



MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ 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 :

***Étude de la variation des rapports adsorbants / catalyseur sur
la dégradation du phénol***

Présenté par :

- SAAB insaf
- BERKANE BEN KOIBICHE Khaoula

Soutenu le : 29/ 06 / 2022 Devant le jury composé de :

Mr. BENMALTIA	Pr	Université de Mostaganem	Président
Mme. BELHACHMIS	MCB	Université de Mostaganem	Examinatrice
Mme. BELAYACHI.H	MCA	Université de Mostaganem	Encadrant

Année Universitaire 2021-2022

Remerciements

*Au terme de ce travail, nous remercions **Allah** tout puissant qui
Nous a donné la force et la volonté d'achever cette réalisation et nous
Lui rendons grâce.*

*Ce travail qui a fait l'objet du présent mémoire a été réalisé au
laboratoire Structure, Elaboration et Application des Matériaux
Moléculaires (SEA2M) de l'université de Mostaganem.*

*C'est à ce double titre que nous tenons à exprimer nos gratitudee à
Madame **NEMCHI Fadila**, d'abord pour la bienveillance dont il a fait
preuve en m'accueillant au sein de ce laboratoire dont elle est
directrice, mais également pour l'intérêt qu'elle porte à nos travaux.*

*Nous adressons nos sincères remerciements à notre encadrant
Mm **BELAYACHI Hanane**, pour avoir proposé et diriger cette étude,
pour Son assistance et ses conseils pour assurer le succès de ce travail.*

Ce fut un grand plaisir de travail avec elle.

*Nos sincères remerciements vont aussi à Monsieur le Professeur
BENMALTI Amine, Professeur à l'université de Mostaganem, pour
avoir accepté de juger ce travail et d'en présider le jury de soutenance.*

Qu'il soit assuré de notre profonde gratitude.

*Nous somme très sensibles à l'honneur que me fait Madame
BELHACHMI Soumia, Maitre de Conférence B à l'université de
Mostaganem, en acceptant d'examiner ce travail et de siéger à ce
jury. Qu'elle veuille bien trouver ici l'expression de nos sincères
reconnaisances.*

Remerciements

*Nous sommes aussi très reconnaissants à toute l'équipe du laboratoire de pédagogie de la faculté pour leur aide et sympathie et très spécialement Madame **RAHMANI TOUATIA** .et monsieur **GHERIBI HMIDA** pour leur collaboration, leurs conseils.*

Nos remerciement s'adresse également à tous nos professeurs pour leurs générosités et la grande patience dont ils ont su faire preuve malgré leurs charges académiques et professionnelles.

Enfin nous remercions tous ceux qui de près ou de loin, ont contribué d'une manière ou d'une autre à la réalisation de ce travail.

Merci à tous

Dédicace

Avec l'aide de dieu tout puissant, nous avons pu achever ce modeste travail Je dédie :

A la personne qu'il m'a appris le sens du travail et de la responsabilité. Je voudrais lui remercier pour son amour, sa générosité et sa compréhension, mon cher papa Saab Habib

A la personne qui m'a soutenu et encouragé durant ces années d'études. Qu'elle trouve ici le témoignage de ma profonde reconnaissance, ma chère maman Benhammou fatima

A mon frère monsif et mes petites sœurs maissaé et yousra, mes chers grands parents, a ma cousine marwa et ma binôme khaoula, toute la famille saab et Benhammou et mes proches. Ils m'ont chaleureusement supporté et encouragé tout au long de mon parcours. A tous ceux que j'aime

Insaf

Dédicace

Je tiens C'est avec grande plaisir que je dédie ce modeste travail :

A mes chers parents pour leur patience et leur encouragement durant mon parcours, ma mère, mon père, mon trésor dans la vie A Mes chères sœurs KENZA, batoul Mes chers frères Ali, hamza Et ma petite nièce raghed A ma binôme insaf

*A mon cher mari **abess abd el raouf** pour le soutien dont il a fait preuve pendant toute la durée de ce travail et à qui je voudrais exprimer mes affections et mes gratitudes. A Ma chère belle mère Mme **ben saber Saliha**.*

À tous les membres de ma famille À tous mes amis, toute personne qui occupe une place dans mon cœur Sans oublier Mon amie et ma sœur Mme merzoug kawter pour son soutien moral et encouragement. Je dédie ce travail à tous ceux qui ont participé à ma réussite .merci infiniment

Khaoula

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE.....	01
-----------------------------------	-----------

Chapitre I : Phénol

I.1 Introduction	03
------------------------	----

I.2 Etats de l'art sur les phénols	03
--	----

I.2.1 Historique	03
------------------------	----

I.2.2 Définition	03
------------------------	----

I.2.3 Classification des phénols	04
--	----

I-2.3.1 Les phénols simples	04
------------------------------------	----

I-2.3.2 Les polyphénols	04
-------------------------------	----

I-2.4 Propriétés du phénol	05
----------------------------------	----

I-2.4.1 Propriétés physicochimique.....	05
---	----

I-2.4.2 Propriétés oxydantes.....	06
-----------------------------------	----

I-2.4.3 Propriétés acido-basiques	06
---	----

I-2.5 Impacts environnementaux des effluents phénolique et leur toxicité.....	07
---	----

I-2.5.1 Impact sur les eaux	07
-----------------------------------	----

I-2.5.2 Impact sur le sol	08
---------------------------------	----

I-2.5.4 Impact sur l'atmosphère	08
---------------------------------------	----

Chapitre II : Les procédés d'Oxydation Avancées

II.1. Introduction.....	09
-------------------------	----

II.2. Les procédés d'oxydations avancées (POAs).....	09
--	----

II.3. La photocatalyse hétérogène.....	10
--	----

II.3.2. Dioxyde de titane.....	12
--------------------------------	----

a) Caractérisation de l'oxyde de titane.....	12
b) Structure de l'oxyde de titane.....	12
c) Propriétés et applications.....	14
d) Photoactivité de l'oxyde de titane	14
II.3. Principe de la photocatalyse.....	15

Chapitre III : Matériaux hybrides 18

III.1. Introduction.....	18
III.2. Définition du matériau hybride.....	19
III.3. Classement des matériaux hybrides.....	19
A. III.4. Elaboration des matériaux hybrides.....	20
III .4.1. Catalyseur fixé après synthèse.....	23
III.4.2. Catalyseur généré in-situ.....	23
III.5. Paramètres à prendre en compte.....	24
III.6. Les matériaux carbonés comme catalyseur : le charbon actif.....	25
III.7 Conclusion.....	25
Références bibliographiques.....	

Chapitre IV : Partie expérimentale 26

IV.1. Introduction	26
IV.2. But de l'élaboration	26
IV.3. Synthèse des matériaux	27
IV.3.1. Choix du photocatalyseur	27
IV.4. Support	29
IV.4.1.Paramètres à prendre en compte	29
IV.4.2. Préparation du support adsorbant	29
IV.5.Elaboration de l'hybride (CAPTiO2Anatase).....	32
IV.6 Choix de la molécule étudiée	34

IV.7 Méthodologie expérimentale.....	36
IV.7.1. Préparation des solutions aqueuses de phénol.....	36
IV.7.2. Dosage par spectrophotométrie.....	36
IV.7.3. Loi d'absorption.....	37
IV.7.4. Etalonnage des solutions	38
IV.7. 5. Spectre d'absorption du phénol.....	39
IV.8. Photodégradation du phénol.....	40
IV.8.1. Dispositif d'irradiation	40
IV.8.2. La photocatalyse.....	41
IV.9. La demande chimique en oxygène (DCO).....	42
IV.9.1. Préparation des solutions.....	42
IV.9.2. Protocole d'analyse	43
IV.9.3. Equation mises en jeu.....	43
IV.9.4. Résultats et interprétation.....	44
IV.9.5. Mesure de la demande chimique en oxygène.....	44
IV.10. Evolutions spectrale.....	48
IV.11. Mécanisme de dégradation de phénol par le photocatalyseur hybride.....	50
Conclusion générale	52

Liste des tableaux

Tableau I.1: Propriétés physicochimiques du phénol	05
Tableau II.1. Quelques procédés d'oxydations avancées	10
Tableau II.2. Propriétés physiques des différents TiO ₂ commerciaux et synthétisés	14
Tableau IV.1. Energie de la bande gap de plusieurs photocatalyseurs.....	27
Tableau IV.2. Propriétés physico-chimiques de l'oxyde de titane.....	28
Tableau IV.3. Masse du TiO ₂ dans chaque rapport... ..	34
Tableau IV.4 : Principales classes des composés phénoliques	35
Tableau IV.5. Valeur théorique calculée à partir de la réaction de minéralisation	45
Tableau IV.6. Valeurs de la demande chimique en oxygène en mg d'O ₂ /L.....	45
Tableau IV.7. Valeurs de la dégradation du phénol pour les 5 matériaux hybrides en fonction du temps d'irradiation.....	46

Liste des figures

Figure I.1: Structure moléculaire du phénol.....	04
Figure II.1. Structure cristalline des trois formes allotropiques les plus courantes de TiO ₂ : anatase (a), rutile (b) et brookite (c).....	13
Figure II.2 Mécanisme de dégradation photocatalytique.....	17
Figure IV.1 Organigramme d'activation subie par le Marc du café.....	31
Figure VI.2. Organigramme d'élaboration du matériau hybride.....	33
Figure IV.3. Structure du noyau phénol.....	34
Figure IV.4 Schéma d'un spectrophotomètre UV-Visible.....	37
Figure IV.5 Spectre de balayage du phénol.....	39
Figure IV.6 Courbe d'étalonnage du phénol.....	40
Figure IV.7 dispositif expérimental d'irradiation.....	41
Figure IV.8 Evolution de la demande chimique en oxygène avec le temps d'irradiation pour la dégradation du phénol par les cinq matériaux hybrides étudiés (dose=1 g/L, pH _{naturel} =6).....	46
Figure IV.9 Taux de dégradation du phénol par les cinq matériaux hybrides étudiés.....	47
Figure IV.10 Spectres UV/visibles du phénol traités par photocatalyse.....	49
Figure IV.11. Mécanisme réactionnel de la dégradation du phénol.....	50

Résumé

Ce travail rentre dans le cadre général de la dépollution des eaux par des procédés conventionnels et émergents. Cinq matériaux de tailles nanométriques ont été utilisés dans le cadre de ce travail.

Un charbon actif local à base de marc du café a été utilisé dans cette étude pour produire des matériaux hybrides par imprégnation par du TiO_2 -anatase et étudier l'influence de la modification du rapport support/catalyseur.

Le suivi de la dégradation a été vérifié par le calcul de la demande chimique en oxygène et le suivi par spectrophotométrie UV-Vis. Les matériaux synthétisés ont montré d'importantes capacités de photocatalyse hétérogène. Ceci présente un grand avantage pour le traitement des eaux puisque le matériau hybride se régénère seul après contact avec le polluant. Cette caractéristique s'applique exclusivement en présence d'une source énergétique peu onéreuse permettant la régénération du charbon actif.

Introduction Générale

Depuis long temps, la présence de matières organiques dans les eaux de rejets industriels constituait un problème environnemental sévère si elles sont rejetées sans traitement dans le milieu récepteur. Pour le cas des phénols, leurs rejet est indésirable en raison de leurs fortes actions, leurs toxicités et leurs odeurs désagréables produites particulièrement lors de la chloration de l'eau.

Le traitement des rejets industriels contenant le phénol se fait généralement par voie biologique. Cependant, les stations de traitement biologiques ne peuvent pas traiter les substances difficilement biodégradables. Même pour l'incinération, les problèmes économiques et surtout écologiques sont discutables. Malgré la disponibilité d'une grande gamme de technologies de traitement, actuellement plusieurs industries ne traitent pas les eaux de rejets correctement. Des solutions simples et peu coûteuses sont alors fortement exigées. Beaucoup de recherches ont été orientées vers de nouvelles séries de techniques de dégradation des matières organiques plus respectueuses de l'environnement tel que les procédés d'oxydation avancés (POA). Particulièrement, les procédés photocatalytiques sont en pleine expansion car ils permettent la dégradation de polluants organiques toxiques. Le photocatalyseur couramment utilisé est le dioxyde de titane (TiO_2).

A l'heure actuelle, la demande croissante de matériaux adsorbants pour des procédés de protection de l'environnement suscite une recherche complémentaire dans la fabrication des charbons actifs à partir de matières qui ne sont pas classiques, concrètement à partir des déchets végétaux. Les plantes sauvages et les produits agricoles, tels que la paille, les écorces, le marc de café, les feuilles de thé, l'hyacinthe, etc.,

Pour surpasser les problèmes des uns des autres, nous avons pensé à élaborer un matériau capable de jouer, à la fois, le rôle d'un piègeur de polluants réfractaires, et d'un photocatalyseur opérant en phase hétérogène. L'idée est simple mais pouvant concilier les deux procédés phares largement utilisés dans le traitement de l'eau. Il s'agit d'imprégner du charbon actif commercial par du TiO_2 -anatase le rendant photosensible mais sans diminuer de ces capacités d'adsorption. L'objectif de ce travail n'est pas seulement d'élaborer un matériau hybride mais d'évaluer l'influence du rapport adsorbant/catalyseur sur la performance du matériau composite.

Introduction Générale

Ce mémoire est structuré en deux parties comportant quatre chapitres. Le premier chapitre est consacré à une mise au point de la bibliographie en présentant les différentes propriétés du phénol, leur classification et leur impact environnemental dans l'écosystème. Dans le deuxième chapitre, nous avons complété l'étude bibliographique sur la dégradation chimique dans sa globalité, les procédés d'oxydation avancés et nous présentons les connaissances et les travaux acquis à ce jour. Le troisième chapitre comporte un volet sur les matériaux hybrides et les principales méthodes de dépôt de nanomatériaux.

Le dernier chapitre est consacré à la partie expérimentale, synthèse des différents matériaux qui font l'objet de ce travail ainsi que l'étude de la dégradation photochimique du phénol en présence des matériaux hybrides à différents rapport charbon/TiO₂, les efficacités de dégradation du phénol sont aussi étudiées et discutés pour évaluer la performance du matériau hybride.

Enfin, la conclusion générale reprendra les objectifs de ce manuscrit et synthétisera les principaux résultats obtenus.

Introduction :

Le phénol est un polluant très répandu dans de nombreux effluents industriels. Le rejet des eaux chargées en phénol conduit à de nombreux effets indésirables sur l'environnement et sur la santé. Toutefois, la dégradation du phénol et de ses dérivés a été largement étudiée à partir de l'application de plusieurs types de procédés de traitements destructifs.

Dans ce chapitre, nous commençons par un état d'art sur le phénol et ses dérivés en mettant en évidence la pollution de l'eau liée aux phénols et ses toxicités. Nous nous intéressons aussi à présenter quelques procédés de traitement servant à la dégradation du phénol.

Etats de l'art sur les phénols

Historiques :

En 1650, Johann Rudolf Glauber, un scientifique allemand découvrit le phénol à l'état impur à partir de la distillation du goudron de houille. Il le décrivit comme "une huile vive et rouge sang qui assèche et guérit tous les ulcères humides". Environ deux siècles après, en 1834 son concitoyen Friedrich Ferdinand Runge parvint à isoler pour la première fois le phénol et il le nomme "acide carbolique" (Karbolsäure). Ensuite, En 1841 Auguste Laurent, un chimiste français fut le premier à préparer le phénol pur. Il le nomme acide phénolique. En 1843, le chimiste français, Charles Frédéric Gerhard inventa le nom de «phénol», nom qui a peu à peu détrôné celui d'acide phénique. Le mot « phénol » est tout à fait conforme à la nomenclature officielle [1].

Le phénol a été produit, durant la première guerre mondiale, pour des applications militaires. Il est utilisé dans la synthèse des résines, plus tard il est devenu un objet de nombreuses études et plusieurs applications. Il intervient dans plusieurs procédés de fabrication de divers composés: sous produit de raffinage de pétrole, produits pharmaceutiques, colorants,... [2].

Définition

Le phénol est un composé organique aromatique composé de noyau benzénique relié avec un groupement hydroxyle ($-OH$). Bien qu'il ait une fonction alcool, le phénol a des propriétés uniques et n'est pas classé comme un alcool. Sa structure est relativement simple, le groupement hydroxyle est lié à un atome de carbone du cycle benzénique (figure I.1). Le phénol est présent dans de nombreux végétaux. Dans les laboratoires, il est couramment utilisé comme un produit chimique pour diverses activités. Il peut être trouvé directement en tant que réactif commercial ou bien préparé dans le cadre d'un mélange dans le laboratoire.

A l'heure actuelle le phénol est généralement préparé par le procédé Hock qui consiste à oxyder l'isopropylbenzène par le dioxygène de l'air. Le sous-produit de la réaction est la propanone qui est également un produit important utilisé notamment comme solvant. Par la suite, le phénol est séparé de l'acétone [3].

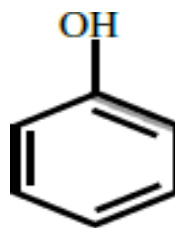


Figure I.1: Structure moléculaire du phénol

I-2.3 Classification des phénols

Le terme composé phénolique englobe une grande variété de substances possédant un ou plusieurs noyaux aromatiques, substitués par un ou plusieurs groupements hydroxyles et / ou méthoxyles [4]. Cette définition présente une dizaine de familles de phénols. Nous limitons notre classification à 2 groupes principaux.

I-2.3.1 Les phénols simples

Les phénols simples englobent toutes les molécules hydroxylées diversement substituées de noyau du phénol. Selon cette définition plusieurs phénols appartiennent à ce groupe, par exemple : le phénol, les chlorophénols, les alkylphénols, les acides hydroxybenzoïque, les nitrophénols...

I-2.3.2 Les polyphénols

Chimiquement, les polyphénols sont des composés phénoliques à haut poids moléculaires. Ils se composent d'un ou plusieurs cycles benzéniques portant un ou plusieurs groupements hydroxyles et autres constituants [5].

Les polyphénols regroupent un vaste ensemble de substances chimiques. Les polyphénols naturels sont des familles de substances chimiques largement distribués dans les végétaux. Ils ne sont pas directement impliqués dans un processus métabolique quelconque et sont donc considérés comme des métabolites secondaires. Ils sont présents dans diverses substances naturelles: sous forme d'anthocyanine dans les fruits rouges, de proanthocyanidines dans le chocolat, d'acides cafeoylquinique et feruloylquinique dans le café, de flavonoïdes dans les agrumes, de catéchines comme l'épigallo-catéchine gallate du thé vert, de quercitrine dans les pommes, ...etc [6]. Le polyphénol se présente comme un composé de base, constituant plusieurs produits synthétiques simples possédant une fonction alcool supplémentaire comme l'hydroquinone, catéchol et sous forme de polyphénols polymériques comme les colorants,

les plastiques et les résines à base de bisphénol.

Au-delà de leur implication reconnue dans «l'effet-santé» de l'aliment, les polyphénols naturels participent aussi pleinement aux caractéristiques organoleptiques des denrées et jouent un rôle important sur la durée de vie des aliments. Ils peuvent générer des problèmes de couleurs ou d'instabilité colloïdale au cours du temps. Concernant les polyphénols simples, dans une perspective écologique, le pyrocatechol et l'hydroquinone sont dangereux pour les écosystèmes et notamment pour les eaux car ils sont peu biodégradables et en partie toxiques pour les poissons. Le contact cutané avec le catéchol ou l'hydroquinone provoque une dermatite eczémateuse chez l'homme. Une respiration de fortes doses de catéchol peut entraîner une dépression du système nerveux et l'ingestion répétée de l'hydroquinone à faible quantité n'entraîne qu'une affection oculaire. Dans le cas de polyphénols polymériques, par exemple le bisphénol nuit beaucoup au système hormonal de l'organisme. Cette molécule peut, en effet, agir en tant qu'analogue d'œstrogène dans les systèmes biologiques. Les œstrogènes sont des molécules organiques dérivées du cholestérol. Chez la femme, ils jouent un rôle important dans la croissance et la fonction de reproduction, mais aussi dans la féminisation. Chez l'homme, ils sont présents à plus faibles doses et jouent un rôle dans la croissance et le développement [7,8].

I-2.4 Propriétés du phénol

I-2.4.1 Propriétés physicochimiques

Le phénol est un solide incolore cristallisé sous forme d'aiguilles dans les conditions ambiantes habituelles, sa formule chimique est la suivante : C_6H_6O . Dans le tableau I.1 sont regroupées certaines propriétés du phénol :

Tableau I.1: Propriétés physicochimiques du phénol

Masse molaire (g/mol)	94,11
Densité liquide	1,049
Densité solide	1,071
pK _a à 25°C	9,92
Point d'ébullition (°C)	182
Point de fusion (°C)	41
Tension de vapeur à 25°C (mmHg)	0,350
Inflammabilité	Combustible,
Limite d'explosivité	1,3%-8,6% Vol

En plus, le phénol est hygroscopique et a une odeur âcre et douceâtre. Au contact de l'air ou

CHAPITRE I : Phénol

sous l'influence de l'humidité le phénol s'oxyde légèrement pour donner des traces de quinone. Il prend alors une couleur rose, puis rouge. Il est miscible dans l'eau. Sa solubilité est limitée entre 80- 100g/L à 25°C. Il est aussi très soluble dans plusieurs solvants organiques tels que l'acétone, l'éthanol, l'oxyde de diéthyle. Les autres propriétés sont illustrées dans la fiche de données de sécurité en annexe A.

I-2.4.2 Propriétés oxydantes

L'oxydation du phénol peut avoir lieu sous O₂. Elle conduit à la formation de radicaux phénoxyles qui évoluent pour donner par couplage des produits complexes souvent colorés, dont la structure est mal définie. C'est la raison pour laquelle les récipients contenant du phénol doivent être soigneusement conservés à l'abri de l'air.

I-2.4.3 Propriétés acido-basiques

En solution, le phénol forme un acide très faible. Par contre son acidité est plus forte que ceux des alcools (pKa à 25°C du couple phénol/phénolate est de l'ordre de 9,9). Le phénol peut perdre un ion hydrogène et l'ion phénolate (phénoxyde) se stabilise dans la solution.

I-2.5 Impacts environnementaux des effluents phénoliques et leur toxicité

Généralement, le phénol entre comme intermédiaire dans plusieurs procédés de synthèse et de fabrication et parfois il est produit au cours de différentes réactions de transformation. Par conséquent, on le trouve dans les rejets des raffineries du pétrole, des industries de papetiers, des usines de fabrication de résines, de peintures, de textiles, de pesticides, cosmétiques, des industries pharmaceutiques,...etc. Il est trouvé même dans les cokeries et toutes les usines de transformation du charbon.

Le rejet du phénol dans la nature, sans traitement et sans contrôle peut modifier les écosystèmes aquatiques et causer des dommages aux ressources précieuses. La faune et la flore sont les principales cibles de ces effluents. Le phénol est un produit répandu et nuisible à la vie aquatique. Il est très toxique dans l'eau, polluant du sol et conduit à de nombreux effets indésirables sur l'environnement et sur la santé [9].

I-2.5.1 Impact sur les eaux

Dans l'eau, le phénol forme des solutions toxiques. En raison de sa forte toxicité, sa solubilité dans l'eau, le phénol figure dans la catégorie de risque de pollution de l'eau. Ce dernier est susceptible d'atteindre les sources d'eau potable en aval des rejets. Le phénol donne un goût désagréable même à faibles concentrations et des odeurs dans l'eau potable. Il peut avoir aussi des effets négatifs sur les différents processus biologiques et ce par accumulation. La bioaccumulation du phénol a été étudiée. Des poissons ont été exposés dans un système continu à une concentration en phénol de 2 mg/L. Il est prouvé qu'il peut également causer des dommages génétiques pour les poissons car ces derniers sont très sensibles. La concentration maximale en phénol admissible est de 35 mg/kg.

Les phénols chlorés aussi sont très toxiques pour les hommes et les animaux. En présence de chlore, le phénol forme des chlorophénols qui sont facilement absorbés par tractus gastro-intestinal provoquant une toxicité aiguë. Ils augmentent aussi la fréquence respiratoire, suivie de vomissements et de nausées. Même pour des concentrations aussi faibles de l'ordre de 0,1 mg /L, les chlorophénols produisent un goût désagréable lorsqu'ils sont mélangés avec de l'eau potable [9]. La toxicité augmente avec le degré de chloration qui pourrait générer des composés de chlorophénols mutagènes et cancérigènes [10].

CHAPITRE I : Phénol

I-2.5.2 Impact sur le sol

Dans le sol, le phénol subit une dégradation microbienne aérobie ou anaérobie, de sorte que l'effet d'accumulation reste limité. L'accumulation est fonction de la présence de minéraux argileux (forte affinité avec l'oxyde d'aluminium). Comme le phénol est soluble dans l'eau et modérément volatil, il est très mobile dans les sols. Par conséquent, le phénol peut être lessivé facilement des sols et ainsi contaminé la nappe phréatique.

Le phénol a tendance à se biodégrader rapidement dans le sol et dans les sédiments. Les microorganismes aérobies autant qu'anaérobies peuvent utiliser le phénol comme substrat de croissance, bien que la décomposition dans les conditions aérobies soit plus rapide.

Dans les plantes, malgré que le phénol soit absorbé par les racines, il ne s'achemine pas vers les pousses mais joue un rôle dans la résistance aux dommages des plantes causés par les insectes. Ce phénomène peut être justifié par la métabolisation *in vivo* du phénol en composés moins mobiles [10].

Une étude d'environnement au Canada (1995) a révélé que l'émergence des semis de radis n'est pas affectée par un sol artificiellement traité avec 79 mg de phénol/kg de sol. A 125, 158, et 170 mg de phénol/kg de sol, l'émergence des semis de radis fut réduite de 25%, 41% et 50%, respectivement. Une expérience semblable portant sur l'émergence des semis de laitue n'a révélé aucun effet à 40 mg de phénol/kg de sol. Toutefois, l'émergence des semis fut réduite de 23%, 25% et 50% respectivement à 79, 83 et 131 mg/kg [11].

I-2.5.4 Impact sur l'atmosphère

Les phénols synthétiques étant plus toxiques que ceux existant à l'état naturel. Une réduction des émissions s'impose. Les personnes manipulant du phénol doivent notamment éviter le contact cutané et l'inhalation de ces produits. Une exposition excessive au phénol peut causer des effets sur la santé, du cerveau, du système digestif, les yeux, le cœur, les reins, le foie, les poumons, les nerfs périphériques, la peau et l'enfant à naître. Le phénol est classé comme un composé organique volatil (COV) qui peut potentiellement contribuer à la formation d'ozone troposphérique et du smog photochimique.

Une étude a consisté à déposer du phénol à des concentrations égales à 2,5-5-10 g/l sur les bras de personnes volontaires. Le phénol est absorbé de façon constante pendant une heure avec un flux égal à $0,08 \text{ mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$. L'application du phénol concentré sur la peau peut provoquer des lésions cutanées sévères. Il existe des cas d'intoxications mortelles [65].

Chapitre II : Les Procédés d'Oxydation Avancés

Introduction

La plupart des colorants utilisés dans l'industrie textile, sont toxiques et non biodégradable et sont réfractaires aux traitements conventionnels : physico-chimiques et biologiques, c'est pourquoi de nouvelles technique ont émergées au cours des deux dernières décennies, car elles peuvent conduire à une minéralisation complète de ces polluants. Se sont les procédés d'oxydation avancée (POAs). Sur le plan environnemental : les procédés d'oxydation avancés (POAs) se présentent aujourd'hui comme une alternative aux méthodes classiques devenues inefficaces pour éliminer des polluants organiques persistants. Ils peuvent s'intégrer dans la chaîne d'épuration des effluents regroupant les techniques conventionnelles. Le vocable POAs regroupe la photooxydation par l'eau oxygénée (H_2O_2), par l'ozone (O_3), la photolyse directe, la réaction photofenton ($Fe/H_2O_2/h\nu$), la photocatalyse homogène ou hétérogène [13].

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

Les procédés d'oxydations avancées (POAs)

Les méthodes d'oxydation avancées sont toutes basées sur la formation d'entités chimiques très réactives, qui vont oxyder les molécules les plus récalcitrantes en molécules biologiquement dégradables et finalement en composés minéraux tels que CO_2 et H_2O . Ce sont des méthodes d'oxydation physico-chimique qui permettent la destruction des polluants cibles et non la séparation ou le changement de phase, comme les procédés de filtration ou de transfert de matière. Elles fournissent une solution finale à l'abattement de pollution aqueuse et évitent les éliminations de déchets secondaires ou concentrés (filtrats, adsorbat, boues biologiques, etc), à température et pression ambiantes [14]. Ces procédés reposent sur la formation insitu des radicaux hydroxyles OH° qui possède un pouvoir oxydant supérieur à celui des oxydants classiques, tels que Cl_2 , ClO_2 ou O_3 . Ces radicaux sont capables de minéraliser partiellement ou totalement la plupart des composés organiques [15].

Chapitre II : Les Procédés d'Oxydation Avancés

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

Tableau II.1. Quelques procédés d'oxydations avancées [16].

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

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

La photocatalyse hétérogène :

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

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

Catalyse

Un catalyseur est un solide qui a la propriété d'accélérer la vitesse de réaction d'une transformation chimique thermodynamiquement possible [17]. Le catalyseur se retrouve en principe inaltéré à la fin de la réaction. Si le catalyseur est un solide, il est

Chapitre II : Les Procédés d'Oxydation Avancés

capable de créer des intermédiaires actifs d'un type différent : les espèces adsorbées (adsorption des réactifs à sa surface), donc la catalyse hétérogène est essentiellement un phénomène de surface.

La réaction ayant lieu non pas dans tout le volume d'une phase fluide, mais à l'interface solide/fluide, la formation des espèces adsorbées actives implique un transport des molécules vers la surface, suivie d'adsorption. La réaction de surface donne des produits qui doivent d'abord se désorber du solide, puis migrer dans la phase fluide. Un cycle catalytique se déroule donc en cinq étapes [18] :

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

Dioxyde de titane

a. Caractéristiques de l'oxyde de titane

Parmi les divers photocatalyseurs, l'oxyde de titane TiO_2 est à l'heure actuelle le semi conducteur le plus efficace et le plus étudié, du fait de sa forte activité photocatalytique, de sa non toxicité et de sa stabilité son prix de revient relativement bas, il est utilisé dans la fabrication de peintures (55-60%), de plastiques (15-20%) et de papier (15%). Il est aussi employé dans la pigmentation d'encre d'imprimerie, de caoutchouc, de textiles, de fibres synthétiques, de céramiques, de ciments blancs et de cosmétiques [19,20].

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

Les propriétés et les applications exceptionnelles de TiO_2 dépendent de son état cristallin de phase, sa dimension et sa morphologie [21].

b. Structure du l'oxyde de titane TiO_2

Le dioxyde de titane existe à l'état naturel sous les formes allotropiques [22] : anatase, rutile, brookite, et un grand nombre de phases obtenues sous haute – pression, ce qui s'explique par les structures schématisé ci-dessous, comme il peut accepter les formes non stœchiométriques de type TiO_{2-x} ou TiO_{2+x} . On le trouve commercialement sous la forme de rutile ou d'anatase [23-27].

Les structures (rutile et anatase) possèdent un réseau tétraédrique, ou chaque ion Ti^{4+} est au centre d'un octaèdre formé par six ions O^{2-} ces deux structures diffèrent l'une de l'autre, par la distorsion et l'enchaînement de chaque octaèdre. Pour le rutile, chaque octaèdre d'oxygène, est en contact avec dix autres, alors que dans la structure anatase, chaque octaèdre d'oxygène possède huit voisins [28-30].

La brookite est orthorhombique avec une structure plus complexe, bien que les distances Ti-O soient similaires aux autres structures [22,31]

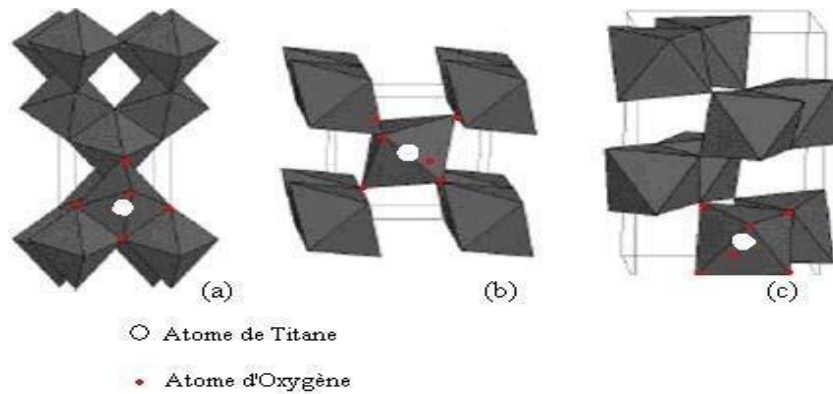


Figure II.1. Structure cristalline des trois formes allotropiques les plus courantes de TiO₂: anatase (a), rutile (b) et brookite (c) [33,34].

Deux formes cristallines du TiO₂ ont une activité photocatalytique, l'anatase et le rutile [34]. L'anatase a une bande gap de 3,23 eV (384 nm) et le rutile de 3,02 eV (411 nm) [35]. L'anatase a été montré comme étant la forme la plus active. Cependant, un bon rutile est souvent plus efficace qu'un mauvais anatase. L'anatase et le rutile sont les formes les plus utilisées vues leur grande efficacité dans le traitement des eaux usées.

La forme commerciale la plus utilisée est le P25 Degussa. Il s'agit d'un oxyde complexe où coexistent les phases rutile et anatase. Le contact intime entre ces deux phases peut expliquer sa très grande activité photocatalytique [36].

Dans le tableau (A.III.2) quelques caractéristiques physico-chimiques des différentes formes de TiO₂ : le rutile, l'anatase, la brookite, et un grand nombre de phases obtenues sous haute pression [37-38].

Chapitre II : Les Procédés d'Oxydation Avancés

Tableau II.2. Propriétés physiques des différents TiO_2 commerciaux et synthétisés [83].

	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 :

L'oxyde de titane appartient à la famille des oxydes métalliques de transition. A l'heure actuelle la production annuelle de TiO_2 dépasse quatre millions de tonnes. Il est utilisé comme pigment blanc dans les peintures, les plastiques et dans le papier, ainsi comme aditif dans les aliments et aussi dans le domaine pharmaceutique [39].

Le TiO_2 a suscité beaucoup d'attention vu sa stabilité chimique, sa non toxicité, son faible coût, et d'autres propriétés avantageuses comme son indice de réfraction élevé. Il est utilisé sous forme des couches anti-reflet dans les cellules solaires de silicium, et dans des couches minces de différents appareils. Il sert aussi à déterminer la concentration de certains gaz dans l'atmosphère tel l'oxygène, le monoxyde de carbone et le méthane [40].

d. Photoactivité de l'oxyde de titane :

L'oxyde de titane est caractérisé par la présence du phénomène de photoactivité [41]. Quand ce dernier est illuminé par des photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de la bande interdite ($h\nu \geq E_g$), il y a absorption de ces photons et création dans la masse du solide de paires électron-trou qui se dissocient en électrons libres dans la bande de conduction et en trous dans la bande de valence. Ces électrons libres peuvent être utilisés directement pour créer l'électricité dans une cellule solaire photovoltaïque [42], ou provoquer des réactions chimiques ou ce qu'on appelle la photocatalyse [43]. Mentionnant encore un autre phénomène particulier qui a été découvert récemment c'est la

Chapitre II : Les Procédés d'Oxydation Avancés

superhydrophilicité qui consiste à piéger les trous sur la surface de l'oxyde de titane en causant une super mouillabilité qui confère à cet oxyde utilisé dans le vitrage l'appellation des surfaces intelligentes ou autonettoyantes [44].

Principe de la photocatalyse

La photocatalyse hétérogène est apparue dans les années 1970. Cette technique consiste à irradier, naturellement par le soleil ou artificiellement par lampe, un semi conducteur (WO_3 , TiO_2 ou ZnO , etc.). Electrochimiquement parlant, la méthode repose sur un processus électronique qui se produit à la surface du catalyseur, le dioxyde de titane (TiO_2) [45-46]. On peut de manière succincte, schématiser le processus en quatre étapes successives [47-52]:

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

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



- b) Séparation des électrons et des trous : la durée de vie des paires (e^-/h^+) est de quelques nanosecondes et leur recombinaison s'accompagne d'un dégagement de chaleur. Dès lors, en l'absence d'accepteur et de donneur d'électrons appropriés, une réaction de recombinaison trou/électron très rapide a lieu. Pour que l'oxydation photocatalytique soit efficace, il faut bien entendu éviter cette recombinaison. Ceci est rendu possible par le transfert et le piégeage des charges libres vers des niveaux d'énergie intermédiaires grâce à des irrégularités de structure ou via des molécules adsorbées. Ainsi, le piégeage des électrons peut intervenir au niveau de sites défectueux du catalyseur (Ti^{3+} ou Ti^{4+}) ou des molécules d'oxygène adsorbées. Dans de dernier cas, les molécules d'oxygène forment des espèces $\text{O}_2^{\circ-}$ très réactives. Le schéma de la figure 1 résume les différentes réactions au niveau du catalyseur (TiO_2) tout en expliquant la dégradation des polluants.

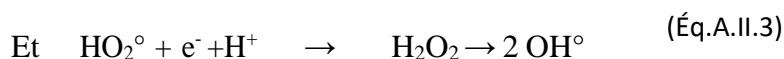
Chapitre II : Les Procédés d'Oxydation Avancés

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

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



En présence de protons adsorbés, le radical superoxyde peut mener à la formation d'un radical hydroperoxyde puis de peroxyde d'hydrogène décomposé à la surface du catalyseur en radical hydroxyle sous l'action des radiations, ou par réaction avec Ti^{3+} ou $\text{O}_2^{\circ-}$:



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

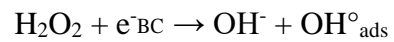


d) dégradation des molécules organiques : à leur tour, les radicaux générés (OH° , O_2° , R°) sont très oxydants et peuvent décomposer des composés (polluants réfractaires, pesticides, herbicides, colorants, etc.) adsorbés sur la surface du semi-conducteur, jusqu'à les minéraliser. Les produits finaux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

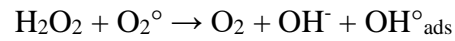
Comme signalé plus haut, la réaction de recombinaison trou/électron est un facteur qui limite l'efficacité de cette méthode. C'est pourquoi de nombreuses recherches sont effectuées pour augmenter l'efficacité photocatalytique. Dans cette optique, on peut envisager le dopage du semiconducteur par d'autres métaux (pour élargir la gamme d'adsorption vers le visible) ou encore l'addition au milieu réactionnel d'accepteurs d'électrons (ozone, peroxyde

Chapitre II : Les Procédés d'Oxydation Avancés

d'hydrogène, Fe^{3+} , etc.) limitant la recombinaison des charges et renforçant considérablement la formation de radicaux OH° .



(Éq.A.II.8)



(Éq.A.II.9)

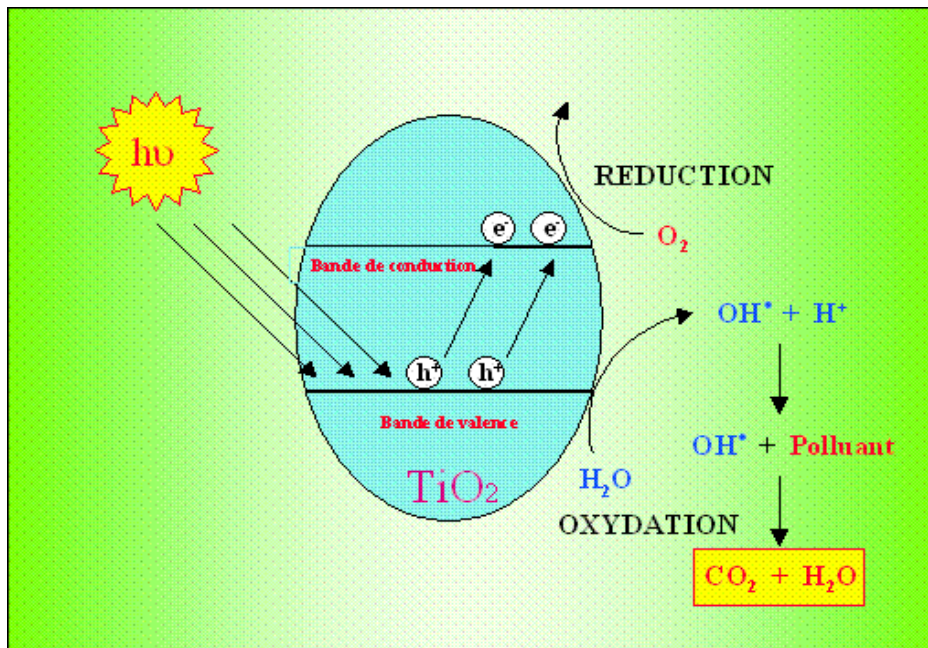
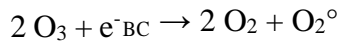


Figure II.2. Mécanisme de dégradation photocatalytique [45].

Introduction

De nos jours, la science est confrontée à l'un des défis les plus importants. Il s'agit du développement de méthodes efficaces pour contrôler la pollution de l'environnement. Actuellement, et dans ce contexte, plus de 1700 références liées à la dégradation photocatalytique ont été collectées en 1999 [53]. Le TiO_2 sous forme anatase a généralement été le meilleur photocatalyseur utilisé.

Le dioxyde de titane est à l'heure actuelle le photocatalyseur le plus efficace et le plus étudié, du fait de sa force activité photocatalytique, de sa stabilité dans les conditions d'utilisation, de son non toxicité et de son prix de revient relativement bas. De telles poudre ont été disponibles pendant un certain nombre d'années (par exemple P25). Cependant, les problèmes avec l'utilisation de ces poudres sont également identifiés, spécifiquement :

(i) difficulté de séparer la poudre de la solution, **(ii)** phénomène d'agrégation des particules en suspension particulièrement à des concentrations élevées, **(iii)** difficulté d'application au système continu et **(iv)** Lenteur de la cinétique de la phase adsorption.

Une des solutions à ce problème consiste à fixer le photocatalyseur sur un support approprié. Des travaux ont été réalisés ces dernières années entraînant d'une part l'utilisation de supports très variés (gel de silice, fibres optiques en quartz, fibre de verre, billes de verre, céramiques, l'alumine, les zéolites, les argiles et le charbon actif ...) [54]. En particulier, le charbon actif a été intensivement utilisé avec succès comme support dans la catalyse hétérogène, et là existe maintenant plus de 650 travaux et bien plus de 1000 brevets qui traitent matériaux hybrides CAP/ TiO_2 [55-59].

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

Définition des matériaux hybrides

Les matériaux hybrides résultent le plus souvent de l'assemblage de deux matériaux : une partie inorganique et une partie organique, dans lequel au moins une des composantes se situe dans un domaine de taille nanométrique. L'association des matériaux aussi différents confère généralement au composite des propriétés nouvelles que chacun de composants ne peut présenter seul (propriétés mécaniques, densité, perméabilité, couleur, propriétés hydrophobes, etc.). La nature est capable de combiner à l'échelle nanométrique des composants organiques et inorganiques permettant la construction de matériaux naturels astucieux. Les exemples les plus courants de composites organiques-inorganiques naturels sont les carapaces de crustacés ou les coquilles de mollusques [60]. Les matériaux hybrides sont utilisés dans un large domaine d'application en optique [60-63], électronique [60,61], mécanique [60-62,64-66], environnement [60,61,67], biologie [60-62,68], et médecine [60-62].

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

Classement des matériaux hybrides

Selon la nature des interactions entre les différents constituants, les matériaux hybrides peuvent se diviser en deux classes bien distinctes [69]:

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

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

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

nouveau type de support à base de carbone.

Elaboration des matériaux hybrides

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

Dans les paragraphes suivants, nous allons faire un rapide survol à l'aide d'exemples tirés de la bibliographie sur, d'une part les procédés de préparation de photocatalyseurs supportés et d'autre part sur le choix des supports [70-71].

Catalyseur fixé après synthèse

Cette méthode de préparation de catalyseur supporté consiste à fixer le TiO_2 (généralement commercial), dont les propriétés physico-chimiques sont parfaitement déterminées, directement sur le support [72-73].

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

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

L'utilisation de cette méthode de synthèse ne permet pas de connaître précisément les liaisons support/catalyseur. Des interactions électrostatiques sont probables mais il est également possible que des liaisons chimiques faibles se créent [74-75].

Catalyseur généré in-situ

La formation *in-situ* de TiO_2 déposé sur une surface par procédé sol-gel [76-77] peut être le résultat d'une série de combinaisons de transformations physiques et chimiques de précurseurs tels que les sels de titane (généralement des alcooxydes de titane) dans le solvant adéquat et/ou en modifiant le pH de la solution. Le développement de cette technique a commencé il y a quelques décennies avec la synthèse sur céramique et sur verre de plusieurs

Chapitre III : Matériaux hybrides

oxydes métalliques (tels que Al_2O_3 , SiO_2 et TiO_2) d'une grande pureté et d'une grande homogénéité.

Paramètre à prendre en compte

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

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

l'apparition des produits non désirables [78].

Les matériaux carbonés comme catalyseur : *Le charbon actif*

Le charbon actif, également appelé « charbon activé » est ainsi essentiellement constitué de matière carbonée à structure microporeuse présentant une très grande surface spécifique de l'ordre de 1000 m²/g, pouvant atteindre 3000 m²/g par activation chimique [79,80], qui lui confère un fort pouvoir adsorbant. De ce fait, il est employé comme adsorbant dans le traitement des gaz toxiques (composés organiques volatils) [81,82], composés soufrés [83,84] provenant d'activités industrielles, ou de métaux lourds tels que le mercure [85,86], le plomb, l'arsenic, le cadmium, le cuivre [87-88], dans la purification de l'eau, il peut provenir de sources de carbone très variées allant de résidus ou dérivés pétroliers aux végétaux en passant par la houille. Il peut être produit notamment à partir de toute matière organique végétale riche en carbone (bois, écorces, pâte de bois, coques de noix de coco, coques de cacahuètes, noyaux d'olives, de pêches ou d'abricots) et est ainsi produits dans pratiquement tous les pays du monde à l'heure actuelle.

La synthèse de ces charbons actifs, obtenus à partir de nombreuses sources de carbone, peut être menée à bien par deux voies distinctes [89,92]:

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

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

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

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

Chapitre III : Matériaux hybrides

Le charbon actif est très communément employé dans le domaine de la catalyse hétérogène grâce à sa grande surface spécifique et au fait qu'il puisse agir directement en tant que catalyseur. Il est particulièrement employé sous forme d'extrudés ou de granulés dans le traitement des gaz soufrés. On le trouve également sous forme de poudre et il peut donc être employé dans de nombreux type de réacteurs catalytiques. C'est un matériau à structure poreuse possédant des feuillets aromatiques incomplets qui lui confère des états de valence insaturés ainsi que des électrons célibataires. Ces propriétés électroniques vont influencer sur la capacité d'adsorption du charbon actif [93]. On peut également faire varier la quantité d'oxygène présent en surface du matériau, ce qui a une grande influence sur le caractère oxydant de la surface vis-à-vis des réactifs [94,95]. Il peut donc agir soit en tant qu'adsorbant [82,96], soit en tant que catalyseur [97]. Sa grande surface spécifique et sa microporosité offrent respectivement de nombreux sites actifs pour la réaction catalytique et un grand volume de stockage. Bien que l'adsorption ait principalement lieu au niveau des micropores, les mésopores et les macropores peuvent servir de conduits de transport des réactifs et des produits de la réaction à travers le lit catalytique. De plus, le catalyseur supporté sur CA usagé peut être régénéré par traitement à l'eau liquide ou sous forme de vapeur, ainsi que par traitement thermique à température modéré [98], et/ou sous atmosphère contrôlée [99].

Le CA peut être également utilisé comme support de catalyseur. la dispersion d'une phase active à faible charge (inférieur à 5% en masse) est facilitée sur ce type de support microporeux car le précurseur, souvent une solution liquide d'imprégnation, pénètre aisément dans les pores. Au final, le précurseur laisse place à un dépôt de nanoparticules dont la taille est proche de celles des micropores et répartie sur toute la surface du support [100], Ceci présente un avantage certain en faveur du charbon actif pour la catalyse, dans le sens où un grand nombre de nanoparticules de petite taille bien dispersées offrent une grande quantité de sites actifs aux réactifs. L'accessibilité de la phase active vis-à-vis des réactifs est quant à elle conditionnée par la présence de mésopores et macropores qui permettent la circulation des réactifs et des produits au niveau du lit catalytique. Un autre aspect important concerne la faible propension du CA à former du coke comparés au supports d'alumine et de silice [93], ceci s'explique par le fait que la surface du charbon actif est inerte chimiquement, car les liaisons carbone-carbone qui constituent le matériau sont très fortes et donc peu réactives sa conductivités thermique est relativement faible de l'ordre de 0.15 à 0.5 W/m.K et ne peut empêcher l'apparition de points chauds dans le lit catalytique [187]. Historiquement, les chercheurs ont toujours été intéressés par la possibilité de

Chapitre III : Matériaux hybrides

combiner deux matériaux possédants des propriétés différentes, voire complémentaires, dans un seul nouveau matériau unissant des propriétés ou en possédant des nouvelles en raison d'effets de synergie. De ce point de vue, la combinaison des matériaux organique et inorganiques, plus précisément des charbons actifs et des nanocristaux de semi-conducteur, semble très intéressante.

Conclusion

Pour conclure cette bibliographie, nous avons vu qu'il existait deux méthodes principales de préparation de TiO_2 supporté :

1. la synthèse de TiO_2 (ou utilisation de catalyseurs commerciaux) et ensuite dépôt sur le support ;
2. la synthèse *in situ* du dioxyde de titane en présence directe du support.

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

- être transparent aux U.V. ;
- favoriser des liaisons physico-chimiques fortes avec les particules du catalyseur sans avoir d'effet négatif sur la réactivité ;
- avoir une grande surface spécifique ;
- avoir une bonne capacité à adsorber les composés organiques pour être dégradé avoir une configuration physique favorisant la séparation solide/eau traitée ;
- faciliter le processus de transfert de masse ;
- être chimiquement inerte.

Concernant le dépôt, les deux conditions suivantes sont impératives :

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

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

- le changement de la bande GAP de TiO_2 par des liaisons chimiques avec le support et/ou par la taille des particules du film ;

Chapitre III : Matériaux hybrides

- une altération de la structure cristalline du catalyseur, due au traitement thermique pour le fixer ;
- une diminution de la surface spécifique du catalyseur par formation d'agglomérats, de liaisons avec le support et aussi à cause du traitement thermique ;

Le catalyseur est caché dans les pores du support où les radiations ne peuvent pénétrer.

Introduction

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

Le rapport adsorbant/catalyseur joue un rôle très important dans la préparation du matériau hybride, pour cela nous avons jugé utile d'étudier l'effet de la variation de ce rapport afin de tirer le meilleur hybride.

But de l'élaboration :

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

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

- ✓ dans un premier temps un charbon actif (CAP) de haute performance.
- ✓ Deuxièmement, nous nous attacherons au choix du type dioxyde de titane présentant une grande activité photocatalytique.
- ✓ Troisièmement, l'application d'une technique simple pour l'élaboration du matériau hybride qui prend en compte le facteur cout, la facilité de mise en œuvre, le bon contrôle du procédé, l'utilisation et la prise en compte des contraintes imposées par le support.

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

Chapitre IV : Partie Expérimentale

dispositifs et des différentes techniques utilisés pour l'élaboration et la caractérisation des dépôts de l'oxyde de titane obtenus.

Synthèse des matériaux

Choix du photocatalyseur

Dans les réactions de photocatalyse, les semi-conducteurs jouent le rôle de catalyseurs. Un bon photocatalyseur doit posséder les propriétés suivantes [101,102] :

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

Pour qu'un semi-conducteur soit photo-chimiquement actif, le potentiel redox, des trous photo-générés de la bande de valence, doit être suffisamment positif pour produire des radicaux OH^\bullet , pouvant oxyder le polluant organique ciblé et le potentiel redox des électrons de la bande de conduction doit être suffisamment négatif pour réduire l'oxygène adsorbé en surface, en anion superoxyde $\text{O}_2^{\bullet-}$ [103]. Le tableau IV.1 donne l'énergie et la position de la bande gap de certain photocatalyseur :

Tableau IV.1. Energie de la bande gap de plusieurs photocatalyseurs [103].

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

Chapitre IV : Partie Expérimentale

L'oxyde de titane est le photocatalyseur qui a été globalement le plus étudié dans la littérature. Il peut permettre d'obtenir de très hauts rendements dans les réactions de dégradation photocatalytique des composés organiques [101-106]. La photoactivité de l'anatase est supérieure à celle du rutil. Le TiO₂ anatase est un polymorphe stable dans le domaine de basse température, mais il se reconverti en rutil à des températures supérieures à 500-600°C. Le TiO₂ anatase absorbe à des longueurs d'onde inférieures à 387.

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

Tableau IV.2. Propriétés physico-chimiques de l'oxyde de titane (anatase) [102].

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

Support

Paramètres à prendre en compte

Un bon support pour le dioxyde de titane doit avoir les propriétés suivantes [102] :

- être transparent aux rayons U.V;
- favoriser des liaisons physico-chimiques fortes avec les particules du catalyseur sans avoir d'effet négatif sur la réactivité ;
- avoir une grande surface spécifique ;
- avoir une bonne capacité à adsorber les composés organiques pour être dégradés et avoir une configuration physique favorisant la séparation solide/eau traitée ;
- faciliter le processus de transfert de masse ;
- être chimiquement inerte.

En particulier, la charbon actif a été intensivement utilisé avec succès comme support dans la catalyse hétérogène, et là existe maintenant plus de 650 travaux et bien plus de 1000 brevets. A l'heure actuelle, la demande croissante de matériaux adsorbants pour des procédés de protection de l'environnement suscite une recherche complémentaire dans la fabrication des charbons actifs à partir de matières qui ne sont pas classiques, concrètement à partir des déchets végétaux.

Dans le cadre de la valorisation des déchets agricoles, il nous a semblé utile d'utiliser le Marc de café dont l'abondance au niveau des rejets et des ordures. Le charbon actif faisant l'objet d'un support à TiO_2 , est préparé à partir de ce "déchet", ayant un bon rapport qualité-prix, avec des techniques de préparation simples et des propriétés adsorbantes optimisées.

Préparation du support adsorbant

Les charbons actifs (CA) sont des matériaux de carbone poreux produits à partir de matières premières végétales ou minérales par activation chimique ou physique [109].

N'importe quel produit bon marché ayant un taux élevé de carbone et de faibles taux en composés inorganiques peut être utilisé comme source de matière première. Cependant, l'utilisation des CA en traitement des eaux fait appel à plusieurs qualités de produits pour répondre aux différentes applications. Ces qualités varient selon la matière première. Les principales sources sont le bois, la noix de coco, la lignite et la tourbe. Une grande partie des

Chapitre IV : Partie Expérimentale

efforts de recherche actuels portent sur la possibilité d'utiliser de nouveaux précurseurs de CA comme des co-produits agricoles (noyaux de fruits ou d'olives, coquilles d'amandes ...) ou des «déchets » industriels (bouteilles d'eau, pneus ...).

Le charbon actif utilisé dans cette étude a été préparé selon le protocole expérimental mis au point au laboratoire. En effet, le marc du café est lavé avec l'eau distillée chaude en abondance et séchés à 105°C pendant 24H.

Le marc du café subit ensuite une activation chimique par un agent déshydratant, n'est que l'acide phosphorique H_3PO_4 dont la pureté est de 85% m/m. Le matériau est imprégné pendant 3 heures à une température de 170°C. Cette opération d'imprégnation provoque la déshydratation et la stabilisation du précurseur. Après filtration et séchage, le matériau est pyrolyse à 600°C pendant 3 heures puis lavé avec HCl (0.1N) suivi de plusieurs lavages avec de l'eau distillée jusqu'à test négatif à l'acétate de plomb. Le charbon obtenu est ensuite séché dans l'étuve à 105°C pendant 24H, ils sont par la suite pilés dans un broyeur à boulet à 90 tours/mm pendant 25 min. Les particules de charbon obtenues vont être tamisées sur un Retch 5657 HAAN 1, type Vibro aboutissant à une granulométrie < 0,071 mm, taille de grains imposée par des contraintes techniques. Finalement, le charbon actif sera stocké dans des récipients hermétiques confines dans un dessiccateur. Ainsi le charbon activé chimiquement est prêt à l'emploi. La figure IV.1 montre l'organigramme traçant les différentes étapes de ces opérations de préparation et d'activation.

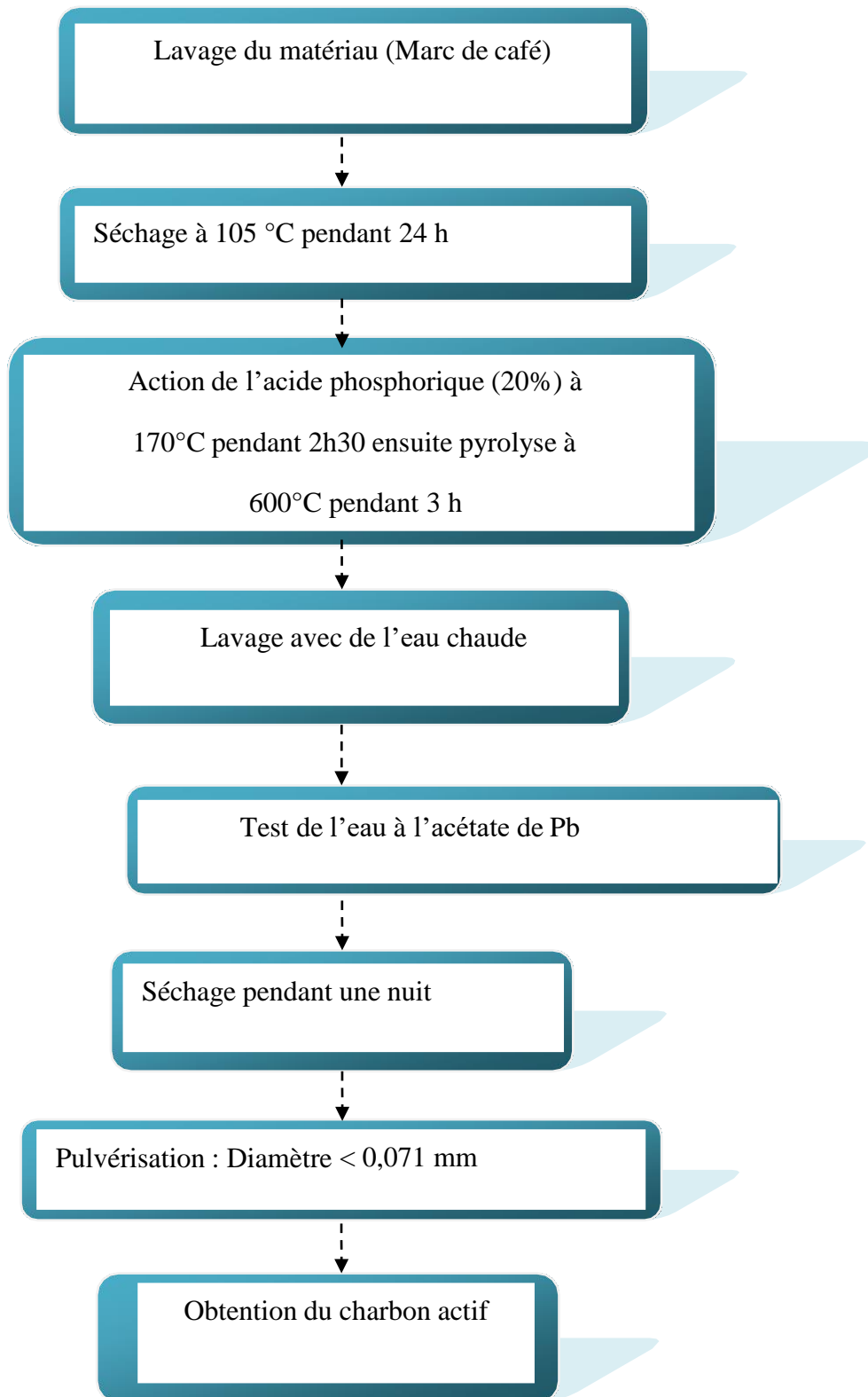


Figure IV.1. Organigramme d'activation subie par le Marc de café.

Elaboration de l'hybride (CAP- TiO₂ Anatase)

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

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

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

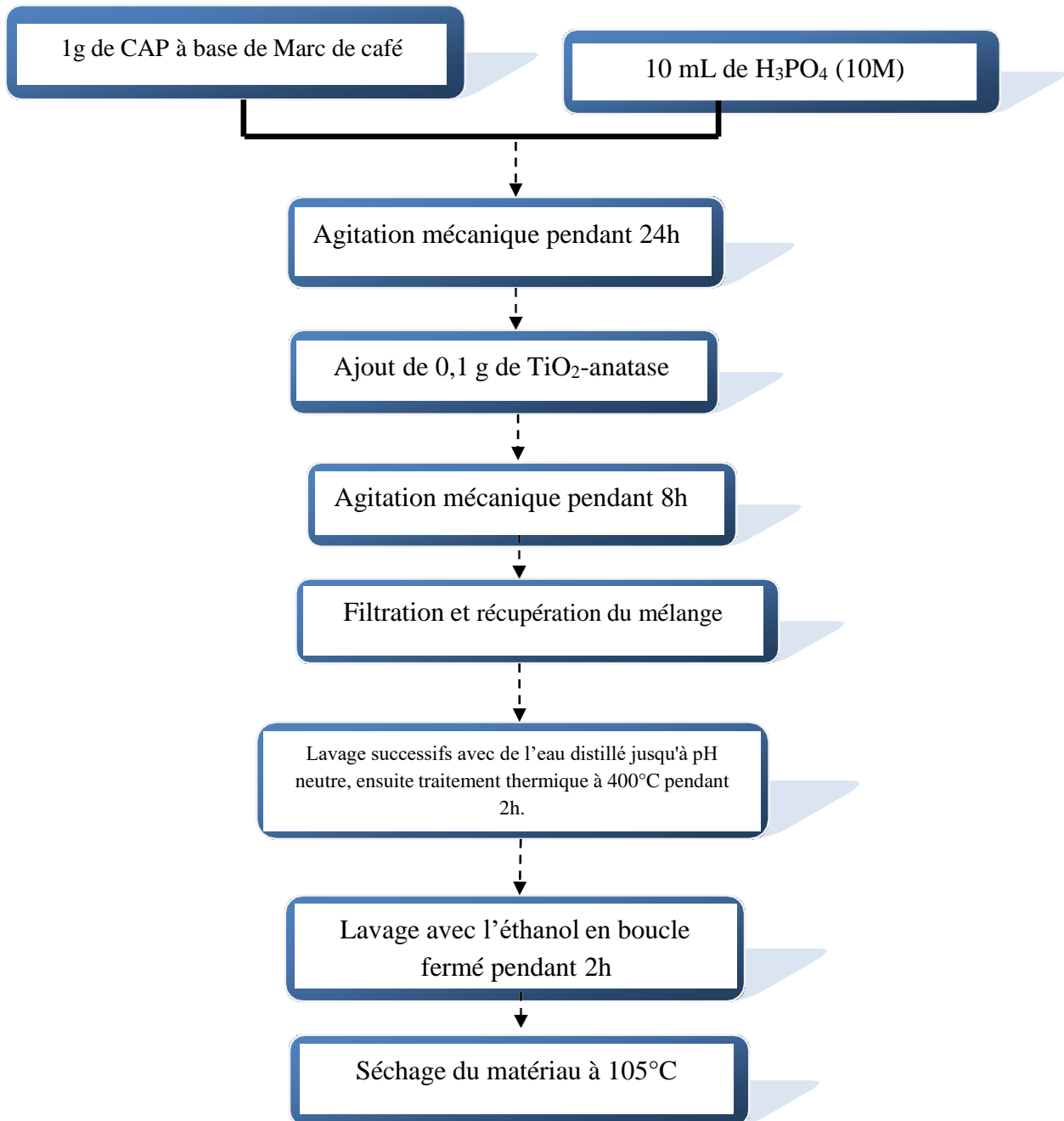


Figure VI.2. Organigramme d'élaboration du matériau hybride.

Chapitre IV : Partie Expérimentale

Dans le but de trouver un meilleur rapport adsorbant/catalyseur, nous avons varié la masse du TiO_2 de sorte que les rapports soient de : 0.5%, 1%, 2.5%, 5% et 10%, le tableau suivant représente les masses exactes pour chaque rapport :

Tableau IV.3. Masse du TiO_2 dans chaque rapport.

Ratio CAP/ TiO_2 (%)	0.5	1	2.5	5	10
Masse TiO_2 (g)	2	1	0.4	0.2	0.1

Les cinq matériaux préparés seront appliqués à la dégradation du phénol pour aboutir au meilleur ratio.

Choix de la molécule étudiée :

Notre choix s'est porté sur le phénol, Le phénol est un xénobiotique, appartenant aux composés aromatiques, qui représentent la deuxième classe de composés organiques les plus abondants dans la nature. C'est un produit majeur de la grande industrie, en servant de précurseur pour la fabrication d'une variété de résines (phénolique, époxy, polycarbonate et polyamide). Le phénol et ses dérivés sont généralement trouvés dans les rejets d'eaux industrielles provenant des industries de produits chimiques, pesticides, conversion du charbon, papiers, raffinage du pétrole etc.

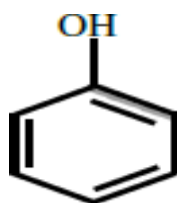
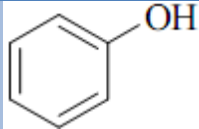
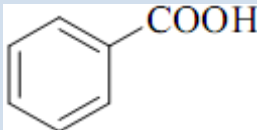
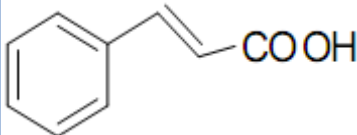
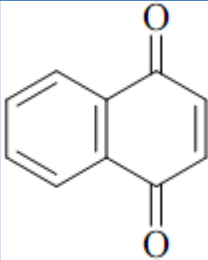
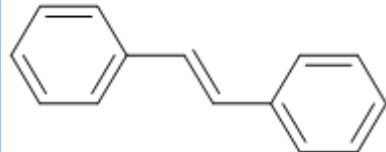
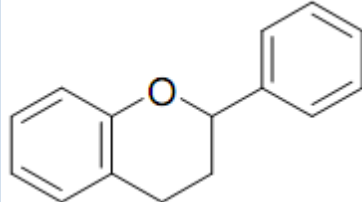


Figure IV.3. : Structure du noyau phénol

Chapitre IV : Partie Expérimentale

Tableau IV.4 : Principales classes des composés phénoliques (Rezaire, 2012)

Squelette carboné	Classe	Structures de base
C6	Phénols simples	
C6-C1	Acides hydroxybenzoïques	
C6-C3	Acides hydroxycinnamique Coumarines	
C6-C4	Naphtoquinones	
C6-C2-C6	Stilbènes	
C6-C3-C6	Flavonoïdes	
(C6-C3)2	Lignanes	
(C6-C3)n	Lignines	
(C6-C3-C6)n	Tanins condensés	

Méthodologie expérimentale

Préparation des solutions aqueuses de phénol

Une quantité de la poudre du phénol est pesée et diluée dans de l'eau distillée, dans une fiole jaugée, de volume relatif à la concentration qu'on désire préparer. Cette préparation est suivie d'une homogénéisation, sur une plaque à agitation magnétique, tout en évitant le contact avec la lumière du jour.

Dosage par spectrophotométrie

L'analyse spectrophotométrique est fondée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par un milieu en fonction de la concentration d'un constituant. De la proportion de l'intensité lumineuse absorbée par solution, on déduit la concentration de la substance absorbante. Dans l'analyse spectrophotométrique, on utilise une lumière sensiblement monochromatique.

L'absorptiométrie a pris une importance plus grande que la volumétrie, c'est aujourd'hui la méthode d'analyse la plus utilisée. Ses principaux avantages sont les suivants:

- ✚ Elle est d'un emploi très général. Si le corps à doser est peu adsorbant on lui ajoute un réactif convenable afin qu'il lui donne un composé absorbant.
- ✚ C'est le plus souvent la méthode de choix pour le dosage des traces.
- ✚ Elle peut être extrêmement rapide par suite de son utilisation pour les mesures directes sans addition de solution titrée et de la facilité de la mesure.

La calorimétrie est un cas particulier de la spectrophotométrie dans le domaine du visible, on utilise une source de lumière blanche et les déterminations sont faites à l'aide d'un instrument simple appelé colorimètre. Une cellule photoélectrique permet d'apprécier l'intensité de la coloration, on utilise une lumière dont les longueurs d'ondes se situent dans un domaine spectral relativement étroit grâce à des filtres qui ne transmettent que des longueurs d'ondes d'une petite région du spectre.

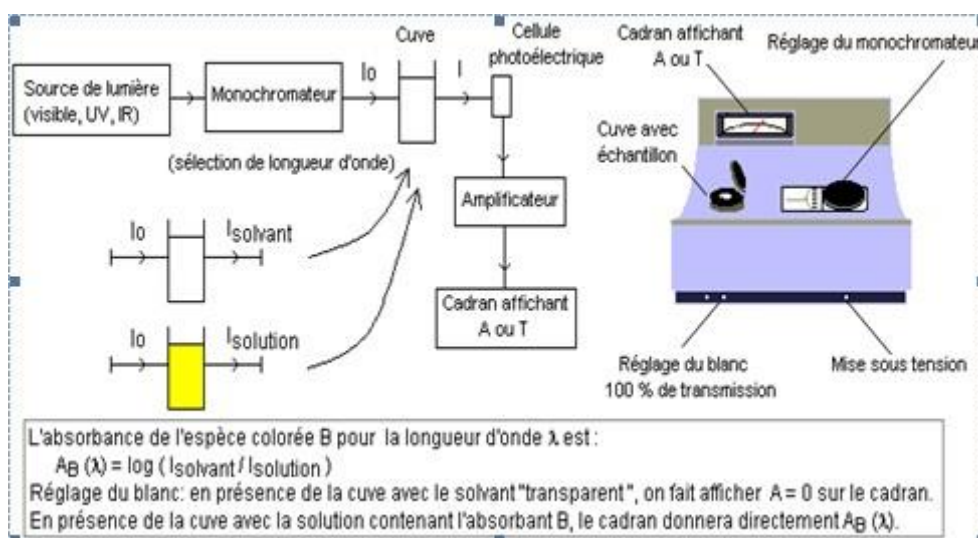


Figure IV.4 : Schéma d'un spectrophotomètre UV-Visible.

Loi d'absorption

Les lois générales d'absorption sont valables pour les spectres d'absorption dans les domaines ultra violet et visible dans les mêmes conditions que dans le domaine infrarouge.

a. Loi de Beer-Lambert

Soit un faisceau de lumière monochromatique traversant une épaisseur L de solution d'un corps adsorbant. Soit I_0 la puissance rayonnante à l'entrée de la solution et I la puissance rayonnante à la sortie, C la concentration du corps absorbant et ϵ l'épaisseur de la cuve.

La loi de Beer- Lambert s'exprime sous la forme suivante :

$$A = \log(I_0/I) = \log(1/T) = \epsilon LC \quad (IV.1)$$

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.

La longueur d'onde de travail est choisie suite à un balayage spectral de l'échantillon : cette longueur d'onde correspond à un maximum d'absorbance. Le coefficient ϵ est un coefficient intrinsèque du composé et dépend de la longueur d'onde, de la température et de la nature du solvant. La loi de Beer-Lambert est une loi additive qui s'applique aux différentes molécules présentes en solution ou pour une même molécule aux différentes formes tautomères qu'elle peut prendre.

Le domaine de linéarité est généralement compris entre $A = 0$ et $A = 1,2$. Une valeur maximale de 1,5 correspond à une intensité lumineuse transmise de 3 %. Le choix sera par la suite vérifié de façon à obtenir des coefficients de corrélation $R^2 = 0,99$ au minimum. Au cours de l'analyse des solutions, si l'absorbance mesurée se trouve hors du domaine de linéarité défini [0-1,2], les solutions seront diluées. La loi de Beer-Lambert étant additive, la spectrométrie UV ne sera utilisée que pour l'analyse de solutions contenant un seul composant [102-104].

Etalonnage des solutions

Nous avons préparé d'abord une solution mère de concentration donnée. A partir de cette solution mère, nous préparons par dilutions successives une série de solutions de concentrations bien déterminées. Nous avons cherché, lors de l'établissement des droites d'étalonnage, à avoir $A < 1,2$. Ainsi, nous nous assurons que la concentration des échantillons analysés reste suffisamment faible pour appliquer correctement la loi de Beer-Lambert. Ces solutions sont analysées à l'aide d'un spectrophotomètre. Nous établissons alors la droite d'étalonnage représentant l'absorbance à une longueur d'onde donnée pour chaque substance étudié en fonction de la concentration (C).

Le spectrophotomètre utilisé est un appareil *SPECORD 210* permettant de mesurer directement les absorbances en fonction de la longueur d'onde. Le domaine de linéarité pour absorbance varie entre 0 et 1,2. La cuve utilisée est une cuve en quartz de 1 cm de longueur.

5. Spectre d'absorption du phénol :

Le spectre de balayage UV/visible du phénol en solution aqueuse est montré sur la figure

:

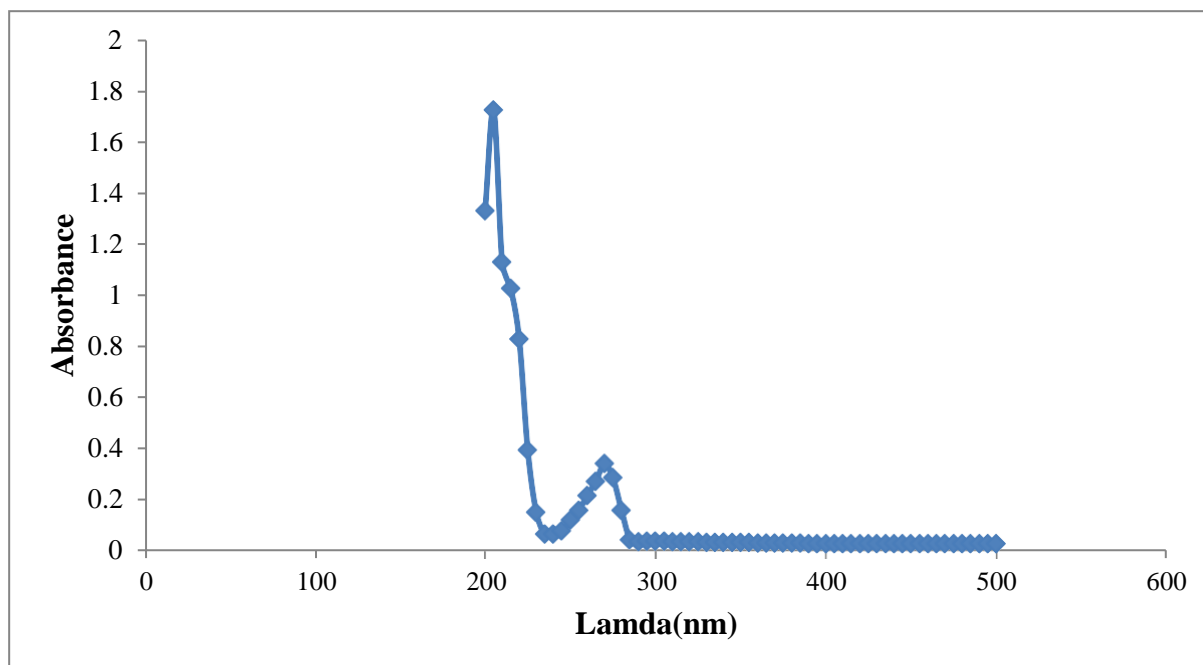


Figure IV.5: Spectre de balayage du phénol.

On remarque, que le spectre d'absorption du phénol présente deux bandes principale :

- La bande principale étant centrée à 270nm
- Et la bande secondaire sur 200nm

C'est à partir de ces résultats qu'on a pu savoir que le phénol possède deux formes structurales. Une forme moléculaire (correspondant à la bande sur 270nm) et une forme anionique (correspondant à celle sur 200nm).

On remarque également que le phénol absorbe jusqu'à 290nm au-delà de laquelle il absorbe très faiblement.

L'étalonnage a été réalisé, avec des concentrations en soluté variant de 0 à 20 mg/L, la courbe d'étalonnage du phénol est donnée par la courbe de la figure IV.6

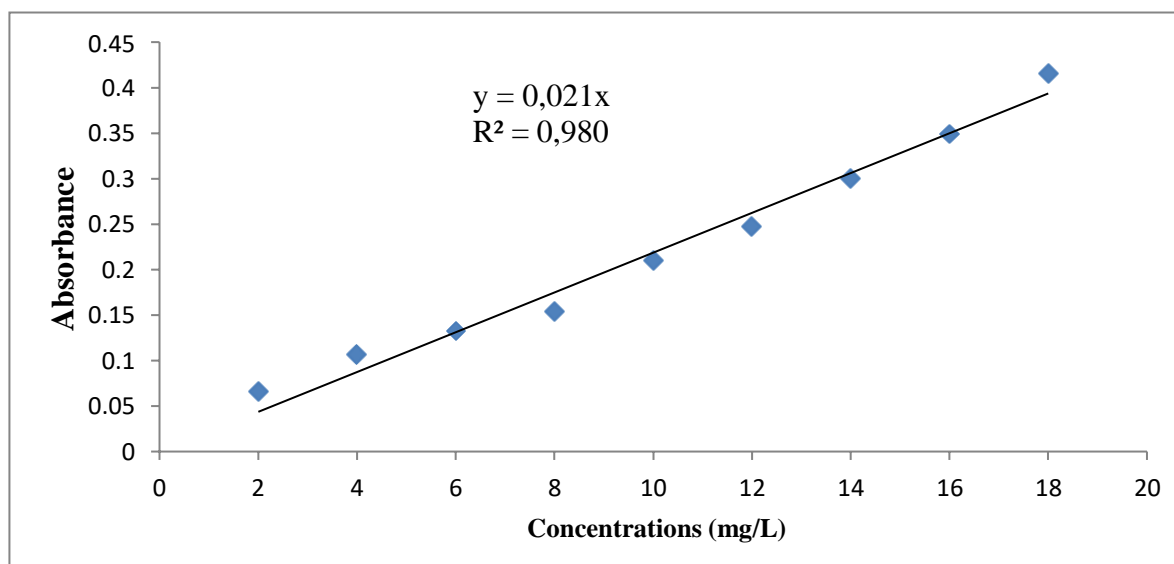


Figure IV.6 : Courbe d'étalonnage du phénol.

L'équation de la droite donnant l'absorbance A en fonction de la concentration est : $A=0.021 * C$ pour le phénol, avec un coefficient de régression $R^2=0.98$; ce qui peut être considéré comme un bon ajustement linéaire. Cette équation est utilisée pour calculer les concentrations d'une solution donnée du phénol

Photodégradation du phénol

Dispositif d'irradiation:

Les expériences d'irradiation ont été réalisées dans une enceinte fermée (Chambre UV), 69 cm de hauteur, 58 cm de largeur et 58 cm de hauteur plaquées par des miroirs pour garantir à la fois l'irradiation complète et l'isolement dans l'obscurité. L'illumination est fournie par une lampe UV (60W, 365nm) logée dans le sens horizontal de l'enceinte, l'émission de cette lampe est caractérisée par un rayonnement polychromatique. Les diverses expériences réalisées au cours de cette étude ont été effectuées dans un bécher en pyrex de capacité égale à 100mL placé sur une plaque d'agitation magnétique.

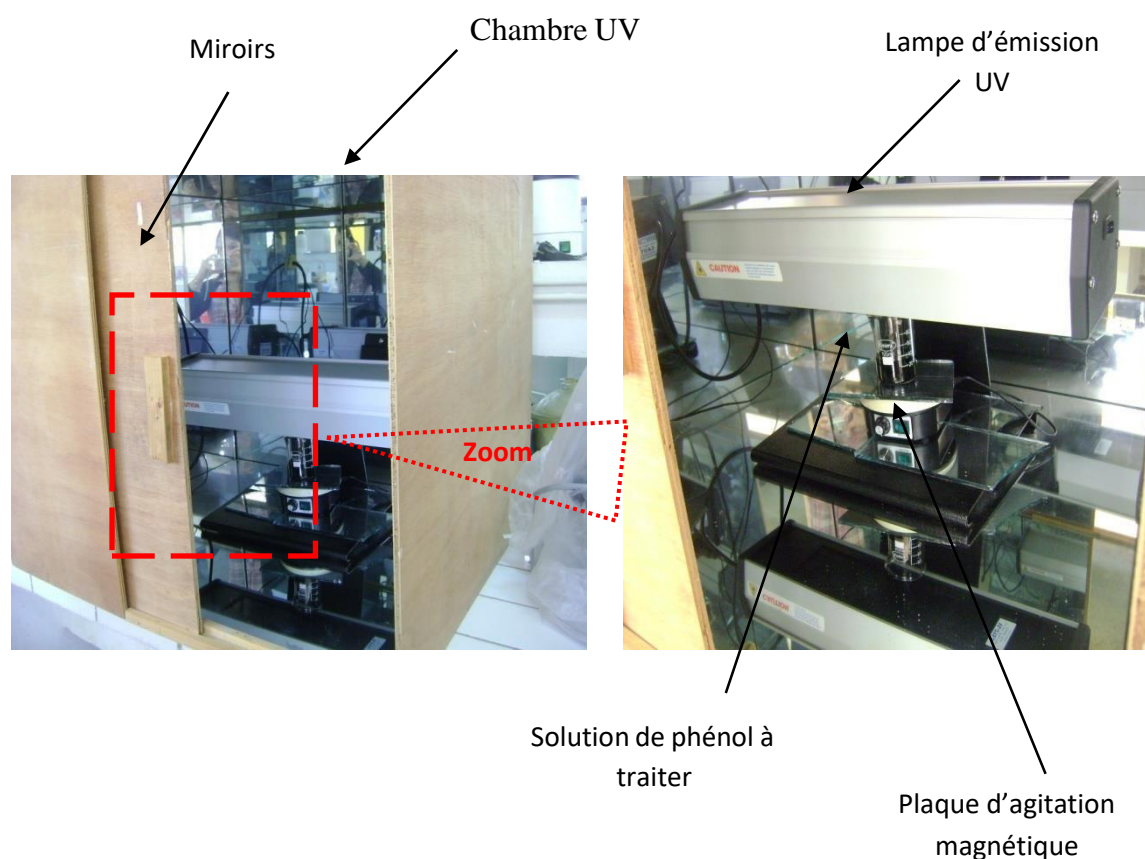


Figure IV.7 : dispositif expérimental d'irradiation.

La photocatalyse :

La suspension aqueuse (10^{-3} M en phénol) a été préparée par addition des quantités de 0,025 g en H 0.5%, H1%, H2.5%, H 5 % et H10% à 25 mL de la solution de phénol, pour obtenir les doses respectives de 1,0 g L⁻¹. La dose optimale sera la même pour tous les matériaux pour se mettre dans les mêmes conditions, et enfin permettre une comparaison objective. En aval de l'opération, la suspension aqueuse a fait l'objet d'une agitation modéré pendant 1 heure dans l'obscurité afin d'établir l'équilibre d'adsorption. Une fois cet équilibre réalisé entre la solution de phénol et les particules des différents matériaux hybrides, la suspension sera soumise à une photolyse directe par le biais d'une lampe UV opérant à 365 nm et générant une puissance de 60 watts. La photolyse d'une suspension liquide est communément appelée photocatalyse hétérogène. Les temps d'irradiation UV varient de 15 à 180 minutes. A la fin de l'opération, les échantillons sont soigneusement centrifugés pour l'élimination des particules solides. Le surnageant fera l'objet d'analyses physico-chimiques prouvant l'élimination du phénol ; entre autre, la demande chimique en oxygène (DCO) et spectroscopie UV/visible

Chapitre IV : Partie Expérimentale

La demande chimique en oxygène (DCO) [111] :

Les deux méthodes d'analyse utilisées dans notre étude sont la spectrophotométrie UV-visible, pour le suivi de l'élimination et la demande chimique en oxygène (DCO) pour le suivi de l'abattement de la DCO et le calcul du taux de dégradation, de la solution aqueuse du phénol.

La mesure de la demande chimique en oxygène (DCO) est une détermination de la matière organique dans l'eau basée sur son oxydabilité par le bichromate.

La valeur de la DCO caractérise les quantités de substances chimiquement oxydables présentes dans l'eau. C'est un des paramètres d'évaluation utilisée pour estimer les taxes de pollution que doivent payer les entreprises productrices d'effluents polluants. Il s'agit de la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder principalement les composés organiques présents dans l'eau.

Afin de vérifier la dégradation, nous avons suivi la variation de la demande chimique en oxygène des mélanges réactionnels en fonction du temps. Nous avons à cet effet, utilisé un DCO-mètre (Thermoreactor FB 15004) dans lequel des petites quantités de l'échantillon sont suffisantes. Le principe de mesure est basé sur le dosage par colorimétrie de l'excès de bichromate qui n'aurait pas réagi avec la matière organique.

La mesure de la DCO doit être faite simultanément sur les échantillons et sur l'eau pure qui est utilisé pour faire les différentes dilutions. Cette mesure constitue ce que l'on appelle le 'blanc'.

Un essai à blanc sera réaliser où l'eau à analyser sera remplacer par de l'eau distillée.

Préparation des solutions :

➤ Solution de digestion :

Dissoudre 80g de sulfate de mercure HgSO_4 dans 800mL d'eau, ajouter avec précaution 200mL d'acide sulfurique H_2SO_4 , laisser refroidir et ajouter 11.767g de dichromate de potassium $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ préalablement séché à 105°C pendant 2 heures, transférer la solution quantitativement dans une fiole jaugée de 1000 mL et compléter en volume.

➤ Réactif acide

Chapitre IV : Partie Expérimentale

Ajouter 1 g de sulfate d'argent Ag_2SO_4 à 40 mL d'eau distillée, ensuite verser 960 mL d'acide sulfurique H_2SO_4 et laisser reposer pendant 24 heures.

➤ *Solution de dosage*

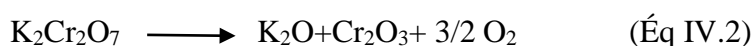
Solution titrée de Sulfate de fer II et d'ammonium hexahydraté $[(\text{NH}_4)_2 \text{Fe} (\text{SO}_4)_2, 6\text{H}_2\text{O}]$ de concentration 0.12 M : dissoudre 47 g de ce dernier dans l'eau distillé, ajouter 20 mL d'acide sulfurique, refroidir et diluer à 1000 mL.

Protocole d'analyse

5 mL de la solution de bichromate de potassium (0.24N) sont additionnés à 10 mL de l'échantillon. Le mélange est homogénéisé soigneusement puis mélangé à 15 mL d'acide sulfurique/sulfate d'argent en refroidissement avec précaution sous l'eau courante pour éviter toute perte de substances organiques volatiles. Puis la solution est soumise à une ébullition avec reflux pendant 2 heures dans un bloc chauffant de type thermoreactor modèle FB 15004 à une température de 150°C . Après refroidissement, le volume de l'échantillon est compléter à 75 mL avec de l'eau distillé en suite titrée avec le sulfate de fer II et d'ammonium en présence d'une ou deux gouttes de la solution féronie indicateur. La fin du dosage est détectée par le virement de la couleur verte ou rouge violacé.

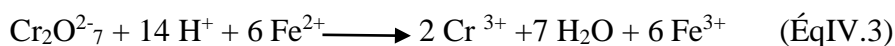
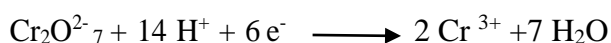
Equation mises en jeu :

Réaction (IV.2) oxydation des matières organiques par le dichromate de potassium :



Réaction (IV.3) d'oxydoréduction pour le dosage des ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ qui n'ont pas réagit lors de la réaction(IV.2)

par les ions Fe^{2+} :



Chapitre IV : Partie Expérimentale

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

Résultats et interprétation :

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

$$DCO \text{ (mg d'O}_2\text{/L)} = 8000 * C * (V_1 - V_2) / V_0 \quad (\text{Éq IV.4})$$

Où :

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

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

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

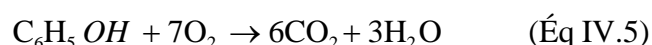
C : Titre de la solution de sel de Mohr versé pour l'échantillon (mL).

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

Mesure de la demande chimique en oxygène

Cette mesure est effectuée sur les échantillons prélevés au cours de l'irradiation de la solution aqueuse du phénol ($C_0=10^{-3}\text{M}$), lors du procédé photocatalytique. Après filtration à des intervalles réguliers de 15 à 180 minutes, on prélève 10 mL de chaque échantillon, qu'on soumettra au protocole décrit ci-dessus.

La demande chimique en oxygène est en relation directe avec la concentration totale des composés présents en solution. Elle reflète le degré de minéralisation 'global' d'une substance oxydable. Une minéralisation totale de $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ donnerait les réactions bilans suivantes :



En faisant le bilan de cette réaction, nous obtenons la valeur prévue par la stœchiométrie de la réaction que nous reportons sur le tableau **IV.6**.

Tableau IV.5. Valeur théorique calculée à partir de la réaction de minéralisation.

Espèce	
Concentration initiale ($C_0 = 10^{-3}$ M)	Phénol
Valeur attendue DCO en mg d'O ₂ /L	224

Les tableaux IV.7 et IV.8 et es figures IV.6 et IV.7 exprime la variation de la DCO ainsi que le taux de dégradation en fonction du temps de traitement présence des matériaux dans une dose optimale de 1 g/L.

Tableau IV.6. Valeurs de la demande chimique en oxygène en mg d'O₂/L pour les 5 matériaux hybrides en fonction du temps d'irradiation (DCO_{exp}=230,4mg d'O₂/L):

Temps (min)	15	30	60	120	180
H 0.5%	220,8	211,2	182,4	153,6	105,6
H 1%	192	172,8	67,2	38,4	9,6
H 2.5%	211,2	200,64	172,8	163,2	105,6
H 5%	220,8	211,2	192	182,4	172,8
H 10%	230,4	220,8	211,2	201,6	192

Tableau IV.7. Valeurs de la dégradation du phénol pour les 5 matériaux hybrides en fonction du temps d'irradiation :

Temps (min)	15	30	60	120	180
H 0.5%	4,2	8,3	20,83	33,33	54,16
H 1%	16,67	25	70,83	83,33	95,16
H 2.5%	9,09	12,91	25	41,17	54,17
H 5%	4,16	8,3	16,67	20,83	25
H 10%	0	4,16	8,33	12,5	16,67

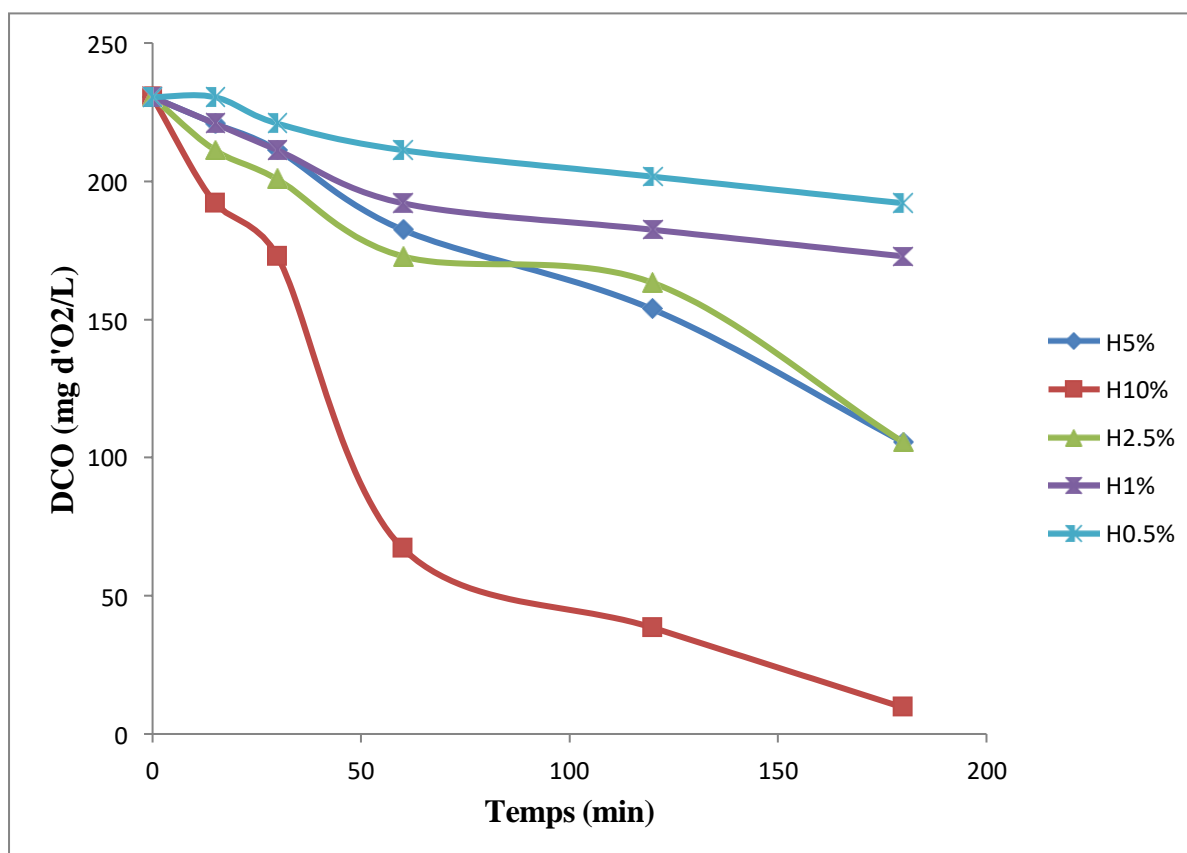


Figure IV.8. Evolution de la demande chimique en oxygène avec le temps d'irradiation pour la dégradation du phénol par les cinq matériaux hybrides étudiés (dose=1g/L, $pH_{naturel}=6$).

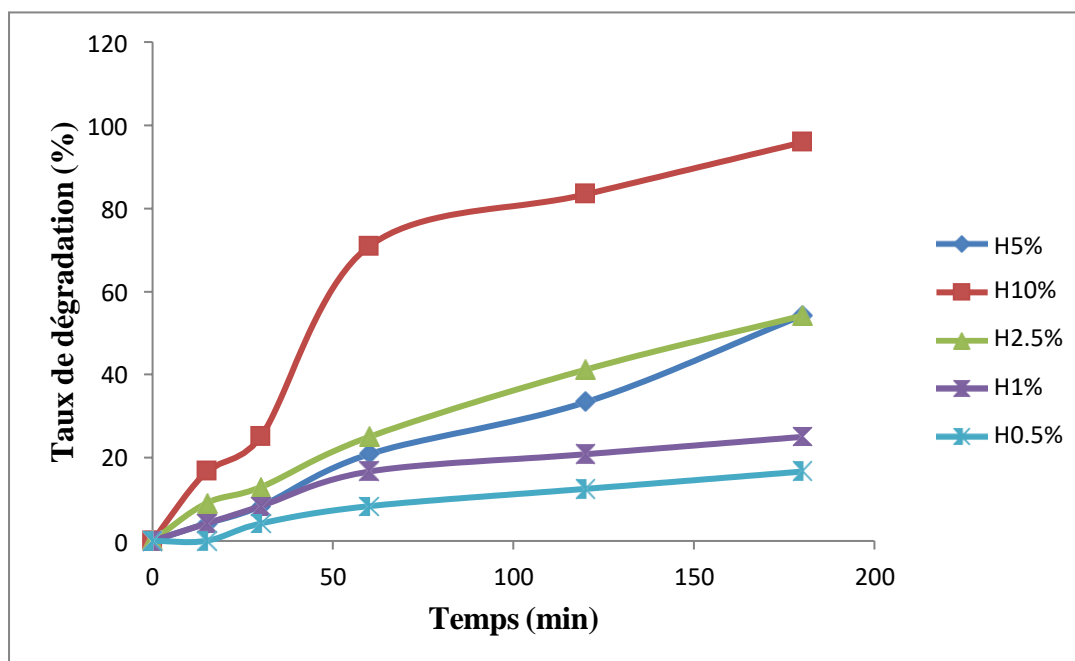


Figure IV.9. Taux de dégradation du phénol par les cinq matériaux hybrides étudiés.

D'après ces figures, on remarque que la valeur de DCO diminue avec l'augmentation du temps d'irradiation, confirmant l'oxydation du phénol. Pour l'hybride 10% un temps de 60 minutes est amplement suffisant pour réduire la DCO du phénol de 230.4 à 67.2 mg d'O₂/L correspondant à un taux de dégradation de 70,83 %, la figure IV.7 montre une phase lente de dégradation jusqu'à 30 min, suivie d'une forte baisse entre 30 et 60 min, où les valeurs de DCO chutent de 230,4 à 67,2 mg d'O₂/L correspondant à une dégradation de phénol de 70,83 %, la concentration globale du phénol est réduite en plus que moitié en moins de 60 min et la valeur de DCO obtenue est inférieure à la norme de régulation (120 mg d'O₂/L) après 60 min d'exposition, il est clair que le phénol est presque totalement dégradé, DCO=9,6 mg d'O₂/L correspondant à un taux de dégradation de 95,83% .

Pour les hybrides H5% et H2.5%, les résultats sont presque les mêmes, après 180 minutes d'irradiation on aboutit à 54% du taux de dégradation de la solution du phénol.

Et en dernier viennent les hybrides H1% et H0.5% avec un taux de dégradation de 25 et 16,67 % respectivement après un temps d'irradiation de 180min.

Chapitre IV : Partie Expérimentale

Séquence d'efficacité : $H10\% > H5\% > H2.5\% > H1\% > H0.5\%$

En présence de doses relativement élevées en TiO_2 , l'agrégation des particules diminue la surface de contact entre la solution et le TiO_2 , ce qui réduit le nombre de sites actifs à la surface. En conséquence, la lumière UV s'infiltré difficilement à cause de l'opacité de la solution à traiter [112-114].

Une autre tendance est observée puisque les taux de dégradation continuent de diminuer dans l'intervalle de doses appliquées pour cette étude. Cependant et à ce stade, il ne serait pas intéressant d'appliquer de fortes doses en photocatalyseurs pour des raisons économiques. Les résultats obtenus sont en accord avec ceux publiés dans la littérature :

- L'augmentation de la masse de photocatalyseur au-delà de la valeur relative à l'absorption totale de la lumière tend à diminuer le volume irradié, en masquant une partie de la surface photosensible, diminuant donc l'activité photocatalytique.
- L'augmentation de la concentration de TiO_2 favorise l'agglomération des particules, qui provoque une diminution considérable de sa surface spécifique, par suite, une réduction des sites actifs offerts à la réaction photocatalytique.

Evolutions spectrale :

L'analyse spectrophotométrique réalisée sur les échantillons traités par photocatalyse est présentée par les spectres UV/visibles de la figure IV.8. Les échantillons en question traités pendant une heure en présence de 1 g/L de matériau, dose inférieure à la dose optimale. Ce choix est justifié par un souci technico-économique, c'est-à-dire, limiter au maximum l'effet écran et économiser en quantités de matériaux.

La lecture des spectres montre que les matériaux utilisés améliorent significativement la photodégradation. Dès lors, un écart important est remarqué au niveau des intensités des bandes qui diminuent fortement en présence du catalyseur. Un décalage relatif, puisque chaque matériau marque une efficacité à part en empruntant des mécanismes appropriés.

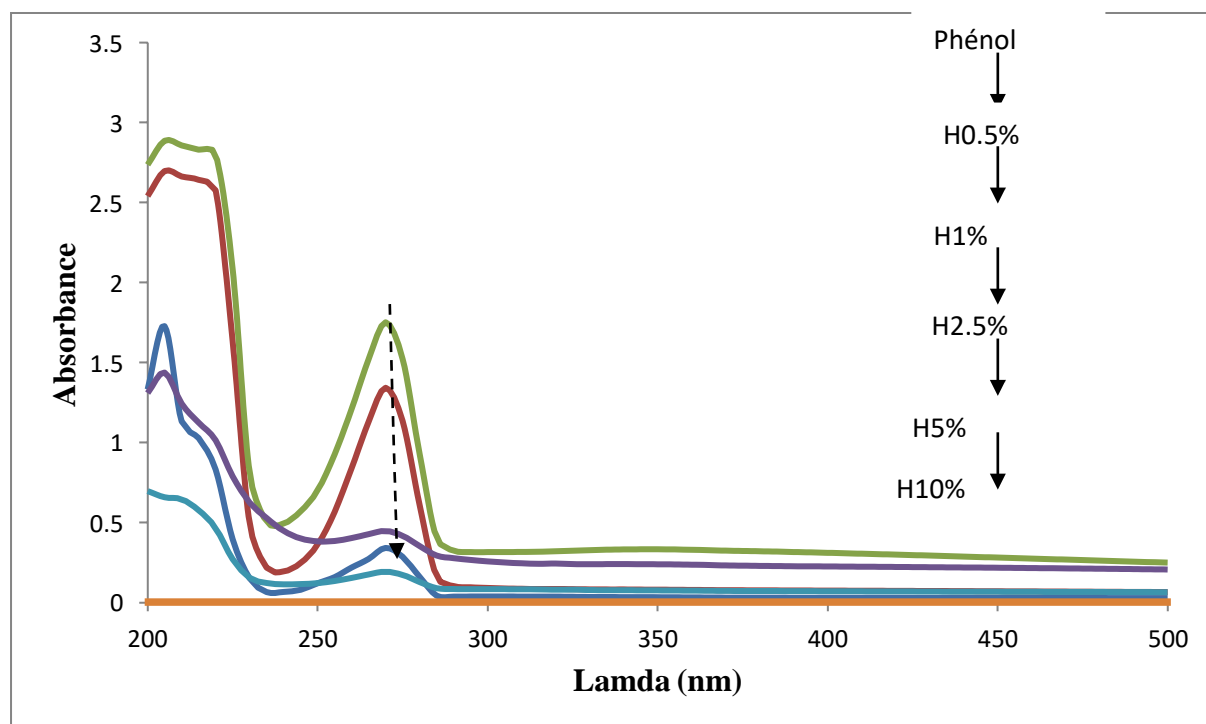


Figure IV.10. Spectres UV/visibles du phénol traités par photocatalyse.

D'après la figure, La diminution des absorbances est importante dans la partie UV. Effectivement, nous constatons une efficacité selon la séquence : H10% > H5% > H2.5% > H1% > H0.5%, la bande à 270 nm diminue jusqu'à disparition totale avec l'hybride de 10%. Ceci indique que la dégradation du phénol continue et le cycle benzène a continué à se séparer et à se transformer en composés moléculaires plus petits. Les bandes d'absorption entre 200 et 240 nm ont disparu, et aucune nouvelle bande n'est apparue contrairement, indiquant que les intermédiaires aromatiques ont été complètement dégradés en CO₂ et H₂O comme rapporté dans plusieurs études.

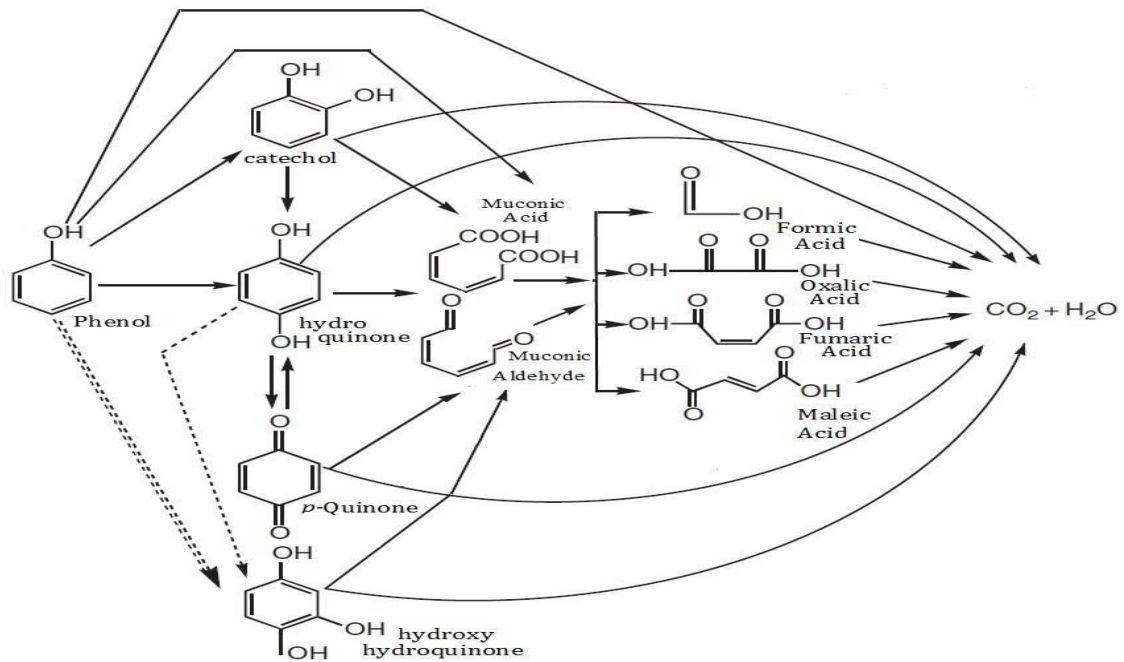


Figure IV.11. Mécanisme réactionnel de la dégradation du phénol.

Ce mécanisme présente en détail le chemin réactionnel de la décomposition du phénol ainsi que les intermédiaires. Il montre que la dégradation du phénol donne généralement le catéchol et / ou l'hydroquinone en tant que produits intermédiaires hydroxylés primaires pouvant se transformer par la suite en produits intermédiaires secondaires entièrement hydroxylés (p-quinone ou un groupe hydroxy hydroquinone). Cette étape est suivie par la fragmentation des phénols dihydroxylés pour former l'acide miconique muconique aldéhyde. Ce dernier se dégrade aussi en acides organiques simples tels que l'acide oxalique, l'acide maléique, l'acide fumarique, ...etc, qui sont par la suite minéralisés pour former les produits finaux : CO_2 et H_2O .

Mécanisme de dégradation de phénol par le photocatalyseur hybride :

La dégradation du phénol est efficace en présence de l'hybride ($\text{CAP}+\text{TiO}_2$). Cette activité photocatalytique accrue du CAP imprégné par TiO_2 pourrait être liée à une synergie entre les deux matériaux soient le charbon et l'oxyde de titane. En effet, le photocatalyseur hybride devrait être capable d'oxyder les espèces en solution par quatre mécanismes simultanés:

Chapitre IV : Partie Expérimentale

(1) Le CAP agit non seulement comme un support pour les particules de TiO_2 fines, mais aussi agit comme un absorbant physique qui attire des photons incidents. D'autre part, une autre fraction de substrats adsorbés sur le CAP et ne présentant pas de contact avec des nanoparticules de TiO_2 , subit une dégradation par attaque d'espèces réactives générées sur la surface du photocatalyseur TiO_2 en migrant sur la surface du charbon. Tel que rapporté [114-122], les espèces réactives de l'oxygène peuvent diffuser sur des distances de sous-millimètre à partir de la surface de l'oxyde de titane, de sorte que certaines espèces réactives de l'oxygène peuvent atteindre le composé cible situé sur la surface du charbon, où la majeure partie du substrat reste adsorbée.

(2) Le CAP possédant une très grande surface spécifique et une porosité assez développée présenterait des caractéristiques adsorptives actives. Ainsi les molécules organiques ont tendance à s'adsorber avant le transfert vers le centre de dégradation de TiO_2 . Il est à signaler que la réaction d'adsorption à la surface du catalyseur est une étape importante dans le processus photocatalytique.

(3) L'oxydation directe sur le semi-conducteur (TiO_2) par les trous photo-induits présents dans la surface externe ont beaucoup plus de chance de recevoir la lumière. Le mécanisme de la photocatalyse implique la élévation d'un électron (e^-) à partir de la bande de valence (VB) dans la bande de conduction (CB) de TiO_2 , en créant un trou (h^+) dans la VB:

$\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow e_{cb}^- + h_{vb}^+$ (4) L'oxydation du colorant dans la solution par des attaques successives par le radical hydroxyle comme suit: $h_{vb}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}\cdot + \text{H}^+$.

Conclusions

Le phénol a été choisi comme polluant organique non pas pour l'intérêt propre de sa dégradation catalytique, car cette molécule a été largement étudiée dans la littérature, mais pour sa large utilisation comme matière première dans l'industrie. Il représente l'une des matières organiques la plus toxique contenue dans les eaux de rejets industriels

Ce travail s'inscrit dans le cadre de la dépollution des eaux de rejets industriels riches en composés organiques toxiques. Ils a pour but d'étudier et d'évaluer la performance des catalyseurs synthétisés pour la photodégradation des polluants organiques. Pour cette étude, le phénol a été choisi comme polluant organique modèle. Nous avons donc deux objectifs à atteindre. Premièrement, il s'agissait de préparer nos matériaux hybrides à partir du charbon actif local et de l'anatase, d'une part et d'étudier l'effet de la variation du rapport CAP/TiO₂, d'une autre part. Deuxièmement, l'activité catalytique des hybrides préparés a été évaluée dans la photodégradation du phénol par rayonnement UV à 365 nm.

L'activité photocatalytique a été vérifiée par spectroscopie UV/visible et demande chimique en Oxygène (DCO). Cette démarche analytique a été suffisante pour classer les matériaux selon l'échelle d'efficacité suivante : H10% > H5% > H2.5% > H1% > H0.5%.

L'augmentation de la concentration pour TiO₂ au-delà de 1 g/L favorise l'agglomération des particules, qui provoque une diminution considérable de sa surface spécifique, par suite, une réduction des sites actifs offerts à la réaction photocatalytique.

Nous pensons que la dégradation du phénol suit le mécanisme suivant :

- Hybride : adsorption par le CAP-dégradation par TiO₂ dans les pores de CAP - désorption

Ce travail a permis d'élaborer des matériaux peu coûteux et rentables pour des procédés d'épuration des eaux. D'autres investigations permettront d'établir un mécanisme de dégradation globale au sein des phases liquide et solide. Il serait aussi très opportun de mener les mêmes expériences à une échelle pilote afin d'insérer le procédé dans une chaîne de traitement. En dernier, il serait très important d'entamer une étude technico-économique pour calculer les coûts relatifs aux opérations d'adsorption et de photocatalyse.

Références

1. Z. Rappoport, "The Chemistry of Phenols", John Wiley & Sons Ltd, Chichester, England (2003).
 2. 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).
 3. 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.
 4. B. Charriere, "Les composés phénoliques marqueur s de la matière organique terrestre dans deux écosystème 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).
 5. L.A. Pacheco Palencia, "Chemical characterization, bioactive properties and pigments stability of polyphenolics in ACAI (Euterpe Oleracea Mart)", PhD Thesis, Texas A&M University, U.S.A (2009).
 6. L. Layton, "Reversing itself, FDA expresses concerns over health risks from BPA", Washington Post, U.S.A (2010).
 7. D. Podlipna, M.Cichna-Marki, "Determination of bisphenol A in canned fish by sol–gel immunoaffinity chromatography, HPLC and fluorescence detection", European Food Research Technology 224 (2007) 629-634.
 8. J. Moreira del Rio, "Photocatalytic degradation of phenolic compounds in water: irradiation and kinetic modeling", PhD thesis, University of Western Ontario, Canada (2011).
 9. 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).
 10. 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.
 11. INRS. "Fiche Toxicologique", Institut National de Recherche et de Sécurité, (2008).
 12. 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).
- [13] 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

Références

- [14] R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta, Advanced oxidation process (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today*, 53(1999) 51-59
- [15] 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.
- [16] R. Huchon, "Activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports médias: applications à la conception d'un photoréacteur pilote". Thèse de Doctorat, Université de Lyon I, (2006) pp 235
- [17] 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).
- [18] 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
- [19] A. Piscopo, "traitement de l'eau par photocatalyse ", thèse de doctorat.
- [20] R. Huchon, "Activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports (médias) application à la conception d'un photoréacteur pilote", thèse de doctorat; Université Claude Bernard – Lyon, (2006)
- [21] 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).
- [22] G. Musseau, "La photocatalyse: une méthode de dépollution des eaux ", I.U.T de Nantes Institut des Matériaux Jean Rouxel, (1999).
- [23] Y. Shimizu, T. Hyodo, M. Egashira, *Journal of the European Ceramic Society* 24 (2004) 1389.
- [24] O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, *Progress in Solid State Chemistry* 32 (2004) 33.
- [25] C. Longo, M-A. De Paoli, *J. Braz. Chem. Soc.*, 14 (2003) 889.
- [26] A.I. Kontos, A.G. Kontos, D.S. Tsoukleris, G.D. Valchos, P. Falaras, *Thin Solid Films* 515 (2007) 7370-7375.
- [27] S. Karuppuchamy, J.M. Jeong, *Materials Chemistry and Physics* 93 (2005) 251-254
- [28] S. Mathur, V. Sivakov, H. Shen, S. Barth, C. Cavelius, A. Nilsson, P. Kuhn, *Thin Solid Films* 502 (2006) 88.
- [29] P. Suppan, *Chemistry and Light*, Royal Society, of chemistry, Cambridge, 5, (1994).

Références

- [30] H.Le Roux , L.Glasser, *Journal of Materials Chemistry*, 7(5), 843-851, (1997).
- [31] E.P.Meagher, G.A.Lager, *Can. Miner.*, 17, 77, (1979)
- [33] R.I. Bickley, T. Gonzalez-Carreno, J.S. Lees, L. Palmisano, R.J.D. Tilley, *J. Solid StateChem.* 92 (1991) 178-190.
- [34] U. Diebold, *Surface Science Reports* 48 (2003) 53-229.
- [35] M. Formenti, F. Juillet, S.J. Teichner, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris* 270 (1970) 138-141
- [36] C.Yannick, "Oxydation photocatalytique des composés organique volatils", thèse de doctorat ; Université de Montréal, (2000).
- [37] 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).
- [38] 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).
- [39] C. Karunakaran, P. Anilkumar, *J. Molecular Catal. A: Chem.* 265 (2007) 153-158
- [40] Y. Bessekhoud, D. Robert, J.V. Weber, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 157 (2003) 47-53
- [41] F. Sunada, A. Heller, *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998) 282-286
- [42] C. Shifu, *Environ Sci.* 17 (1996) 33-35
- [43] A. Fernandez, G. Lassaletta, V M. Jimenez, A. Justo, A R. Gonzalez-Elipe, J M. Herrman, H. Tahihi, Y. Aît Ichou, *Appl. Catal. B: Environ.* 7 (1995) 49-63.
- [44] N. Takeda, N. Iwata, T. Torimoto, H. Yoneyama, *J. Catal.* 177 (1998) 240-246
- [45] S.H.Kuo, "Decomposition of dyes by titanium dioxide thin films prepared by sol gel method", thèse doctorat; University of China, (2004).
- [46] M.Laperto, "A strategy for xenobiotic removal using photocatalytic treatment, microbial degradation or integrated photocatalytic-biological process", thèse doctorat; University of Dijon, (2006).
- [47] J.M. Herrmann, *Catal. Today* 53 (1999) 115-129.
- [48] J.M. Herrmann, C. Guillard, P. Pichat, *Catal. Today* 17 (1993) 7-20.
- [49] A. Fujishima, K. Honda, *Nature* 238 (1972) 37-38.

Références

- [50] J.M. Herrmann, H. Courbon, P. Pichat, *J. Catal.* 108 (1987) 426-432.
- [51] J.M. Herrmann, J. Disdier, P. Pichat, *J. Catal.* 113 (1988) 72-81.
- [52] 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.
- [53] 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).
- [54] Review, Carbonaceous nanomaterials for the enhancement of TiO₂ photocatalysis, Rowan Leary, Aidan Westwood *Carbon* 49 (2011) 741-772 (1989).
- [55] J.F.Tanguay, S.L.Suib, R.W.Coughlin, *J. Catal.*, 117, 335, (1989).
- [140] N.Takeda, T.Torimoto, S.Samphath, S.Kuwabata, H.Yoneyama, *J. Phys. Chem.*, 99,9986, (1995).
- [56] C.Minero, F.Catozzo, E.Pelizzetti, *Langmuir*, 8, 489, (1992).
- [57] J.Matos, J.Laine, J.M.Herrmann, *J. Appl. Catal. B: Environ.*, 18, 281–291, (1998).
- [58] H.Uchida, S.Itoh, H.Yoneyama, *Chem. Lett.*, 1995, (1993).
- [59] J.Matos, J.Laine, J.M.Herrmann, *Carbon*, 37, 1870, (1999).
- [60] C.Sanchez, Application of hybrid organic-inorganic nanocomposites, *J.Mater.chem.*, 2005,15,3559-3592.
- [61] C.Sanchez, P.Belleville, M.Popall, L.Nicole L, application of advanced hybrid organic-inorganic nanomaterials : from laboratory to market, *chem. Soc.Rev.*, 2011,40,696-753.
- [62] L.Nicole, L.Rozes, C.Sanchez, Integrative Approches to Hybrid Multifunctional Materials: From Multidisciplinary Research to Applied Technologies, *Adv.Mater.*, 2010,22,3208-3214.
- [63] K.C.Krogman, T.Druffel, M.K.Sunkara, Anti-reflective optical coatings incorporating nanoparticles, *Nanotechnology*, 2005, 16, S338-S343.
- [64] 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.
- [65] 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.

Références

- [66] 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.
- [67] S.Takahashi, H.A.Goldberg, C.A.Feeney, D.P.Kaim, M.Farrell, O'Leary K., Paul D.R., Gas barrier properties of butyl rubber/vermiculite nanocomposites coatings, Polymer, 2006,47,3083-3093.
- [68] G.Schottner, K.Rose, U.Posset, Scratch and Abrasion Resistant Coatings on Plastic Lenses-State of the Art, Current Development and Perspectives, J. Sol-gel Sci and Technol., 2003,27,71-79.
- [69] V.Vergnat, " Matériaux hybrides organiques-inorganiques par greffage covalent de polymères sur des oxydes métalliques ", thèse de doctorat ; Université de STRASBOURG, (2011).
- [70] J.Porque, these de Doctorat, Université Montpellier 2,1998.
- [71] H. Schmidt, I.Non-Cryst. Solids, 73, (1985).
- [72] A.C.Balazs, T.Emrick, T.P.Russell, Nanoparticle Polymer Composites : Where Two small worlds Meet, Science, 2006,314,1107-1110.
- [73] 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.
- [74] 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.
- [75] E.Jacquelot, J.Galy, J.F.Gérard, A.Roche, E.Chevet, Verchère D., Morphology and thermo-mechanical properties of new hybrid coatings based on polyester/melanine resin and pyrogenic silica, 2009,66, 86-92.
- [76] N.Cygankiewicz, these de doctorat, Université Montpellier 2, 1985.
- [77] H.Dislich, P. Hinz, J.Non-Cryst.Solids, 48, (1982) ,11.
- [78] 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)

Références

- [79] 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.
- [80] 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.
- [81] 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.
- [82] 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.
- [83] A.Bagreev, and T.J.Bandosz, On the Mechanism of Hydrogen Sulfide Removal from Moist Air on Catalytic Carbonaceous Adsorbents.*Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2005.44 (3):p.530538.
- [84] 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.
- [85] 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.
- [86] 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.
- [87] 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.
- [88] M.Kobyra, 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.
- [89] 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.
- [90] 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.

Références

- [91] 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.
- [92] 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
- [93] F.Rodriguez-reinoso, The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. *Carbon*, 1998.36(3):p.159-175.
- [94] 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.
- [95] H.P.Boehm, Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. *Carbon*, 2002.40(2):p.145-149
- [96] A.Bagree, H.Rahman, and T.J.Bandosz, Thermal regeneration of a spent activated carbon previously used as hydrogen sulfide adsorbent. *Carbon*, 2011.39(9):p.1319-1326.
- [97] A.Bagree, H.Rahman, and T.J.Bandosz, Thermal regeneration of a spent activated carbon previously used as hydrogen sulfide adsorbent. *Carbon*, 2011.39(9):p.1319-1326.
- [98] A.Bagreev, H.Rahman, and T.J.Bandosz, Study of H_2S Adsorption and Water Regeneration of Spent Coconut –Based Activated Carbon. *Environmental Science and Technology*, 2000.34(21):p.4587-4592.
- [99] D.V.Brazhnyk, et al., Oxidation of H_2S on activated carbon KAU and influence of the surface state. *Applied catalysis B: Environmental*, 2007.70(1-4):p.557-566
- [100] 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.
- [101] J. Avom, J. Ketcha, M . R . L . Matip et P. Gertmain. Adsorption isotherme de l'acide acétique par des charbons d'origine végétale. *African Journal of Science and Technology*, 2, 2, 1 – 7. (2001).
- [102] K. Vasanth Kumar, S. Sivanesan and V. Ramamurthi. Adsorption of Methylene Blue onto pithophora sp. *Green Page- The Global Directory For Environmentzl Technology*2. Html. June (2004).
- [103] Z. Wu, Y. Sugimoto, Y. Kawashima. Effect of demineralization and catalyst addition on N_2 formation during coal pyrolysis and on char gasification. *Fuel*. vol. 82 (15-17), p. 2057-2064. (2003).
- [104] D. P. Ye, J. B. Agnew, D. K. Zhang, Gasification of a south australian low-rank coal

Références

with carbon dioxide and steam : kinetics and reactivity studies. *Fuel*. vol. 77 (11), p. 1209-1219. (1998).

[105] J.M.Encinar, J.F.Gonzalez, J.J.Rodriguez, M.J.Ramiro, Catalysed and uncatalysed steam gasification of eucalyptus char: influence of variables and kinetic study. *Fuel*. vol. 80 (14), p. 2025-2036. (2001).

[106] F.A. Batzias, D.K. Sidoras, Simulation of methylene blue adsorption by salts-treated beech sawdust in batch and fixed-bed systems. *Journal of Hazardous Materials* 149 (2007) 8–17.

[107] S. Elbariji, M.Elamine, H. Eljazouli, H. Kabli , A. Lacherai , A. Albourine ,. Traitement et valorisation des sous-produits du bois. Application a l'élimination des colorants industriels. *C. R. Chimie* 9 (2006) 1314–1321.

[108] P. Pengthamkeerati , T. Satapanajaru, O. Singchan..Sorption of reactive dye from aqueous solution on biomass fly ash. *Journal of Hazardous Materials* 153 (2008) 1149–1156

[109] M.P.M.Whittaker, and L.I.Grindstaff, 1974. "Production of activated carbon from rubber and a carbonaceous binder". US Patent 3,822,218

110] S. SAKTIVEL, B. NEPPOLIAN, M. V. SANKAR, B. ARABINDOO, M. PALANICAMY, V. MURUGESAN, « Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂ », *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2003, 77, 65-82.

[111] AFNOR, ' la qualité de l'eau, tome II', NFT 90-102, 1999.

[112] S. BOUAFIA-CERGUI, « Photocatalyse solaire : une solution émergente pour la dépollution des eaux », centre de développement des énergies renouvelables, Algérienne, 2005.

[113] D. M. BLAKE, P. C. MANESS, Z. HUANG, W. A. JACOBY, « Application of the photocatalytic chemistry of TiO₂ to disinfection and the killing of cancer cells, *Separation and Purification Methods* », 1999, 28 (1), 1-50

[114] M.Karkmaz, E. Puzenat, C. Guillard, J. M. Herrmann, "Photocatalytic degradation of the alimentary azo dye amaranth Mineralization of the azo group to nitrogen", *Applied Catalysis B: Environmental* 51, 183–194, (2004).

[115] S.Kenfack, "Helio-photo-fenton enhancement of the biodegradability of biorecalcitrant wastewater:physico-chimical and technical aspects", thèse doctorat, (2006).

[128] X.Li, Y. Huang, J.F. Chen, X. Tao, *Journal of catalysis communications* 20 (2012) 94-

Références

98.

[116] Z. Zainal, C.Y. Lee, M.Z. Hussein, A. Kassim, N.A.Yusof, *Journal of Hazardous materials* 146 (2007) 73-80.

[117] H.Lachheb, R.Puzenat, A. Houas, M.Ksibi, *Applied Catalysis B : Environmental* 39 (2002) 75-90.

[118] W.Baran, E.Adamek, A.MAKOWSKI, *Journal of chemical engineering* (2008).

[119] STYLIDI, M. ; KONDARIDES, D.I. ; VERYKIOS, X.E. «Visible light- induced photocatalytic degradation of Acid Orange 7 in aqueous TiO₂ suspension». *Applied Catalysis B : Environmental*, 47, 189 (2004).

[120] M.H.HABIBI, A. HASSANZADEH, S. MAHDAVI, «The effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of three azo dyes in aqueous TiO₂ suspension ». *Journal of photochemistry.*, 172, 89 (2005).

[121] R.COMPARELLI, E. FANIZZIA, P.D.COZZOLI, G.MASCOLO, «Photocatalytic degradation of azo dyes by organic-capped anatase TiO₂ nanocrystals immobilized onto substrates ». *Applied Catalysis B : Environmental.*, 55, 81 (2005).

[122] M.Karkmaz, E.Puzena, C.Guillard, J.M.Herrmann, 2004. Photocatalytic degradation of the alimentary azo dye amaranth Mineralization of the azo group to nitrogen. *Appl. Catal. B: Environ.* 51, 183–194.