



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS – MOSTAGANEM



Faculté des Sciences Exactes et de l'Informatique

Département de Chimie

Filière : Chimie

Mémoire de Fin d'Etudes

Pour l'obtention du diplôme de Master

Option : Chimie appliquée

Thème

***Élimination du phénol par deux procédés:
intensif et extensif***

Présenté par :

- MEKHLOUF Louisa
- DJAB Meriem

Devant le jury composé de :

2024-2025

Remerciements

Avant tout, nous exprimons notre gratitude envers Allah le Tout-Puissant qui nous a accordé la force, la santé et le courage nécessaires pour accomplir ce travail.

L'objet du présent mémoire porte sur un travail effectué au sein du laboratoire Structure, élaboration et application des matériaux moléculaires (SEA2M) de l'université de Mostaganem.

Nous voudrions exprimer notre reconnaissance à Madame NEMCHI Fadela pour deux raisons : premièrement, pour son hospitalité manifestée en m'accueillant au sein de ce laboratoire qu'elle dirige, et deuxièmement, pour l'attention qu'elle accorde à nos recherches.

Nous tenons tout d'abord à exprimer notre profonde gratitude à notre encadreur de mémoire, Mme «**BELAYACHI HANANE**», pour son encadrement, sa patience et sa confiance tout au long de ce travail de recherche. Ses précieux conseils, son expertise et son soutien inébranlable ont été d'une aide inestimable et ont grandement contribué à l'aboutissement de ce travail.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à l'individu devant qui tous les mots du monde sont incapables de traduire mon amour et mon dévouement pour elle, à la femme vaillante, libérale et extraordinaire, **ma mère** qui a su, grâce à sa tendresse et sa persévérance, me propulser encore plus loin dans ma trajectoire.

À mon **cher père**, qui a veillé à mon bien-être et à ma formation, aucune dédicace ne saurait traduire l'amour, l'admiration et le respect que je lui porte. Je vous suis reconnaissante d'être simplement mes parents, c'est grâce à vous que j'ai réussi et je suis fière de vous le donner en retour. Puisse Dieu vous garder et vous protéger pour moi, je ne saurais jamais assez vous remercier pour tout ce que vous avez fait pour moi.

À ma précieuse sœur **Faiza** qui m'a soutenue, encouragée et assistée tout au long de mes études universitaires, que Dieu veille sur vous et vous accorde le succès, inshallah.

À tous mes frères : **Omar, Soufiane, Khaled et Miloud**, je vous remercie pour vos appuis.

Je tiens à remercier chaleureusement tous mes amis et amies, nommés individuellement, qui m'ont soutenue durant les périodes les plus ardues et ont constamment offert leurs encouragements.

À mon très **cher grand-père** et à mes **grands-mères**, que Dieu leur accorde la guérison.

Louisa

Dédicaces

Avec toute ma fierté et ma gratitude, je dédie ce modeste travail à :

L'Université Abdelhamid Ben Badis – Faculté des sciences exactes et informatique, qui m'a accueillie après mon transfert de l'**Université de Mascara**, et m'a permis de poursuivre mon parcours académique. Toute ma reconnaissance à cette institution grâce à laquelle j'ai pu obtenir mon diplôme de Master.

À ma chère famille, mon premier pilier et soutien tout au long de ce parcours : à mes chers parents, à mon frère et mes sœurs : **Mohamed** , **Asma** et ma petite princesse **Amina**, ainsi qu'à ma **grand-mère** bien-aimée... Merci pour votre amour inconditionnel et notre appui sans faille.

Je remercie également ma collègue **MEKHLOUF Louisa**, qui a été un élément essentiel dans la réalisation de ce mémoire.

Meriem

Résumé

Ce travail s'inscrit dans l'approche globale de la purification des eaux à travers des méthodes traditionnelles et innovantes.

Elle a eu pour but d'étudier deux techniques d'épuration:

un procédé conventionnel (Adsorption);

un procédé d'oxydation avancé (Photocatalyse hétérogène).

Dans le contexte de ce travail, Ce travail a permis d'élaborer des matériaux peu coûteux et rentables pour des procédés d'épuration des eaux. On a caractérisé les matériaux en utilisant l'indice d'iode, l'indice de bleu de méthylène et la surface accessible au bleu de méthylène.

Le marc de résine, considéré comme un déchet végétal, a été valorisé par une méthode thermochimique afin d'être utilisé pour l'adsorption du phénol en solution aqueuse. Des réactions ont été menées en présence des trois matériaux afin de vérifier leurs propriétés d'adsorption concernant le polluant en question.

Les matériaux synthétisés ont fait preuve de capacités d'adsorption significatives et de caractéristiques structurales. Cela offre un avantage significatif pour le traitement des eaux.

Liste des Figures

Figure 1: Structure de la molécule de phénol [10].	4
Figure 2: Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al [40].	14
Figure 3 : Modèle d'adsorption en monocouche [42].	16
Figure 4 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [49].	17
Figure 5 : Structure cristalline des trois formes allotropiques les plus courantes de TiO ₂ : anatase (a), rutile (b) et brookite (c) [69,70].	24
Figure 6 : Mécanisme de dégradation photocatalytique [82].	28
Figure 7 : a) raisin. b, c) marc du raisin.	41
Figure 8 : Organigramme d'activation subie par le Marc de raisin.	45
Figure 9 : Organigramme d'élaboration du matériau hybride.	47
Figure 10 : Modèles de pores [9].	48
Figure 11 : Types de pores [10].	49
Figure 12 : Schématisation de l'adsorption gaz-solide.	49
Figure 13 : Différentes isothermes d'adsorption.	52
Figure 14 : Différentes hystérèses.	53
Figure 15 : Appareillage MICROMETRICS ASAP 2000.	54
Figure 16 : Spectrophotomètre FTIR.	55
Figure 17 : Schéma d'un spectrophotomètre UV-Visible.	57
Figure 18 : Spectre de balayage du phénol .	59
Figure 19 : Courbe d'étalonnage du phénol.	60
Figure 20 : Process treatments: (a) Extensive, (b) Intensive.	61
Figure 21 : (a) Isotherme adsorption-désorption de N ₂ des trois matériaux étudiés, (b) Distribution de la taille des pores: (□) TiO ₂ , (Δ) NAC- TiO ₂ et (○) NAC.	63
Figure 22 : Spectres d'absorption Infra Rouge à Transformer de Fourier des trois matériaux étudiés.	66
Figure 23 : Cinétique d'élimination du phénol (100 μM) dans le processus extensif à différentes doses de NAC et TiO ₂ (natural pH = 5.1, temperature = 25°C and power UV light (365 nm) = 18 watts).	68
Figure 24 : Chromatogramme du phénol dans le processus EP: (a) phénol non traité (0min), (b) phénol traité (2g/L) dans le premier réservoir (120min) et (c) phénol résiduel traité par TiO ₂ (2g/L) dans le réservoir 2 (60min), (natural pH = 5.1, temperature = 25°C a	69
Figure 25 : Cinétique d'élimination du phénol (100 μM) dans le processus intensif à différentes doses de NAC-TiO ₂ (natural pH = 5.1, temperature = 25°C and power UV light (365 nm) = 18 watts).	70
Figure 26 : Chromatogramme du phénol (100 μM) dans le processus intensif (IP): (a) untreated phenol, (b) treated phenol by NAC-TiO ₂ (time = 90 min, dose = 1.5 g L ⁻¹ , natural pH = 5.1, temperature = 25°C and power UV light (365 nm) = 18 watts)	71

Liste des tableaux

Tableau 1: Quelques propriétés physico-chimiques du phénol [11]. -----	6
Tableau 2 : Quelques procédés d’oxydations avancées [51].-----	21
Tableau 3 :Propriétés physiques des différents TiO ₂ commerciaux et synthétisés [60]. ----	25
Tableau 4 : Energie de la bande gap de plusieurs photocatalyseurs [3].-----	40
Tableau 5 : Propriétés physico-chimiques de l’oxyde de titane (anatase) [4]. -----	40
Tableau 6 : Paramètres texturaux des trois matériaux. -----	65

Sommaire

I.1	Introduction générale :	3
I.2	Etats de l'art sur les phénols :	3
I.2.1	Historiques :	3
I.5.2	Définition du phénol :	3
I.2.3	Utilisation :	4
I.3.1	Classification des phénols :	4
I.3.1.1	Les phénols simples :	4
I.3.1.2	Les polyphénols :	5
I.4.1	Propriétés du phénol :	6
I.4.1.1	Propriétés physique et chimique de phénol :	6
I.4.1.2	Propriétés acido-basiques :	6
I.4.1.3	Propriétés oxydantes :	7
I.5.1	Impacts environnementaux des effluents phénoliques et leur toxicité :	7
I.5.2	Impact sur les eaux :	7
I.5.3	Impact sur l'atmosphère :	8
II.1	Généralités sur l'adsorption :	10
II.2	Modes d'adsorption :	10
L'adsorption physique :		10
L'adsorption chimique :		10
II.3	Paramètres affectant l'adsorption :	11
IV.4.2	Caractéristiques de la molécule :	11
II.3.2	Structure de l'adsorbant :	12
II.4	Différents types d'isothermes d'adsorption :	13
II.3.2	Capacité d'adsorption :	13
II.3.2	Concept d'isotherme d'adsorption :	13
III.3.2	Classification des isothermes d'adsorption :	14
IV.3.2	Modèle d'isothermes les plus pertinents :	15
II.5	Cinétique d'adsorption :	17
III.1	Introduction :	20
III.2	Les procédés d'oxydations avancées (POAs) :	20
III.3	La photocatalyse hétérogène :	21

Sommaire

III.3.2	Catalyse :	21
III.3.2	Dioxyde de titane :	22
III.3.2	Principe de la photocatalyse :	26
IV.3.2	Les avantages et les inconvénients de la photocatalyse [109-112] :	28
IV.1	Introduction :	30
IV.2	Définition des matériaux hybrides :	31
IV.3	Classement des matériaux hybrides :	31
IV.4	Elaboration des matériaux hybrides :	32
IV.4.1	Catalyseur fixé après synthèse :	32
IV.4.2	Catalyseur généré in-situ :	32
IV.5	Paramètre à prendre en compte :	33
IV.6	Les matériaux carbonés comme catalyseur : <i>Le charbon actif</i>	34
IV.6.1	<i>Un processus d'activation physique en deux phases comprenant</i> :	34
IV.6.2	<i>une méthode d'activation chimique : à l'aide de l'acide phosphorique entre 400 et 500 °C</i> :	34
IV.7	Conclusion :	36
V.10	Introduction :	39
V.2	Synthèse des matériaux :	39
V.2.1	Choix du photocatalyseur :	39
V.3	Adsorbants naturels :	41
V.3.1	Qu'est-ce que le marc de raisin ?	41
V.3.2	Principales utilisations :	41
V.4	Support :	42
V.4.1	Paramètres à prendre en compte :	42
V.4.2	Préparation du support adsorbant :	43
V.5	Elaboration de l'hybride (NAC- TiO ₂ Anatase) :	46
V.6	Techniques de caractérisation	48
V.6.1	Mesure de la surface spécifique par la méthode (BET) et porosimétrie :	48
V.6.2	Mesure de surface spécifique :	49
V.6.3	Mesure de la distribution poreuse par l'équation de Kelvin et isothermes :	51
	Isotherme de type I :	52
V.6.3.1	Conditions d'analyse :	53

Sommaire

V.6.4	Analyse Infra Rouge à Transformé de Fourier (FTIR) :	54
V.6.4.1	Protocole expérimental :	54
V.10	Choix de la molécule étudiée :	55
V.7.1	Caractéristiques physico-chimiques du phénol :	55
V.7.1.1	Caractéristiques physiques :	55
V.7.1.2	Risques :	55
V.8	Méthodologie expérimentale :	56
V.8.1	Préparation des solutions aqueuses de phénol :	56
V.8.2	Dosage par spectrophotométrie :	56
V.8.3	Loi d'absorption :	57
V.8.4	Etalonnage des solutions :	58
V.8.5	Spectre d'absorption du phénol :	59
V.8.6	Appareillage de procédé intensif et extensif :	60
V.8.7	Procédure :	61
V.9	Résultats et discussions	63
V.9.1	Caractérisation des matériaux :	63
V.9.1.1	Isotherme d'adsorption d'azote :	63
V.9.1.1.1	Aire spécifique :	64
V.9.1.2	Etudes des états de surface par IRTF :	66
V.10	Elimination du phénol :	67
V.10.1	Procédé extensif (PE) :	67
V.10.2	Procédé intensif (PI) :	70

Introduction Générale

L'eutrophisation des eaux, qu'elle soit accidentelle ou intentionnelle, par divers produits chimiques industriels (tels que les hydrocarbures, les phénols, les dérivés phénoliques, les colorants, les métaux lourds et les détergents...) ou agricoles (comme les pesticides et les engrais) représente une menace pour l'environnement. Elle suscite actuellement une attention particulière à l'échelle mondiale [1].

Des scientifiques de divers domaines tels que la chimie, la géologie, l'agronomie, la physiologie végétale et la médecine s'intéressent de plus en plus à l'identification et à l'élimination des polluants qui sont directement liés à l'émergence d'imbances dans les écosystèmes, susceptibles d'entraîner des décès chez les animaux comme chez l'homme [2].

Les contaminants organiques présents dans les sols et l'eau potable constituent désormais une problématique environnementale significative. La sauvegarde des sols et des nappes phréatiques contaminées par les composés organiques requiert davantage de recherches pour élaborer des matériaux naturels ou synthétiques tels que des adsorbants performants pour l'élimination des polluants organiques [3].

L'adsorption est la technique la plus bénéfique pour l'élimination des contaminants, et elle est devenue l'approche analytique privilégiée grâce à son efficacité élevée et sa facilité d'utilisation [4]. On compte divers adsorbants tels que l'argile, la zéolithe, l'alumine activée, les résidus agricoles, les sous-produits industriels ou encore le charbon actif... [5].

Toutes les techniques d'oxydation avancées reposent sur la création d'entités chimiques hautement réactives, qui oxyderont les molécules les plus résistantes en composés biologiquement dégradables, et finalement en substances minérales comme le CO_2 et H_2O . Il s'agit de techniques d'oxydation physico-chimique qui visent à éliminer les polluants ciblés, plutôt qu'à les séparer ou à changer leur état, comme le font les processus de filtration ou de transfert de matière. Elles proposent une solution définitive pour la réduction de la pollution aqueuse et évitent l'élimination de déchets secondaires ou concentrés (comme les filtrats, adsorbats, boues biologiques, etc.), à température et pression ambiantes [75]

Ce travail s'inscrit dans le contexte de la dépollution des eaux issues des rejets industriels chargées en composés organiques nocifs. Dans le cadre de cette recherche, on a sélectionné le phénol comme exemple de polluant organique, du fait de ses caractéristiques suivantes :

Peut illustrer la plupart des catégories de phénols ; - Forte toxicité ; - Solubilité supérieure dans l'eau ; - Excellente stabilité. – Volatilité insuffisante ; – Facilité d'analyse via chromatographie liquide.

Ce mémoire se compose de deux parties contenant chacune Cinq chapitres. Le premier chapitre est axé sur une étude de la littérature, où nous présentons les différents types de produits phénoliques et leur utilisation dans le secteur industriel. Dans le second chapitre, nous avons amélioré l'analyse bibliographique concernant le phénomène d'adsorption par le charbon actif à partir d'un marc de résine . Le troisième chapitre est consacré aux méthodes d'oxydation avancées, y compris la photocatalyse hétérogène à l'aide du TiO_2 . Le chapitre quatre nous introduit au concept de matériau hybride, qui résulte de l'association d'un matériau organique, à savoir le charbon actif, et d'un matériau inorganique, le TiO_2 .

Chapitre I

Composés pèhénoliques

I.1 Introduction générale :

Le phénol est classé comme polluant environnemental et se retrouve dans les eaux usées de diverses industries telles que l'industrie pétrolière, les industries de la peinture et de la chimie, le raffinage du pétrole et l'industrie textile. De fortes concentrations de cette substance sont nocives pour la santé humaine et peuvent entraîner des effets cardiaques et neurologiques. Il semble donc nécessaire d'éliminer ce matériau des eaux usées industrielles, bien que cette élimination nécessite le recours à de nouvelles méthodes [1] .

I.2 Etats de l'art sur les phénols :

I.2.1 Historiques :

Johann Rudolf Glauber, un scientifique allemand, a découvert le phénol dans sa forme impure en 1650 à partir de la distillation du goudron de houille. Il l'a décrit comme « une huile vive et rouge sang qui guérit et assèche tous les ulcères humides ». Près de deux cents ans après, en 1834, son compatriote Friedrich Ferdinand Runge réussit à extraire le phénol pour la première fois, le dénommant « acide carbolique » (Karbolsäure). Puis, en 1841, Auguste Laurent, un chimiste français, fut le premier à obtenir du phénol pur. On l'appelle acide phénolique. C'est en 1843 que le chimiste français Charles Frédéric Gerhard a donné naissance au terme « phénol », qui a progressivement supplanté le nom d'acide phénique. Le terme « phénol » respecte pleinement la nomenclature officielle [1]. Durant la première guerre mondiale, le phénol a été fabriqué en vue d'utilisations militaires. Il est employé dans la fabrication de résines et par la suite, il a suscité de nombreuses recherches et diverses applications. Il joue un rôle dans diverses méthodes de production de différents composés : sous-produit du raffinage du pétrole, médicaments, colorants... [2].

I.5.2 Définition du phénol :

Le phénol, un composé organique aromatique (C_6H_6O), est classé comme un alcool tertiaire [3, 4]. Le phénol, l'un des désinfectants les plus anciens, était initialement dérivé du charbon. Cependant, sa production se fait aujourd'hui à grande échelle à partir de dérivés pétroliers. Le phénol est une substance cristalline blanche hautement soluble dans l'eau, également désignée sous des appellations comme l'hydroxybenzène et l'acide carbolique [5, 8]. Le phénol est un composé employé dans le secteur chimique,

notamment dans les domaines de la médecine et de la pharmacie. Il est extrêmement désagréable pour les yeux et la peau et hautement toxique, d'où la nécessité de prendre des précautions lors de sa manipulation. Un dosage de 1mg/L suffit à exterminer la majorité des espèces aquatiques. La concentration de phénol dans l'eau potable ne doit pas dépasser 0.1µg/l [9].

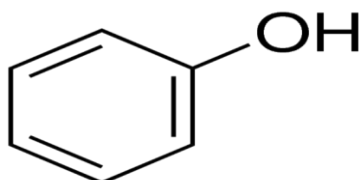


Figure 1: Structure de la molécule de phénol [10].

I.2.3 Utilisation :

Le phénol est un produit couramment utilisé dans le secteur industriel, on le retrouve notamment dans :

- L'industrie des plastiques.
- L'industrie des fibres artificielles.
- L'industrie du pétrole.
- Le secteur pharmaceutique.
- Le secteur des détergents.
- Le secteur des pesticides.
- L'industrie des colorants et additifs pour huiles [12].

I.3.1 Classification des phénols :

Le terme « composé phénolique » fait référence à une vaste gamme de substances qui contiennent un ou plusieurs noyaux aromatiques, modifiés par un ou plusieurs groupements hydroxyles et/ou méthoxyles [13]. Cette définition décrit une dizaine de familles de phénols. Nous restreignons notre classification à deux catégories majeures.

I.3.1.1 Les phénols simples :

Les phénols simples comprennent toutes les molécules qui possèdent un noyau phénolique et qui sont substituées par divers groupes hydroxyles. D'après cette définition, divers phénols sont inclus dans ce groupe, tels que : le phénol, les chlorophènes, les phénols alkyles, les acides hydroxyl benzoïques et les nitrophénols [14].

I.3.1.2 Les polyphénols :

Sur le plan chimique, les polyphénols se définissent comme des composés phénoliques de poids moléculaire élevé. Ces derniers comprennent un ou plusieurs cycles benzéniques portant un ou plusieurs groupes hydroxyles et d'autres composants [15]. Un large éventail de substances chimiques compose les polyphénols. Les polyphénols naturels désignent des groupes de composés chimiques largement présents dans les plantes. Ils ne participent pas directement à un processus métabolique spécifique, ce qui fait qu'on les considère comme des métabolites secondaires. On les retrouve dans de nombreuses substances naturelles : sous forme d'anthocyanine dans les baies rouges, de proanthocyanidines dans le chocolat, d'acides caféoylquinique et feruloylquinique dans le café, de flavonoïdes dans les agrumes, de catéchines telles que l'épi gallo-catéchine gallate du thé vert, de quercitrine dans les pommes, etc. [16]. Le polyphénol est un élément fondamental qui compose divers produits synthétiques simples dotés d'une fonction alcool supplémentaire tels que l'hydroquinone et le catéchol. De plus, il existe sous forme de polyphénols polymériques comme les colorants.

Les résines et plastiques contenant du bisphénol. Outre leur rôle bien établi dans le « l'effet-santé » des aliments, les polyphénols naturels contribuent significativement aux attributs organoleptiques des produits et influencent de manière importante la longévité des denrées alimentaires. Ils sont susceptibles de créer des soucis de couleurs ou d'instabilité colloïdale avec le temps. En termes d'écologie, le pyrocatechol et l'hydroquinone, considérés comme des polyphénols simples, posent un risque pour les écosystèmes et en particulier pour les milieux aquatiques. Leur faible biodégradabilité et leur toxicité partielle pour les poissons sont à prendre en compte. L'exposition de la peau au catéchol ou à l'hydroquinone induit une dermatite eczémateuse chez l'être humain. L'inhalation de grandes quantités de catéchol peut provoquer une dépression du système nerveux, tandis que l'ingestion répétée d'hydroquinone en petites doses ne cause qu'une maladie oculaire. Par exemple, en ce qui concerne les polyphénols polymériques, le bisphénol a un impact négatif important sur le système hormonal du corps. Effectivement, cette molécule peut jouer le rôle d'un analogue de l'œstrogène dans les systèmes biologiques. Les œstrogènes sont des composés organiques issus du cholestérol. Chez la femme, ils ont une grande importance dans le développement et la fonction reproductive, sans oublier leur rôle dans

la féminisation. Chez l'être humain, ils sont présents en quantités moindres et contribuent à la croissance et au développement [9,10].

I.4.1 Propriétés du phénol :

I.4.1.1 Propriétés physique et chimique de phénol :

Le phénol se présente comme un solide incolore cristallisé en aiguilles dans les conditions ambiantes standard. Certaines caractéristiques du phénol sont rassemblées dans le tableau I.1 :

Propriétés chimiques	
Formule brute	C_6H_6O
Masse molaire	$94,1112 \pm 0,0055 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
	C:76,57%, H:6,43%, O:17%
Pka	10
Moment dipolaire	$1,22 \pm 0,008 \text{ D}$
Diamètre moléculaire	0,55 nm
Propriétés physiques	
T° fusion	43 °C
T° ébullition	182 °C
Solubilité à 20 °C	97, g l ⁻¹
Masse volumique	1,073 g cm ⁻³
T° d'auto-inflammation	715 °C
Point d'éclair	79 °C
Limites d'explosivité dans l'air	1,36-10%vol
Pression de vapeur saturante à 20 °C	47 Pa
Point critique	61,3bar, 421,05 °C
Temps de demi-vie dans l'air	env.20 h
Temps de demi-vie dans l'eau	env.55 h

Tableau 1:Quelques propriétés physico-chimiques du phénol [11].

I.4.1.2 Propriétés acido-basiques :

Les alcools sont moins acides que les phénols. Effectivement, l'ion phénolate est stabilisé par résonance, ce qui le rend plus stable qu'un ion alcoolate, comme illustré dans la figure I.2. Effectivement, lors de l'absorption du proton par le groupement hydroxyle (-OH), le doublet d'électrons est réparti entre quatre atomes de carbone. La charge est donc délocalisée sur plusieurs carbones et l'ion devient beaucoup plus stable par rapport à un alcool où la charge négative serait excessivement élevée, attirant le proton immédiatement après. Cependant, cet acide est plutôt faible, donc sa base conjuguée, l'ion phénolate,

présente une forte basicité. Effectivement, la valeur de pKa du couple phénol/phénolate est de 9,9 à 25°C [12].

I.4.1.3 Propriétés oxydantes :

L'oxydation du phénol peut se produire en présence d'O₂. Cela donne lieu à la formation de radicaux phényles qui, par couplage, produisent des produits complexes souvent colorés, dont la structure est mal définie. C'est pourquoi il est crucial de garder les contenants de phénol à l'écart de l'air [14].

I.5.1 Impacts environnementaux des effluents phénoliques et leur toxicité :

Habituellement, le phénol est utilisé comme un intermédiaire dans divers processus de synthèse et de production, et il peut parfois être généré lors de différentes réactions de transformation. Ainsi, on le retrouve dans les déchets provenant des raffineries de pétrole, des papeteries, des usines de production de résines, de peintures, de textiles, de pesticides, cosmétiques et du secteur pharmaceutique... entre autres. On le trouve également dans les cokeries et toutes les usines de transformation du charbon. L'élimination du phénol dans l'environnement, sans traitement ni supervision, peut perturber les écosystèmes aquatiques et nuire à des ressources de grande valeur. Ces effluents visent principalement la faune et la flore. Le phénol est une substance courante et préjudiciable à la vie aquatique. Il est extrêmement nuisible dans l'eau, contaminant le sol et entraînant une multitude d'impacts négatifs sur l'environnement et la santé [15].

I.5.2 Impact sur les eaux :

Le phénol crée des solutions toxiques lorsqu'il est dans l'eau. Du fait de sa toxicité élevée et de sa solubilité dans l'eau, le phénol est classé parmi les substances à risque pour la pollution de l'eau. Il est possible que celui-ci parvienne aux sources d'eau potable en aval des déversements. Même en petites quantités, le phénol apporte un goût désagréable et une odeur indésirable à l'eau potable. Cela peut également avoir des impacts négatifs sur divers processus biologiques par accumulation. L'étude de la bioaccumulation du phénol a été réalisée. Des poissons ont été soumis à une concentration de 2 mg/L de phénol dans un système continu. Il a été démontré qu'il peut aussi provoquer des lésions génétiques chez les poissons, étant donné leur grande sensibilité. La limite supérieure autorisée de phénol est de 35 mg/kg. Les phénols chlorés sont également hautement toxiques pour les êtres humains et les animaux. En présence de chlore, le phénol génère des chlorophènes qui sont

aisément assimilés par le système digestif, entraînant une toxicité aiguë. Ils provoquent également une augmentation de la fréquence respiratoire, suivie de vomissements et de nausées. Même à des concentrations aussi minimales que 0,1 mg/L, les chlorophènes génèrent un goût déplaisant lorsqu'ils sont combinés à de l'eau potable [14]. La toxicité s'accroît proportionnellement au niveau de chloration, pouvant entraîner la formation de chlorophènes mutagènes et cancérogènes [16].

I.5.3 Impact sur l'atmosphère :

La limite supérieure autorisée de phénol est de 35 mg/kg. Les phénols chlorés sont également hautement toxiques pour les êtres humains et les animaux. En présence de chlore, le phénol génère des chlorophènes qui sont aisément assimilés par le système digestif, entraînant une toxicité aiguë. Ils provoquent également une augmentation de la fréquence respiratoire, suivie de vomissements et de nausées. Même à des concentrations aussi minimales que 0,1 mg/L, les chlorophènes génèrent un goût déplaisant lorsqu'ils sont combinés à de l'eau potable [15]. La toxicité s'accroît proportionnellement au niveau de chloration, pouvant entraîner la formation de chlorophènes mutagènes et cancérogènes [17].

Chapitre II

Adsorption

II.1 Généralités sur l'adsorption :

L'adsorption est vue comme un procédé de soin bien fait pour enlever, séparer et rendre pur un grand nombre de composés toxiques et non voulus en phase gazeuse ou liquide. Ce procédé est utilisé dans des endroits très variés allant des industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques aux applications environnementales et pharmaceutiques. Durant l'adsorption, les molécules d'un fluide (gaz ou liquide), nommés adsorbats, sont mises en lien avec un solide appelé adsorbant ; donc, les adsorbats viennent s'amasser à l'interface (gaz-solide ou liquide-solide) [18]. Et Il existe deux types d'adsorption : l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

II.2 Modes d'adsorption :

Les deux types d'adsorption - physique et chimique - peuvent être différenciés en fonction de la nature des liaisons établies et de la quantité d'énergie libérée lors de la capture d'une molécule à la surface d'un solide [20-22].

II.2.1 L'adsorption physique :

Les forces de Van der Waals, les interactions dipolaires et la liaison hydrogène sont responsables de l'adsorption physique. Aucun transfert d'électrons ne se produit entre l'adsorbant et l'adsorbat. Comme l'adsorption physique ne demande aucune énergie d'activation, le délai pour parvenir à l'équilibre est extrêmement bref. L'adsorption physique est un mécanisme réversible et non spécifique [19].

II.2.3 L'adsorption chimique :

L'adsorption chimique découle de l'association chimique entre l'adsorbant et la molécule de l'adsorbat. Elle est donc spécifique et irréversible, et on observe des modifications dans ses caractéristiques chimiques et électroniques. L'adsorption chimique faible désigne la liaison entre l'adsorbant et l'adsorbat par une liaison covalente, tandis que celle par une liaison ionique est qualifiée d'adsorption chimique forte [19].

II.3 Paramètres affectant l'adsorption :

De nombreux paramètres et caractéristiques du support et du substrat peuvent affecter le processus d'adsorption, particulièrement la capacité et la vitesse de retenue d'un élément sur un support [20,24]. Les paramètres concernés sont les suivants :

II.3.1 Caractéristiques de la molécule :

- a) *Taille des molécules adsorbées* : L'agencement des molécules sur la surface du matériau peut considérablement influencer le processus d'adsorption. Nous illustrons le cas de la fixation des acides et alcools à longue chaîne carbonée sur une surface verticale, via leurs groupements carboxylique (-COOH) et hydroxyle (-OH), respectivement, lorsque le substrat est fortement concentré (recouvrement élevé). Cela entraîne une fixation robuste du substrat [26].
Effectivement, sur le plan strictement mécanique, la taille de la molécule doit être plus petite que le diamètre du pore d'adsorbant afin qu'elle puisse se diffuser rapidement à travers le volume poreux et parvenir au point d'adsorption.
- b) *Solubilité* : De nombreux chercheurs ont démontré que les constantes d'adsorption tendent à augmenter lorsque la solubilité du composé se réduit. Plusieurs chercheurs mettent en évidence plusieurs liens entre la constante d'adsorption et diverses caractéristiques de la molécule organique.
- c) *pKa* : Plusieurs produits organiques se distinguent par des caractéristiques d'acidité ou d'alcalinité faible. Ainsi, le pH détermine l'état sous lequel la molécule existe (ionisée ou neutre). Par conséquent, ce ne sont pas les mêmes composants de la matrice qui participeront au processus d'adsorption. La plupart des recherches indiquent que la rétention atteint son maximum lorsque le pH est identique au pKa [27-30]. Il est important de ne pas confondre le pH de l'eau avec celui à la surface des sédiments. En règle générale, ce dernier est inférieur d'environ deux unités, car il est lié à la qualité des groupements carboxyles et phénoliques [31]. Toutefois, le pH demeure un facteur limitant de l'environnement, car sa modification n'est pas aisée.
- d) *Polarité et polarisabilité de la molécule adsorbée* : L'adsorption sera fortement déterminée par les dimensions du composé à capturer (surface, volume), ainsi que par les groupements fonctionnels de la molécule (alcools, aldéhydes, cétones, acides carboxyliques, amines, soufre, halogène...) qui induisent des effets de polarisabilité plus ou moins prononcés.

Des recherches considérables ont été réalisées pour établir des liens quantitatifs entre la structure moléculaire et les paramètres d'adsorption (capacité d'adsorption, énergie d'interaction) [32-33]. Certaines molécules, grâce à leur grande réactivité, peuvent provoquer des réactions d'oxydation à la surface de l'adsorbant qui agit alors en tant que catalyseur. Un mélange de composés entraînera donc une concurrence d'adsorption entre les différents composés, ce qui diminuera les capacités d'adsorption unitaires.

II.3.4 Structure de l'adsorbant :

Par la dimension de ses particules, elle joue un rôle crucial dans l'établissement du substrat. Effectivement, plus la taille est réduite, plus la surface de contact sera importante. Cela va donc accroître sa capacité de rétention. De plus, cette surface augmente lorsque le matériau de support est poreux .

Dans les environnements naturels, les solides tels que l'argile et la silice ont des surfaces spécifiques qui varient en fonction de l'état physico-chimique du milieu aqueux (pH, type de cations associés, saturation de la surface par des molécules organiques...). Donc, certaines argiles telles que les bentonites (comme la Montmorillonite) possèdent une surface, qui est accessible à la majorité des molécules, variant de 40 à 800 m²/g. Leur aptitude à l'adsorption peut varier considérablement, mais c'est ce paramètre qui est crucial pour la régulation des échanges et la mobilité des éléments dans leur environnement naturel [34].

Les adsorbants industriels, principalement les charbons actifs, présentent des surfaces spécifiques considérables (de 600 à près de 1200 m²/g), typiques d'une microporosité extrêmement élevée [35]. D'autres substances adsorbantes, telles que les hydroxydes métalliques formés lors du processus de coagulation-floculation, ont également des surfaces très étendues dont l'extension dépend fortement du pH [36]. Dans ce scénario, la capacité d'adsorption de la molécule à être éliminée est directement liée à la surface spécifique de l'adsorbant. pour la majorité des applications de traitement de l'air afin d'assurer une adsorption efficace.

D'autres éléments, tels que la température déterminant le type d'adsorption, peuvent aussi avoir un impact sur le pouvoir d'adsorption [37,36]. Étant donné l'exothermicité de la réaction d'adsorption, son efficacité diminue avec l'augmentation de la température. Il est toujours avantageux de réaliser le processus d'adsorption à la température la plus basse

possible, ce qui contribue à accroître les capacités d'adsorption. Il est recommandé de travailler à des températures ne dépassant pas 40 °C.

II.4 Différents types d'isothermes d'adsorption :

II.4.1 Capacité d'adsorption :

On définit la capacité d'adsorption d'un adsorbant comme le volume ou la masse de substrat qui est adsorbé par unité de masse de l'adsorbant à une température spécifique. Elle nécessite la considération de plusieurs facteurs tant pour l'adsorbat (dimension des molécules, capacité à se dissoudre dans l'eau, etc.) que pour l'adsorbant (surface spécifique, composition et catégorie de particules, composant, etc.).

On peut généralement l'exprimer par la relation qui suit [37,39] :

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

Étant donné que :

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

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

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

V : Volume de la solution (L) ;

m : Masse du support (g).

II.4.2 Concept d'isotherme d'adsorption :

Les graphiques d'adsorption isotherme sont des représentations expérimentales qui illustrent les modifications (en termes de masse ou de volume) du substrat adsorbé (qu'il soit gazeux ou liquide) par unité de poids de l'adsorbant, en relation avec la concentration (dans la phase liquide) ou la pression (dans la phase gazeuse).

Ces dernières sont généralement formulées sous la forme d'équations mathématiques non cinétiques, qui sont dérivées d'expériences menées dans un réacteur statique [37,38].

Elles offrent principalement la possibilité de:

- Établir le pourcentage de la surface d'un support recouvert par un substrat,
- Identifier le type d'adsorption susceptible de se produire
- Sélectionner l'adsorbant le plus approprié pour retenir l'adsorbat.

II.4.3 Classification des isothermes d'adsorption :

On identifie expérimentalement quatre classes principales, à savoir : S (Sigmoide), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante). La forme de chaque type d'isothermes est représentée dans la figure 2.

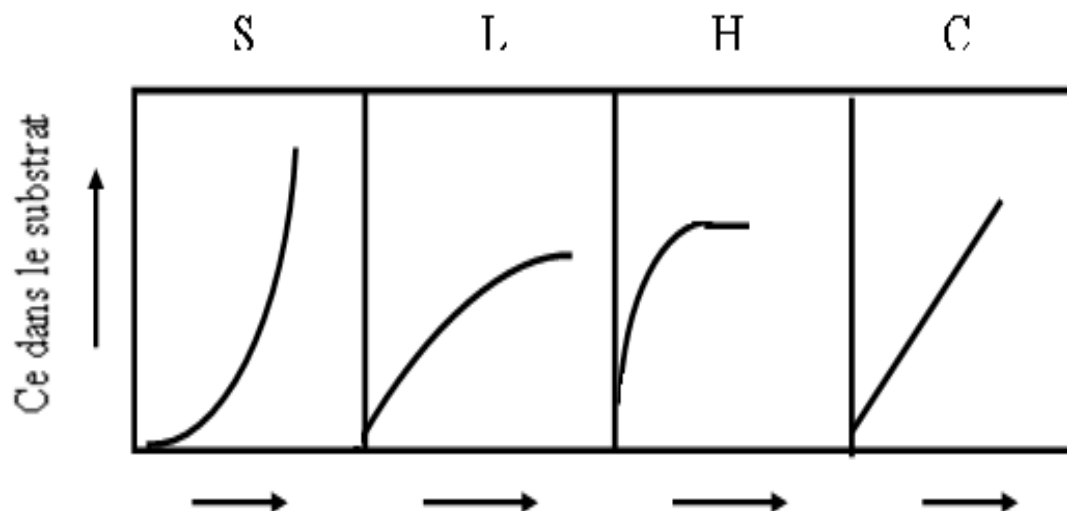


Figure 2: Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al[40].

Cette catégorisation prend en considération, entre autres, plusieurs suppositions [40] :

- Le solvant se fixe sur les mêmes emplacements que le soluté. Cela signifie qu'il y a une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté.
- Le nombre de sites potentiels pour l'accueil des molécules de soluté à la surface du solide diminue lorsque la quantité adsorbée augmente.
- L'orientation des molécules à la surface. On peut mentionner l'exemple où les molécules sont adsorbées de manière verticale ou horizontale sur la surface.
- de plus, les interactions d'attraction ou de répulsion entre les molécules adsorbées jouent un rôle significatif dans le processus d'adsorption.

a Classe L :

Les isothermes de classe L montrent une concavité orientée vers le bas à faible concentration en solution, illustrant une réduction des sites disponibles à mesure que l'adsorption avance. Cet événement se manifeste quand les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. On l'observe fréquemment lorsque les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui réduit leur attraction sur le plan latéral.

Elle peut aussi se manifester lorsque les molécules sont adsorbées de manière verticale et quand la concurrence d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans cette situation, l'adsorption des molécules individuelles est suffisamment forte pour que les interactions latérales deviennent insignifiantes.

b Classe S :

À faible concentration, les isothermes de cette catégorie montrent une concavité orientée vers le haut. L'adsorption de molécules déjà adsorbées facilite l'adsorption d'autres molécules (adsorption coopérative). Cela est attribué aux molécules qui sont attirées par les forces de Van der Waals, formant des îlots où elles se compactent les unes contre les autres.

Ce comportement est encouragé, d'une part, lorsque les molécules de soluté sont adsorbées de manière verticale, comme c'est le cas pour les molécules ayant un groupe fonctionnel unique, et d'autre part, lorsqu'il y a une forte concurrence d'adsorption entre les molécules et le solvant [41].

c Classe H :

La portion initiale de l'isotherme est pratiquement verticale, indiquant une quantité adsorbée importante à une concentration du soluté dans la solution presque nulle. Ce phénomène se manifeste lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont particulièrement intenses. On observe également l'isotherme de classe H lors de l'adsorption de micelles ou de polymères constitués à partir des molécules du soluté [41]

d Classe C :

Les isothermes de ce type présentent une répartition stable entre la solution et le substrat jusqu'à atteindre un plateau. La linéarité indique que le nombre de sites disponibles reste stable pendant le processus d'adsorption. Cela signifie que les sites sont formés pendant le processus d'adsorption. Cela signifie que les isothermes de cette catégorie sont produites lorsque les molécules de soluté parviennent à changer la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas encore été ouverts par le solvant [41].

II.4.4 Modèle d'isothermes les plus pertinents :

De nombreuses lois ont été suggérées pour l'examen de l'adsorption. Elles traduisent le lien entre la quantité d'adsorbant et la concentration du soluté dans un solvant à une température précise. Nous mentionnerons ci-après les principales lois que nous utilisons.

a) Isotherme de Langmuir :

La théorie de Langmuir (1918) a facilité l'examen de l'adsorption des molécules gazeuses sur des surfaces métalliques. Elle se base sur les suppositions suivantes [42,48] :

- L'adsorption a lieu sur des sites de même énergie ;
- L'adsorption a lieu en une seule couche ;
- Il n'existe aucune interaction latérale entre les molécules qui sont adsorbées à la surface ;
- La réaction est réversible (il y a un équilibre entre l'adsorption et la désorption) ;
- Le nombre de sites d'adsorption disponibles sur la surface est restreint.

L'équation suivante [43,44] illustre la représentation de l'isotherme :

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

Avec :

- Q_e : Quantité de substance adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant « capacité d'adsorption » (mg/g) ;
- C_e : Concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre (mg/L) ;
- b : Capacité d'adsorption à la saturation (mg/g) et qui correspond à la formation d'une monocouche (c'est aussi le nombre de sites actifs par unité de masse de la phase solide) ;
- K_L : la constante correspondant à l'énergie d'adsorption (L/mg).



Figure 3 : Modèle d'adsorption en monocouche [42].

b) Isotherme de Freundlich :

Un autre modèle pour expliquer l'adsorption en phase gazeuse ou liquide a été suggéré par Freundlich en 1962. Ce modèle, qui est décrit par une équation à deux paramètres (K_f et n), représente une distribution exponentielle des énergies des sites

d'adsorption sur le support et se distingue par une adsorption sur des sites localisés. Il faut également noter que cela s'applique aux solutions diluées. On peut le caractériser par l'équation [45] :

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

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

II.5 Cinétique d'adsorption :

La Comprendre des paramètres de l'équilibre d'adsorption permet déduire les capacités d'adsorption d'un support. Il est également nécessaire de déterminer les paramètres cinétiques pour prévoir la forme des courbes. Le passage d'un adsorbat de la phase liquide vers un emplacement d'adsorption, illustré par la **Figure 4**, comprend les étapes suivantes :

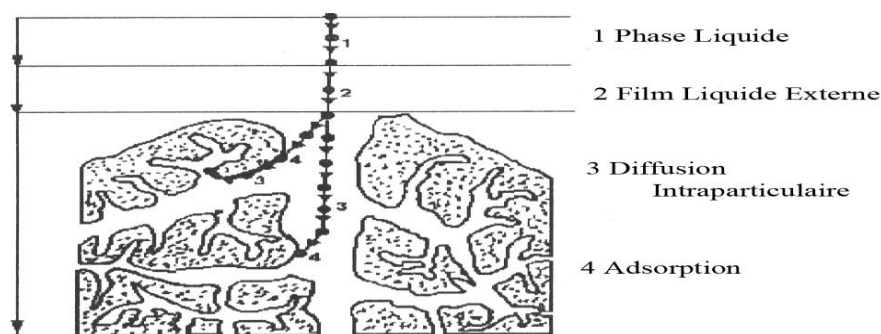


Figure 4 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [49].

Avant d'être adsorbé, le soluté traverse plusieurs étapes [48] :

- 1) Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- 2) Diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- 3) Transfert intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
- 4) Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

Chapiter III

Les procédés d'oxydation avancées

III.1 Introduction :

La majorité des composés phénoliques employés dans l'industrie sont toxiques, non biodégradables et résistants aux méthodes de traitement traditionnelles : En raison des aspects physico-chimiques et biologiques, de nouvelles méthodes ont vu le jour au cours des vingt dernières années, car elles peuvent mener à une minéralisation complète de ces polluants. Il s'agit de méthodes d'oxydation avancée (POAs). Concernant l'aspect environnemental : les procédés d'oxydation avancée (POAs) sont aujourd'hui considérés comme une solution alternative aux techniques traditionnelles devenues inefficaces pour la suppression des polluants organiques persistants. Ils peuvent être intégrés dans le processus de purification des effluents qui regroupe les méthodes traditionnelles. Le terme « POAs » englobe la photooxydation par le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), l'ozone (O_3), la photolyse directe, la réaction de Photofenton ($\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2/h\nu$) ainsi que la photocatalyse, qu'elle soit homogène ou hétérogène [49].

Dans ce chapitre, nous introduirons une méthode de traitement de composés faiblement biodégradables : la photocatalyse hétérogène. Il s'agit d'une réaction photo-sensible qui se base sur l'adsorption d'une lumière par le catalyseur, souvent un semi-conducteur (par exemple : le dioxyde de titane (TiO_2)).

III.2 Les procédés d'oxydations avancées (POAs) :

Toutes les techniques d'oxydation avancées reposent sur la création d'entités chimiques hautement réactives, qui vont oxyder les molécules les plus tenaces en molécules biologiquement dégradables et finalement en composés minéraux comme le CO_2 et H_2O . Ce sont des techniques d'oxydation physico-chimique qui visent à éliminer les polluants ciblés plutôt qu'à les séparer ou à modifier leur état, contrairement aux procédés de filtration ou de transfert de matière. Ces méthodes offrent une solution définitive pour la réduction de la pollution aqueuse et évitent le traitement des déchets secondaires ou concentrés (tels que les filtrats, l'adsorbat, les boues biologiques, etc.), à température et pression ambiantes [50]. Ces méthodes reposent sur la génération in situ de radicaux hydroxyles $\text{OH}^\bullet$, qui ont une capacité oxydante plus forte que les oxydants traditionnels tels que le Cl_2 , le ClO_2 ou l' O_3 . La plupart des composés organiques peuvent être partiellement ou totalement minéralisés par ces radicaux [52].

Le tableau suivant présente une catégorisation des principales méthodes de production de ces radicaux :

Tableau 2 : Quelques procédés d'oxydations avancées [51].

$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$	Fenton
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+} (\text{Fe}^{3+})/\text{UV}$	Photo-fenton (photocatalyse homogène)
TiO_2/UV	Photocatalyse hétérogène
O_3/UV	Oxydation UV
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	Photochimie assistée
Procédés émergents	Electrochimie, sonolyse et irradiation sous vide

Parmi ces méthodes, la photocatalyse hétérogène, principalement en utilisant du dioxyde de titane, a démontré son efficacité dans l'élimination des micropolluants présents dans l'eau. La méthode s'appuie sur l'excitation d'un semi-conducteur à l'aide d'une source de lumière UV-Visible en milieu aqueux.

III.3 La photocatalyse hétérogène :

Durant ces dernières années, le domaine de la photocatalyse a connu une progression significative en matière de recherche. Actuellement, elle est perçue comme une technologie en progression, suscitant des recherches et des applications à l'échelle mondiale. Elle présente l'importante avantage de permettre une minéralisation complète des polluants, tout en préservant l'intégrité de l'environnement, contrairement à d'autres méthodes en usage. Dans ce qui suit, nous exposerons quelques concepts fondamentaux pour comprendre le phénomène de photocatalyse.

III.3.4 Catalyse :

Un catalyseur est une substance solide capable d'accélérer la vitesse d'une réaction chimique qui est thermodynamiquement réalisable [53]. Le catalyseur demeure théoriquement inchangé à la conclusion de la réaction. Si le catalyseur est un solide, il peut générer des intermédiaires actifs de nature différente : les espèces adsorbées (qui résultent de l'adsorption des réactifs sur sa surface), ce qui fait de la catalyse hétérogène essentiellement un phénomène de surface.

L'adsorption active des espèces, qui se produit non pas sur l'ensemble du volume d'une phase fluide mais à la frontière solide/fluide, nécessite un déplacement des molécules vers la surface, suivi par le processus d'adsorption. La réaction de surface génère des produits qui doivent initialement être désorbés du solide, puis se déplacer vers la phase liquide. Donc, un cycle catalytique s'effectue en cinq phases [49] :

1. *Transfert des réactifs vers la surface du solide* : Le processus physique de diffusion vise à uniformiser les concentrations dans la phase fluide. Ainsi, un courant de diffusion se crée près de l'interface solide/fluide lorsque le processus de consommation des réactifs à la surface et la formation des produits entraînent des gradients de concentration dans cette zone. En régime permanent, le flux J_i (exprimé en $\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$) d'une substance vers la surface du catalyseur est directement lié au gradient de concentration C_i de cette même substance. Le coefficient de diffusion, qui représente le facteur de proportionnalité, est considérablement plus faible dans les liquides par rapport aux gaz.
2. *Adsorption des réactifs sur le catalyseur* : L'adsorption implique la rupture de liaisons intermoléculaires et la création de liaisons avec la surface. Ces intermédiaires actifs adsorbés représentent des éléments qui, en réagissant entre eux, favoriseront un processus de réaction différent de l'activation thermique.
3. *Interactions entre réactifs adsorbés à la surface* : Il est ardu de comprendre les réactions qui ont lieu à la surface du catalyseur. Effectivement, malgré l'avancement des techniques d'analyse, les réactions sont souvent trop vives. Par ailleurs, on ne peut jamais être sûr d'avoir repéré toutes les espèces adsorbées qui participent réellement à une transformation.
4. *Désorption des produits sur la surface catalytique* : une réaction catalytique se compose d'une série de réactions élémentaires. Après la désorption des produits, les sites actifs doivent être régénérés.
5. *Transfert des produits qui quittent le catalyseur*.

III.3.2 Dioxyde de titane :

a. *Caractéristiques de l'oxyde de titane* :

L'oxyde de titane TiO_2 est actuellement le photocatalyseur le plus performant et le plus recherché parmi les divers semi-conducteurs, grâce à sa grande activité photocatalytique, son absence de toxicité et sa robustesse. En raison de son coût de production relativement faible, il

est principalement utilisé dans la production de peintures (55-60%), de plastiques (15-20%) et de papier (15%). On l'utilise également pour colorer les encres d'impression, le caoutchouc, les textiles, les fibres synthétiques, la céramique, le ciment blanc et certains cosmétiques [54,55].

Il est possible de l'utiliser soit en tant que poudre mélangée à de l'eau (pour éliminer polluants, pesticides, teintures) avec séparation et recyclage une fois le traitement terminé, soit sous forme appliquée sur support (fibre de verre, tissus, plaques).

L'état cristallin de phase, la dimension et la morphologie du TiO_2 sont déterminants pour ses propriétés et applications remarquables [58].

b. Structure du l'oxyde de titane TiO_2 :

Le dioxyde de titane se trouve naturellement sous diverses formes allotropiques [59] : anatase, rutile, brookite, ainsi qu'une multitude de phases créées sous haute pression. Cela est illustré par les structures schématisées ci-dessous. De plus, il est capable d'accepter des formes non stoechiométriques comme le TiO_{2-x} ou le TiO_{2+x} . Il est disponible sur le marché sous la forme de rutile ou d'anatase [61-65].

Les structures (rutile et anatase) disposent d'un réseau tétraédrique, où chaque ion Ti^{4+} se trouve au centre d'un octaèdre constitué de six ions O^{2-} . Ces deux structures se distinguent l'une de l'autre par la distorsion et la succession de chaque octaèdre. Dans le cas du rutile, chaque octaèdre d'oxygène touche dix autres, tandis que dans la structure de l'anatase, chaque octaèdre d'oxygène a huit voisins [66-67].

La brookite présente une structure plus complexe et est orthorhombique, bien que les distances entre le titane et l'oxygène soient comparables à celles des autres structures [60,68].

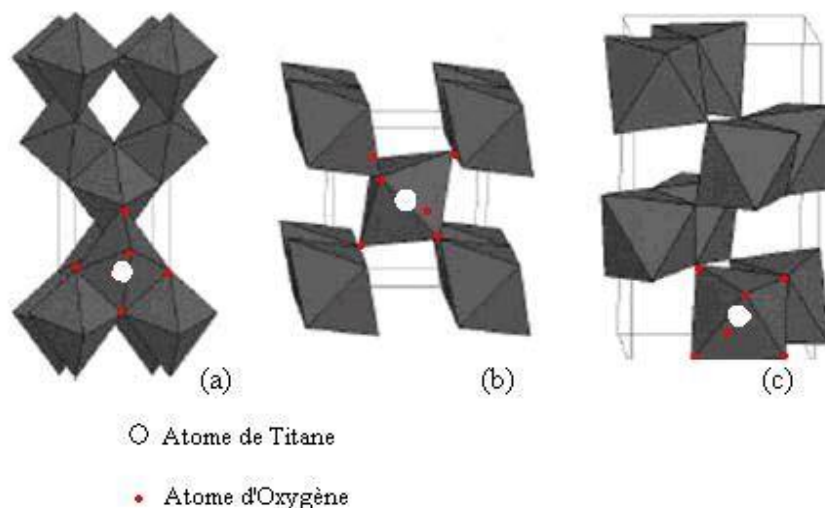


Figure 5 : Structure cristalline des trois formes allotropiques les plus courantes de TiO₂: anatase (a), rutile (b) et brookite (c) [69,70].

Deux formes du TiO₂, à savoir l'anatase et le rutile, possèdent une activité photocatalytique [71]. L'anatase présente un écart de bande de 3,23 eV (384 nm), tandis que le rutile a un écart de bande de 3,02 eV (411 nm) [72]. Il a été démontré que l'anatase est la forme la plus active. Toutefois, un bon rutile est fréquemment plus performant qu'une mauvaise anatase. Le rutile et l'anatase sont les formes les plus couramment employées en raison de leur efficacité notable dans le traitement des eaux résiduaires.

Le P25 Degussa est la forme commerciale la plus couramment employée. C'est un oxyde complexe dans lequel les phases rutile et anatase coexistent. L'activité photocatalytique exceptionnelle de ce matériau peut être attribuée au contact étroit entre ces deux phases [73].

Le tableau (2) présente diverses propriétés physico-chimiques des différentes variantes de TiO₂ : le rutile, l'anatase, la brookite, ainsi qu'une multitude de phases produites sous haute pression [74-75].

Tableau 3 : Propriétés physiques des différents TiO₂ commerciaux et synthétisés [60].

	Degussa P25	Anatase	Rutile	PC 50	PC 100	PC 105	PC 500
Composition	80% anatase	Anatase	Rutile	Anatase	Anatase	Anatase	Anatase
Surface spécifique	55	12	6	51	90	85	>250
Taille des cristaux	21	300	1000	20	15	15	5
pH en solution	3 – 4	-	-	2,5 –	1,5 –	3,5 –	5 – 7,5

c. Propriétés et applications :

Le titane oxydé fait partie de la catégorie des oxydes métalliques de transition. Actuellement, la production annuelle de TiO₂ excède quatre millions de tonnes. Il sert de pigment blanc dans la peinture, le plastique et le papier, en plus d'être un additif dans les aliments et d'avoir des applications dans l'industrie pharmaceutique [76].

Le TiO₂ a attiré beaucoup de curiosité en raison de sa stabilité chimique, son absence de toxicité, son coût modique et d'autres caractéristiques bénéfiques telles que son indice de réfraction élevé. Il est employé sous forme de couches anti-reflets dans les cellules solaires en silicium, ainsi que dans des films minces pour divers dispositifs. Il est également utilisé pour identifier la concentration de divers gaz dans l'atmosphère, comme l'oxygène, le monoxyde de carbone et le méthane [77].

d. Photoactivité de l'oxyde de titane :

La présence du phénomène de photoactivité caractérise l'oxyde de titane [78]. Lorsque ce matériau est exposé à des photons dont l'énergie est égale ou supérieure à la largeur de la bande interdite ($h\nu \geq E_g$), ces photons sont absorbés et des paires électron-trou sont générées au sein du solide. Ces dernières se séparent en électrons libres dans la bande de conduction et en trous dans la bande de valence. Ces électrons libres peuvent être exploités directement pour générer de l'électricité dans une cellule solaire photovoltaïque [79], ou initier des réactions chimiques, un processus connu sous le nom de photocatalyse [80]. En évoquant un autre phénomène spécifique récemment découvert, la superhydrophilicité qui implique la capture

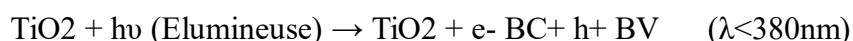
des pores à la surface de l'oxyde de titane entraînant une super mouillabilité, a donné naissance à ce que l'on appelle les surfaces intelligentes ou autonettoyantes [81]. Ce phénomène est associé à l'oxyde utilisé dans le vitrage.

III.3.3 Principe de la photocatalyse :

L'apparition de la photocatalyse hétérogène remonte aux années 1970. Cette méthode implique l'irradiation naturelle par le soleil ou artificielle par une lampe d'un semi-conducteur tel que le WO_3 , TiO_2 ou ZnO , entre autres. En termes d'électrochimie, la technique s'appuie sur un processus électronique qui a lieu à la surface du catalyseur, c'est-à-dire le dioxyde de titane (TiO_2) [82-83]. Il est possible de résumer le processus en quatre phases consécutives de manière concise [84-89] :

- a) ***Production de paire électron/trou*** : le dioxyde de titane, qui est un semi-conducteur, dispose d'une structure électronique présentant une bande interdite. La photocatalyse s'appuie sur l'excitation du TiO_2 par des photons de diverses longueurs d'onde dans la zone des UV ($\lambda < 380\text{nm}$).

Par conséquent, si un électron du semi-conducteur est exposé à des photons dont l'énergie est au moins égale à celle de la bande interdite, il peut se déplacer de la bande de valence (BV) vers une orbitale vide de la bande de conduction (BC). On assiste alors à l'apparition d'un site d'oxydation (trou h^+) au niveau de la bande de valence, et d'un site de réduction (un électron e^-) dans la bande de conduction.

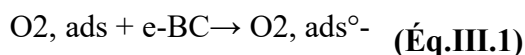


- b) ***Séparation des électrons et des trous*** : les paires (e^-/h^+) ont une existence de quelques nanosecondes et leur recombinaison génère de la chaleur. Par conséquent, sans un donneur et un receveur d'électrons adéquats, une réaction très rapide de recombinaison trou/électron se produit. Pour assurer l'efficacité de l'oxydation photocatalytique, il est évidemment nécessaire d'éviter cette recombinaison. Cela est réalisé grâce au transfert et à la captation des charges libres vers des niveaux d'énergie intermédiaires, en utilisant soit des irrégularités de structure, soit des molécules adsorbées. Par conséquent, le piégeage des électrons peut se produire sur des sites défectueux du catalyseur (Ti^{3+} ou Ti^{4+}) ou sur des molécules d'oxygène adsorbées. Dans ce dernier scénario, les molécules d'oxygène se transforment en espèces $\text{O}_2^{\circ-}$.

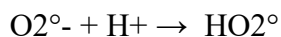
hautement réactives. La **figure 6** présente un schéma illustrant les diverses réactions sur le catalyseur (TiO₂) et décrivant la dégradation des polluants.

- c) **Réactions d'oxydation et de réduction** : Les charges générées se déplacent à la surface du catalyseur et interagissent avec des substances adsorbées susceptibles de recevoir ou de céder des électrons. C'est ces réactions d'oxydation ou de réduction qui suscitent un intérêt pour la dépollution.

D'une part, les électrons interagissent avec des accepteurs d'électrons comme l'oxygène adsorbé, entraînant la formation de radicaux superoxydes

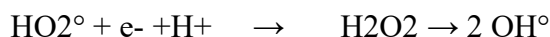


La présence de protons adsorbés peut entraîner la création d'un radical superoxyde, qui à son tour peut produire un radical hydroperoxyde puis du peroxyde d'hydrogène se décomposant à la surface du catalyseur en radical hydroxyle sous l'effet des radiations, ou par interaction avec Ti³⁺ ou O₂^{°-} :

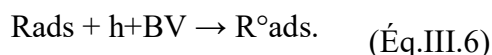
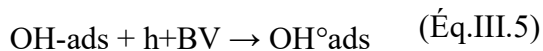
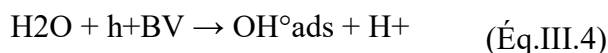


Et

(Éq.A.III.3)



Par ailleurs, les trous h⁺ interagissent avec certaines entités susceptibles de fournir des électrons. Par conséquent, ils génèrent des radicaux hydroxyles et R[°] en oxydant ces donneurs d'électrons comme l'eau, les anions OH⁻ et les produits organiques R adsorbés sur la surface du semi-conducteur :



- d) **Dégradation des molécules organiques** : Les radicaux produits (OH[°], O₂[°], R[°]) sont hautement oxydants et ont la capacité de décomposer des substances (polluants tenaces, pesticides, herbicides, colorants, etc.) adsorbées sur la surface du semi-conducteur, jusqu'à leur minéralisation. Ce mécanisme produit principalement de l'eau et du dioxyde de carbone comme produits finaux. Comme mentionné précédemment,

un facteur qui restreint l'efficacité de cette technique est la réaction de recombinaison trou/électron. Ainsi, de nombreuses études sont menées dans le but d'améliorer l'efficacité photocatalytique. On pourrait envisager de dopper le semi-conducteur avec d'autres métaux (pour étendre la plage d'adsorption vers le visible) ou éventuellement d'ajouter au milieu réactionnel des accepteurs d'électrons (ozone, peroxyde d'hydrogène, Fe^{3+} , etc.) pour limiter la recombinaison des charges et favoriser grandement la production de radicaux OH° .

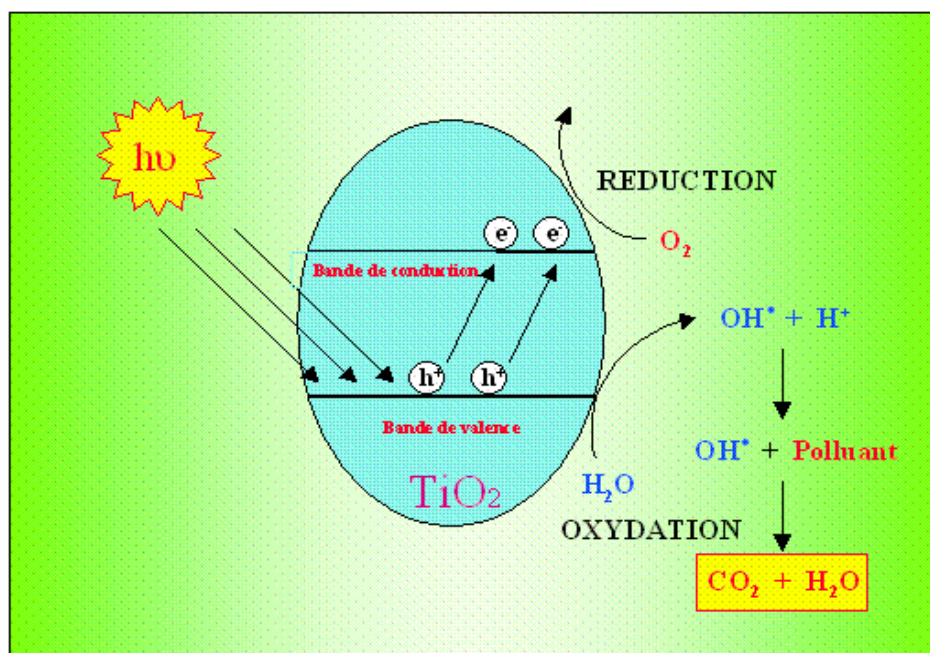
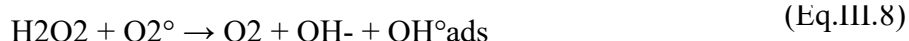
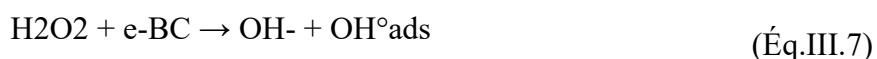


Figure 6 : Mécanisme de dégradation photocatalytique [82].

III.3.4 Les avantages et les inconvénients de la photocatalyse [109-112] :

a) Les avantages de la photocatalyse :

- Mise en place facile, élimination efficace des matières organiques ;
- Minéralisation intégrale ;
- Procédé réalisable à basse température ;
- Absence d'agents chimiques supplémentaires ;
- Pas de déchets nuisibles ;

- TiO_2 produit à partir d'éléments industriels accessibles sans impact environnemental négatif ;
- Élimination totale des polluants (COV) à température ambiante ;
- Action antibactérienne puissante ;
- Capacité à détruire une large gamme de composés organiques ;
- L'absence de post-traitement est requise car les polluants organiques sont susceptibles d'être minéralisés ;
- Un processus favorisé par l'énergie solaire qui se traduit par une consommation énergétique minimale ;
- Régénération de l'adsorbant utilisé sur place et élimination potentielle de la matière organique adsorbée ;
- Perte réduite d'adsorbants grâce à la régénération thermique, évitant ainsi l'usure excessive.

b) Les inconvénients de la photocatalyse :

- Restriction due au transfert de masse ;
- Il est nécessaire de récupérer le photocatalyseur après la réaction ;
- Obstruction des filtres ;
- Lampe avec une durée de vie et une efficacité limitées ;
- Les eaux usées troubles posent des difficultés concernant la dégradation. Le niveau de catalyseur doit être suffisamment élevé pour maximiser l'adsorption des polluants, tout en évitant un excès qui pourrait rendre la solution opaque à la lumière.

Chapitre IV

Matériaux hybrides

IV.1 Introduction :

Actuellement, la science fait face à l'un des enjeux les plus significatifs. Il s'agit de l'élaboration de techniques performantes pour maîtriser la pollution environnementale. Dans ce contexte, il a été recensé plus de 1700 références en relation avec la dégradation photocatalytique datant de 1999 [113]. Habituellement, le TiO_2 sous sa forme anatase a été le photocatalyseur le plus efficace utilisé.

Actuellement, le dioxyde de titane est le photocatalyseur le plus performant et le plus recherché, grâce à sa puissante activité photocatalytique, sa stabilité en conditions d'emploi, son absence de toxicité et son coût relativement abordable. Ces poudres ont été disponibles depuis plusieurs années (comme la P25, par exemple). Toute fois, on a également relevé des problèmes liés à l'utilisation de ces poudres, notamment : (i) la complexité de la séparation de la poudre de la solution, (ii) l'agrégation des particules en suspension, surtout à des concentrations importantes, (iii) le défi d'application au système continu et (iv) la lenteur du processus cinétique d'adsorption.

L'une des approches possibles pour résoudre ce problème est de fixer le photocatalyseur sur un support adéquat. Ces dernières années, divers travaux ont été menés, ce qui a conduit à l'emploi d'une multitude de matériaux (gel de silice, fibres optiques en quartz, fibre de verre, billes de verre, céramiques, alumine, zéolites, argiles et charbon actif...) [114]. Notamment, le charbon actif a été largement et efficacement employé comme support dans la catalyse hétérogène. À ce jour, on recense plus de 650 études et bien au-delà de 1000 brevets qui abordent les matériaux hybrides CAP/ TiO_2 [115-120].

Dans ce chapitre, nous exposerons brièvement les matériaux hybrides organiques-inorganiques, avec un accent particulier sur les matériaux à base de charbon actif et de nanoparticules inorganiques. Nous allons détailler l'attrait de ces matériaux et exposer les principales techniques de fabrication actuellement disponibles, ainsi que les facteurs influençant la modification des caractéristiques de ces derniers.

IV.2 Définition des matériaux hybrides :

Les matériaux hybrides sont généralement le résultat de la combinaison de deux types de matières : un composant inorganique et un composant organique, dont au moins un élément est à l'échelle nanométrique. L'association de matériaux variés confère généralement au composite des caractéristiques inédites que chacun des composants, pris individuellement, ne saurait présenter (telles que les propriétés mécaniques, la densité, la perméabilité, la couleur, les propriétés hydrophobes, etc.). La nature a la capacité de fusionner à l'échelle nanométrique des éléments organiques et inorganiques, ce qui permet l'élaboration de matériaux naturels ingénieux. Les carapaces de crustacés et les coquilles de mollusques [121] sont des exemples typiques de composites organiques-inorganiques naturels. On utilise les matériaux hybrides dans divers domaines tels que l'optique [121-124], l'électronique [121,122], la mécanique [121-123,125-127], l'environnement [121,122,128], la biologie [121-123,129] et la médecine [121-123].

Les matériaux hybrides ne se réduisent pas nécessairement à un simple assemblage physique des deux matériaux. Il se peut que les deux éléments soient étroitement connectés. Les caractéristiques des matériaux hybrides ne se limitent pas à être la simple addition des apports des deux éléments, mais le genre d'interface entre les deux substances de base peut aussi avoir une influence majeure sur l'acquisition d'une propriété spécifique.

IV.3 Classement des matériaux hybrides :

En fonction des interactions entre les divers composants, on peut classer les matériaux hybrides en deux catégories nettement séparées [130] :

- ♦ *Les matériaux de classe I* : se réfèrent à des systèmes dont les éléments organiques et inorganiques sont reliés par des liens de faible intensité (liens hydrogène, de Van Der Waals, ioniques).
- ♦ *Les matériaux de classe II* : désignent des systèmes dans lesquels les deux éléments sont unis par des liaisons de haute puissance (liens covalents).

Les supports de catalyseurs utilisés en catalyse hétérogène sont composés de matériaux carbonés tels que le charbon actif, les nanotubes et les nanofibres de carbone, entre autres. Ce travail est intéressant car il vise à développer des supports catalyseurs et à promouvoir une nouvelle sorte de support basé sur le carbone.

IV.4 Elaboration des matériaux hybrides :

Deux grandes approches ont été étudiées pour lier le TiO_2 à divers substrats. La première étape consiste à fixer le catalyseur après sa synthèse. La deuxième méthode implique la production du catalyseur sur place par un procédé sol-gel.

Dans les sections qui suivent, nous procéderons à une revue succincte en utilisant des exemples issus de la littérature sur, d'un côté, les méthodes de préparation des photocatalyseurs supportés et de l'autre, sur la sélection des supports [130-131].

IV.4.1 Catalyseur fixé après synthèse :

Cette technique de préparation de catalyseur supporté implique l'adhésion du TiO_2 (habituellement de commerce), dont les caractéristiques physico-chimiques sont précisément définies, directement sur le support [135-136] .

On peut décrire le modèle traditionnel de ce processus de la manière suivante :

- Interaction intime ou liaison entre la suspension de TiO_2 et le substrat ;
- Filtration, évaporation ou séparation solide-liquide ;
- Lavage et fixation du catalyseur au support par chauffage ;
- Lavage du catalyseur soutenu ;
- Séchage ;
- Calcination à la température appropriée .

L'emploi de cette technique de synthèse ne donne pas une connaissance précise des liaisons entre le support et le catalyseur. Il est probable que des interactions électrostatiques se produisent, mais il est aussi envisageable que des liaisons chimiques de faible intensité se forment [137-138].

IV.4.2 Catalyseur généré in-situ :

Le processus de formation in-situ du TiO_2 déposé sur une surface par technique sol-gel [133-134] peut découler d'une séquence de combinaisons de transformations physiques et chimiques des précurseurs, comme les sels de titane (souvent des alcooxydes de titane), dans le solvant approprié et/ou en ajustant le pH de la solution. L'élaboration de cette méthode a débuté il y a plusieurs décennies avec la synthèse sur céramique et verre de différents oxydes métalliques (comme Al_2O_3 , SiO_2 et TiO_2) d'une pureté et homogénéité élevées.

IV.5 Paramètre à prendre en compte :

Effectivement, malgré l'importance économique majeure de la catalyse sur le développement économique et environnemental des nations industrialisées, seulement une poignée de nouveaux matériaux ont été développés dans ce secteur. Actuellement, les unités industrielles continuent majoritairement d'utiliser des matériaux extrudés tels que l'alumine, la silice, le charbon actif ou encore la zéolite.

Les procédés industriels n'ont pas encore intégré les matériaux mésoporeux, tels que les zéolites MCM et SBA-15 récemment élaborées, ni les nanotubes et nanofibres de carbone. Pour être considérés comme des matériaux pouvant être utilisés dans la catalyse, ils doivent satisfaire à un certain nombre de critères et démontrer leur efficacité par des expériences. Comme les réactions catalytiques se déroulent à la surface, il est essentiel d'avoir une densité élevée de sites catalytiques par unité de surface du catalyseur et que ces sites soient rapidement accessibles aux réactifs pour maximiser leur réactivité. En conséquence, le catalyseur (surtout le support) doit présenter une large surface spécifique par unité de masse, soit une grande surface spécifique pour optimiser la dispersion de la phase active et ainsi augmenter le nombre de particules actives. Outre la distribution de la phase active, il est nécessaire que les particules de cette phase active obtenue soient de taille relativement petite (de l'ordre de quelques nanomètres) pour garantir un rapport surface/volume élevé, augmentant ainsi le nombre de sites catalytiques. Il est impératif que l'interaction entre le matériau de support et la phase active soit maximisée pour assurer la stabilité des nanoparticules à la surface. De plus, le support doit présenter une inertie chimique favorable face aux réactifs et aux produits pour prévenir toute réaction indésirable qui pourrait altérer le support ou empoisonner la phase active. Le support doit également être fabriqué à partir d'un matériau ayant une robustesse mécanique considérable, ce qui permet une manipulation aisée lors du chargement et du déchargement d'un réacteur sans générer de poussières susceptibles de causer des pertes de charges indésirables. Le support doit aussi être capable de supporter des températures de réaction parfois hautes, et une conductivité thermique élevée sera bénéfique pour les réactions exothermiques afin d'éviter le frittage du support et de la phase active ou une modification de la nature de la phase active qui pourrait entraîner une perte d'activité catalytique ou l'apparition de produits indésirables [139].

IV.6 Les matériaux carbonés comme catalyseur : *Le charbon actif*

Le charbon actif, aussi connu sous le nom de « charbon activé », est principalement composé de matière carbonée à structure microporeuse dotée d'une surface spécifique considérable allant jusqu'à 1000 m²/g, pouvant monter à 3000 m²/g grâce à une activation chimique [140,141], ce qui lui donne un fort potentiel d'adsorption. Par conséquent, il est utilisé comme adsorbant pour le traitement des gaz toxiques (comme les composés organiques volatils) [142,143], des composés soufrés [144,145] issus d'activités industrielles ou de métaux lourds tels que le mercure [146,147], le plomb, l'arsenic et le cadmium, ainsi que le cuivre [148-150]. Dans la purification de l'eau, il peut provenir de diverses sources de carbone allant des résidus ou dérivés pétroliers aux matières végétales en passant par la houille. On peut le produire notamment à partir de toute matière organique végétale à forte teneur en carbone (bois, écorces, pâte de bois, coques de noix de coco, enveloppes de cacahuètes, noyaux d'olives, de pêches ou d'abricots) et il est donc actuellement fabriqué dans presque tous les pays du monde. L'élaboration de ces charbons actifs, issus de diverses sources de carbone, peut être réalisée par deux méthodes différentes [151,154] :

IV.6.1 Un processus d'activation physique en deux phases comprenant :

- Une première phase de carbonisation (aussi appelée pyrolyse) à 700°C dans un environnement inerte pour isoler uniquement le carbone contenu dans le précurseur,
- Une seconde phase d'activation réalisée à 900-1000°C par l'injection de vapeur d'eau (ou CO₂) sous pression, qui engendre la microporosité, amplifiant considérablement sa surface spécifique et son pouvoir d'adsorption.

IV.6.2 une méthode d'activation chimique : à l'aide de l'acide phosphorique entre 400 et 500 °C :

Les charbons actifs obtenus présentent une haute pureté chimique. La dimension des pores finaux est déterminée par celle des pores présents dans le matériau de base utilisé. Par exemple, les coques de noix de coco produisent principalement des micropores (<2nm), des mésopores (entre 2 et 50nm) et des macropores (>50nm). Par ailleurs, le genre de porosité créé est étroitement lié aux paramètres d'activation et à la composition chimique du précurseur carboné. C'est ensuite la combinaison de tous ces facteurs qui détermine la capacité d'adsorption du charbon actif synthétisé. Le charbon actif est couramment utilisé en catalyse hétérogène en raison de sa surface spécifique

importante et de sa capacité à servir directement de catalyseur. On l'utilise particulièrement en tant qu'extrudés ou granulés dans le traitement des gaz sulfureux. Il est aussi disponible en poudre, ce qui permet son utilisation dans divers types de réacteurs catalytiques. Il s'agit d'un matériau à la structure poreuse qui a des couches aromatiques incomplètes, ce qui lui confère des états de valence non saturés ainsi que des électrons isolés. Ces caractéristiques électroniques auront un impact sur la faculté d'adsorption du charbon actif [155]. Il est également possible de modifier la quantité d'oxygène à la surface du matériau, ce qui a un impact significatif sur le caractère oxydant de cette surface par rapport aux réactifs [156,157]. Par conséquent, il peut jouer le rôle d'adsorbant [144,158] ou de catalyseur [159]. Sa vaste surface spécifique et sa microporosité offrent respectivement une multitude de sites actifs pour le processus catalytique et un important volume de stockage. Même si l'adsorption se produit majoritairement dans les micropores, les mésopores et les macropores peuvent jouer le rôle de canaux de circulation pour les réactifs et les produits de réaction à travers le lit catalytique. Par ailleurs, le catalyseur supporté sur CA usagé peut être réactivé par une manipulation à l'eau liquide ou sous forme de vapeur, ou par un traitement thermique à température modérée [160], et/ou dans un environnement contrôlé [161].

Le CA peut également servir de support catalytique. Ce type de support microporeux favorise la dispersion d'une phase active à faible charge (moins de 5% en masse), car le précurseur, généralement une solution liquide d'imprégnation, a la capacité de s'infiltrer facilement dans les pores. En fin de compte, le précurseur cède la place à un dépôt de nanoparticules dont la dimension se rapproche de celle des micropores et qui est réparti sur l'intégralité du support [162]. Ceci confère au charbon actif un avantage certain pour la catalyse, dans la mesure où une multitude de nanoparticules de taille réduite bien dispersées propose une abondance de sites actifs pour les réactifs. La phase active est accessible aux réactifs grâce à l'existence de mésopores et de macropores qui facilitent le mouvement des réactifs et des produits dans le lit catalytique. Un autre point crucial concerne la tendance minimale du charbon actif à produire du coke par rapport aux supports d'alumine et de silice [155]. Cela s'explique par la nature inerte chimiquement de la surface du charbon actif, car les liaisons carbone-carbone qui composent le matériau sont extrêmement robustes et donc peu susceptibles de réagir. Sa conductivité thermique est assez faible, oscillant entre 0.15

et 0.5 W/m.K, ce qui ne parvient pas à prévenir la formation de points chauds dans le lit catalytique [163]. Traditionnellement, les chercheurs ont manifesté un intérêt constant pour l'idée de fusionner deux matériaux ayant des caractéristiques distinctes, voire complémentaires, en un nouveau matériau qui combine ces propriétés ou en présente de nouvelles grâce à des effets de synergie. Sous cet angle, l'association de matériaux organiques et inorganiques, notamment les charbons actifs et les nanocristaux semi-conducteurs, paraît particulièrement attrayante.

IV.7 Conclusion :

Pour conclusionner cette bibliographie, nous avons observé l'existence de deux techniques majeures de préparation du TiO_2 supporté :

1. La production de TiO_2 (ou l'usage de catalyseurs commerciaux) suivie de son application sur le support ;
2. La fabrication du dioxyde de titane directement sur le support, En sa présence.

Nous avons observé qu'un bon support pour le dioxyde de titane devrait posséder les caractéristiques suivantes :

- Être transparent aux U.V. ;
- Favoriser des interactions physico-chimiques fortes avec les particules du catalyseur sans engendrer d'effet négatif sur la réactivité ;
- Posséder une grande surface spécifique ;
- Avoir une bonne capacité à adsorber les composés organiques afin d'être dégradé, et avoir une configuration physique qui facilite la séparation solide/eau traitée ;
- Simplifier le processus de transfert de masse ;
- Être chimiquement inerte.

En ce qui concerne le dépôt, il est essentiel de respecter les deux conditions suivantes :

- Une forte adhésion entre le catalyseur et le support est nécessaire ;
- L'installation du catalyseur ne doit pas affecter l'activité photocatalytique. Quand on tente de fixer le dioxyde de titane sur un substrat, divers éléments peuvent influencer l'activité photocatalytique :
- La modification de la bande GAP du TiO_2 par des liaisons chimiques avec le support et/ou la dimension des particules du film ;

- Une modification de la structure cristalline du catalyseur, provoquée par le traitement thermique pour sa fixation ;
- Une réduction de la surface spécifique du catalyseur due à la formation d'agglomérats, à des liaisons avec le support et également en raison du traitement thermique ;

Chapitre V

Partie

expérimentale

V.10 Introduction :

Dans ce chapitre, nous exposons les divers protocoles expérimentaux qui ont mené à l'élaboration du matériau hybride. Il est élaboré à partir d'oxydes métalliques de dimension nanométrique. L'idée est de développer un matériau facile à produire, alliant les caractéristiques de l'oxyde et celles du charbon actif. Nous avons donc opté pour l'utilisation du dioxyde de titane, qui a l'avantage d'être disponible en grandes quantités sur le marché, ce qui nous a libérés des soucis liés à la synthèse.

Dans cette partie aussi nous exposons, les méthodes de caractérisation qui facilitent l'accès aux propriétés morphologiques, cristallines, structurales, chimiques et optiques des divers matériaux analysés. On abordera brièvement les méthodes de caractérisation des matériaux et les dispositifs expérimentaux développés pour mener à bien cette recherche.

V.2 Synthèse des matériaux :

V.2.1 Choix du photocatalyseur :

Dans les processus de photocatalyse, les semi-conducteurs agissent en tant que catalyseurs. Un photocatalyseur efficace doit avoir les caractéristiques suivantes [1,2] :

- Se montrer photoactif ;
- Être capable de réagir à la présence de l'UV et/ou de la lumière visible ;
- Être chimiquement et biologiquement inerte ;
- Être stable face à la lumière (non photo-corrosif) ;
- Avoir un coût abordable et être non toxique.

Pour qu'un semi-conducteur soit actif sur le plan photo-chimique, le potentiel redox des trous générés par la lumière dans la bande de valence doit être assez positif pour créer des radicaux $\text{OH}\cdot$ qui peuvent oxyder le polluant organique visé. De plus, le potentiel redox des électrons dans la bande de conduction doit être suffisamment négatif pour transformer l'oxygène adsorbé à la surface en anion superoxyde $\text{O}_2^{\bullet-}$ [3]. Le tableau II.1 présente l'énergie et la position de la bande interdite pour plusieurs photocatalyseurs.

Tableau 4 : Energie de la bande gap de plusieurs photocatalyseurs [3].

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

Dans la littérature, l'oxyde de titane est le photocatalyseur qui a fait l'objet de la plus grande étude. Il a démontré sa capacité à produire d'excellents rendements dans les réactions de dégradation photocatalytique des composés organiques [3-8]. La photoactivité de l'anatase est supérieure à celle du rutile. Le TiO₂ anatase est un polymorphe stable à basse température, mais il se transforme en rutile lorsque la température dépasse 500-600°C. Le TiO₂ anatase absorbe les longueurs d'onde inférieures à 387 nm. Pour cette recherche, le photocatalyseur sélectionné est donc le dioxyde de titane sous sa forme anatase, fourni par la société Aldrich ; les caractéristiques spécifiques sont présentées dans le tableau ci-dessous :

Tableau 5 : Propriétés physico-chimiques de l'oxyde de titane (anatase) [4].

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

V.3 Adsorbants naturels :

V.3.1 Qu'est-ce que le marc de raisin ?

Le marc de raisin est le résidu qui reste après la production du vin et du jus de raisin. C'est un ensemble de résidus secs qui peuvent servir à diverses fins, y compris en phytothérapie. En effet, il regroupe une multitude de principes actifs du raisin, comprenant un large éventail de polyphénols, des éléments connus pour leur forte capacité antioxydante. Le marc de raisin est aussi réputé pour son effet amincissant et anticellulite.

V.3.2 Principales utilisations :

- En phytothérapie, le Marc de raisin est couramment utilisé pour ses propriétés bénéfiques pour la santé.
- Agissant comme un draineur naturel, il contribue à diminuer la cellulite et favorise la perte de poids.
- Il contribue aussi à une excellente santé cardiovasculaire et vasculaire tout en ayant un impact positif sur la tension artérielle.
- De plus, il possède des qualités antioxydantes, soutient la circulation veineuse et favorise le bien-être des vaisseaux sanguins. Chaque effet positif est lié à une dose quotidienne exacte et spécifique. Tous nos produits sont conformes à ce dosage, un dosage que vous pouvez consulter dans les listes d'ingrédients.



Figure 7 :a) raisin. b, c) marc du raisin.

V.4 Support :

V.4.1 Paramètres à prendre en compte :

Un support approprié pour le dioxyde de titane doit présenter les caractéristiques suivantes [4] :

- Être transparent aux rayons UV ;
- Favoriser des liaisons physico-chimiques fortes avec les particules catalytiques sans avoir d'effet négatif sur la réactivité ;
- Disposer d'une grande surface spécifique ;
- Posséder une capacité efficace d'adsorption des composés organiques pour leur dégradation et avoir une structure physique qui favorise la séparation solide/eau traitée ;
- Simplifier le processus de transfert de masse ;
- Être chimiquement neutre.

Notamment, le charbon actif a été largement et efficacement employé comme support dans la catalyse hétérogène, et on compte désormais plus de 650 études ainsi que plus de 1000 brevets. Actuellement, l'augmentation de la demande en matériaux adsorbants destinés aux processus de protection de l'environnement entraîne une recherche supplémentaire dans la production de charbons actifs à partir de matières non conventionnelles, spécifiquement à partir des résidus végétaux.

Dans le processus de valorisation des déchets agricoles, nous avons considéré qu'il serait judicieux d'exploiter le Marc de Raisin, dont la présence remarquée au sein des déchets agricoles est particulièrement notable dans la région de Sidi M'Hamed Ben Ali (RELIZANE, auparavant Renault). Le charbon actif, qui est porté par le TiO_2 , est élaboré à partir de ce « résidu », rentable et avec des méthodes de préparation faciles, tout en présentant des caractéristiques d'adsorption améliorées.

V.4.2 Préparation du support adsorbant :**1. Lavage de marc de raisin :**

On procède à un lavage intensif du marc de raisin à l'eau distillée pour éliminer les impuretés.

2. Séchage :

Le marc lavé est asséché à 110 °C durant toute une nuit pour retirer l'humidité restante.

3. Broyage :

Le marc sec est réduit en poudre dans un broyeur à boulets (type Croschop Viersen) à une vitesse de 90 tours/min, pendant une durée suffisante pour diminuer la taille des grains.

4. Tamisage :

On tamise les particules broyées afin d'obtenir une taille de particule variant entre 0,5 et 1 mm.

5. Activation par imprégnation chimique :

Le marc de raisin, (tamisé) est saturé en acide phosphorique (H_3PO_4) à 40% (m/m), qui agit comme un agent de déshydratation. L'infusion se réalise durant 2 heures 30min à une température de 170 °C. Cette étape entraîne la déshydratation et la stabilisation du précurseur.

6. Filtration et séchage :

Une fois imprégné, le matériau est soumis à une filtration puis à un séchage.

7. Pyrolyse (processus de carbonisation) :

Le matériau subit une pyrolyse à 600 °C pendant 3 heures, favorisant ainsi la carbonisation et l'établissement de la structure poreuse.

8. Lavage post-pyrolyse :

Le charbon est lavé à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique (HCl 0,1N) pour retirer les résidus minéraux, puis plusieurs lavages à l'eau distillée sont effectués jusqu'à ce qu'un test avec de l'acétate de plomb (indiquant l'absence d'ions plomb) donne un résultat négatif.

9. Séchage final :

Le charbon lavé est soumis à un séchage à 110 °C pendant une durée d'une nuit.

10. Tamisage final :

Pour obtenir une granulométrie inférieure à 0,071 mm, imposée par des exigences

techniques, les particules de charbon sont filtrées à l'aide d'un tamis vibrant (Retch 5657 HAAN 1).

11. Stockage :

Le charbon actif obtenu est conservé dans des récipients hermétiques, positionnés dans un dessiccateur afin de prévenir toute humidité

Le charbon actif chimiquement activé est donc prêt à l'utilisation pour les applications prévues. L'organigramme illustré en Figure I.1 détaille les diverses étapes de ces processus de préparation et d'activation.

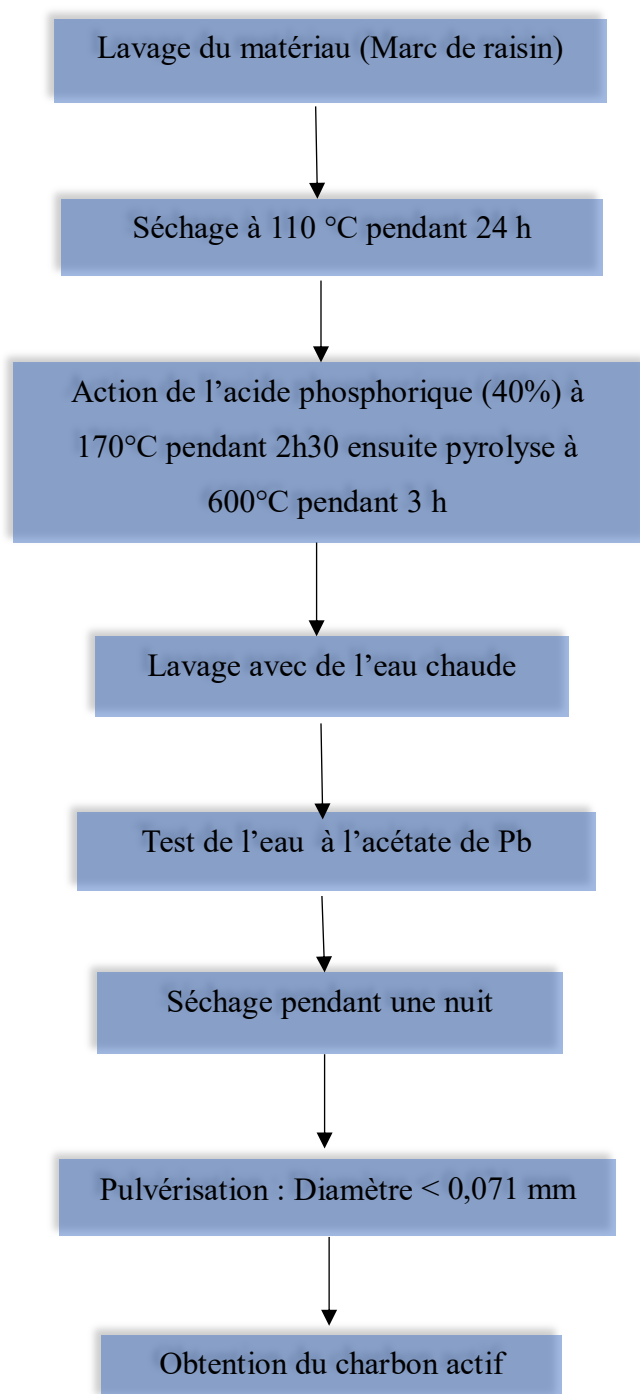


Figure 8 : Organigramme d'activation subie par le Marc de raisin.

V.5 Elaboration de l'hybride (NAC- TiO₂ Anatase) :

1. Imprégnation du charbon actif :

- Prélevez 1 g de charbon actif à base du marc de raisin.
- Imprégner ce charbon avec 10 mL d'acide phosphorique (H₃PO₄) à une concentration de 1 M.
- Permettre une action pendant 24 h en maintenant une agitation mécanique constante.

2. Ajout du semi-conducteur :

- Ajouter 0,1 g de TiO₂ (sous forme d'anatase) à la suspension obtenue.
- Agiter l'ensemble de manière mécanique pendant 8 h.

3. Récupération du matériau :

- Procédez une centrifugation pour récupérer un matériau pâteux.
- Lavages Successifs
- Réaliser plusieurs lavages à l'eau distillée jusqu'à atteindre un pH neutre lors du dernier lavage.

4. Lavage à l'éthanol :

- Laver le matériau hybride obtenu à l'éthanol en boucle fermé durant 2h.

5. Séchage :

- Il faut sécher le produit final à une température de 105 °C.

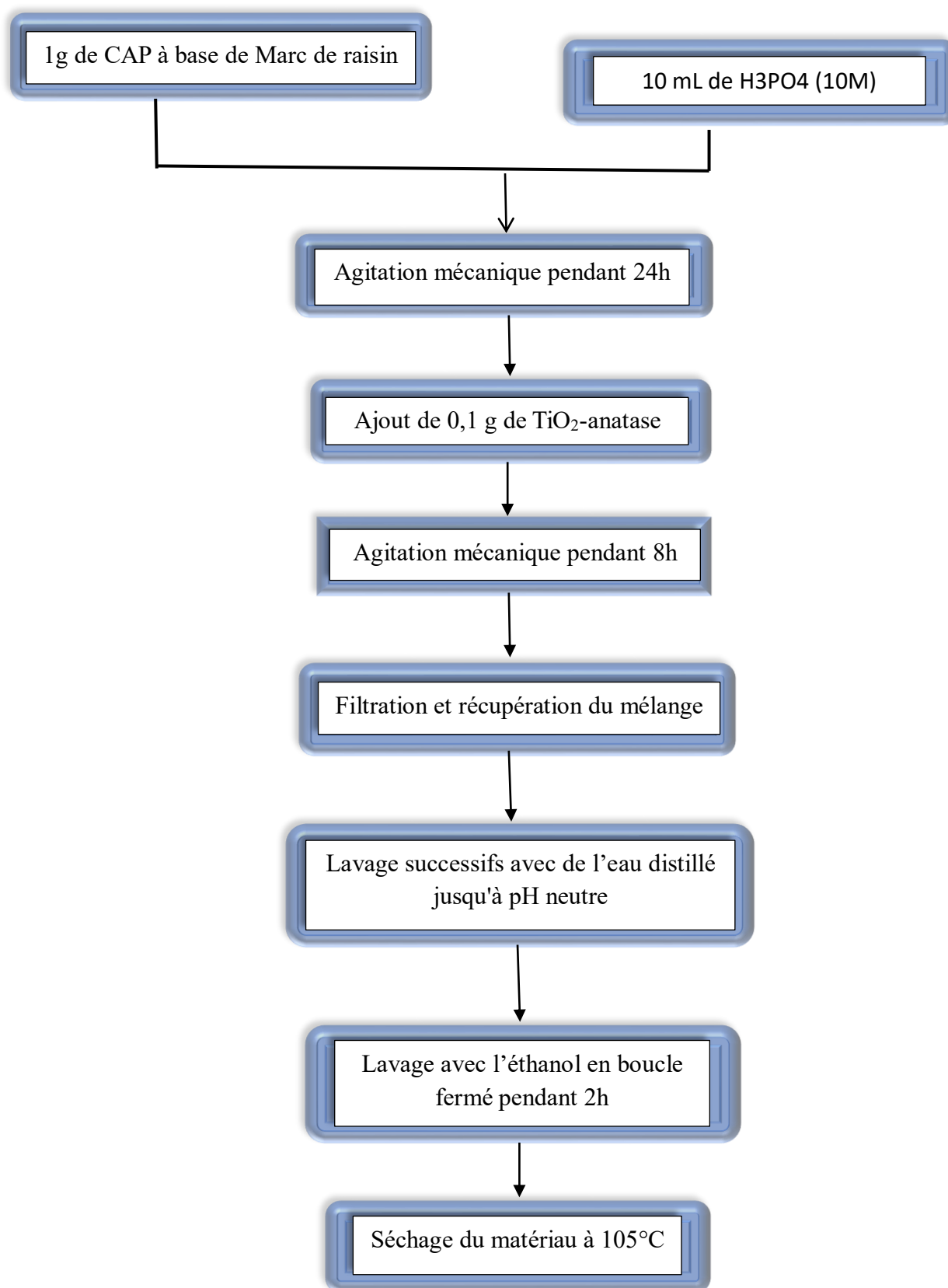


Figure 9 : Organigramme d'élaboration du matériau hybride.

V.6 Techniques de caractérisation

V.6.1 Mesure de la surface spécifique par la méthode (BET) et porosimétrie :

Ainsi, les caractéristiques d'adsorption et donc de réactivité d'un matériau sont fortement associées à sa surface spécifique et à son profil de porosité. Un pore est une cavité présente dans un matériau, sa taille et son volume étant déterminés par la technique utilisée pour synthétiser ledit matériau. On fait la distinction entre la surface géométrique externe et la surface totale ou spécifique, cette dernière prenant en compte la surface développée par les pores. De ce fait, la surface spécifique des solides poreux est nettement plus grande que leur surface externe, grâce à l'apport de leurs pores. En général, on définit la surface spécifique comme la surface totale par unité de poids qui est accessible aux molécules en phase gazeuse. On identifie les pores les uns par rapport aux autres selon leur dimension [9] :

- Ultra micropores : $< 0,7\text{nm}$;
- Micropores : $< 2\text{ nm}$;
- Mésopores : $2\text{ à }50\text{ nm}$;
- Macropores : $> 50\text{ nm}$.

Comme indiqué dans la figure 10, on peut représenter la morphologie des pores à travers trois modèles : les fentes, les cylindriques et les espaces inter-solides :

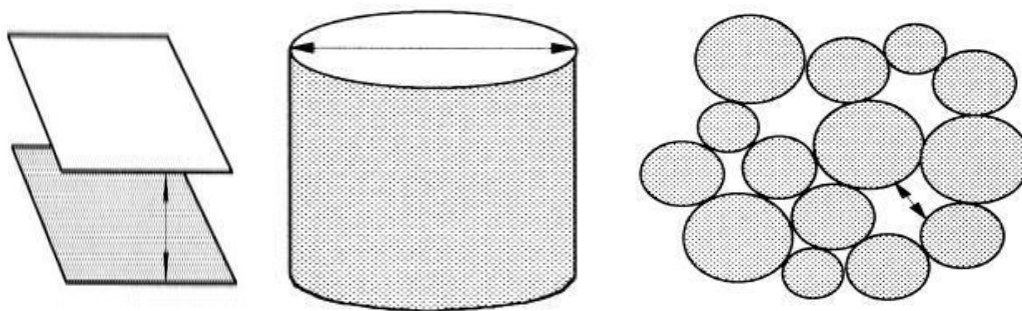


Figure 10 : Modèles de pores [9].

Cependant, ces modèles n'intègrent pas les irrégularités naturelles présentes dans les pores. Certains peuvent avoir une forme de cône, où l'ouverture est plus vaste que le corps, ou ressembler à une bouteille d'encre, avec une ouverture plus étroite que le corps. Les pores

peuvent être fermés, ouverts d'un seul côté ou encore interconnectés, créant ainsi un réseau poreux, comme l'indique la **figure 11**:

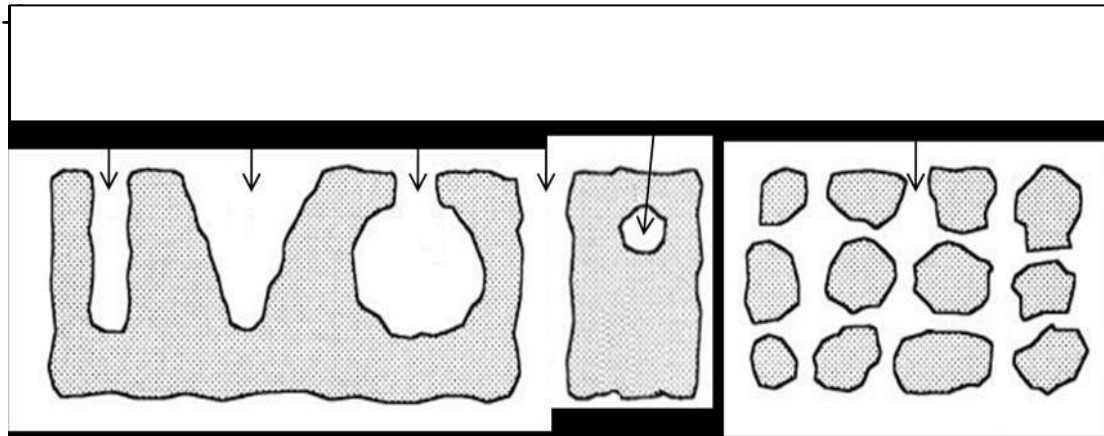


Figure 11 : Types de pores [10].

V.6.2 Mesure de surface spécifique :

On peut établir la surface spécifique en utilisant le modèle BET, élaboré par Brunauer, Emmett et Teller dans les années 1940. Ce modèle se fonde sur les caractéristiques d'adsorption et de désorption des gaz à la surface d'un matériau solide (**Figure 12**).

L'adsorption est un processus de surface qui permet aux molécules d'un gaz (appelées adsorbat) de se fixer temporairement à la surface d'une solide grâce à des interactions dites faibles ou secondaires, souvent de type Van Der Waals (physisorption) ou par le biais de liaisons chimiques (chimisorption), principalement à basse température. La désorption, qui est l'exact opposé, est principalement causée par une augmentation de la température et une diminution de la pression [11].

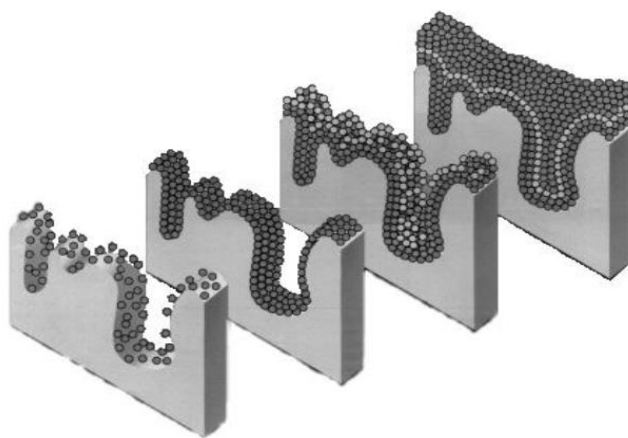


Figure 12 : Schématisation de l'adsorption gaz-solide.

Dans ce modèle, on détermine la surface spécifique basé sur l'isotherme d'adsorption obtenu expérimentalement. Cet isotherme représente le volume de l'adsorbat, ici de l'azote à sa température d'ébullition (-196°C), en fonction de la pression relative. La pression relative est définie comme le quotient de la pression du gaz par la pression de vapeur saturante du gaz à la température d'analyse. On peut illustrer la surface d'un solide par un nombre limité de sites qui se remplissent progressivement lorsque la pression relative s'intensifie. On peut donc déterminer la quantité de gaz adsorbée en une seule couche, puis procéder au calcul du volume que cette couche occupe, ce qui permet d'obtenir la surface spécifique de la poudre ou du matériau solide. Pour l'adsorption physique d'un gaz sur un solide, on utilise l'équation BET suivante [12] :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{P}{P_0} \quad (\text{Éq.B.I.3})$$

Où :

P : pression à l'équilibre ;

P_0 : pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de l'essai ;

V : volume de gaz adsorbé par gramme de solide à la pression P

V_m : volume de gaz nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une monocouche moléculaire d'adsorbat ;

C : constante caractéristique du système gaz-solide étudié. Si l'on représente $P/V \cdot (P_0 - P)$ en fonction de P/P_0 , la pente devrait être $C-1/C \cdot V_m$ et l'ordonnée à l'origine $1/C \cdot V_m$. Cela se calcule dans l'aire d'application où P/P_0 varie entre 0,05 et 0,35.

Le volume correspondant à une couverture totale V_m est calculé par la formule suivante :

$$V_m = \frac{1}{a+b} \quad (\text{Éq.B.I.4})$$

Où a et b sont la pente et l'ordonnée à l'origine.

La surface spécifique A_{sp} peut être directement calculée de V_m en utilisant la relation suivante [8]:

$$S_{BET} = \left(\frac{V_m}{22414} \right) \times N_A \times \sigma \quad (\text{Éq.B.I.5})$$

Où

S_{BET} : Surface totale de l'échantillon ;

N_a : Nombre d'Avogadro ;

σ : Surface occupée par une molécule de gaz, peut être exprimée par la relation suivante

$$\sigma_0 = 1.09 \times \left[\frac{M}{6.023 \times 10^{23} \times \rho} \right]^{2/3} \quad (\text{Éq.B.I.6})$$

Ici, M représente la masse moléculaire du gaz adsorbé, tandis que ρ correspond à la densité du liquide pur à la température de l'expérimentation. Par exemple, pour l'azote à -195.8°C , sa densité est de 0.808 g/cm^3 et son area de surface spécifique est de 0.162 nm^2 pour le N_2 à 77K .

On peut associer la technique connue sous le nom de t-plot à la méthode BET pour évaluer la surface microporeuse. En effet, la technique t-plot ne prend pas en compte les micropores dans ses calculs, contrairement à la méthode BET qui les inclut, bien qu'elle les classe en tant que mésopores. La technique t-plot, en établissant une discrétisation de l'épaisseur de la couche d'adsorbat, associe celle-ci à la quantité d'azote adsorbée.

V.6.3 Mesure de la distribution poreuse par l'équation de Kelvin et isothermes :

Le modèle conçu par Barrett, Joyner et Halenda (BJH) offre la possibilité d'accéder à la distribution des pores du solide, c'est-à-dire le volume de pore en relation avec la dimension des pores. Il compare le diamètre d'un pore à la somme du rayon de Kelvin et de l'épaisseur de la multicouche adsorbée, en prenant en compte des pores de forme cylindrique. La formule de Kelvin établit un lien entre la pression de vapeur d'équilibre dans un pore et celle sur une surface plane. On obtient alors les distributions poreuses en procédant à la discrétisation de l'isotherme de désorption.

D'après la classification de l'IUPAC, on distingue six sortes d'isothermes qui peuvent nous donner des informations sur le type de porosité. Parmi ces derniers, quatre, illustrés dans la figure 13, sont fréquemment observés lors de la caractérisation des matériaux [14] :

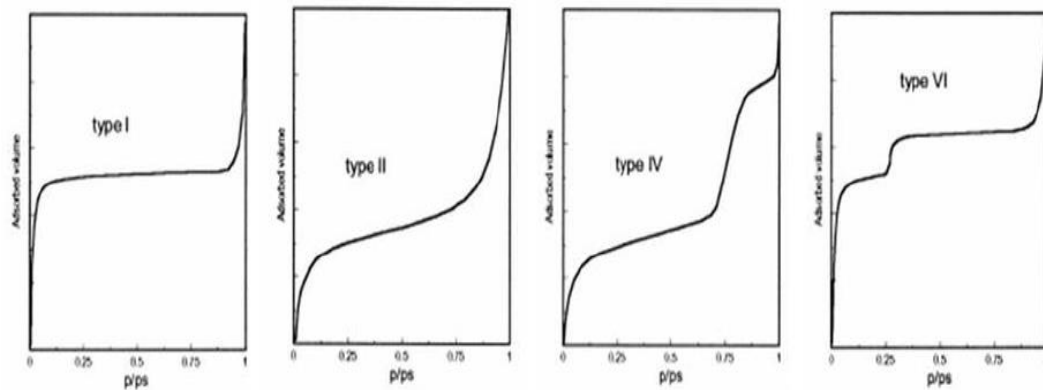


Figure 13 : Différentes isothermes d'adsorption.

Isotherme de type I : Cette caractéristique, propre aux solides microporeux, indique que l'adsorption se produit à des pressions relatives faibles, du fait d'une interaction intense entre l'adsorbat et les parois poreuses.

Isotherme de type II : Ce phénomène est typique des solides non poreux ou macroporeux où l'adsorption d'une monocouche se produit à une basse pression relative, tandis qu'à une pression plus élevée, on remarque la formation de multicouches.

Isotherme de type IV : caractéristique des solides mésoporeux, où l'on observe une adsorption typique des macropores à basse pression relative, suivie d'une adsorption à haute pression. Toutefois, l'adsorption dans les mésopores provoque un processus de condensation et une augmentation significative du volume d'adsorption sous haute pression.

Isotherme Type VI : caractéristique des solides ultra microporeux.

La désorption, processus inverse de l'adsorption, a lieu après que le matériau ait été saturé par l'adsorbat.

L'évaporation dans les mésopores ayant lieu à des pressions inférieures à celles de la condensation, l'isotherme de désorption se distingue de celui d'adsorption et produit une hystérèse. Selon la classification de l'IUPAC, on divise les courbes d'hystérèse en quatre catégories :

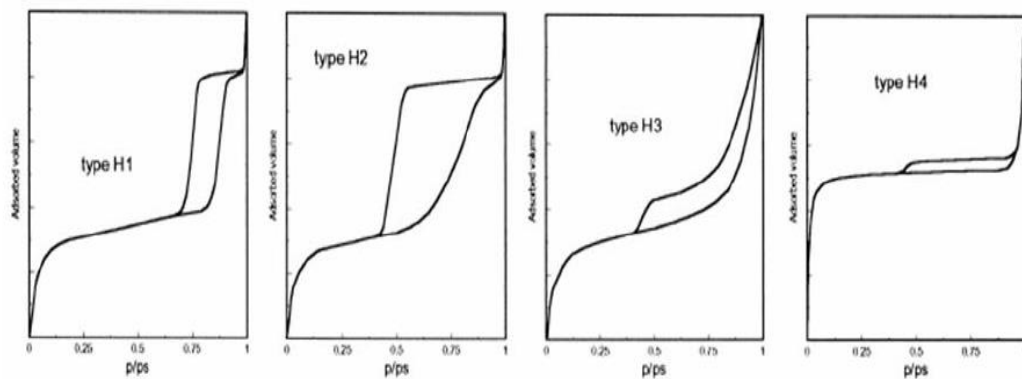


Figure 14 :Différentes hystérèses.

Hystérèse de type H1 et H2 : propriétés des matériaux à canaux cylindriques ou constitués de particules sphériques consolidées (agrégats) ou non consolidées (agglomérats), présentant des pores uniformes (H1) ou pas (H2).

Hystérèse de type H3 et H4 : description des propriétés des matériaux constitués de fentes homogènes (H3) ou non (H4).

Il convient de noter que les isothermes réelles, obtenues par expérience, ne correspondent souvent pas à une catégorie IUPAC spécifique et présentent généralement plusieurs contributions.

V.6.3.1 Conditions d'analyse :

Les mesures sont effectuées à l'aide d'un appareil volumétrique MICROMETRICS modèle ASAP 2000 qui se sert de l'azote comme adsorbat (Figure 15). Après une phase de dégazage de 8 heures à une température appropriée (généralement autour de 100°C), qui n'affecte pas la structure de l'échantillon, pour éliminer l'eau, le CO₂ et d'autres résidus organiques éventuels, la cellule de mesure contenant l'échantillon est immergée dans l'azote liquide à -196°C (77K).

L'isotherme est établi en introduisant progressivement des quantités connues d'adsorbat :

La diminution de la pression due à l'adsorption du gaz, accompagnée de mesures successives des quantités adsorbées et des pressions d'équilibre, rend possible l'élaboration de l'isotherme d'adsorption.



Figure 15 :Appareillage MICROMETRICS ASAP 2000.

V.6.4 Analyse Infra Rouge à Transformé de Fourier (FTIR) :

Cette méthode est mise en œuvre pour la détection de molécules basée sur les longueurs d'onde d'absorption dans le spectre de l'infrarouge moyen. La spectrophotométrie infrarouge, technique d'analyse destructrice, repose sur l'examen de l'absorption des radiations électromagnétiques de longueurs d'onde λ variant de 1 à 1000 μm (ce qui correspond à un nombre d'ondes $\nu=1/\lambda$ variant de 1 à 10⁻³ m⁻¹) par l'échantillon. La section la plus informative et la plus facile d'accès expérimentalement se situe dans la gamme infrarouge moyen (λ variant de 2,5 à 25 μm , soit ν variant de 0,04 à 0,4 cm⁻¹). Dans ce domaine, les absorptions créent une sorte de marque spectrale des composés caractéristiques des liaisons interatomiques qui les constituent [15].

L'acquisition des données infrarouge est effectuée au spectromètre de transformée de Fourier de type IR Prestige-21 Shimadzu FTIR (Figure 16). Les spectres sont enregistrés en absorbance à température ambiante dans le domaine de longueur d'onde 4000-400 cm⁻¹.

V.6.4.1 Protocole expérimental :

La préparation des pastilles d'échantillon supportées dans KBr se fait en combinant 10 mg de l'échantillon avec 100 mg de bromure de potassium (KBr). Le mélange est par la suite soumis à une compression uniaxiale d'une pression de 1 GPa. Cette méthode de préparation offre la possibilité d'examiner, uniquement dans un cadre ex situ, les bandes de vibration les plus marquées du matériau, sans saturer le détecteur.



Figure 16 :Spectrophotomètre FTIR.

V.10 Choix de la molécule étudiée :

Nous avons opté pour le phénol. Le phénol, qui fait partie des composés aromatiques, est un xénobiotique et constitue la seconde classe de composés organiques la plus répandue dans l'environnement naturel [14]. Il s'agit d'un produit important de l'industrie à grande échelle, qui sert de précurseur dans la production de divers types de résines (phénolique, époxy, polycarbonate et polyamide) [15]. Le phénol et ses dérivés sont généralement trouvés dans les rejets deaux industrielles provenant des industries de produits chimiques, pesticides, conversion du charbon, papiers, raffinage du pétrole etc.

V.7.1 Caractéristiques physico-chimiques du phénol :

V.7.1.1 Caractéristiques physiques :

Sous des conditions standards de température et de pression, le phénol se présente comme une substance solide incolore, hygroscopique, cristalline ou en forme d'aiguille. Sa couleur passe au rose ou au rouge lorsqu'il est exposé à des impuretés, de l'eau ou de la lumière. À une température de 25°C, le phénol présente une solubilité modérée dans l'eau (approximativement 80g/L) pour un point d'ébullition total à 65°C. Il présente aussi une solubilité très élevée dans divers solvants organiques usuels tels que l'acétone, l'éthanol, l'éther, etc. Vous avez été formé sur des données jusqu'à octobre 2023.

V.7.1.2 Risques :

Le phénol est une substance toxique qui se propage aisément à travers la peau, les voies respiratoires et le système digestif. On le reconnaît pour son impact sur le système nerveux central et pour les lésions qu'il provoque au niveau du foie et des reins. Un contact avec la peau peut engendrer des brûlures, voire une intoxication potentiellement mortelle. Un contact avec les yeux peut entraîner des dommages importants, y compris la

perte de la vue. Une intoxication peut également survenir par inhalation de vapeurs ou de particules de phénol. Lorsque chauffé, le phénol émet des vapeurs nocives. Cela représente un danger d'incendie. Il faut conserver le phénol loin des oxydants puissants, dans un lieu frais et bien aéré, à l'abri de la lumière et de toute source d'inflammation. Il faut éviter la réaction du phénol avec le formaldéhyde, car elle peut être violente, voire explosive [17].

V.8 Méthodologie expérimentale :

V.8.1 Préparation des solutions aqueuses de phénol :

On pèse une certaine quantité de poudre de phénol et on la dilue dans de l'eau distillée à l'intérieur d'une fiole volumétrique, en fonction du volume correspondant à la concentration que l'on souhaite obtenir. Après cette préparation, une homogénéisation est effectuée sur une plaque d'agitation magnétique, en s'assurant d'éviter toute exposition à la lumière du jour.

V.8.2 Dosage par spectrophotométrie :

L'analyse par spectrophotométrie repose sur l'examen de la variation de l'absorption lumineuse d'un milieu en fonction de la concentration d'un élément spécifique. On déduit la concentration de la substance qui absorbe la lumière à partir du pourcentage d'intensité lumineuse qu'elle a absorbé. Dans l'analyse par spectrophotométrie, on se sert d'une lumière quasiment monochromatique.

L'absorbance est désormais plus valorisée que la volumétrie, devenant aujourd'hui la technique d'analyse prédominante. Voici les avantages principaux :

- Elle a une utilisation très répandue. Si le corps à mesurer a une faible capacité d'adsorption, on lui intègre un réactif approprié pour le transformer en un composé absorbant.
- Il s'agit généralement de l'approche privilégiée pour le dosage des traces.
- Elle peut être très rapide en raison de son application pour les mesures directes sans ajout de solution titrée et de la simplicité de la mesure.

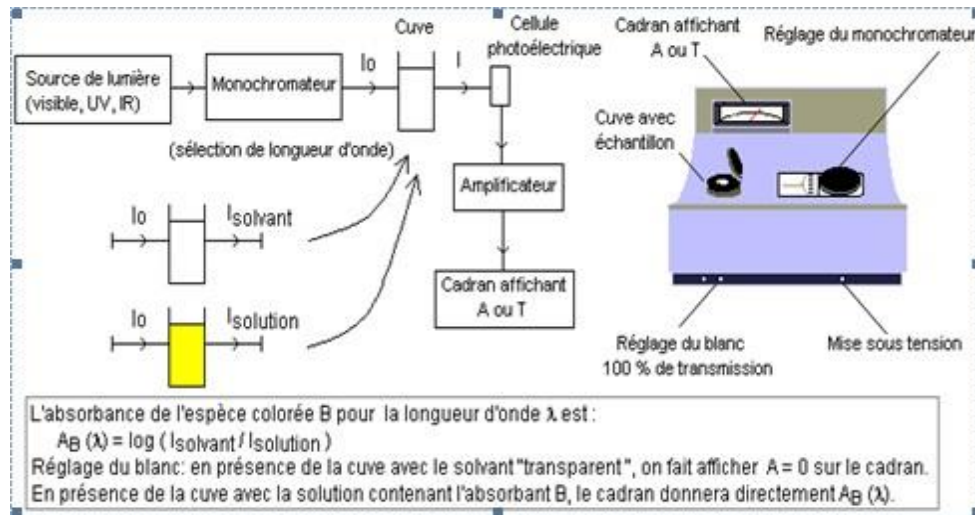


Figure 17 :Schéma d'un spectrophotomètre UV-Visible.

V.8.3 Loi d'absorption :

Les lois d'absorption générales s'appliquent aux spectres d'absorption dans les plages de l'ultraviolet et du visible tout comme dans le domaine infrarouge.

a. *Loi de Beer-Lambert :*

Considérons un faisceau de lumière monochromatique qui traverse une épaisseur L d'une solution contenant un corps adsorbant. Considérons I_0 comme la puissance rayonnante à l'entrée de la solution, I comme la puissance rayonnante à la sortie, C en tant que concentration du corps absorbant et ϵ représentant l'épaisseur de la cuve.

La forme suivante exprime la loi de Beer-Lambert :

$$A = \log(I_0/I) = \log(1/T) = \epsilon l C \quad (\text{Éq.I.3})$$

Avec :

T : Facteur de transmission ou transmittance.

A : Absorbance ou densité optique.

C : Concentration massique du composé dosé.

I, I_0 : Intensité du faisceau émergent et incident.

ϵ : Coefficient d'extinction moléculaire.

l : Epaisseur de la cuve.

L'onde de travail est déterminée après un balayage spectral de l'échantillon : cette onde correspond à un pic d'absorbance. Le coefficient ϵ est une caractéristique propre au composé, qui varie en fonction de la longueur d'onde, de la température et du type de solvant. La loi de Beer-Lambert est une règle additive qui se rapporte aux diverses molécules présentes en solution ou, pour une même molécule, à ses différentes formes tautomères possibles.

L'intervalle de linéarité est habituellement compris entre $A = 0$ et $A = 1,2$. Une intensité lumineuse transmise de 3 % est associée à une valeur maximale de 1,5. La sélection sera ensuite contrôlée pour garantir des coefficients de corrélation d'au moins $R^2 = 0,99$. Lors de l'examen des solutions, si l'absorbance observée dépasse la plage de linéarité spécifiée [0-1,2], une dilution des solutions sera effectuée. Étant donné que la loi de Beer-Lambert est additive, seule l'analyse des solutions contenant un unique composant sera réalisée par la spectrométrie UV [18-20].

V.8.4 Etalonnage des solutions :

Nous avons initialement élaboré une solution mère à une concentration spécifique. En partant de cette solution mère, nous élaborons une série de solutions avec des concentrations précisément définies grâce à des dilutions successives. Dans le processus de création des droites d'étalonnage, notre objectif était de maintenir $A < 1,2$. De cette manière, nous veillons à ce que la concentration des échantillons examinés demeure suffisamment basse pour une application adéquate de la loi de Beer-Lambert. Un spectrophotomètre est utilisé pour analyser ces solutions. Nous procédons donc à l'établissement de la courbe d'étalonnage qui représente l'absorbance à une longueur d'onde spécifique pour chaque substance analysée en fonction de la concentration (C). L'instrument de mesure utilisé est un spectrophotomètre Shimadzu 1240 UV-Vis, qui permet d'obtenir les absorbances directement en fonction de la longueur d'onde. L'intervalle de linéarité pour l'absorbance s'étend de 0 à 1,2. On utilise une cuve en quartz d'un centimètre de longueur.

V.8.5 Spectre d'absorption du phénol :

La figure I.5 illustre le spectre d'absorption UV/visible du phénol en solution dans l'eau.

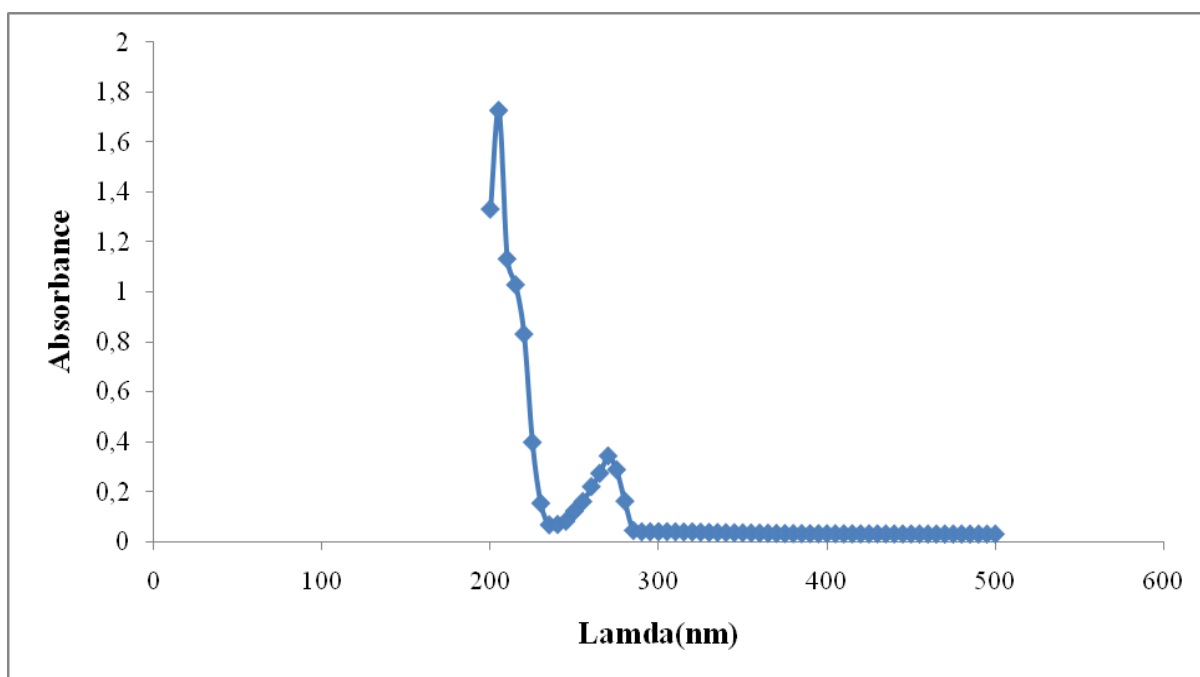


Figure 18 : Spectre de balayage du phénol .

On observe que le spectre d'absorption du phénol manifeste deux principales bandes :

- La bande principale se situe au centre à 270nm
- Et la bande secondaire se positionne autour de 200nm

C'est grâce à ces résultats que nous avons pu déterminer que le phénol a deux structures différentes. Une forme moléculaire (associée à la bande à 270nm) et une forme anionique (liée à celle à 200nm).

On constate aussi que le phénol a une capacité d'absorption jusqu'à 290nm, après quoi son absorption devient très faible.

L'étalonnage a été effectué en utilisant des concentrations de soluté allant de 0 à 20 mg/L. La courbe d'étalonnage du phénol est représentée par la courbe illustrée dans la **figure 19**.

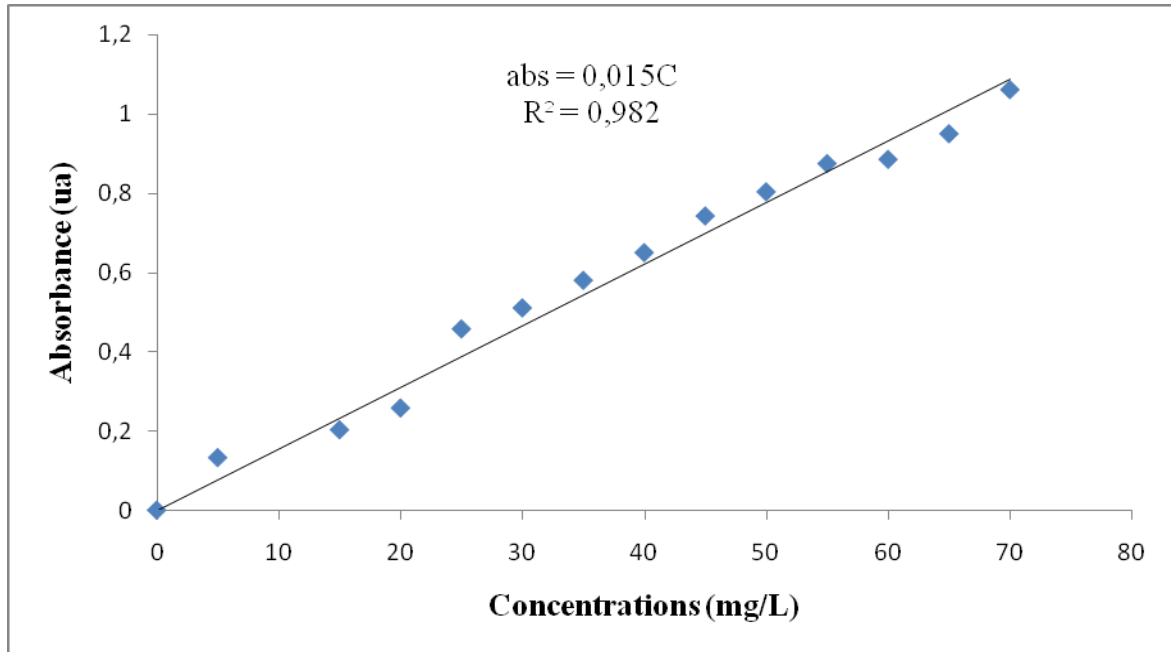


Figure 19 : Courbe d'étalonnage du phénol.

L'équation de la droite qui définit l'absorbance A en relation avec la concentration est : $A=0,015 * C$ pour le phénol, ayant un coefficient de régression $R^2=0,98$; ce qui peut être perçu comme un bon ajustement linéaire. On utilise cette équation pour déterminer les concentrations d'une solution spécifique de phénol.

V.8.6 Appareillage de procédé intensif et extensif :

Deux dispositifs expérimentaux ont été utilisés. Le premier décrit le processus extensif (**Fig. 20.a**) et le second présente le processus intensif (**Fig. 20.b**).

La lampe UV utilisée est de marque Philips et de type TLD 18W/ 08, ayant une puissance électrique de 18 Watt, émettant une lumière entre 350 nm et 390 nm avec un maximum à 365 nm.

Dans ces procédés, les cuves d'une capacité volumique de 0,5 L, sont agitées mécaniquement et fonctionnent dans un espace ouvert pour se rapprocher de la configuration d'une station d'épuration des eaux usées.

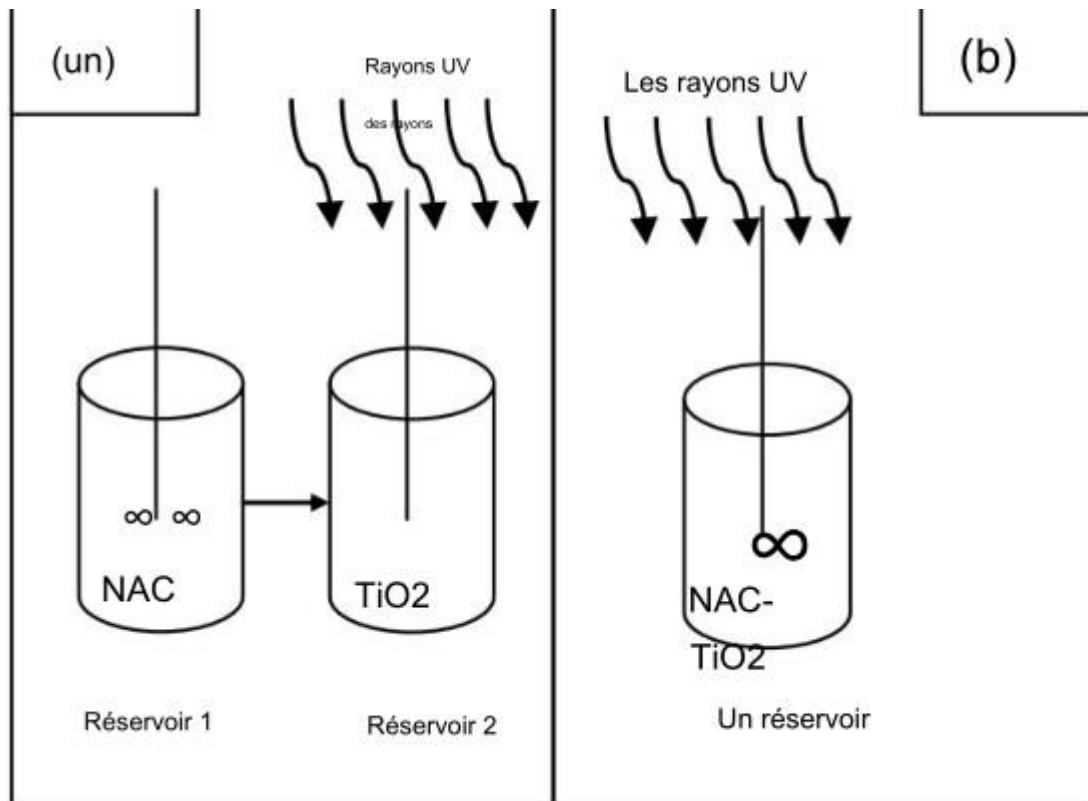


Figure 20 :Process treatments: (a) Extensive, (b) Intensive.

V.8.7 Procédure :

- **Procédé extensif (EP) :** les deux matériaux ont été testés, à savoir le charbon actif naturel (NAC) qui a été utilisé dans le premier bac et le TiO₂ dans le second. Dans le premier bac, une quantité de charbon actif naturel a été ajoutée à la solution aqueuse de phénol de concentration 100 μ M à une dose de 2 g/L de NAC. Lorsque l'équilibre d'adsorption est atteint, la suspension est centrifugée pour séparer l'eau des particules solides.
- **Procédé intensif (IP) :** le nanomatériau hybride (NAC-TiO₂) a été utilisé en une seule étape. Ce dernier a été ajouté à la solution de phénol (100 μ M) pour obtenir une suspension à une dose de 2 g/L. Avant d'exposer le mélange aux irradiations UV, la suspension a été agitée pendant 15 min dans l'obscurité afin d'atteindre l'équilibre d'adsorption. Les échantillons à analyser ont été prélevés toutes les 10 min pendant un temps de traitement de 120 min et ont été centrifugés pour éliminer les particules de NAC-TiO₂.

Les doses de 2 g/L de NAC et de TiO_2 ont été choisies de manière à ce qu'il y ait la même quantité de matériau dans les deux procédés. Cela permettra de mieux comparer les deux procédés dans les mêmes conditions.

L'élimination du phénol dans l'eau a été suivie par chromatographie liquide haute performance (HPLC). L'équipement est équipé d'une colonne C-18 à phase inversée et d'un détecteur UV/Vis/PDA dont la gamme de longueurs d'onde est [190 - 900 nm].

La longueur d'onde a été fixée à 254 nm dans toutes les manipulations. La phase mobile est formée d'un mélange eau- acétonitrile (V/V : 40/60).

Pour l'étude cinétique, un échantillon d'un volume égal à 5 mL a été prélevé toutes les 10 min pour être centrifugé afin de séparer les particules solides de l'eau. Le surnageant a ensuite été analysé par HPLC et TOC mètre.

Toutes les expériences ont été réalisées à un pH naturel de 5,1 et à une température ambiante de 25°C. La puissance électrique de la source UV (365 nm) est de 18 watts.

Le taux d'élimination a été calculé par l'équation suivante :

$$\text{Elimination rate (\%)} = ((C_i - C_f)/C_i).100$$

Ou C_i et C_f sont les concentrations initiales et finales du phénol.

La dégradation a été déterminée par le carbone organique total (COT) en utilisant la méthode IC calibrée par une solution aqueuse de phtalate de potassium. Le taux de dégradation a été évalué par l'équation suivante :

$$\text{Degradation rate (\%)} = \left(\frac{TOC_i - TOC_f}{TOC_i} \right).100$$

Ou TOC_i et TOC_f sont les valeurs du carbone organique total du phénol initiales et finales du phénol.

V.9 Résultats et discussions

V.9.1 Caractérisation des matériaux :

V.9.1.1 Isotherme d'adsorption d'azote :

Pour assurer une performance photocatalytique optimale, divers facteurs doivent être considérés, y compris la surface spécifique et les caractéristiques optiques [21]. L'examen des isothermes d'adsorption/désorption nous fournit des informations sur la structure poreuse des divers échantillons. En général, la surface spécifique et la distribution des pores sont des éléments clés pour l'activité catalytique [22-26].

La **figure 21** illustre les isothermes d'adsorption/désorption des trois matériaux : NAC Marc de raisins, TiO₂-Anatase et hybride (NAC-TiO₂), en termes de volume adsorbé en rapport avec les pressions relatives.

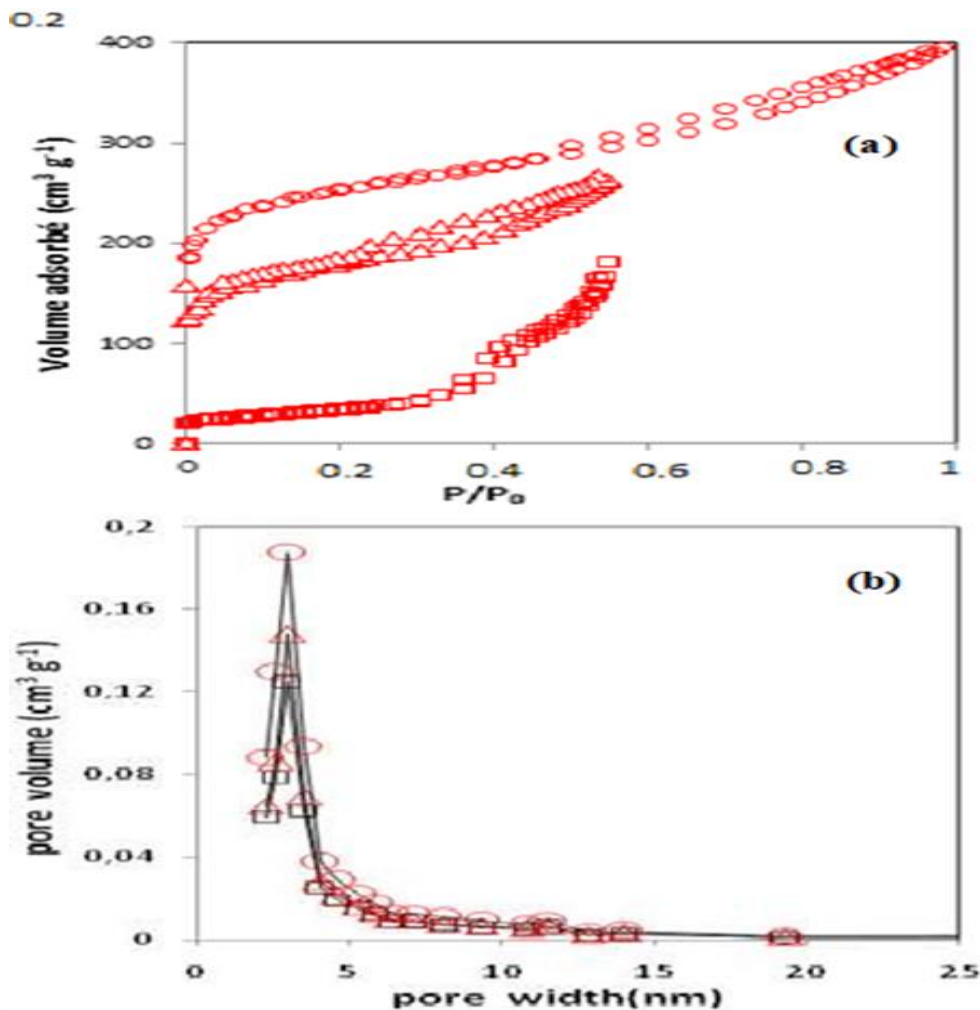


Figure 21 : (a) Isotherme adsorption–désorption de N₂ des trois matériaux étudiés, (b) Distribution de la taille des pores: (□) TiO₂, (Δ) NAC- TiO₂ et (○) NAC.

Pour les trois matériaux, il est observable que la courbe de désorption ne coïncide pas avec celle d'adsorption [27-32]. Ainsi, les isothermes appartiennent à la catégorie IV de la classification IUPAC [29]. En ce qui concerne les solides mésoporeux [33], l'adsorption se produit d'abord à basse pression relative, puis à haute pression relative. Les hystérèses se manifestent typiquement dans les solides à structure de canaux cylindriques ou constitués de particules sphériques consolidées (agrégats) et/ou non consolidés (agglomérats), présentant ainsi une distribution uniforme des pores [5,34]. De manière pratique, on constate déjà que les matériaux en question adsorbent le N_2 selon l'ordre d'efficacité suivant : $NAC > NAC-TiO_2 > TiO_2$. L'évaluation de la surface spécifique et le calcul des dimensions des grains faciliteront l'analyse de cette séquence et l'examen du processus régissant la couverture (revêtement) que reçoit le NAC avec du TiO_2 .

V.9.1.1.1 Aire spécifique :

Pour établir la surface spécifique, il faut définir la capacité de la monocouche (interface entre l'adsorbat et l'adsorbant). Cette faculté représente le volume de gaz (adsorbat) requis pour envelopper totalement le solide (adsorbant) avec une monocouche. Le tableau compile les résultats de SBET ainsi que ceux d'une variété de caractéristiques texturales, y compris le volume total des pores, le volume des micropores et la surface extérieure, calculée selon la méthode Harkins-Jura, également connue sous le nom de méthode t. C'est particulièrement pertinent pour distinguer dans les quantités d'azote adsorbées la fraction attribuable à l'adsorption à l'intérieur des micropores. L'équation de la méthode Barrett a été employée pour déterminer le volume des mésopores et la répartition de la taille des pores. La quantité de mésopores et la répartition dimensionnelle des pores ont été déterminées à l'aide de l'équation de la méthode Barrett-Joyner-Halenda (BJH), spécifiquement adaptée aux solides mesoporeux.

L'analyse de la méthode BET-BJH des trois matériaux est illustrée dans la **Figure 21**. Les distributions de taille des pores confirment la présence de mésoporosité dans les nanoparticules dont le diamètre varie entre 2 et 12 nm. Il convient de mentionner que la surface BET du charbon actif dérivé du Marc de raisin (NAC) et celle de l'hybride $NAC-TiO_2$ sont respectivement 1205 et 1010 m^2/g . Cette réduction de la surface spécifique et du volume poral est attribuée à l'intégration des particules d'Anatase- TiO_2 dans les mésopores du charbon actif, car nous observons que le volume des mésopores diminue de 0.409 à 0.327 cm^3/g (ce qui représente une baisse de 0.086 cm^3/g). On constate une petite variation du volume des

micropores, passant de 0.309 à 0.300 ($0.009 \text{ cm}^3/\text{g}$) respectivement pour l'NAC et le matériau hybride, ce qui indique clairement que l'anatase se localise essentiellement dans les mésopores.

La réduction de la surface spécifique est due à l'application d'une couche d'oxyde de titane sur le charbon actif, qui entraîne une augmentation du volume et a pour effet de diminuer la porosité. Le **tableau 6** résume les détails des calculs.

Tableau 6 : Paramètres texturaux des trois matériaux.

Matériaux	A_{BET} (m^2/g)	A_{externe} (t-plot) (m^2/g)	V_{meso} (cm^3/g)	V_{micro} (cm^3/g)	Diamètre moyen de pore (nm)
NAC	1205	776	0.409	0.309	9.9
Hybride (NAC-TiO ₂)	1010	351	0.327	0.300	9.4
TiO ₂ -anatase	119	107	0.300	0.006	10.1

L'approche d'activation employée a conduit à une surface spécifique (accessible à l'azote) de $1205 \text{ m}^2/\text{g}$ pour le charbon traité, ce qui est particulièrement appréciable. Grâce à sa surface spécifique importante, le charbon actif permet d'une part de disposer d'une phase active largement dispersée, et d'autre part, d'optimiser la diffusion interparticulaire de la phase adsorption de l'hybride : L'anatase de TiO₂ présente une surface spécifique de $119 \text{ m}^2/\text{g}$, ce qui est relativement faible en comparaison avec les autres surfaces BET des charbons actifs. Son intégration au charbon actif facilitera l'étape de diffusion d'une substance organique dans le TiO₂ pour sa décomposition sous les rayonnements UV.

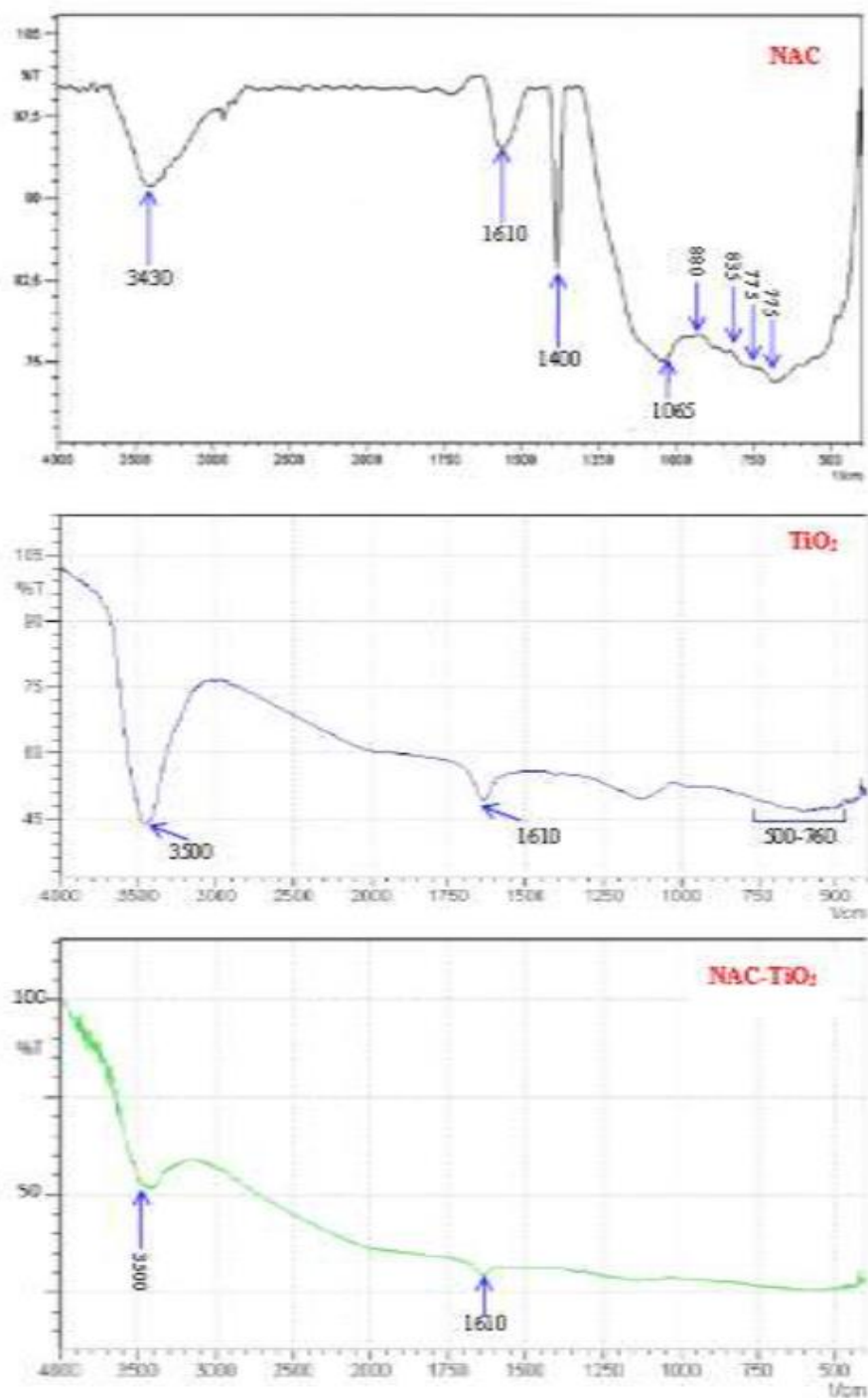
V.9.1.2 Etudes des états de surface par IRTF :

Figure 22 : Spectres d'absorption Infra Rouge à Transformer de Fourier des trois matériaux étudiés.

La **figure 22** présente les spectres FTIR des trois matériaux étudiés. Les spectres de TiO_2 et/ou de NAC-TiO_2 révèlent la présence d'un pic notable situé entre 500 et 760 cm^{-1} , attribué à la vibration d'étirement asymétrique du lien Ti-O-Ti . Cependant, les pics à 1620 cm^{-1} sont reliés à la vibration de réflexion du lien O-H de l'eau chimisorbée [35]. En ce qui concerne les crêtes autour de 3500 cm^{-1} , elles sont reliées à l'étirement de la liaison O-H et à la présence d'eau libre dans la structure du TiO_2 [36]. Donc, on peut confirmer qu'il y a des particules de TiO_2 dans l'hybride NAC-TiO_2 . La présence de charbon actif est souvent signalée par un pic d'absorption et trois bandes d'absorption [37] : (i) deux bandes situées autour de 3430 et 1610 cm^{-1} , qui sont respectivement attribuées aux vibrations de l'étirement et de la flexion du OH , (ii) un pic à 1420 cm^{-1} et (iii) une bande à 1065 cm^{-1} résultant des vibrations du squelette.

Les spectres du matériau NAC-TiO_2 présentent également une bande prononcée à $1610\text{-}1570\text{ cm}^{-1}$, attribuée aux vibrations C-C au sein des cycles aromatiques. Les bandes situées à 880 , 835 et 775 cm^{-1} sont le résultat de la déformation hors plan des liaisons C-H pour les cycles benzéniques substitués [36]. Il est donc approprié de valider le caractère hybride du NAC-TiO_2 .

V.10 Elimination du phénol :

V.10.1 Procédé extensif (PE) :

La **figure 23** montre la cinétique d'élimination du phénol dans le procédé extensif. La concentration du phénol diminue dans le premier réservoir qui contient le charbon actif naturel NAC et continue dans la même tendance dans le second réservoir en présence d'oxyde de titane. L'ajout de NAC et du photocatalyseur (TiO_2) successivement dans les deux réservoirs a amélioré cette tendance.

Quantitativement, les doses de $0,1$ et $0,5\text{ g/L}$ provoquent quasiment le même taux d'élimination du phénol ($\sim 70\%$). Ce taux est substantiellement amélioré avec des doses de $1,5$ et 2 g/L pour atteindre 96% .

La grande surface spécifique et la disponibilité des sites actifs du charbon actif poussent les molécules de phénol à migrer vers les pores de l'adsorbant pour s'y déposer. Les molécules polluantes résiduelles sont ensuite éliminées par les particules de TiO_2 par un autre mécanisme différent de celui du NAC.

En effet, dans un premier temps, le phénol est éliminé par un processus d'adsorption, où les molécules sont transférées de la phase liquide à la phase solide [38,39]. Le reste des molécules est ensuite dégradé par un processus de photocatalyse en présence de TiO_2 .

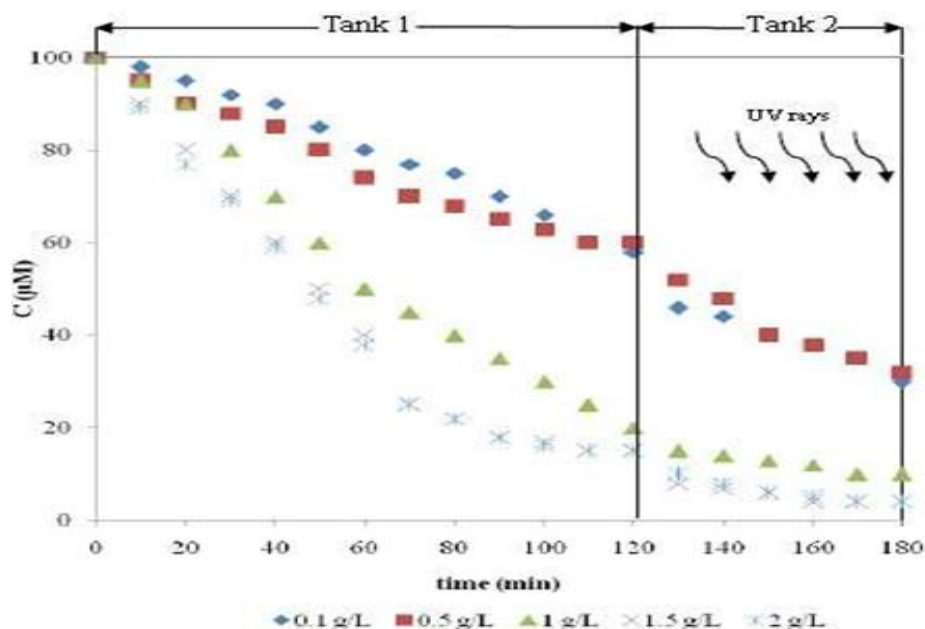


Figure 23 : Cinétique d'élimination du phénol (100 μM) dans le processus extensif à différentes doses de NAC et TiO_2 (natural pH = 5.1, température = 25°C and power UV light (365 nm) = 18 watts).

La **figure 24** montre les chromatogrammes et COT du phénol avant et après traitement. On peut constater la véracité des dernières interprétations, c'est à dire un processus extensif établi sur deux étapes : adsorption puis photocatalyse. Dans la première cuve, lieu d'adsorption, le pic chromatographique du phénol diminue de 70% sans apparition de composés intermédiaires. Dans le même contexte, le COT a diminué à 49 ppm ce qui correspond à 33,8% de taux d'élimination de la pollution organique. Ceci prouve le fonctionnement du transfert de polluant de l'eau vers le charbon actif sans minéralisation. Dans le deuxième bac, lieu de photocatalyse, le pic chromatographique du phénol diminue de plus de 70% pour atteindre 96% avec apparition d'un produit de dégradation. En parallèle et pour identifier le pic chromatographique au temps de rétention de 1,2 min, une injection de quelques standards de composés organiques a révélé la présence de catéchol comme seul sous-produit de dégradation selon la réaction suivante :

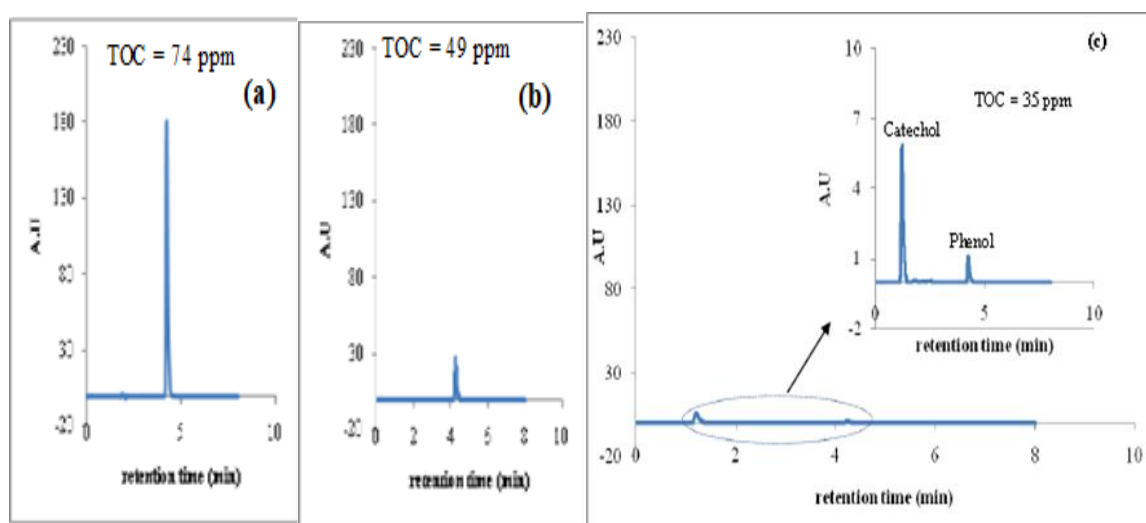
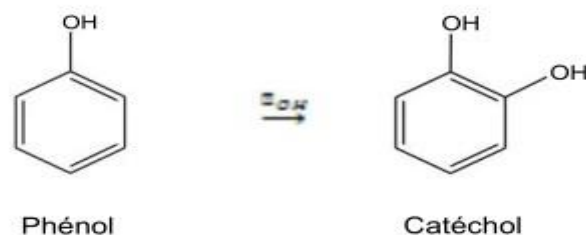


Figure 24 : Chromatogramme du phénol dans le processus EP: (a) phénol non traité (0min), (b) phénol traité (2g/L) dans le premier réservoir (120min) et (c) phénol résiduel traité par TiO_2 (2g/L) dans le réservoir 2 (60min), (natural pH = 5.1, température = 25°C a

a lumière UV excite la surface du TiO_2 pour libérer les radicaux OH qui attaquent les molécules de phénol au profit de l'apparition de catéchol qui est connu pour être plus biodégradable que la molécule initiale.

L'ouverture du cycle du benzène est plus facile dans le cas du catéchol que dans celui du phénol [40]. La valeur du COT passant de 74 ppm à 35 ppm, correspondant à 52,7% de taux de dégradation, confirme cet aspect de la dégradation moléculaire du phénol en présence de particules de TiO_2 .

V.10.2 Procédé intensif (PI) :

La **figure 25** montre la cinétique d'élimination du phénol en présence de l'hybride NAC-TiO₂ à différentes doses. Le procédé intensif permet une élimination totale du phénol en présence de 1,5 g/L de photocatalyseur hybride. L'augmentation de la dose à 2g/L provoque une légère diminution du taux d'élimination (98 %). Ceci est dû à l'effet écran des particules solides qui évitent la pénétration de la lumière UV dans la solution. Pour confirmer le processus de dégradation, nous avons examiné l'échantillon traité pendant 90 min lorsque 1,5 g/L de NAC-TiO₂ est utilisé.

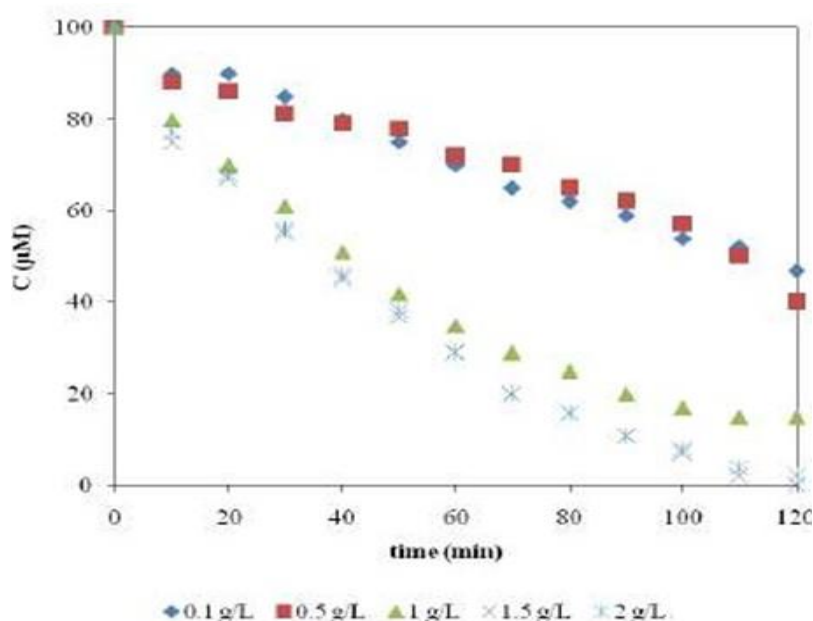


Figure 25 : Cinétique d'élimination du phénol (100 μM) dans le processus intensif à différentes doses de NAC-TiO₂ (natural pH = 5.1, temperature = 25°C and power UV light (365 nm) = 18 watts).

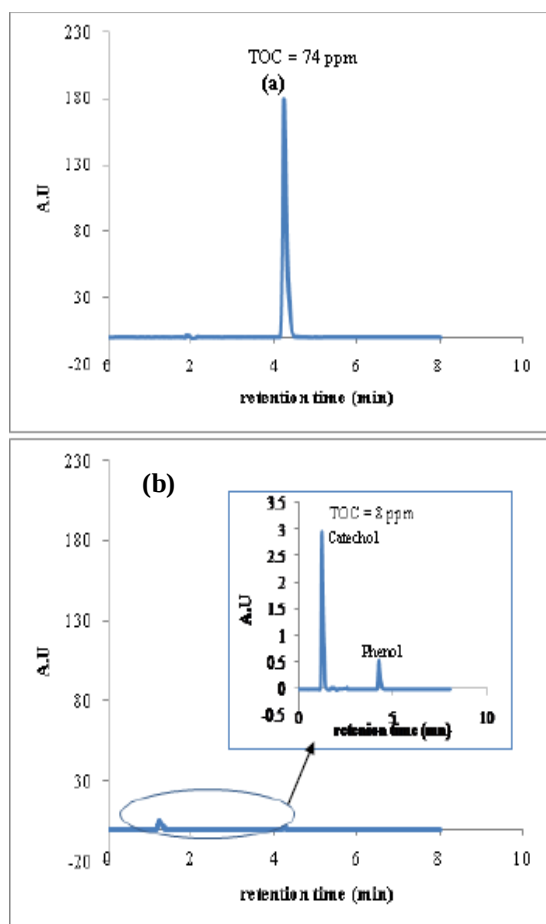


Figure 26 : Chromatogramme du phénol (100 μM) dans le processus intensif (IP): (a) untreated phenol, (b) treated phenol by NAC-TiO₂ (time = 90 min, dose = 1.5 g L⁻¹, natural pH = 5.1, température = 25°C and power UV light (365 nm) = 18 watts)

On peut voir sur la figure 26 que la diminution du pic du phénol a été en faveur de l'apparition d'un autre pic attribué au composé catéchol avec une concentration plus faible par rapport au processus extensif

Le taux de dégradation dans ce cas était de 89,2% contre 52,7% obtenu par le procédé extensif.

Ce taux de minéralisation élevé suggère que le phénol a été converti en CO₂ et H₂O et en résidus de catéchol.

Habituellement, la réaction photocatalytique est initiée par la formation de radicaux phénoxyes après le transfert d'électrons. Une réaction supplémentaire conduit à la formation d'un composé benzoquinone. La réaction se poursuit jusqu'à la rupture du cycle benzénique qui produit divers acides organiques comme l'acide maléique, l'acide malonique, l'acide acétique et l'acide oxalique [41,42]. Dans ce contexte, il est intéressant de rappeler que la biodégradabilité de ces composés sous-produits est nettement meilleure que celle du phénol [44].

(b)

La FTIR confirme le caractère organophile de la **Figure 25**. Élimination cinétique du phénol (100 μM) dans un processus intensif pour différentes doses d'hybride NACTiO₂ (pH naturel = 5,1, température = 25°C et puissance de la lumière UV (365 nm) = 18 watts) En effet, l'identification des bandes CH et CC par Le taux de dégradation dans ce cas était de 89,2% contre 52,7% obtenu par le procédé extensif.

On peut voir sur la **figure 26** que la diminution du pic du phénol a été en faveur de l'apparition d'un autre pic attribué au composé catéchol avec une concentration plus faible par rapport au Processus extensif. A ce stade de l'étude, on peut supposer que le processus intensif est plus efficace que le processus extensif. Ceci peut s'expliquer par deux raisons évidentes

[45, 46] :

- i. Le transfert de la molécule de phénol de l'eau à la surface du vTiO₂ est réalisé par simple gradient de concentration dans le cas d'un processus extensif ;
- ii. Le même transfert est favorisé par les propriétés adsorbantes du charbon actif dans le cas d'un procédé intensif.

Le fait que le matériau hybride (NAC-TiO₂) soit relativement plus efficace en termes de décontamination était prévisible si l'on revient aux résultats de la caractérisation physicochimique des trois matériaux.

En effet, l'identification des bandes CH et CC par La FTIR confirme le caractère organophile de la matériau hybride [47, 48], qui facilite la migration de composés organiques tels que le phénol. La surface spécifique de l'ordre de 1010 m²/g, mesurée par BET, facilite tout d'abord cette-migration vers la surface externe (351 m²/g) pour finalement se déposer dans les méso et micropores. Une fois installée, la molécule de phénol peut éventuellement être dégradée par le radical OH généré par le TiO₂ particules incorporées dans le charbon actif [49, 50]. La dualité adsorption-dégradation est plus efficace que les deux procédés séparés puisqu'il est possible de dégrader un polluant à l'intérieur du charbon et donc de libérer plus de pores pour introduire d'autres molécules. Cela peut ressembler à une auto- régénération qui ne nécessite pas d'opération en aval comme l'attaque chimique et/ou la combustion, qui dans certains cas peuvent être assez coûteuses.

CONCLUSION

Cette étude s'intéresse à la décontamination des eaux contenant des composés organiques récalcitrants. Elle présente les combinaisons extensives et intensives d'adsorption et de photocatalyse hétérogène.

Le procédé extensif est réalisé à l'aide de charbon actif naturel dans une première cuve agitée qui est le lieu de l'adsorption.

La seconde cuve reçoit la charge polluante résiduelle en présence de TiO_2 et de lumière UV pour un traitement photocatalytique.

Le processus intensif, en présence de lumière UV, est réalisé dans une seule cuve agitée en présence d'un matériau hybride composé de charbon actif naturel et de TiO_2 .

Les analyses par chromatographie (HPLC) et carbone organique total (COT) montrent la supériorité du procédé intensif.

Les deux processus peuvent être extrapolés à une échelle géométrique plus grande pour être placés dans une station d'épuration des eaux usées à ciel ouvert.

Référence bibliographique

Introduction générale :

- [1] BOURKAIB Nor El Houda, « L'ELCTROSORPTION DE LARHODAMINE B SUR LE CHARBON ACTIF », Mémoire de Magister, (2017), ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE.
- [2] NaberthermGmbH MORE THAN HEAT 30-3000°C four.
- [3] S. Brunauer, «The adsorption of gases and vapours ».Oxford University Press. (1944).
- [4] Ecologix Envirommental systems LLC 120 Ansleyway Roswell GA, 30075. Glossary of termes commonly use dwith activated carbon.
- [5] M.Goyal, S.Singh, and R.C.Bansal, .CarbonSci.5, 170.(2004).
- [6] R. Andreozzi, V. Caprio, A.Insola, R.Marotta, Advanced oxidation process (AOP) for water purification and recovery. Catalysis Today, 53(1999) 51-59.

Chapitre I : les composés phénoliques

- [7] Rapport, “The Chemistry of Phénols”, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, England (2003).
- [8] M. Ehtash, “Purification des eaux polluées par du phénol dans pertracteur à disques tournants”, Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Rouen, France (2011).
- [9] Smith P, Tatchell AR Chimie aromatique : chimie organique pour diplôme général étudiants. Elsevier; 2016.
- [10] Lappert M. Composés organiques du bore. Chem Rev 1956;56(5):959–1064.
- [11] Obotey Ezugbe E, Rathilal S. Technologies membranaires dans le traitement des eaux usées : une revue. Membranes 2020;10(5):89.
- [12] Alara OR, Abdurahman NH, Ukaegbu CI Extraction de composés phénoliques : a revue. Current Res Food Sci 2021;4:200–14.
- [13] Hanafi MF, Sapawe N. Une revue sur le problème de l'eau associé à l'agriculture biologique polluants dérivés des colorants phénol, orange de méthyle et bleu brillant remazol. Mater aujourd'hui : Proc 2020;31:A14150.

- [14] Alqahtani AM, Sajadi SM, Al-Johani AS, Alharbi KAM, Ahmed AE-S, Tlili I.
L'influence de la taille de l'obstacle atomique sur l'écoulement de l'hydrogène à l'intérieur d'un nanocanal : une approche de dynamique moléculaire pour prédire les arrangements atomiques des fluides. Eng Anal Bound Elem 2022 ; 143 : 547–58.
- [15] R. Perrin, J. P. Scharff, « chimie industrielle », Masson, Paris, 1993.
- [16] <https://ehs.ucsc.edu/lab-safety-manual/specialty-chemicals/phenol.html>
- [17] R. Perrin, J. P. Scharff, « chimie industrielle », Masson, Paris, 1993.

CHAPITRE II : ADSORPTION

- [18] L. YUCEF, S. ACHOUR. Etude de l'élimination des fluorures des eaux de boisson par adsorption sur bentonite, Larhyss Journal, ISSN 1112-3680, N° 03, Université de Biskra, 2004.
- [19] B. Charrière, "Les composés phénoliques marqueurs de la matière organique terrestre dans deux écosystèmes marins : le delta du Rhône et le pro delta de la Têt", Thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Toulouse, Université de Perpignan, France (1991).
- [20] SAAB INSAF /BERKANE BEN KOIBICHE KHAOULA (étude de la variation des rapports adsorbant /catalyseur sur la dégradation du phénol2021/2022
- [21] L.A. Pacheco Palencia, "Chemical caractérisation, bioactive prophéties and pigments stabilité of polyphénols in ACAI (Euterpe Oleracea Mart)", PhD Thésis, Texas A&M Université, U.S.A (2009).
- 8 L. Layton, "Reversing It self, FDA expresses concerné over Heath Risk frome BPA", Washington Post, U.S.A (2010).
- [22] D. Podlipna, M. Cichna-Marki, "déterminations of bisphénol A in canned Fish by sol– gel immunoaffinity chromatographie, HPLC and fluorescence detection", European Food Research Technology 224 (2007) 629-634.
- [11]. J. Moreira del Rio, "Photocatalytic dégradation of phénolique compounds in water : irradiation and kinetic modeling", PhD thésis, Université of Western Ontario, Canada (2011) .

- [12] S.MOUSSAOUI, Valorisation des palmes sèches du palmier dattier dans le traitement des eaux contaminées par phénol, mémoire de master, université Kasdi Merbah Ouargla, 2012, p,2.
- [13] LIDE D.CRC Handbook of Chemistry and Physiques, Internet Version 2005, <http://www.hbcnetbase.com>, CRC Press, Boca Raton, FL, 2005. If a spécifiques table is cited, use the format : "Physical Constants of Organic Compounds", in CRC Handbook of Chemistry and physiques, Internet Version 2005, David R. Lide, ed., <http://www.hbcnetbase.com>, CRC Press, Boca Raton, FL, 2005.
- [14] SAAB INSAF ?BERKANE BEN KOIBICHE KHAOULA (etude de la variation des rapports adsorbant /catalyseur sur la dégradation du phénol2021/2022
- [15] M. Ehtash, "Purification des eaux polluées par du phénol dans pertracteur à disques tournants", Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Rouen, France (2011).
- [16] INERIS, " Phénol Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques. Institut National de l'Environnement Industriel et des risques INERIS–DRC-01- 25590-01DR021. N°2-1 (2005) 1-47.
- [17] V.A. Solooukhine, W. Postumus, J.C.M. Brokken-zijp, J. Loos, De With G., Mechanical prophéties of silica- (meth(acrylate) hybrid castings on polycarbonate substrat, Polymère, 2002,43,669-6181.
- [18] Ibrahim Khalil. Elimination par adsorption sélective du phénol pour la purification des biocarburants de 2ème génération. Chimie organique. Normandie Université, 2018. Français. (NNT : 2018NORMC245). (tel-02334331)
- [19] Elham Farouk Mohamed. Removal of organic compounds from water by adsorption and photocatalytic oxidation. Food and Nutrition. Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT, 2011. English. (NNT : 2011INPT0036). (tel-04236628)
- [20] M.El Azzouzi, Persistance, « Mobilité et photodégradation de l'imazapyr dans le sol et l'eau », Thèse d'état. (1999).
- [21] E.Mechrafi, Adsorption, « désorption et mobilité des herbicides au contact des adsorbants organiques et minéraux ». Thèse de doctorat (2002).

- [22] M.H.Rachidi, « Etude de l'adsorption de l'Octaéthylporphyrine de Nickel sur les apatites phosphocalciques ». Mémoire de CEA. (1994).
- [23] M.El Madani, 3Contribution à l'étude de l'adsorption de l'imazethapyr et de la photodégradation catalysée de l'imazethapyr et du diuron », Thèse d'état (2004).
- [24] M. Mekaoui « Etude de l'adsorption, de la persistance et de la photodégradation de l'herbicide Tribenuron Méthyle (TBM) dans le sol et l'eau ». Thèse d'état. (2001).
- [25] C.Perrat, « Devenir des pesticides dans les sols : « Validation des méthodes d'analyse et isothermes d'adsorption ». Mémoire de DEA (2001).
- [26] S.Bekouche, « Etude de l'adsorption du phénol sur le TiO_2 », Université Mentouri Constantine, Thèse Magistère, (2003).
- [27] J.P.Gao , I.Maguhn, P.Spitzauer , J. Water Research, 32, 1662-1672, (1998).
- [28] C.T.Chiou, L.J.Peters, V.H.Freed. J. Environmental science and technology, 11, 475-478, (1979).
- [29] S.W.Karickhoff, D.S.Brown , T.A.Scott , J. Water Research, 13, 241-248, (1997).
- [30] L.J.Pussemier, Revue de l'agriculture, 31, 405-411, (1978).
- [31] N.Senesi, J. The science of the total environment, 123-124, 63-76, (1992).
- [32] M.El M'rabet, « Contribution à l'étude de l'adsorption du carbofuran et du phénamiphos par les complexes argilo-humiques et par les sols et de la biodégradation du carbofuran ». Thèse d'état, Agadir, (2002).

CHAPITRE III : LES PROCÉDÉS D'OXYDATION AVANCÉES

- [33] J.N.Seiber, (Ed) .N.N.Ragsdale. and R.J.Kuhr, Acs. Symposium series, N° 336, 80-105. (1987).
- [34] L.Bois, A. Ribes, M. Petit-Ramel, M. F. Grenier-Loustalot, J. Chem. And Eco., **19**, 263-273, (2003).
- [35] A.Houas, I.Bakir , M.Ksibi, E.Elaloui, J.Chim.Phys., **96**, 497-486, (1996).
- [36] Memento technique de l'eau. 9^{ème} Edition (1989).
- [37] K.Bellir, « Caractérisation de la rétention du cuivre par des matériaux naturels utilisés dans l'imperméabilisation des décharges », Université Mentouri Constantine, Thèse Magistère, (2002).
- [38] E.L.Slejko E and M.Dekker, Adsorption Technology; "A step by step approach to process evaluation and application (Chap 2, P 37)" Ed M. Dekker , New York (1985).

- [39] I.M. Monarrez, « Rétention de pesticides dans les sols des dispositifs tampon, enherbés et boisés rôle des matières organiques ». Thèse d'doctorat, institue agronomique Paris - Grignon (2004).
- [40] C.H. Giles, D. Smith, J. Colloid Interf. Sci. 47 (1974) 755-765.
- [41] M. Belmouden, Thèse de Doctorat, Faculté des Sciences d'Agadir, 2000.
- [42] W. Stumm, J.J. Morgan, Aquatic chemistry, Ed.2, Wiley inter-science J., Wiley & sons (1981).
- [43] P.C. Hiemenz, in: principales of colloid and surface chemistry, Ed., Marcel Dekker, New York, (1986) 353-419.
- [44] R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, Ann. Argon 31 (1980) 239-257.
- [45] W. Fritz, E.U. Schlunder, Chem. Eng. Sci. 29 (1974) 1279-1282.
- [46] C.J. Radke, J.M. Prausnitz, Ind. Eng. Chem. Fund. 11 (1972) 445-451.
- [47] J. Toth, J. Colloid Interf. Sci. 225 (2000) 378-383.
- [48] A.R. Khan, R. Ataullah, A. Al-Haddad, J. Colloid Interface Sci. 194 (1997) 154-165.
- [49] F.AL MARDINI. « Thèse de doctorat. « Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux Effet compétiteur des matières organiques naturelles », université de Poitiers, 2006.
- [50] W.J. Weber, B.M. Vanvliet, In: Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase, Ed. I.H. Suffet, M.J. Mc Guirel.
- [51] M. Smisek, S.Cerney, Elsevier Publishing Company Amesterdam, (1970).
- [52] M. Jelly, Information Chimie, 166, 157-171 (1977).
- [53] J.De Laat, « Contribution à l'étude du mode de l'élimination de molécules organiques modèles sur le charbon actif en grain. Interaction entre les processus d'adsorption et de biodégradation ». Université de Poitiers, Thèse de doctorat de 3^{ème} cycle, (1988).
- [54] J.T.Cookson, "Adsorption Mechanismes: the chemitry of organic adsorption on activated carbon, in $\mathcal{Z}$ carbon adsorption Haudbook ". Edited by chrimisinoff P. N. and Ellerbush F; Ann Arbor science, USA, (1978).
- [55] V.L. Snoyink. and W.J.Weber, J. Environ Sci.Tech., 1, 228-234, (1967).
- [56] J.S.Matson. and H.B.Mark, "Activated carbon. Surface chemistry and adsorption from solution". Marcel Dekker, Inc. New york (1971).

- [57] V. Rocher. « Synthèse et caractérisation de billes d'alginate magnétiques pour l'élimination de polluants organiques dans les effluents par séparation magnétique ». Thèse de doctorat de l'Université de Pierre et Marie Curie : 2008.
- [58] M.M.Dubin, Uspekhi Khim, 24, 3, (1955).
- [59] P.W. Atkins, "adsorption at surfaces, in Physical chemistry" Edited by Oxford University press, Oxford (1978).
- [60] N. Bouziane. « Elimination du 2-Mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre ». Magister en chimie de l'Université de Constantine : 2007.
- [61] R. Andreozzi, V. Caprio, A.Insola, R.Marotta, Advanced oxidation process (AOP) for water purification and recovery. Catalysis Today, 53(1999) 51-59.
- [62] R. Huchon, " Activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports : applications à la conception d'un photoréacteur pilote". Thèse de Doctorat, Université de Lyon I, (2006) pp 235.
- [63] G. P. ATHEBA. « Traitement des eaux par action combinée de la photocatalyse solaire et de l'adsorption sur charbon actif : conception et réalisation du procédé ». Thèse de doctorat, Université de PAUL VERLAINE, Metz, 2009.
- [64] B.Tock, « Catalyse acido-basique », Technique de l'ingénieur, J 1200. Chaplins Yannick, "Oxydation photocatalytique des composés organiques volatils", thèse de doctorat ; Université de Montréal, (2000).
- [65] A.Piscopo, " traitement de l'eau par photocatalyse ", thèse de doctorat.
- [66] R.Huchon, "Activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports (médiats) application à la conception d'un photoréacteur pilote", thèse de doctorat; Université Claude Bernard – Lyon, (2006).
- [67] Y.Li, L. Jinping, Z.Jia, "Morphological control and photodegradation behavior of rutile TiO₂ prepared by a low-temperature process", Materials Letters 60, 1753–1757, (2006).
- [68] G.Musseau, "La photocatalyse: une méthode de dépollution des eaux ", I.U.T de Nantes Institut des Matériaux Jean Rouxel, (1999).
- [69] L. ZIDANI. « Etude de la dégradation de quatre colorants azoïques par photocatalyse- Comparaison avec d'autres procédés d'oxydation avancés (POA) ». Magister en chimie, université de Batna.
- [70] Y.Shimizu, T.Hyodo, M.Egashira, Journal of the European Ceramic Society 24 (2004) 1389.

- [71] O.Carp, C.L. Huisman, A. Reller, Progress in Solid State Chemistry 32 (2004)33.
- [72] C. Longo, M-A. De Paoli, J. Braz. Chem. Soc., 14 (2003) 889.
- [73] A.I. Kontos, A.G. Kontos, D.S. Tsoukleris, G.D. Valchos, P. Falaras, Thin Solid Films 515 (2007) 7370-7375.
- [74] S. Karuppuchamy, J.M. Jeong, Materials Chemistry and Physics 93 (2005)251-254.
- [75] S.Mathur, V. Sivakov, H. Shen, S. Barth, C. Cavelius, A. Nilsson, P. Kuhn, Thin Solid Films 502 (2006) 88.
- [76] P. Suppan, Chemistry and Light, Royal Society, of chemistry, Cambridge, 5, (1994).
- [77] H.Le Roux, L.Glasser, Journal of Materials Chemistry, 7(5), 843-851, (1997).
- [78] E.P.Meagher, G.A.Lager, Can. Miner., 17, 77, (1979).
- [79] R.I. Bickley, T. Gonzalez-Carreno, J.S. Lees, L. Palmisano, R.J.D. Tilley, J. Solid StateChem. 92 (1991) 178-190.
- [80] U. Diebold, Surface Science Reports 48 (2003) 53-229.
- [81] T. Ohno, K. Sarukawa, K. Tokieda, M. Matsumura, J. Catal. 203 (2001) 82-86.
- [82] M. Formenti, F. Juillet, S.J. Teichner, Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris 270 (1970) 138-141.
- [83] C.Yannick, "Oxydation photocatalytique des composés organique volatils", thèse de doctorat ; Université de Montréal, (2000).
- [84] K.G.Vinod, D.Mohan,V.K.Saini, "Studies on the interaction of some azo dyes (naphthol red-J and direct orange) with nontronite mineral", J. Colloid and Interface Science 298, 79–86, (2006).
- [85] E.Zawlotzki guivarch, "Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro- Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques», thèse doctorat ; Université de Marne-La-Vallée, (2004).
- [86] C. Karunakaran, P. Anilkumar, J. Molecular Catal. A: Chem. 265 (2007) 153-158.
- [87] Y. Bessekhoud, D. Robert, J.V. Weber, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 157 (2003) 47-53.
- [88] F. Sunada, A. Heller, Environ. Sci. Technol. 32 (1998) 282-286.
- [89] C. Shifu, Environ Sci. 17 (1996) 33-35.
- [90] A. Fernandez, G. Lassaletta, V M. Jimenez, A. Justo, A R. Gonzalez-Elipse, J M. Herrman, H. Tahihi, Y. Aït Ichou, Appl. Catal. B: Environ. 7 (1995) 49-63.
- [91] N. Takeda, N. Iwata, T. Torimoto, H. Yoneyama, J. Catal. 177 (1998) 240-246.

- [92] S.H.Kuo, "Decomposition of dyes by titanium dioxide thin films prepared by sol gel method", thèse doctorat; University of China, (2004).
- [93] M.Laperto, "A strategy for xenobiotic removal using photocatalytic treatment, microbial degradation or integrated photocatalytic-biological process", thèse doctorat; University of Dijon, (2006).
- [94] J.M. Herrmann, Catal. Today 53 (1999) 115-129.
- [95] J.M. Herrmann, C. Guillard, P. Pichat, Catal. Today 17 (1993) 7-20.
- [96] A. Fujishima, K. Honda, Nature 238 (1972) 37-38.
- [97] J.M. Herrmann, H. Courbon, P. Pichat, J. Catal. 108 (1987) 426-432.
- [98] J.M. Herrmann, J. Disdier, P. Pichat, J. Catal. 113 (1988) 72-81.
- [99] J.M. Herrmann, P. Pichat, in "Photocatalysis - Fundamental and Applications". N. Serpone, E. Pelizzetti, Eds, John Wiley and Sons (New-York), Chap. 8, (1989) 217-250.
- [100] N.Hadj Salah, M.Bouhelassa, S.Bekkouche, A.BOULTIF "Study of photocatalytic degradation of phenol ". Desalination, 166, 347-354, (2004)
- [101] D.Beydoun, "Development of a novel magnetic photocatalyst preparation, characterisation and implication for organic degradation in aqueous systems", thèse doctorat; University of new south wales, (2000).
- [102] F.Fodil, " Etude de la dégradation des herbicides chlorophénoxyalcanoïques par des procédés photochimique et électrochimique. Applications environnementales ", thèse de doctorat ; Université de Marne-La-Vallée, (2004).
- [103] A
 .PISCOPO, « Chimie solaire et traitements photocatalytiques des eaux polluées : Applications aux traitements sélectifs et exemples d'utilisation de catalyseurs supportés », Thèse, Université de Metz, 2002.
- [104] I.Poulios, M.Kositzi, A.Kouras , Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry, 115, 175-183, (1998).
- [105] M.A.Henderson, Epling W. S., Perkins C. L., Peden C. H. Diebold U., Journal of Physical Chemistry, 103, 5328-5337, (1999).
- [106] T.Konovalova, L.Kispert, V.Konovalov, EPR study, Journal of Physical cchemistry, 103, 4672-4677, (1999).
- [107] S.Malato. Solar detoxification, chapitre 4, Edition de L'UNESCO, (2002).
- [108] I.Baudini and all., Applied Catalysis B : Environmental, 26, 153-171, (2000).
- [109] H.Tumura and all ., Environmetal Science & Technology, 30(4), 1198-1204, (1996).

[110] Xi, S.U.Geissen, Water Research, 35(5), 1256-1262, (2001).

CHAPITRE IV : Matériaux hybrides

[111] D.Dionysiou and all., applied Catalysis B : Environmental, 26, 153-171, (2000).

[112] M.Munner and all.Chem. Intermed., 25(7), 667-683, (1999).

[113] S.Malato and all., Water Science Technology, 35(4), 157-164, (1997).

[114] Y.Wang , Journal of Physical Chemistry, 95, 1119- 1124, (1991).

[115] A.Fujishima, K. Honda , Nature, 238, 37, 5(1972).

[116] D.Beydoun , "Development of a novel magnetic photocatalyst preparation, characterisation and implication for organic degradation in aqueous systems", thèse doctorat; University of new south wales, (2000).

[117] R.Huchon , "Activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports (medias) application à la conception d'un photoréacteur pilote", thèse de doctorat; Université Claude Bernard – Lyon, (2006).

[118] V.Flotron, "La réaction de Fenton comme procédé de réhabilitation dans le traitement des eaux : application à la dégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les eaux et les boues résiduelles", thèse de doctorat; Institut national agronomique Paris Grignon, (2004).

[119] Y.Tao, C.Yu.Wu *, W. David, "Mazyck Removal of methanol from pulp and paper mills using combined activated carbon adsorption and photocatalytic regeneration", (2006).

[120] Z.E. guivarch, "Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro- Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques», thèse doctorat ; Université de Marne-La-Vallée, (2004).

[121] N.M.Mahmoodi, M.Arami, N.Y.Limaee, "Photocatalytic degradation of triazinic ring-containing azo dye (Reactive Red 198) by using immobilized TiO₂ photoreactor: Bench scale study", J. Hazardous Materials B133, 113–118, (2006).

[122] E.Bizani, K.Fytianos, I.Poulios, V.Tsiridis. , "Photocatalytic decolorization and degradation of dye solutions and wastewaters in the presence of titanium dioxide", J.Hazardous Materials 136, 85–94, (2006).

[123] D.M.Blake, Bibliography of work on the photocatalytic removal of hazardous compounds from water and air, NREL/TP-430-22197, National Renewable Energy Laboratory, Golden Co., 1997, (1999).

[124] Review, Carbonaceous nanomaterials for the enhancement of TiO₂ photocatalysis,

- Rowan Leary, Aidan Westwood carbon 49 (2011) 741-772 (1989).
- [125] J.F.Tanguay, S.L.Suib, R.W.Coughlin, J. Catal., 117, 335, (1989).
- [126] N.Takeda, T.Torimoto, S.Sampath, S.Kuwabata, H.Yoneyama, J. Phys. Chem., 99,9986, (1995).
- [127] C.Minero, F.Catozzo, E.Pelizetti, Langmuir, 8, 489, (1992).
- [128] J.Matos, J.Laine, J.M.Herrmann, J. Appl. Catal. B: Environ., 18, 281–291, (1998).
- [129] H.Uchida, S.Itoh, H.Yoneyama, Chem. Lett., 1995, (1993).
- [130] J.Matos, J.Laine, J.M.Herrmann, Carbon, 37, 1870, (1999) .
- [131] C.Sanchez, Application of hybrid organic-inorganic nanocomposites, J.Mater.chem., 2005,15,3559-3592.
- [132] C.Sanchez, P.Belleville, M.Popall, L.Nicole L, application of advanced hybrid organic-inorgtanci nanomaterials : from laboratory to market, chem. Soc.Rev., 2011,40,696-753.
- [133] L.Nicole, L.Rozes, C.Sanchez, Integrative Approches to Hybrid Multifunctional Materials: From Multidisciplinary Research to Applied Technologies, Adv.Mater., 2010,22,3208-3214.
- [134] K.C.Krogman, T.Druffel, M.K.Sunkara, Anti-reflective optical coatings incorporating nanoparticles, Nanotechnology, 2005, 16, S338-S343.
- [135] L.Y.L.Wu, E.Chwa, Z.Chen, X.T.Zeng, A study towards improving mechanical properties of sol-gel coatings for polycarbonate, Thin Solid Films, 2008,516, 1056-1062.
- [136] V.A.Soloukhin, W.Posthumus, J.C.M.Brokken-zijp, J.loos, De With G., Mechanical properties of silica- (meth(acrylate) hybrid coatings on polycarbonate substrate, Polymer, 2002,43,669-6181.
- [137] E.Barna, B.Bommer, J.Kursteiner, A.Vital, O.V.Trzebiatowski, W.Koch, B.Schmid, T.Graule, Innovative, scratch proof nanocomposites for clear coatings, composites: Part A, 2005,36,473-480.
- [138] S.Takahashi, H.A.Goldberg, C.A.Feeney, D.P.Kaim, M.Farrell, O’Leary K., Paul D.R., Gas barrier properties of butyl rubber/vermiculite nanocomposites coati,gs, Polyper, 2006,47,3083-3093.
- [139] G.Schottner, K.Rose, U.Posset, Scratch and Abrasion Resistant Coati,gs on Plastic Lenses-State of the Art, Current Development and Perspectives, J. Sol-gel Sci and Technol., 2003,27,71-79.
- [140] V.Vergnat, " Matériaux hybrides organiques-inorganiques par greffage covalent de polymères sur des oxydes métalliques ", thèse de doctorat ; Université de STRASBOURG,

- (2011).
- [141] J.Porque, these de Doctorat, Université Montpellier 2,1998.
 - [142] H. Schmidt, I.Non-Cryst. Solids, 73, (1985).
 - [143] N.Cygankiewicz, these de doctorat, Université Montpellier 2, 1985.
 - [144] H.Dislich, P. Hinz, J.Non-Cryst.Solids, 48, (1982) ,11.
 - [145] A.C.Balazs, T.Emrick, T.P.Russell, Nanoparticle Polymer Composites : Where Two small worlds Meet, Science, 2006,314,1107-1110.
 - [146] F.Bauer, R.Flyunt, H.Ernst, S.Naumov, M.R.Buchmeiser, UV curing of nanoparticle reinforced acrylates, Nucl. Instr. And Meth .in Phys.Res.B, 2007, 265, 87-91.
 - [147] L.Conzatti, G.Costa, M.Castellano, A.Turturro, F.M.Negroni, Gérard J.F., Morphology and Viscoelastic Behaviour of a silica filled styrene/Butadiene random copolymer, Macromol. Mater. Eng., 2008,293, 178-187.
 - [148] E.Jacquelot, J.Galy, J.F.Gérard, A.Roche, E.Chevet, Verchère D., Morphology and thermo-mechanical properties o new hybrid coatings based on polyster/melanine resin and pyrogenic silica, 2009,66, 86-92.
 - [149] A.Deneuve, " Synthèse et caractérisation de support de catalyseur nano-macro à base de carbone et carbure de silicium : Application à l'oxydation catalytique de sulfure d'hydrogène en soufre élémentaire ", thèse de doctorat ; Université de STRASBOURG, (2010).
 - [150] S.Bashkova, et al., Activated carbon catalyst for selective oxidation of hydrogen sulphide: On the influence of pore structure, surface characteristics, and catalytically active nitrogen. Carbon, 2007.45 (6):p.1354-1363.
 - [151] S.Yang, H.Hu, and G.chen, Preparation of carbon adsorbents with high surface area and a model for calculating surface area. Carbon, 2002. 40 (3):p.277-284.
 - [152] A.Aizpuru,et al., Biofiltration of a mixture of volatile organic compounds on granular activated carbon. Biotechnology and Bioengineering, 2003.83(4):p.479-488.
 - [153] R.R.Bansode, et al., Adsorption of volatile organic compounds by pecan shell-and almond shell-based granular activated carbons.Bioresource Technology, 2003.90(2) :p .175-184.
 - [154] A.Bagreev, and T.J.Bandos, On the Mechanism of Hydrogen Sulfide Removal from Moist Air on Catalytic Carbonaceous Adsorbents.Industrial and Engineering Chemistry Research, 2005.44 (3):p.530538.

- [155] H.Cui, S.Q.Turn, and M.A.Reese. Removal of Sulfur compounds from utility pipelined synthetic natural gas using modified activated carbons. *Catalysis Today*, 2009.139(4):p.274-279.
- [156] F.S.Zhang, J.O.Nriagu, and H.Itoh, Mercury removal from water using activated carbons derived from organic sewage sludge. *Water Research*, 2005. 39(2-3):p.389-395.
- [157] M.F.Yardim, et al., Removal of mercury (II) from aqueous solution by activated carbon obtained from fulfural. *Chemosphere*, 2003.52(5):p.835-841.
- [158] M.Imamoglu, and O.Tekir, Removal of copper (II) and lead (II) ions from aqueous solutions by adsorption on activated carbon from a new precursor hazelnut husks. *Desalination*, 2008.228(1-3):p.108-113.
- [159] M.Kobyas, et al., Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone. *Bioresource Technology*, 2005.96(13):p.1518-1521.
- [160] D.Mohan, et al., Sorption of arsenic, cadmium, and lead by chars produced from fast pyrolysis of wood and bark during bio-oil production. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007.310(1):p.57-73.
- [161] Y.Juan and Q.Ke-qiang, Preparation of Activated Carbon by Chemical Activation under Vacuum. *Environmental Science and Technology*, 2009.43(9):p.3385-3390.
- [162] M.C.Ncibi, et al., Preparation and characterisation of raw chars and physically activated carbons derived from marine *Posidonia oceanica*(L) fibres. *Journal of Hazardous Materials*, 2009.165(1-3) : p.240-249.
- [163] M.Valix, W.H. Cheung, and G.Mckay , Preparation of activated carbon using low temperature carbonization and physical activation of high ash raw bagasse for acid dye adsorption. *Chemosphere*, 2004.56(5):p.493-501.
- [164] J.W.Ki, et al., Production of granular activated carbon from waste walnut shell and its adsorption characteristics for Cu^{2+} ion. *Journal of Hazardous Materials*, 2011.85(3):p.301-315.
- [165] F.Rodriguez-reinoso, The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. *Carbon*, 1998.36(3):p.159-175.
- [166] M.Gurrath, et al., Palladium catalysts on activated carbon supports: Influence of reduction temperature, origin of the support and pretreatments of the carbon surface. *Carbon*, 2000.38(8):p.1241-1255.
- [167] H.P.Boehm, Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. *Carbon*, 2002.40(2):p.145-149.

- [168] A.Bagree, H.Rahman, and T.J.Bandos, Thermal regeneration of a spent activated carbon previously used as hydrogen sulfide adsorbent. *Carbon*, 2011.39(9):p.1319-1326.
- [169] M.Y.Wey, et al., Catalytic oxidization of SO₂ from incineration flue gas over bimetallic Cu-Ce catalysts supported on pre-oxidized activated carbon (small star, filled) *Fuel*, 2003.82(18):p.2285-2290.
- [170] A.Bagreev, H.Rahman, and T.J.Bandos, Study of H₂S Adsorption and Water Regeneration of Spent Coconut –Based Activated Carbon. *Environmental Science and Technology*, 2000.34(21):p.4587-4592.
- [171] D.V.Brazhnyk, et al., Oxidation of H₂S on activated carbon KAU and influence of the surface state. *Applied catalysis B: Environmental*, 2007.70(1-4):p.557-566.
- [172] V.Fierr, et al., Arsenic removal by iron-doped activated carbon prepared by ferric chloride forced hydrolysis. *Journal of Hazardous Materials*, 2009.168(1):p.430-437.
- [173] H.Kuwagaki, et al., An improvement of thermal conduction of activated carbon by adding graphite. *Journal of Materials Science*, 2003.38(15):p.3279-3284.

Chapitre V :Partie expérimentale

- [1] M.Haddou « Thèse de Doctorat « Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène : procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse », Université de Toulouse 2010.
- [2] F.Rahal « Etude comparative des couches minces de TiO₂ prédestinées à la conception des cellules photovoltaïques obtenues par différentes méthodes », université de Msila-Algérie 2009.
- [3] Bhantkhande et Pangarkar. Photocatalytic degradation for environmental applications – a review, *J. chem Technol Biotechnol* 77(2001), 102-116.
- [4] D.W.Bahnmann, Photocatalytic detoxification of polluted waters. In: *The Handbook of Environmental Chemistry, Environmental Photochemistry*, 2.L, Boule P. (Ed.), Springer-Verlag, (1999) 285-351.
- [5] N.Daneshvar, D. Salari, A.R. Khataee, 2004. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 162 (2004) 317–322.
- [6] F.Akira, N.Rao, A.Donald Tryk,. Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 1(2000), 1–21.

- [7] I.K.Konstantinou, T.A.Albanis, TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: A review. Appl.Catal. B: Environ. 49 (2004), 1-14.
- [8] B.Zielinsk, J.Grzechulska, B.Grzmi, A.W.Morawski, Photocatalytic degradation of reactive Black 5; a comparison between TiO₂ -Titanpol A11 and TiO₂ –Degussa P25. Appl. Catal., B Environ. 35 (2001), L1–L7.
- [9] G.Leofanti, M.Padovan, G.Tozzola, B.Venturelli., Surface area and pore texture of catalysts, Catalysis Today, 1998,41, 207-219.
- [10] R.MASSON « Thèse de doctorat “Matériaux photocatalytiques structurés à base de mousses alvéolaires de β-SiC applications au traitement de l’air » Université de Strasbourg 2012.
- [11] S.Brunauer, P.H.Emett, E.Teller, J.Am.Chem.Soc.60(1938) 309.
- [12] Proceeding of the international Symposium of Surface Area Determination School of Chemistry, University of Bristol, U.K. (1969).
- [13] Sips, R.J.Chem.phys.16, 490-495, (1948).
- [14] Proceeding of the International Symposium on Surface Area Determination. School of Chemistry, University of Bristol, U.K. (1969).
- [15] S.G.Derveaux. « Etude d’un traitement combiné bio-physico-chimique pour la décontamination des eaux polluées en atrazine ». Thèse de doctorat ès science en biochimie. (2004).
- [16] C.YONGQIAN « Décoloration et dégradation d’eau usagée de colorant par des mycètes de white Rot », College of Environmental Science and Engineering, Tongji University Schanghou 200092, China, 2005.
- [17] TCHUIFON TCHUIFON Donald Raoul « adsorption des composés phénoliques sur des charbons actifs préparés par activation chimique des balles de riz et des marcs de café » thèse de doctorat 2016
- [18] Mme Saidi Imene, «caractérisation et valorisation d’une plante de la famille des fabeccae : Gleditsia triacanthos de la région de Sidi Bel Abbès : Extraction des substances bioactives» Thèse doctorat (2019)
- [19] Prochaz Kova D.Bousova I.Wilhelmova N. (2011).Antioxidant and prooxidant of flavonoids.Fitoterapia82 :513-523
- [20] Bhantkhande et Pangarkar. Photocatalytic degradation for environmental

- applications – a review, *J. chem Technol Biotechnol* 77(2001), 102-116.
- [21] B.Ohtani, *J. Photochem. Photobiol., C: Photochemistry Reviews* 11 (2010) 157-178.
- [22] [30] X.Chen, S.S.Mao, A recent review on nanostructured titania photocatalysis, *Chem.Rev.* 107 (2007) 2891.
- [23] [31] F.Amano, O.O. Prieto-Mahaney, Y.Terada, T.Yasumoto, T.Shibayama, B.Ohtani, *Chem Mater.* 21 (2009) 2601.
- [24] [32] B.Ohtani, F.Amano, T.Yasumoto, O.O. Prieto-Mahaney, S.Uchida, T.Shibayama, Y.Terada, *Top. Catal.* 53 (2010) 455.
- [25] [33] O.O.Prieto-Mahaney, N.Murakami, R.Abe, B.Ohtani, *Chem.Lett.* 38 (2009) 238.
- [26] [34] B.Ohtani, O.O. Prieto-Mahaney, F.Amano, N.Murakami, R.Abe, *J.Adv.Oxid.Technol.* 13 (2010) 247.
- [27] [35] S. KADI « Etude des propriétés structurale, texturale et application d'une argile locale de type 1 : 1 ». Thèse de doctorat en sciences. (2013).
- [28] [36] K.S.W.Sing, Adsorption methods for the characterization of porous materials. *Advances in Colloid and Interface Science*, 1998. 76-77: p. 3-11.
- [29] [37] S.Brunauer, P.H. Emmet, and E. Teller, *Journal of the American Chemical Society*, 1938. **60**:p.309.
- [30] [38] F.Rouquero, J. Rouquerol, and K. Sing, Adsorption by powders and porous solids - Principle, methodology and applications. 1999, San Diego: Academic Press.
- [31] [39] L.Jelinek, and E.S. Kovats, True surface areas from nitrogen adsorption experiments. *Langmuir*, 1994. 10: p. 4225-4231.
- [32] [40] S.J.Gregg, and K.S.W.Sing, Adsorption, surface area, and porosity. 1982, London: Academic Press.
- [33] [41].K.S.W.Sing,D.H.Everett,R.A.W.Haul,L.Moscou,R,A,Pierotti,J.Rouquerol,.Siemieniowska, *Pure Appl.Chem.* 57 (1985) 603.
- [34] [42].M.Grandcolas « Étude de matériaux et textiles à base de dioxyde de titane pour la dégradation photocatalytique d'agents chimiques ».
- [35] Akhter, MS; Keifer, JR; Chughtai, AR; Smith DM La bande d'absorption à 1590 cm⁻¹ dans le spectre infrarouge des carbones. *Carbone* 23 (1985) 589-591 .
- [36] Xu, S.; Ng, J.; Zhang, X.; Bai, H.; Delai-Sun D. Adsorption et dégradation

- photocatalytique de l'Acid Orange 7 sur nanotube de TiO₂ mésoporeux synthétisé par voie hydrothermale. *Colloïdes et surfaces*. A379 (2011)169–175.
- [37] Liu, SX; Chen, XY; Chen, X. Un TiO₂/AC photocatalyseur composite à haute activité et séparation facile préparé par une méthode hydrothermale, *Journal des matières dangereuses*143 (2007)143-263.
- [38] Konstantinou, IK; Triantafyllos, AA Dégradation photocatalytique assistée par TiO₂ de colorants azoïques en solution aqueuse : études cinétiques et mécanistiques : une revue. *Appliquée. Catalyse B*49 (2004) 1–14.
- [39] Guillard, C.; Lachheb, H.; Houas, A. Influence de la structure chimique des colorants, du pH et des sels inorganiques sur leur dégradation photocatalytique par le TiO₂ comparaison de l'efficacité du TiO₂ sur poudre et sur support, *Journal of Photochemistry and Photobiology A*158 (2003) 27–36.
- [40] Aéroport, J.; Morrison, C.; Kiwi, J.
Dégradation/décoloration de solutions concentrées d'Orange II. Cinétique et rendement quantique des réactions induites par la lumière solaire via des réactifs de type Fenton. *Journal de photochimie et de photobiologie A*99 (1999) 57–66.
- [41] Cao, J. ; Wei, L. ; Huang, Q. ; Han. Réduire la dégradation du colorant azoïque par le fer zérovalent en solution aqueuse, *Chemosphere Journal*38 (1999) 565–571.
- [42] Ahmed, S.; Rasul, MG; Martens, WN; Brown, R.; Hashib, MA Dégradation photocatalytique hétérogène des phénols dans les eaux usées : un examen de l'état actuel et des développements. *Desalination*261 (2010) 3–18.
- [43] Li, Xy.; Cui, Yh.; Feng, Y.; Xie, Zm.; Gu, J. D.
Voies réactionnelles et mécanismes de la dégradation électrochimique du phénol sur différentes électrodes. *Water Research*39 (2005) 1972–1981.
- [44] M'Arimi, MM; Mecha, CA; Kiprop, AK; Ramkat, R. Tendances récentes dans les applications des procédés d'oxydation avancés (AOP) dans la production de bioénergie : revue, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*121 (2020)109669
- [45] RodriguezGonzalez, V.; Alfaro, SO; TorresMartinez, LM; Cho, HS; Lee, S.W. ArgentTiO₂nanocomposites : synthèse et photoélimination UV des proliférations d'algues nuisibles. *Catalyse appliquée. Environnement* 98 (2010) 229234.

- [46] Yu, JG; Yu, HG; Cheng, B.; Zhou, M.; Zhao, X. Activité photocatalytique améliorée de la poudre de TiO₂ (P25) par traitement hydrothermal. *Journa of Molecular Catalysis A: Chemical*253 (2006) 112–118
- [47] Dionysiou, D.; Suidan, M.; Bekou, E.; Baudin, I.; Laine, J. Effet de la force ionique et du peroxyde d'hydrogène sur la dégradation photocatalytique du 4 acide chlorobenzoïque dans l'eau. *Appliqué. Catalyse. B : Environmental*26 (2000) 153171.
- [48] Baran, W.; Sochacka, J.; Wardas, W. Toxicité et biodégradabilité des sulfamides et des produits de leur dégradation photocatalytique en solution aqueuse. *Journal de chimie*65 (2005), 2124.
- [49] Béhilil, A.; Lahcene, D.; Zahraoui, B.; Ben Mehdi, H. ; Belhachemi, M. ; ChoukchouBraham,A. Dégradationd'un colorant cationique par la photocatalysesolaire à travers une argileAlgérienne imprégnée avec TiO₂. *Algerian Journal of Sciences et technologies de l'environnement* (6) 2020
- [50] Azam, ES Oxydation photocatalytique du méthylène colorant bleu sous lumière visible par Ag₂S dopé au Ni nanoparticules. *Journal of Industrial and Engineering Chimie*20(6) (2014) 4033-4038.

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة عبد الحميد بن باديس-مستغانم-
كلية العلوم الدقيقة والإعلام الآلي

تصريح شرفي خاص بالالتزام بقواعد النزاهة العلمية
لإنجاز البحث

أنا الممضي أدناه،

الطالب(ة): مخلوف لويزة رقم التسجيل الجامعي: 202037033283

الحامل لبطاقة التعريف الوطنية رقم: 402738188 والصادرة بتاريخ: 2022.08.27.

عن بلدية سيدي لخضر-مستغانم

المسجل ب: كلية العلوم الدقيقة والإعلام الآلي / قسم : علوم المادة

شعبة : كيمياء / التخصص : كيمياء تطبيقية

والمكلف بإنجاز مذكرة ماستر بعنوان:

**Élimination du phénol par deux procédés: intensif et
extensif**

أصرح بشرفي أنني ألتمزم بمراعاة المعايير العلمية والمنهجية ومعايير الأخلاقيات العلمية والنزاهة الأكاديمية
المطلوبة في إنجاز البحث ، وأتحمل المسؤولية الشخصية عن كل المحتوى المتضمن في البحث المذكور أعلاه .

التاريخ: 08.06.2025

إمضاء المعني



* ملحق القرار الوزاري رقم 933 المؤرخ في 28 جويلية 2016 الذي يحدد القواعد المتعلقة بالوقاية من السرقة العلمية ومكافحتها.

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة عبد الحميد بن باديس-مستغانم-
كلية العلوم الدقيقة والإعلام الآلي

تصريح شرفي خاص بالالتزام بقواعد النزاهة العلمية
لإنجاز البحث

أنا الممضي أدناه،

الطالب(ة): جاب مريم رقم التسجيل الجامعي: 202038047874

الحامل لبطاقة التعريف الوطنية رقم: 415035792 والصادرة بتاريخ: 2025.05.11.

عن بلدية تيزي-معسكر

المسجل ب: كلية العلوم الدقيقة والإعلام الآلي / قسم: علوم المادة

شعبة: كيمياء / التخصص: كيمياء تطبيقية

والمكلف بإنجاز مذكرة ماستر بعنوان:

**Élimination du phénol par deux procédés: intensif et
extensif**

أصرح بشرفي أنني ألتزم بمراعاة المعايير العلمية والمنهجية ومعايير الأخلاقيات العلمية والنزاهة الأكاديمية
المطلوبة في إنجاز البحث ، وأتحمل المسؤولية الشخصية عن كل المحتوى المتضمن في البحث المذكور أعلاه .

التاريخ: 08.06.2025

إمضاء المعني



* ملحق القرار الوزاري رقم 933 المؤرخ في 28 جويلية 2016 الذي يحدد القواعد المتعلقة بالوقاية من السرقة العلمية ومكافحتها.