rand Afrikaans University.F, 2002.
- [103] H.P. Boehm, E. Diehl, w. Heck, R. Sappok. Identification of functional groups in surface oxides of soot and other carbons. *Angew. Chem. Int. Ed* 3, 669. 1966.
- [104] 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*, vol. 62, p. 45–52, 2000.
- [105] M. A. Al-Ghouti, Y. S. Al-Degs, New adsorbents based on microemulsion modified diatomite and activated carbon for removing organic and inorganic pollutants from waste lubricants. *Chemical Engineering*, vol. 173, p. 115-128, 2011.
- [106] C. Ayral, « Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif », thèse de doctorat ; Université de Toulouse, 2009.
- [107] A.K. Kushwaha, N. Gupta, M.C. Chattopadhyaya. Removal of cationic methylene blue and malachite green dyes from aqueous solution by waste materials of *Daucus carota*. *Journal of Saudi Chemical Society*, vol. 18, p. 200–207, 2011.

- [108] M.S. Shamsuddin, N.R.N. Yusoff, M.A.Sulaiman ; Synthesis and characterization of activated carbon produced from kenaf core fiber using H_3PO_4 activation; *Procedia Chemistry*, vol. 19, p. 558 – 565, 2016 .
- [109] O. Ioannidou & A. Zabaniotou. Agricultural residues as precursors for activated carbon production. A review. *Renewable Sustainable Energy Rev.*, vol. 11, p. 1966-2005, 2007.
- [110] B.G. Prakash Kumar, K. Shivakamy, L.R. Miranda & M. Velan. Preparation of steam activated carbon from rubberwood sawdust (*Hevea brasiliensis*) and its adsorption kinetics. *J. Hazard. Mater. B*, vol. 136, p. 922-929, 2006.
- [111] Y. Nakagawa, M. Molina-Sabio, F. Rodri'guez-Reinoso. Modification of the porous structure along the preparation of activated carbon monoliths with H_3PO_4 and $ZnCl_2$. *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 103, p. 29–34, 2007.
- [112] Y. Guo, D.A. Rockstraw. Physicochemical properties of carbons prepared from pecan shell by phosphoric acid activation. *Bioresource Technology.*, vol. 98, n° 8, p. 1513-1521, 2007.
- [113] A. Arami-Niya, W.M.A. Wan Daud, F.S. Mjalli. Production of palm shell-based activated carbon with more homogenous pore size distribution. *J. Applied Sci.*, vol. 10, n° 24, p. 3361-3366, 2010.
- [114] B.S. Girgis, A.A. El-Hendawy. Porosity development in activated carbons obtained from date pits under chemical activation with phosphoric acid. *Micropor. Mesopor. Mater.*, vol. 52, n° 2, p. 105-117, 2002.
- [115] W.T. Tsai, C.Y. Chang, S.Y. Wang, C.F. Chang, S.F. Chien, H.F. Sun. Preparation of activated carbon from corn cob catalyzed by potassium salts and subsequent gasification with CO_2 . *Bioresource Technology.*, vol. 78, n° 2, p. 203-208, 2001.
- [116] M.J. Prauchner, F. Rodriguez-Reinoso. Preparation of granular activated carbon for adsorption of natural gas. *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 109, n° 1-3, p. 581-584, 2008.
- [117] I. Ahmed Hared, J.L. Dirion, S. Salvador, M. Lacroix, S. Rio. Pyrolysis of wood impregnated with phosphoric acid for the production of activated carbon: kinetics and porosity development studies. *J Anal Appl Pyrolysis.*, vol. 79, n° 1, p. 101-105, 2007.
- [118] Y. Guo, D.A. Rockstraw. Physical and chemical properties of carbons synthesized from xylan, cellulose, and Kraft lignin by H_3PO_4 activation. *Carbon.*, vol. 44, n° 8, p. 1464-1475, 2006.

- [119] T.H. Liou. Development of mesoporous structure and high adsorption capacity of biomass based activated carbon by phosphoric acid and zinc chloride activation. *Chem. Eng. J.*, vol. 158, p. 129–142, 2010.
- [120] C. Djilani, R. Zaghoudi, A. Modarressi, M. Rogalski, F. Djazi. Elimination of organic micropollutants by adsorption on activated carbon prepared from agricultural waste. *Chem. Engin. J.*, vol. 189-190, p. 203-212, 2012.
- [121] L.G. Christner, P.L. Walker. Molecular sieve character of carbons derived from cellulosic precursors. *Carbon*, vol. 31, p. 1149-1158, 1993.
- [122] H. Yang, R. Yan, T. Chin, D. Tee Liang, H. Chen, Ch. Zheng. Thermogravimetric Analysis–Fourier Transform Infrared Analysis of Palm Oil Waste Pyrolysis. *Energy & Fuels*, vol. 18, p 1814–1821, 2004.
- [123] F. Rodríguez-Reinoso, M. Molina Sabio. Adsorbentes en la solución de algunos problemas ambientales, CYTED, p. 3,38, ISBN:84-96023-20-6, 2004.
- [124] G. McDougall, R. Hancock. Gold complexes and activated carbon. *Gold Bull*, vol. 14-4, p.138, 1981.
- [125] H. Marsh, F. Rodríguez-Reinoso. *Activated Carbon*, Ed. Elsevier, Great Britain, ISBN: 9780080455969, Hardcover ISBN:9780080444635, 2006.
- [126] R. Bansal, J. Donnet, F. Stoeckli. *Active Carbon*, Ed. Marcel Dekker, USA, 1988.
- [127] F. Rodríguez-Reinoso, M. Molina, M.T.Sabio, González. The use of steam and CO₂ as activating agents in the preparation of activated carbons. *Carbon*, vol. 33-1, p. 15, 1995.
- [128] S. Manocha, Sadhana, *Porous carbons*, vol. 28, parts 1&2, p. 335, 2003.
- [129] 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.
- [130] 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.
- [131] 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 ZnCl₂ and H₃PO₄. *Journal of Hazardous Materials*, B119, p. 189-194,2005.
- [132] Ecologix Environmental systems LLC 120 Ansley way Roswell GA, 30075. Glossary of termes commonly used with activated carbon.

- [134] M. Goyal, S. Singh, and R.C. Bansal. Equilibrium and dynamic adsorption of methylene blue from aqueous solutions by surface modified activated carbons. *Carbon Science*. 5, 170. 2004.
- [135] F.Goumidi et Z.Hadri « pyrolyse d'une plante saharienne pour l'adsorption de corps organiques et métaux lourds», université de Mostaganem, 2000-2001.
- [136] F. Rodriguez-Reinoso, M. Molina-Sabio, M.A. Munecas. Effect of microporosity and oxygen surface groups of activated carbon in the adsorption of molecules of different polarity. *J. Phys. Chem.*, vol. 96, p. 2707–2713, 1992.
- [137] M. Kılıç, E. Apaydın-Varol, A.E. Pütün. Preparation and surface characterization of activated carbons from *Euphorbia rigida* by chemical activation with $ZnCl_2$, K_2CO_3 , $NaOH$ and H_3PO_4 . *Appl Surf Sci.*, vol. 261, p. 247–54, 2010.
- [138] Z. Wang, E. Nie, J. Li, Y. Zhao, X. Luo, Z. Zheng. Carbons prepared from *Spartina alterniflora* and its anaerobically digested residue by H_3PO_4 activation: characterization and adsorption of cadmium from aqueous solutions. *J Hazard Mater.*, vol. 188, p. 29–36, 2011.
- [139] L.J. Kennedy, J.J. Viaya, G. Sekaran. Effect of two-stage process on the preparation and characterization of porous carbon composite from rice husk by phosphoric acid activation. *Ind Eng Chem Res.*, vol. 43, p. 1832–8, 2004.
- [140] A.M. Puizy, O.I. Poddubnaya, A. Martí'nez-Alonso, F. Sua'rez-Garci'a, J.M.D. Tasco'n. Synthetic carbons activated with phosphoric acid I. Surface chemistry and ion bonding properties. *Carbon*, vol. 40, p. 1493–505, 2002.
- [141] M.V. Lopez-Ramon, F. Stoeckli, C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Marin. On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques. *Carbon*, vol. 37, n° 8, p. 1215-1221, 1999.
- [142] I. Ahmed Hared, J.L. Dirion, S. Salvador, M. Lacroix, S. Rio. Pyrolysis of wood impregnated with phosphoric acid for the production of activated carbon: kinetics and porosity development studies. *J Anal Appl Pyrolysis.*, vol. 79, n° 1, p. 101-105, 2007.
- [143] Y. Guo, D.A. Rockstraw. Physical and chemical properties of carbons synthesized from xylan, cellulose, and Kraft lignin by H_3PO_4 activation. *Carbon.*, vol. 44, n° 8, p. 1464-1475, 2006.
- [144] S. Biniak, G. Szymański, J.Siedlewski, A. Swiatkowski. The characterization of activated carbons with oxygen and nitrogen surface groups. *Carbon* , vol. 35, n° 12, p. 1799-1810, 1997.

- [145] Laila B. Khalil. Porosity Characteristics of Chars Derived from Different Lignocellulosic Materials. *Adsorption Science & Technology*, vol. 17, n° 9, p. 729- 739, 1999.
- [146] A.M. Puziy, O.I. Poddubnaya, A. Martinez-Alonso, F. Suarez-Garcia, J.M.D. Tascon. Surface chemistry of phosphorus containing carbons of lignocellulosic origin. *Carbon*, vol. 43, n° 14, p. 2857-2868, 2005.
- [147] J. Laine, A. Calafat, M. Labady. Preparation and Characterization of Activated Carbons from Coconut. Shell Impregnated with Phosphoric-Acid. *Carbon*, vol. 27, n° 2, p. 191- 195, 1989.
- [148] V. Fierro, V. Torné-Fernández, D. Montáne, A. Celzard. Study of the decomposition of kraft lignin impregnated with orthophosphoric acid. *Thermochimica Acta*, vol. 433, p. 142 – 148, 2005.
- [149] M.J. Prauchner, F. Rodríguez-Reinoso. Chemical versus Physical activation of Coconut Shell: A comparative study. *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 152, p. 163 -171, 2012.
- [150] S.J. Allen, B. Koumanova. Decolourisation of water /wastewater using adsorption (review). *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, vol. 40, n° 3, p. 175-192, 2005.
- [151] Q. H. Hu, S. Z. Qiao, F. Haghseresht. Adsorption study for removal of basic red dye using bentonite. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 45, n° 2, p. 733-738, 2006.
- [152] M. Alkan, M. Dogan. Adsorption kinetics and mechanism of maxilon blue 5G dye on sepiolite from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, vol. 139, n° 2, p. 213-223, 2008 .
- [153] M. Dogan, M. Alkan. Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto perlite kinetics. *Water, Air, and Soil Pollution*, vol. 120, p. 228-248, 2000.
- [154] P. Gehlot, K. Daga. Adsorption Study of Dye Water Using Poly Vinyl Alcohol Coated Carbon Black as an Effective and Low Cost Adsorbent. *International Journal of Chemistry*, vol. 3, p. 56-61, 2011.
- [155] R. Slimani, A. Anouzla. Removal of a cationic dye -Methylene Blue- from aqueous media by the use of animal bone meal as a new low cost adsorbent. *J. Mater. Environ. Sci.*, vol. 2, n° 1, p. 77-87, 2011.
- [156] R. Ahmad. Studies on adsorption of crystal violet dye from aqueous solution onto coniferous pinus bark powder (CPBP). *Journal of Hazardous Materials*, vol. 171, p. 767- 773, 2009.

- [157] C. Rey, B. Collins, T. Goehl, R.I. Dickson, M.J. Glimcher. The carbonate environment in bone mineral: a resolution-enhanced Fourier Transform Infrared Spectroscopy Study. *Calcif Tissue Int.* vol. 45, p. 157- 164, 1989.
- [158] I.D. Mall, V.C. Srivastava, G.V.A. Kumar, I.M. Mishra, Characterization and utilization of mesoporous fertilizer plant waste carbon for adsorptive removal of dyes from aqueous solution, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Aspects*, vol. 278, p. 175-187, 2006.
- [159] B.H. Hameed, M.I. El-Khaiary. Removal of basic dye from aqueous medium using a novel agricultural waste material: pumpkin seed hull. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 155, p. 601-609, 2008.
- [160] K. Mohanty, J.T. Naidu, B.C. Meikap, M.N. Biswas. Removal of crystal violet from wastewater by activated carbons prepared from rice husk. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 45, p. 165-171, 2006.
- [161] J. Dai, W. Shuning, Y. Xiaoyin. Computerized support systems for emergency decision making. *Annals of Operations Research*, Springer, Volume 51, p. 313–325, 1994.
- [162] H. Hinderso, S. Ismadji, F. Wicaksana, Mudjijati, and N. Indraswati. Adsorption of Benzene and Toluene from Aqueous Solution onto Granular Activated Carbon. *Journal of Chemical Engineering Data*, vol. 46, p. 788-791, 2001.
- [163] F. Stoeckli, M.V.L. Ramon, and C.M. Castilla. Adsorption of Phenolic Compounds from Aqueous Solutions by Activated Carbons. Described by the Dubinin-Astakhov Equation. *Langmuir*, vol. 17, p. 3301-3306, 2001.
- [164] M. Teker, O. Saltabas, and M. Imamoglu. Adsorption of Cobalt by Activated Carbon From the Rice Hulls, *Journal of Environmental Science and Health Part A: Environmental Science and Engineering & Toxic and Hazardous Substance Control*, 32, 2077, 1997.
- [165] Savas, Sener. Use of solid wastes of the soda ash plant as an adsorbent for the removal of anionic dyes: Equilibrium and kinetic studies. *Chemical Engineering Journal*, vol. 138, p. 207–214, 2008.
- [166] I.A.W. Tan, A.L. Ahmad, B.H. Hameed. Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 154, p. 337–346, 2008.
- [167] Wen Li Du, Zi Rong Xu, Xin Yan Han, Ying Lei Xu, Zhi Guo Miao. Preparation, characterization and adsorption properties of chitosan nanoparticles for eosin Y as a model anionic dye. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 153, p. 152–156, 2008.
- [168] Raghuvanshi et al, Kinetics study of methylene blue dye bioadsorption on baggase, *Applied ecology and environmental research*, vol. 2, n° 2, p. 35-43, 2004.

- [169] G. Rytwo, E. Ruiz-Hitzky. Enthalpies of adsorption of methylene blue and crystal violet to montmorillonite. *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 71, p. 751–759, 2003.
- [170] G. Crini, H.N. Peindy, F. Gimbert, C. Robert. Removal of C.I. Basic Green 4 (Malachite Green) from Aqueous Solutions by Adsorption Using Cyclodextrin-Based Adsorbent: Kinetic and Equilibrium Studies. *Separ. Purif. Technol.*, vol. 53, p. 97-110, 2007.
- [171] R. Ahmad, R. Kumar. Adsorptive of congo red dye from aqueous solution using bael shell carbon. *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, p. 1628-1633, 2010.
- [172] Z. Y. Zhang, I. M. O'Hara, G.A. Kent, W. O. S. Doherty. Comparative study on adsorption of two cationic dyes by milled sugarcane bagasse. *Ind. Crops Prod.*, vol. 42, p. 41-49, 2013.
- [173] O. Hamdaoui. Batch study of liquid-phase adsorption of methylene blue using cedar sawdust and crushed brick. *J. Hazard. Mater.*, vol. 135, p. 264-273, 2006.
- [174] N. Naib, "Etude du procédé d'adsorption du phénol sur du charbon actif à base de grignon d'olive, modélisation par les plans d'expérience", Mémoire de Magister., Université M'Hamed Bougara, Boumerdes, 2006.
- [175] I. Langmuir. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 40, p. 1361-1403, 1918.
- [176] C. Hinz. Description of sorption data with isotherm equations. *Geoderma*, vol. 99, p. 225-243, 2001.
- [177] K.H.H. Choy, J.F. Porter, G. Mc Kay. Single and Multicomponent Equilibrium Studies for the Adsorption of Acidic Dyes on Carbon from Effluents. *Langmuir*, vol. 20, p. 9646-9656, 2004.
- [178] B. Özkaya. Adsorption and desorption of phenol on activated carbon and a comparison of isotherm models. *Hazardous Materials*, vol. 129, p. 158–163, 2006.
- [179] V.C. Srivastava, M.M. Swamy, D. Malli, B. Prasad, I.M. Mishra. Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 272, p. 89-104, 2006.
- [180] D. Karagag. Modeling the mechanism, equilibrium and kinetics for the adsorption of Acid Orange 8 onto surfactant-modified clinoptilolite: The application of nonlinear regression analysis. *Dyes and Pigments*, vol. 74, p. 659-664, 2007.
- [181] G. Limousin, J.P. Gaudet, L. Charlet, S. Szenknect, V. Barthes, M. Krimissa. Sorption isotherms: A review on physical bases, modelling and measurement. *Applied Geochemistry*, vol. 22, p. 249-275, 2007.

- [182] O. Hamdaoui, E. Naffrechoux. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part II .Models with more than two parameters. *Hazardous Materials*, vol. 147, p. 401-411, 2007b.
- [183] M.C. Ncibi. Applicability of some statistical tools to predict optimum adsorption isotherm after linear and non-linear regression analysis. *Hazardous Materials*, vol. 153(1-2), p. 207- 212, 2008.
- [184] K.V. Kumar. Pseudo-second order models for the adsorption of safranin onto activated carbon: Comparison of linear and non-linear regression methods, *Hazardous Materials*, vol. 142, p. 564-567, 2007.
- [185] F. Gimbert, N.M. Crini, F. Renault, P.M. Badot, G. Crini. Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based material in a single component system:Error analysis. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 157, n° 1, p. 34-46, 2008.
- [186] R.K. Sing, S. Kumar, A. Kumar. Developemnt of parthenium based activated carbon and its utilization for adsorptive removal of p-cresol from aqueous solution. *Journal of Hazradous Materials*, vol. 155, n° 3, p. 523-535, 2008.
- [187] O. Redlich, D.L. Peterson. A useful adsorption isotherm. *Journal of Physical Chemistry*, vol. 63, p. 1024-1026, 1959.
- [188] O. Ferrandon, H. Boubane, M. Mazet. Contribution de la validité de différents modèles, utilisé lors de l'adsorption de solutés sur charbon actif. *Revue des sciences de l'eau*, vol. 8, p. 183- 200, 1995.
- [189] Y. Bulut, Z. Baysal. Removal of Pb(II) from wastewater using wheat bran. *J. Env. Mng.*, vol. 78, p. 107- 113, 2006.
- [190] H. Belayachi, B. Bestani, N. Benderdouche, M. Belhakem. The use of TiO₂ immobilized into grape marc-based activated carbon for RB-5 Azo dye photocatalytic degradation. *Arabian Journal of Chemistry*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.06.040>, 2015.
- [191] C.H. Giles, M. Mc Evant, S.W. Nakhawas and D.J. Smith. Studies in Adsorption. Part XI.* A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms, and its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids. *J. Chem. Soc.*, vol. 786, p. 3973- 3990, 1960.
- [192] I. Monarrez, « Les pesticides dans les sols, des dispositifs tampon, enherbés et boisés rôle des matières organiques », Thèse doctorat, institue agronomique Paris-Grignon, 2004.

- [193] C. Kannan, N. Buvanewari, T. Palvannan. Removal of plant poisoning dyes by adsorption on tomato plant root and green carbon from aqueous solution and its recovery. *Desalination*, vol. 249, p. 1132–1138, 2009.
- [194] S. Jain, R.V. Jayaram. Removal of basic dyes from aqueous solution by low-cost biosorbent: wood apple shell (*Feronia acidissima*). *Desalination*, vol. 250, p. 921–927, 2010.
- [195] E. Forgacs, T. Cserhati, G. Oros. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environment International*, vol. 30, p. 953-971, 2004.
- [196] V.K. Gupta, P.J.M. Carrott, R. Carrott, M.M.L. Suhas. Low-cost adsorbents: growing approach to wastewater treatment e a review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, vol. 39, p. 783-842, 2009.
- [197] P. Nigam, G. Armour, I.M. Banat. Physical removal of textile dyes from effluents and solid-state fermentation of dyeadsorbed agricultural residues. *Bioresource Technology*, vol. 72, p. 219-226, 2000.
- [198] S.W. Won, Y.S. Yun. Biosorptive removal of Reactive Yellow 2 using waste biomass from lysine fermentation process. *Dyes and Pigments*, vol. 76, p. 502-507, 2008.
- [199] P.C. Vandevivere, R. Bianchi, W. Verstraete. Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry : Review of emerging technologies. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 72, p. 289-302, 1998.
- [200] M. Halcapek, P. Jandera, J. Prikryl. Analysis of sulphonated dyes and intermediates by electrospray mass spectrometry. *Dyes and Pigments*, vol. 43, p. 127-137, 1999.
- [201] P. Jandera, J. Fischer, V. Stanek, M. Kucerova, et P. Zvonicek. Separation of aromatic sulphonic acid dye intermediates by high-performance liquid chromatography and Capillary zone electrophoresis. *J. Chromatogr. A*, vol. 738, p. 201-213, 1996.
- [202] T. Storm, T. Reemtoma et M. Jekel. Use of volatile amines as ion-pairing agents for the high-performance liquid chromatographic-tandem mass spectrometric determination of aromatic sulfonates in industrial wastewater. *J. Chromatogr. A*, vol. 854, p. 175 – 185, 1999.
- [203] S. Gomes de Moreas, F.S. Sanches et N. Duran. Degradation and toxicity reduction of textile effluent by combined photocatalytic and ozonation processes. *Chemosphere*, vol. 40, p. 369 – 373, 2000.
- [204] C.E. Searly. *Chemical carcinogenesis (ACS Monograph N° 173)*. Washington : American Chemical Society, ISBN 10: 0841202265 ISBN 13: 9780841202269, 1976.
- [205] F. Kiriakidou, D.I. Kondarides, et X.E. Verykios. The effect of operational parameters and TiO₂-doping on the photocatalytic degradation of azo dyes. *Catalysis Today*, Vol. 54, p. 119-130, 1999.

- [206] H. Marsh. Activated carbon compendium: A collection of papers from the journal carbon 1996–2000. Amsterdam: Elsevier. 2001.
- [207] C. Moreno-Castilla. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon*, vol. 42, p. 83–93, 2004.
- [208] Y. Ao, J. Xu, D. Fu, X.W. Shen, C. Yuan. Low temperature preparation of anatase TiO₂-coated activated carbon. *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, vol. 312, p. 125–130, , 2008.
- [209] T. Cordero, J. Chovelon, C. Duchamp, C. Ferronato, J. Matos. Surface nano-aggregation and photocatalytic activity of TiO₂ on H-type activated carbons. *Appl. Catal. B: Environ.*, vol. 73, p. 227–235, 2007.
- [210] T. Torimoto, Y. Okawa, N. Takeda, H. Yoneyama. Effect of activated carbon content in TiO₂-loaded activated carbon on photodegradation behaviors of dichloromethane. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, vol. 103, p. 153–157, 1997.
- [211] D. Huang, Y. Miyamoto, J. Ding, J. Gu, S. Zhu, Q. Liu, T. Fan, Q. Guo, D. Zhan. A new method to prepare high-surfacearea N–TiO₂/activated carbon. *Mater. Lett.*, vol. 65, p. 326–328, 2011.
- [212] S. Xu, J. Ng, X. Zhang, H. Bai, D. Delai-Sun. Adsorption and photocatalytic degradation of Acid Orange 7 over hydrothermally synthesized mesoporous TiO₂ nanotube. *Colloids Surf. A.*, vol. 379, p.169–175, 2011.
- [213] J. Matos, J. Laine, J.M. Herrmann. Effect of the type of activated carbons on the photocatalytic degradation of aqueous organic pollutants by UV irradiated titania. *J. Catal.*, vol. 200, p. 10–20, 2001.
- [214] J. Xu, Y. Ao, M.Chen, D. Fu, C. Yuan. Photocatalytic activity of vanadium-doped titania–activated carbon composite film under visible light. *Thin Solid Films*, vol. 518, p. 4170–4174, 2010.
- [215] D. Fattakhova-Rohlfing, M. Wark, T. Brezesinski, B.M. Smarsly, J. Tathousky. Highly Organized Mesoporous TiO₂ Films with Controlled Crystallinity: A Li-Insertion Study. *Adv. Funct. Mater.*, vol. 17, p. 123- 132, 2007.
- [216] T. Klimnova, E. Carmona, J. Ramirez. Organic polymers as pore-regulating agents in TiO₂ –Al₂O₃ mixed oxide catalytic supports. *J. Mater. Sci.*, vol. 33, p. 1981–1990, 1998.
- [217] M. Grandcolas, M. Karkmaz-Le Du, F. Bosc, A. Louvet, N. Keller, V. Keller . Porogen Template Assisted TiO₂ Rutile Coupled Nanomaterials for Improved Visible and Solar Light Photocatalytic Applications. *Catalysis Letters*, vol. 123, n° 1-2 , p. 65-67, 2008.

- [218] F. Bosc, A. Ayrat, N. Keller, V. Keller. Room temperature visible light oxidation of CO by high surface area rutile TiO₂-supported metal photocatalyst. *Appl. Catal., B.*, vol. 69, p. 133–137, 2007.
- [219] Y. Kotani, A. Matsuda, M. Tatsumisago, T. Minami. Formation of Anatase Nanocrystals in Sol-Gel Derived TiO₂-SiO₂ Thin Films with Hot Water Treatment. *J. Sol-Gel Sci Technol.*, vol. 19, p. 585 – 588, 2000.
- [220] J. Matos, A. Garcia, L. Zhao, M. M. Titirici. Solvothermal carbon-doped TiO₂ photocatalyst for the enhanced methylene blue degradation under visible light. *Applied Catalysis A: General*, vol.390,n° 1-2, p.175-182, 2010.
- [221] S.Y. Yang, X. Yang, X.T. Shao, R. Niu, L.L. Wang. Activated carbon catalyzed persulfate oxidation of azo dye acid orange 7 at ambient temperature. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 186, p. 659-666, 2011.
- [222] H.E. Zhong, Y. Shaogui, J.U. Yongming, S. Cheng. Microwave photocatalytic degradation of Rhodamine B using TiO₂ supported on activated carbon: Mechanism implication. *Journal of environmental Sciences*, vol. 21, p. 268-272, 2009.
- [223] H.Y. Chen, O. Zahraa, M. Bouchy, F. Thomas, J.Y. Bottero. Adsorption Properties of TiO₂ Related to the Photocatalytic Degradation of Organic Contaminants in Water. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 85, p. 179-186, 1995.
- [224] S. Xu, J. Ng, X. Zhang, H. Bai, D. Delai-Sun. Adsorption and photocatalytic degradation of Acid Orange 7 over hydrothermally synthesized mesoporous TiO₂ nanotube. *Colloids Surf. A.*, vol. 379, p. 169–175, 2011.
- [225] Z. Li, B. Hou, Y. Xu, D. Wu, Y.Sun. Hydrothermal synthesis, characterization, and photocatalytic performance of silica-modified titanium dioxide nanoparticles. *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 288, p. 149- 54, 2005.
- [226] C. H. Zhou, S. Xu, Y. Yang, B. C.Yang, H. Hu, Z. C. Quan, et al.. Titanium dioxide sols synthesized by hydrothermal methods using tetrabutyl titanate as starting material and the application in dye sensitized solar cells. *Electrochimica Acta.*, vol. 56, p. 4308–4314, 2011.
- [227] P.A. Connor, K.D. Dobson, A.J. McQuillan. Infrared spectroscopy of the TiO₂/aqueous solution interface. *Langmuir*, vol. 15, p. 2402-2408, 1999.
- [228] X. Q. Gong , A. Selloni , A. Vittadini. Density Functional Theory Study of Formic Acid Adsorption on Anatase TiO₂(001):□ Geometries, Energetics, and Effects of Coverage, Hydration, and Reconstruction. *J. Phys. Chem. B.*, vol. 110, n° 6, p. 2804–2811, 2006.

1. Publication dans une revue internationale (*Desalination and Water Treatment*)

Grape marc activated carbon / TiO₂ hybrid degradation of RB5 azo dye: FT-IR and UV vis analysis

Sarra BOURAHLA^{a,*}, Charef HARRATS^b, Hanane BELAYACHI^a, Fadela NEMCHI^a, Mostefa BELHAKEM^a

Abstract

Activated charcoal obtained from grape marc (GMAC) was impregnated by TiO₂-anatase to form GMAC/TiO₂ hybrid. The synthesized hybrid was used in the photodegradation of reactive black 5 (RB5). The degradation products were commonly characterized from the dye solution; neglecting the traces adsorbed on the surface of the catalyst. In the present work we targeted to follow the degradation products both on the surface of GMAC/TiO₂ hybrid by FT-IR spectroscopy and in the RB5 solution by UV vis, after exposure to UV light during various time periods. The analysis of the hybrid surface revealed the presence of degradation species including carboxylic and sulfate groups.

Keywords: Azo dye; FT-IR; Grape marc; Hybrid; TiO₂; UV-visible.

2. Communications dans des actes de congrès et internationaux

- ✓ Study by FT-IR Spectroscopy of Adsorption onto Activated Carbon

S.BOURAHLA, N.MOUSSA, H.BELAYACHI, H.DELLALI, F.NEMCHI, M.BELHAKEM

6th BLACK CONFERENCE ON ANALYTICAL CHEMISTRY (6BBCAC), 10-14
September 2013, Trabzon, TURKEY.

- ✓ Removal of reactive black 5 from aqueous solutions by nano-TiO₂ immobilized on activated carbon.

H.BELAYACHI, S.BOURAHLA, M.BELHAKEM.

7th Black Sea Basin Conference on Analytical Chemistry, 10-15 September 2015,
Gloden Sands, BULGARIA.



Grape marc activated carbon/TiO₂ hybrid degradation of RB5 azo dye: FT-IR and UV-visible analysis

Sarra Bourahla^{a,*}, Charef Harrats^b, Hanane Belayachi^a, Fadela Nemchi^a,
Mostefa Belhakem^a

^aLaboratoire de Structure, Elaboration et Application des Matériaux Moléculaires (SEA2M), Faculté des Sciences Exactes et de l'Informatique (FSEI), BP 188, Université Abdelhamid Benbadis, Mostaganem, Algeria, Tel. +213 06 62 60 56 70; emails: sarrabourahla@yahoo.fr (S. Bourahla), belayachi.hanane@hotmail.fr (H. Belayachi), delanemchi@yahoo.fr (F. Nemchi), mbelhakem@hotmail.com (M. Belhakem)

^bLaboratoire de Chimie Appliquée (LAC), DGRSDT, Ctr. Univ. Bouchaib Belhadj Ain Temouchent P/284, 46000 Ain Temouchent, Algeria, email: charrats@gmail.com

Received 10 August 2017; Accepted 13 January 2018

ABSTRACT

Activated charcoal obtained from grape marc (GMAC) was impregnated by TiO₂ anatase to form GMAC/TiO₂ hybrid. The synthesized hybrid was used in the photodegradation of reactive black 5 (RB5). The degradation products were commonly characterized from the dye solution; neglecting the traces adsorbed on the surface of the catalyst. In the present work, we targeted to follow the degradation products both on the surface of GMAC/TiO₂ hybrid by FT-IR spectroscopy and in the RB5 solution by UV-visible, after exposure to UV light during various time periods. The analysis of the hybrid surface revealed the presence of degradation species including carboxylic and sulfate groups.

Keywords: Azo dye; FT-IR; Grape marc; Hybrid; TiO₂; UV-visible

1. Introduction

Waste waters consist of a mixture of dyes, surfactants and additives that are employed during the various industrial processes [1]. Azo dyes are the largest class of colorants used in textile industry [2–7]. However, their high solubility in effluents, due to the presence of sulfonated derivatives, makes them among the major pollutants of the water discharges from textile dyes [8–11]. Some of these dyes are toxic and potentially carcinogenic [12–15].

Dye elimination from waste water is a contemporary and a crucial environmental issue. In recent years, many techniques among which adsorption are adopted for the removal of the dyes from the waste water [16]. Adsorption approach is simple and leads to high removal efficiency [9,17]. Many adsorbents including peat, silica and activated carbon (AC)

have been employed for an optimal dye removal [1]. AC is one of the most widely studied adsorbent for environmental pollution control [9,18].

A second method that has been investigated for cleaning dye-containing waste water is the heterogeneous photocatalysis [5]. Among advanced oxidation processes, photocatalytic treatment allows the destruction of organic contaminants by oxidation with hydroxyl radicals (OH•) generated under mild conditions [6,7]. The technique consists of UV irradiation of semiconductors. A typical example is titanium dioxide which has been extensively studied for purification purposes thanks to its powerful oxidation strength, chemical stability, non-toxicity, low cost and good photocatalytic performance [9].

Nevertheless, the use of TiO₂ powder in a photocatalytic system is associated with several technical problems: (a) the difficulty in separating the powder from the solution after reaction is complete, (b) aggregation of particles in suspension, especially at high loadings and (c) difficulty to apply it to continuous flow systems [19,20].

* Corresponding author.

A huge volume of research work was devoted to the development of photocatalytic particle support. Systems based on alumina, zeolite, silica gel, optical fiber optic cable, glass beads, quartz, stainless steels, clays and AC were thoroughly investigated. AC is the most widely used support for heterogeneous catalysis. Over 650 open literature articles and 1,000 patents have used AC–TiO₂ mixtures or their composites [9,11,14,15,17–22].

AC provides a high surface area structure within the range of 900–1,200 m²/g over which TiO₂ particles may be distributed and immobilized. Distribution techniques include mechanical mixing, aqueous suspensions, sol–gel, hydrothermal techniques, chemical vapor deposition, low-temperature hydrolysis, resin calcinations, microwave-assisted digestion and sonochemical methods [20].

It is also reported that the AC support plays an active part in the mechanism of photocatalysis yielding a synergistic effect between the support and the TiO₂ particles [23–25].

The combination of the two systems offers the following advantages:

1. Regeneration can be conducted in-situ that enables to reduce time and energy spent in removal and transport of materials.
2. The thermal regeneration energy is conserved and no loss in carbon volume or porosity occurs.
3. The pollutant and photocatalyst are intimately brought in direct contact on the surface of the carbon. In contrast to the solution process, the photocatalyst is spontaneously available.
4. Toxic intermediates formed during pollutant degradation are also re-adsorbed onto the carbon surface and are subsequently oxidized.

The purpose of this study is to permeate by TiO₂ anatase, at room temperature, an activated charcoal obtained from grape marc (GMAC). The resulting hybrid (GMAC/TiO₂) is used in the photodegradation of reactive black 5 (RB5). To our knowledge in the literature, the products resulting from the photodegradation were searched for in the solution of the degraded dye [5,6]. The traces that might adsorb on the surface of the photocatalyst were not considered. In the present work, we considered both the solution of RB5 and the surface of the hybrid. The former was analyzed using UV-visible spectrophotometer, whereas the products adsorbed on the surface of the GMAC/TiO₂ were characterized using FT-IR spectroscopy. These analyses were carried out at different times of UV degradation, viz. 15, 30, 45 and 60 min.

2. Materials and methods

2.1. Materials

The titanium dioxide, TiO₂, was mainly anatase (99.7%). According to the manufacturer's specifications [26], the elementary particle in dry powder form was approximately spherical in shape having an average particle size of 25 nm. The specific surface area was within a range of 200–220 m² g⁻¹, in agreement with the manufacturer's specification.

AC was prepared from grape seeds provided from the cavern of Sidi M'Hamed Ben Ali (Relizane, Algeria). Absolute ethanol was produced in France (PROLABO). Other chemical reagents used were of analytical grade.

2.2. Preparation of activated carbon

In a typical experiment, grape seeds were washed several times with distilled water, dried at 100°C overnight, crushed and 140 µm sieved. The resulting material was then impregnated in 40% phosphoric acid solution for 2 h. The obtained suspension was filtered off and then the impregnated material was dried at 110°C for 24 h. The activation of dried impregnated grape marc leaves was performed in a muffle furnace at 600°C at a heating rate of 10°C min⁻¹ for 3 h.

The residue was washed in 0.1 N hydrochloric acid solution, followed by repeated washing with laboratory-produced hot distilled water until the filtrate was free from phosphate ions as confirmed by conductivity measurements and lead acetate tests. The prepared AC was dried at 100°C for 24 h, ground and sieved to obtain an average particle size of <71 µm. This material was noted activated grape marc (GMAC).

2.3. Preparation of photocatalyst hybrid

TiO₂/GMAC was prepared by agitating 1 g of activated carbon (GMAC) in 10 mL of 1 M phosphoric acid solution. 24 h later 0.1 g of titanium dioxide TiO₂ was added to the solution. The obtained suspension was stirred mechanically at room temperature for 8 h. The impregnated powder was recovered by filtration and successive washing with distilled water until a neutral pH is obtained. A further washing with ethanol was necessary to eliminate any traces of water before the material was dried at 105°C. The preparation of the AC and the hybrid was described in more details elsewhere [21].

2.4. Dye

The azo dye, Reactive Black 5 (color index 306452), is used in the dyeing industry for coloring silk. It was provided by Sigma-Aldrich (USA) and used without further purification. Synthetic test dye solutions were prepared by dissolving accurate amount of RB5 in distilled water and subsequently diluting to required concentrations [21]. Some molecular characteristics of RB5 in non-hydrolyzed form are listed in Table 1. Fig. 1 shows the chemical structure of the azo dye.

2.5. Photocatalytic degradation

The photocatalytic activity was studied by degrading the RB5 dye as a target pollutant [25]. The experiments were conducted in a black box plated by mirrors to ensure both complete irradiation with UV light and isolation in darkness. The irradiation tests were carried out in a 50 mL cylindrical glass reactor equipped with an ultraviolet (UV) lamp (VL-215.L 2×15W-365nm tube, power 60 W, made in France). The lamp was placed horizontally using 25 mL of RB5 solution with an initial concentration of 100 µM. After adsorption equilibrium was reached in the dark, the light was turned on to irradiate the solution. The first blank sample was taken at time zero ($t_0 = 0$) [26]. The dye decolorization was analyzed as follows:

$$\text{Dye discoloration} = \frac{(C_{\text{dye},t_0} - C_{\text{dye},t})}{C_{\text{dye},t_0}} \times 100 \quad (1)$$

Table 1
Selected physical and chemical characteristics of the RB5 dye

Name	Reactive Black 5 (diazo)
Synonyms	Remazol Black B
Class	Anionic
Empirical formula	$C_{26}H_{21}N_5O_{19}S_6$
Molecular weight (g/mol)	991.81
λ_{max}	595 nm

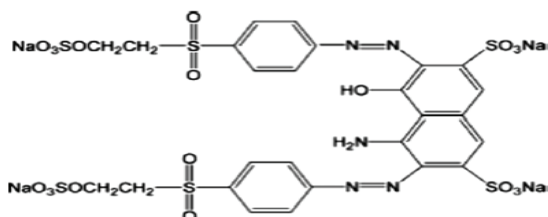


Fig. 1. Chemical structure of RB5.

where $C_{dye,t}$ and C_{dye,t_0} are the concentrations of the dye at reaction time t and $t_0 = 0$, respectively.

2.6. UV-visible analysis

Samples of the dye solution were withdrawn during the course of the reaction at periodic intervals and analyzed in a UV-visible scanning spectrum 300–700 nm, using a UV-visible spectrophotometer. The color of the dye solution in the reaction mixture at different times was obtained by measuring the absorbance at maximum wavelength ($\lambda_{max} = 595$ nm) and by computing the concentration from a calibration curve [3].

2.7. FT-IR study

The FT-IR spectra were recorded after different durations of exposure to UV light on an IR-Prestige 21 Fourier transform spectrometer (Shimadzu, Japan) at 2 cm^{-1} resolution in the wavelength range $4,000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$. To make the pellets, 0.05 mg of samples were mixed with 100 mg of potassium bromide (KBr) then compressed under a pressure of 1 GPa.

3. Results and discussions

3.1. Study of absorption spectra

The decolorization of the aqueous solution of RB5 ($100\text{ }\mu\text{mol/L}$) is followed by UV-visible spectroscopy before and after treatment by UV lamp (Fig. 2). Prior to treatment, the spectra of the aqueous solution of RB5 consist of two absorption bands at 310 and 595 nm. The absorption peak at 595 nm can be assigned to a chromophore containing a long conjugated π system linked by two azo groups [3]. The absorption peak at 310 nm can be attributed to the naphthalene component which is bound to the transition $\pi \rightarrow \pi^*$ [27,28]. In addition, two sources of nitrogen including azo and amine groups linked to a naphthalene ring are present in RB5.

When $100\text{ }\mu\text{mol/L}$ of RB5 solution in contact with 0.05 g of TiO_2/GMAC was irradiated by UV lamp at different time

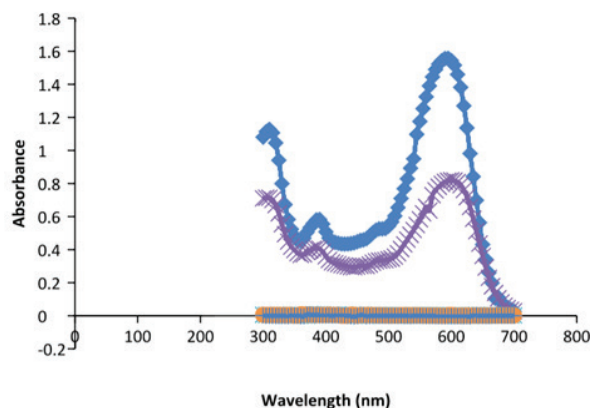


Fig. 2. UV-visible spectra of the RB5 dye at different time periods: 0 (◆), 15 (▲), 30 (■), 45 (●) and 60 min (⊕).

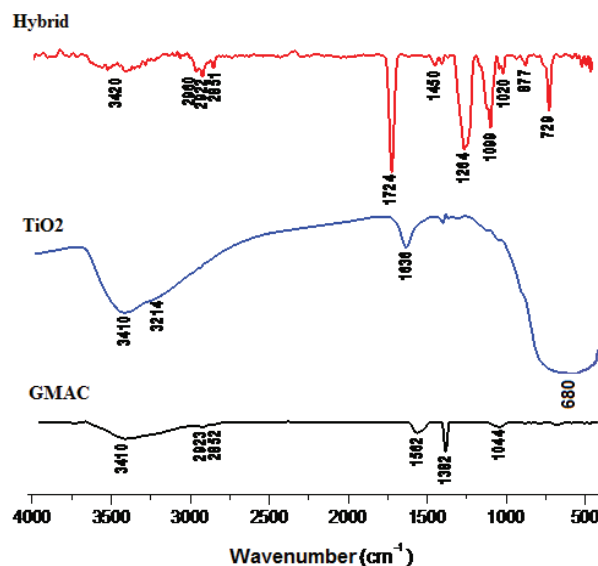


Fig. 3. FT-IR transmission spectra: GMAC, hybrid, TiO_2 anatase.

intervals, it was clearly observed that the intensity of absorption peak in the visible region (595 nm) disappears very fast after few minutes of exposure. The UV band at 310 nm was also observed to vanish but at a lower rate than the visible band. The $\text{OH}\cdot$ radicals first attacks the azo groups and opens the $\text{N}=\text{N}$ bonds. The long conjugated π systems are destructed leading to decolorization. Second, since $\text{N}=\text{N}$ bonds are easier to disrupt than aromatic ring structures, the elimination of adjacent ring structure requires longer time.

3.2. FT-IR structural analysis

3.2.1. Surface state of the materials

FT-IR analysis was carried out on GMAC, TiO_2 and hybrid individual materials for a comparison purpose (Fig. 3).

The FT-IR spectra of the prepared samples inform us on the vibrational state of the functional groups accessible on the surface of the materials [29,30].

Interpretation of the FT-IR spectrum of grape marc AC:

- 3,410 cm^{-1} : this band is ascribed to the stretching vibration of the alcohol or eventually phenol OH groups
- 2,923 and 2,852 cm^{-1} are associated to the symmetrical and asymmetrical stretching vibrations of the methyl group of an alkane, respectively
- 1,562 cm^{-1} is a characteristic band of the stretching vibration of C=C link of an aromatic cycle
- The strong band at 1,382 cm^{-1} results from the angular deformation of methyl and/or hydroxyl groups.
- 1,044 cm^{-1} band is caused by the stretching vibration of P–O–P in polyphosphate, or the ionized P^+-O^- bond in the ester of phosphate acid [31,32].

The spectrum of TiO_2 anatase contains a stretching vibration band at 3,410 cm^{-1} and a deformation at 1,636 cm^{-1} assigned to O–H bond (Ti–OH) resulting from the presence of water traces. The band visible at 3,214 cm^{-1} is assigned to the stretching vibration of adsorbed water molecules on Ti (Ti–OH₂) [33]. The intense absorption bands extending within 450–750 cm^{-1} range are due to combined vibration modes of the Ti–O–Ti bond [34]. The spectrum of the hybrid precursor presents a series of characteristic bands, the assignments of which are gathered in Table 2.

The FT-IR spectrum of RB5 colorant is shown in Fig. 3. The characteristic absorption bands and their assignments are gathered in Table 3.

3.2.2. FT-IR spectra before and after degradation

FT-IR spectroscopy in transmission mode has been used to elucidate the chemical reactions occurring on the surface of GMAC/ TiO_2 hybrid. The evolution during time of the FT-IR traces of the hybrid upon exposition to UV light is presented in Fig. 4.

The absorption band situated at 3,396 cm^{-1} is assigned to the stretching vibration of Ti–OH of the hybrid precursor [32]. Upon UV irradiation of the hybrid surface, the intensity of this band is consequently reduced. Fig. 4

illustrates the variation of the band intensity as a function of the irradiation time. Furthermore, the stretching vibration absorption bands of the methyl group appearing at 2,960; 2,922 and 2,851 cm^{-1} vanish after 60 min of UV irradiation time. In the region of 2,000–450 cm^{-1} , the stretching vibration bands of C=O visible at 1,724 and 1,264 cm^{-1} disappear after 15 min of irradiation exposure. New absorption bands associated with the stretching vibration of sulfates and carboxylates anions appeared at 1,428 and 1,386 cm^{-1} , respectively [36].

The disappearance of the absorption bands within the range of 1,500–1,450 cm^{-1} initially present in the RB5 dye indicates clearly that no more azo bonds and aromatic ring survive the exposure to the UV irradiation process. The persistence, after 30 min of UV exposure, of the stretching vibration absorption band of the aromatic –C=C– bonds at 1,547 cm^{-1} , although its intensity diminished, proves that the degradation of the aromatic cycle was slower compared with that of –N=N– bonds. Note that the stretching vibration of Ti–O visible within 750–500 cm^{-1} range reveals that the active carbon remains impregnated with anatase even after 60 min of degradation time.

The increase in the intensity of the absorption band at 1,383 cm^{-1} , associated with the formation of sulfates and carboxylates, translates an increase of the amount of these degradation products. After 60 min of irradiation time a characteristic absorption band of –CO carboxylic acid appeared at 1,134 cm^{-1} .

Fig. 5 shows the relative intensities of the peaks corresponding to the SO_4^- , COO^- and S=O for the hybrid after irradiation at different time periods. The figure reveals that the degradation products including the sulfates, the carboxylates and the S=O groups do not evolve beyond 15 min of UV irradiation time.

4. Conclusion

TiO_2 anatase deposited on activated grape marc carbon with impregnation/mixing method shows a good adhesion and photocatalytic activity.

Table 2
FT-IR absorption bands of the hybrid precursor

Absorption band (cm^{-1})	Assignment
3,420	Stretching vibration of O–H of an intermolecular alcohol and/or of the Ti–OH ₂ bond resulting from adsorbed water molecules
3,100–3,000	Associated to the =C–H elongation vibration of aromatic cycle
2,960; 2,922; 2,851	Weak intensity bands associated to the symmetrical and the asymmetrical stretching vibrations of the methyl group of an alkane
1,724	Strong intensity band; stretching vibration of C=O carbonyl group
1,450	Weak intensity band; stretching vibration of alkane C–C bond
1,264; 1,099	Symmetrical and asymmetrical stretching vibrations of C–O bond of carboxylic acid, respectively
1,020	Weak intensity band; stretching vibration of P–O–P in polyphosphates or ionized P^+-O^- bond in acid phosphate ester
877	Stretching vibration assigned to Ti–O–C; this band translates a strong interaction between Ti–O and the activated carbon [34]
729	Weak to medium intensity band; stretching vibration of Ti–O; this band confirms the impregnation of the activated carbon with anatase [35]

Table 3
Assignment of the characteristic peaks of RB5 spectrum

Frequencies (cm^{-1})	Intensity	Assignment
3,500–3,200	Large and strong band	Characteristic of O–H elongation vibration bonded to an alcohol and/or N–H elongation vibration of amine
3,100–3,000	Shoulder	Associated to the =C–H elongation vibration of aromatic cycle
2,928	Average	Associated to the symmetrical C–H elongation vibration of CH_2 group
2,865	Average	Associated to the asymmetrical elongation vibration of CH_2 group
1,635	Strong	Attributed to the C=N elongation vibration
1,600–1,450	Strong	Characteristics to the C = C elongation vibration of aromatic cycle
1,381	Average to weak	Associated to the C–C elongation vibration of alkane
1,340–1,250	Strong	Associated to the C–N elongation vibration of aromatic amine
1,350–1,330	Strong	Characteristics of the S=O elongation vibration of sulfonated group
1,126	Strong	Associated to the S=O elongation vibration of sulfonated group
1,000–769		Various elongations S–O–C
800–765	Average to strong	Associated to the =C–H deformation vibration of aromatic cycle
614		Associated to the elongation vibration of the SO_4 group

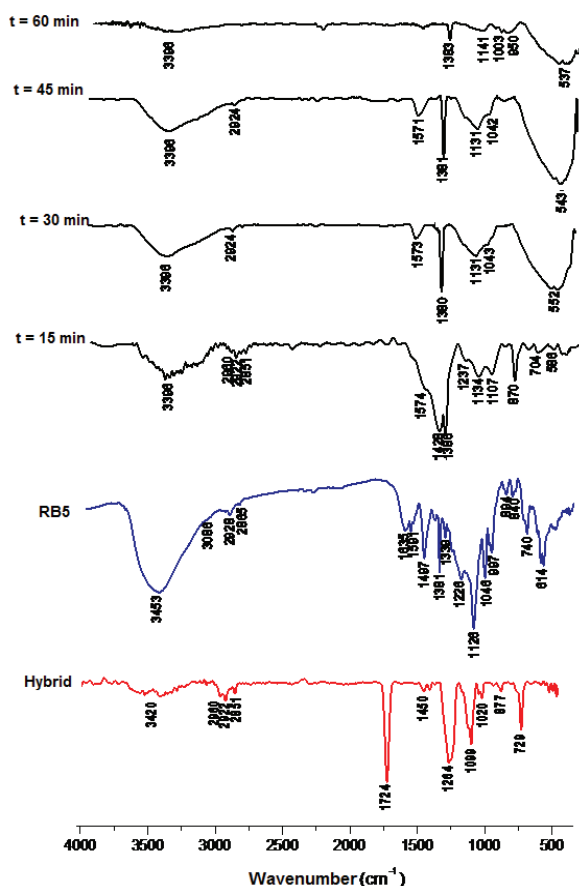


Fig. 4. FT-IR spectra of the hybrid, RB5 and irradiated hybrid at different time periods.

The photocatalytic activity has been verified via UV-visible spectroscopy. The formation of sulfate ions and the cleavage of the –N=N– azo groups were observed.

FT-IR spectroscopy allowed us to demonstrate that the concentrations of C=O, C–H and C–C absorbing at 1,724; 2,960; 1,020 cm^{-1} , respectively, decrease as a function of the UV

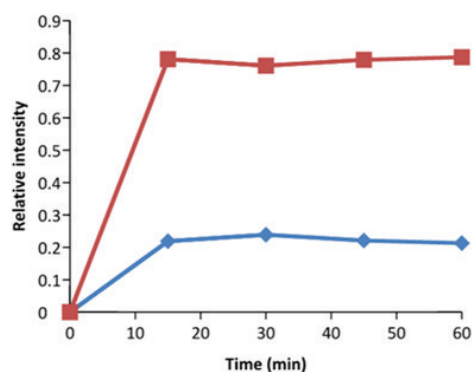


Fig. 5. Relative intensities of the IR bands of the SO_4^{2-} , COO^- (◆) and S=O (■) for the hybrid after irradiation at different time periods.

irradiation exposure time. The oxidizing action results from the degradation of the chromophore part of the RB5 molecule. The colorant degradation products including sulfates and carboxylates were successfully revealed by FT-IR analysis.

References

- [1] A.Y. Khan, Titanium Dioxide Coated Activated Carbon: A Regenerative Technology for Water Recovery, MSc Thesis, University of Florida, 2003.
- [2] G. Moussavi, M. Mahmoudi, Removal of azo and anthraquinone reactive dyes from industrial wastewaters using MgO nanoparticles, *J. Hazard. Mater.*, 168 (2009) 806–812.
- [3] S.Y. Yang, X. Yang, X.T. Shao, R. Niu, L.L. Wang, Activated carbon catalyzed persulfate oxidation of azo dye acid orange 7 at ambient temperature, *J. Hazard. Mater.*, 186 (2011) 659–966.
- [4] C. Cai, Z.Y. Zhang, J. Liu, N. Shan, H. Zhang, D.D. Dionysiou, Visible light-assisted heterogeneous Fenton with ZnFe_2O_4 for the degradation of orange II in water, *Appl. Catal., B*, 182 (2016) 456–668.
- [5] S. Garcia-Segura, E. Brillas, Combustion of textile monoazo, diazo and triazo dyes by solar photoelectro-Fenton: decolorization, kinetics and degradation routes, *Appl. Catal., B*, 181 (2016) 681–191.

- [6] A.M.S. Solano, S. Garcia-Segura, C.A. Martínez-Huitle, E. Brillas, Degradation of acidic aqueous solutions of the diazo dye congo red by photo-assisted electrochemical processes based on Fenton's reaction chemistry, *Appl. Catal., B*, 168 (2015) 559–971.
- [7] F.C. Moreira, S. Garcia-Segura, V.J.P. Vilar, R.A.R. Boaventura, E. Brillas, Decolorization and mineralization of sunset yellow FCF azo dye by anodic oxidation, electro-Fenton, UVA photoelectro-Fenton and solar photoelectro-Fenton processes, *Appl. Catal., B*, 142 (2013) 877–790.
- [8] Z. Aksu, Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review, *Process Biochem.*, 40 (2005) 997–1026.
- [9] M.N. Chong, V. Vimonse, S.M. Lei, B. Jin, C. Chow, C. Saint, Synthesis and characterisation of novel titania impregnated kaolinite nano-photocatalyst, *Microporous Mesoporous Mater.*, 117 (2009) 233–242.
- [10] M. Dias, M.C.M. Alvim-Ferraz, M.F. Almeida, J. Rivera-Utrilla, M. Sanchez-Polo, Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: a review, *J. Environ. Manage.*, 85 (2007) 833–846.
- [11] D. Huang, Y. Miyamoto, T. Matsumoto, T. Tojo, T. Fan, J. Ding, Q. Guo, D. Zhang, Preparation and characterization of high-surface-area TiO₂/activated carbon by low-temperature impregnation, *Sep. Purif. Technol.*, 78 (2011) 9–15.
- [12] A.K. Gupta, A. Pal, C. Sahoo, Photocatalytic degradation of mixture of Crystal Violet (Basic Violet 3) and Methyl Red dye in aqueous suspensions using Ag⁺ doped TiO₂, *Dyes Pigm.*, 69 (2006) 224–432.
- [13] M.S. Lucas, J.A. Peres, Decolorization of the azo dye reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation, *Dyes Pigm.*, 71 (2006) 236–644.
- [14] J.M. Peralta-Hernandez, J. Manriquez, Y. Meas-Vong, F.J. Rodriguez, T.W. Chapman, M.I. Maldonado, L.A. Godnez, Photocatalytic properties of nano-structured TiO₂-carbon films obtained by means of electrophoretic deposition, *J. Hazard. Mater.*, 147 (2007) 588–593.
- [15] N. Remya, J.G. Lin, Current status of microwave application in wastewater treatment, *Chem. Eng. J.*, 166 (2011) 797–713.
- [16] J. Matos, A. Garcia, L. Zhao, M.M. Titirici, Solvothermal carbon-doped TiO₂ photocatalyst for the enhanced methylene blue degradation under visible light, *Appl. Catal., A*, 390 (2010) 175–182.
- [17] Y.H. Ao, J.J. Xu, D.G. Fu, X.W. Shen, C.W. Yuan, Low temperature preparation of anatase TiO₂-coated activated carbon, *Colloid Surf., A*, 312 (2008) 125–130.
- [18] J. Xu, Y. Ao, M. Chen, D. Fu, C. Yuan, Photocatalytic activity of vanadium-doped titania-activated carbon composite film under visible light, *Thin Solid Films*, 518 (2010) 4170–4174.
- [19] D. Huang, Y. Miyamoto, J. Ding, J. Gu, S. Zhu, Q. Liu, T. Fan, Q. Guo, D. Zhang, A new method to prepare high-surface-area N-TiO₂/activated carbon, *Mater. Lett.*, 65 (2011) 326–628.
- [20] R. Leary, A. Westwood, Carbonaceous nanomaterials for the enhancement of TiO₂ photocatalysis, *Carbon*, 49 (2011) 741–172.
- [21] H. Belayachi, B. Bestani, N. Benderdouche, M. Belhakem, The use of TiO₂ immobilized into grape marc-based activated carbon for RB-5 Azo dye photocatalytic degradation, *Arab. J. Chem.*, in press.
- [22] Z. Bouberka, A. Khenifi, N. Benderdouche, Z. Derriche, Removal of Supranol Yellow 4GL by adsorption onto Cr-intercalated montmorillonite, *J. Hazard. Mater.*, B133 (2006) 154–461.
- [23] H.K. Son, S. Sivakumar, M.J. Rood, B.J. Kim, Electrothermal adsorption and desorption of volatile organic compounds on activated carbon fiber cloth, *J. Hazard. Mater.*, 301 (2016) 27–34.
- [24] G.B. Baur, I. Yuranov, L. Kiwi-Minsker, Activated carbon fibers modified by metal oxide as effective structured adsorbents for acetaldehyde, *Catal. Today*, 249 (2015) 252–258.
- [25] X. Wang, Y. Liu, Z. Hu, Y. Chen, W. Liu, G. Zhao, Degradation of methyl orange by composite photocatalysts nano-TiO₂ immobilized on activated carbons of different porosities, *J. Hazard. Mater.*, 169 (2009) 1061–1067.
- [26] A. Aguedach, S. Brosillon, J. Morvan, L. El Kbir, Photocatalytic degradation of azo-dyes reactive black 5 and reactive yellow 145 in water over a newly deposited titanium dioxide, *Appl. Catal., B*, 57 (2005) 55–62.
- [27] I. Gultekin, N.H. Ince, Degradation of aryl-azo-naphthol dyes by ultrasound, ozone and their combination: effect of R-substituents, *Ultrason. Sonochem.*, 13 (2006) 208–214.
- [28] H.E. Zhong, Y. Shaogui, J.U. Yongming, S. Cheng, Microwave photocatalytic degradation of Rhodamine B using TiO₂ supported on activated carbon: mechanism implication, *J. Environ. Sci.*, 21 (2009) 268–872.
- [29] H.Y. Chen, O. Zahraa, M. Bouchy, F. Thomas, J.Y. Bottero, Adsorption properties of TiO₂ related to the photocatalytic degradation of organic contaminants in water, *J. Photochem. Photobiol., A*, 85 (1995) 179–986.
- [30] S. Xu, J. Ng, X. Zhang, H. Bai, D. Delai-Sun, Adsorption and photocatalytic degradation of Acid Orange 7 over hydrothermally synthesized mesoporous TiO₂ nanotube, *Colloids Surf., A*, 379 (2011) 169–175.
- [31] J. Matos, J. Laine, J.M. Herrmann, Effect of the type of activated carbons on the photocatalytic degradation of aqueous organic pollutants by UV irradiated titania, *J. Catal.*, 200 (2001) 10–20.
- [32] P.A. Connor, K.D. Dobson, A.J. McQuillan, Infrared spectroscopy of the TiO₂/aqueous solution interface, *Langmuir*, 15 (1999) 2402–2408.
- [33] Z. Li, B. Hou, Y. Xu, D. Wu, Y. Sun, Hydrothermal synthesis, characterization, and photocatalytic performance of silica-modified titanium dioxide nanoparticles, *J. Colloid Interface Sci.*, 288 (2005) 149–154.
- [34] C.H. Zhou, S. Xu, Y. Yang, B.C. Yang, H. Hu, Z.C. Quan, B. Sebo, B.L. Chen, Q.D. Tai, Z.H. Sun, X.Z. Zhao, Titanium dioxide sols synthesized by hydrothermal methods using tetrabutyl titanate as starting material and the application in dye sensitized solar cells, *Electrochim. Acta*, 56 (2011) 4308–4314.
- [35] L.F. Liu, P.H. Zhang, F.L. Yang, Adsorptive removal of 2,4-DCP from water by fresh or regenerated chitosan/ACF/TiO₂ membrane, *Sep. Purif. Technol.*, 70 (2010) 354–361.
- [36] X.Q. Gong, A. Selloni, A. Vittadini, Density functional theory study of formic acid adsorption on anatase TiO₂(001): geometries, energetics, and effects of coverage, hydration, and reconstruction, *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 2804–2811.