

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة عبد الحميد بن باديس – مستغانم

Université Abdelhamid benBadisde Mostaganem



قسم الكيمياء

Département de chimie

Date de dépôt..... Sous le n° :...../2017

Mémoire de fin d'étude pour l'obtention du diplôme de Master
Spécialité : Analyses Spectrales en Chimie

Thème

**DEGRADATION
PHOTOCATALYTIQUE D'UN
MICRO-POLLUANT PAR LE
DIOXIDE DE TITANE.**

Présenter par : BoubegraNadjat

Devant le jury composé de :

Président

Examineur

Encadreur : H.Belayachi

M.C.B

Université de Mostaganem

ANNEE UNIVERSITAIRE 2016/2017

Résumé

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

L'oxyde de titane dans sa phase anatase a été utilisé pour dégrader le Réactif Noir 5. Le traitement a été effectué en présence d'un matériau hybride synthétisé par imprégnation du charbon actif valorisé par du TiO₂-anatase.

Le RB5 a fait l'objet de réaction en présence des trois matériaux pour vérifier leurs propriétés photocatalytiques.

Le matériau synthétisé a 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

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

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

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

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

De nos jours, les principales causes de pollution de l'environnement proviennent de la production et de l'utilisation de diverses sources d'énergie, de l'agriculture et des activités industrielles. En effet, les activités industrielles produisent des milliers de tonnes de déchets.

L'utilisation exagérée des colorants, engrais, herbicides, des rejets des effluents industriels, ainsi que les déchets ménagers sont les principales causes de contamination. Les eaux de surface et nappes phréatiques contaminées, perturbent l'équilibre de la nature modifiant ainsi les milieux et les rendant parfois impropres à la vie. La diversité des espèces animales et végétales s'en trouvent diminuée [3].

Le textile est le secteur industriel le plus polluant et le plus consommateur d'eau. Il engendre des eaux de rejets très toxiques du fait de la présence de plusieurs composés chimiques : colorants, tensioactifs et métaux lourds. Le secteur textile se trouve dans

INTRODUCTION GENERALE

l'obligation de traiter ces rejets et éventuellement les recycler, avant de les déverser vers les stations d'épurations.

Les colorants occupent une place importante dans les composés organiques synthétiques. En général, ces colorants de synthèse présentent un aspect pratique et économique plus attractif mais également une source de pollution plus importante. Les colorants de synthèse, toxiques pour la plupart, sont largement utilisés dans l'industrie du textile. Ces substances sont classées en deux familles, les colorants solubles dans l'eau et insolubles dans l'eau. Les colorants solubles dans l'eau sont néfastes pour l'environnement, leurs rejets dans les systèmes aquatiques causent des dommages à l'environnement en raison de leur toxicité, ce qui impose leur traitement. Mais la complexité de ces polluants est leur couleur affectent énormément l'efficacité des traitements classiques appliqués.

La recherche de méthodes alternatives ou complémentaires pour le traitement des eaux usées a conduit depuis quelques années à l'émergence de nouvelles technologies. Parmi ces technologies, les procédés dits d'oxydation avancés (POA) sont en plein essor. Il s'agit de technologies basées sur la production d'espèces réactives oxydantes non sélectives qui vont permettre l'oxydation d'un grand nombre de polluants organiques. L'oxydant le plus utilisé est le radical hydroxyle en raison de sa haute réactivité ($E^\circ = 2,8 \text{ V/ENH}$). Là aussi, et au fil du temps, les spécialistes se sont rendus compte que l'efficacité du traitement dépendait d'une énergie continue (lumière UV ou source électrique) ou que le procédé faisait intervenir des réactifs toxiques pour produire plus d'espèces excitées [4,5].

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'activer chimiquement des marcs de raisin pour obtenir un charbon actif peu onéreux. Son imprégnation par du TiO_2 -anatase le rendant photosensible mais sans diminuer de ces capacités adsorptives.

Cette procédure a fait le centre de notre travail de thèse dont le mémoire a été divisé en trois grandes parties :

Partie A : la première partie est une revue bibliographique composée de trois chapitres, les différents types de colorants et leur utilisation dans l'industrie. Le deuxième l'état de l'art sur la dégradation chimique dans sa globalité, les procédés d'oxydation avancés et nous

INTRODUCTION GENERALE

présentons les connaissances et les travaux acquises à ce jour sur la photocatalyse et le dernier volet sur les matériaux hybrides et les principales méthodes de dépôt de nanomatériaux ;

Partie B : est divisée en trois chapitres, un premier chapitre abordera les différentes méthodes de caractérisation des poudres par des techniques d'analyse de surface et de volume ainsi que les méthodes expérimentales et analytiques, propres à des techniques d'élimination à savoir : la dégradation photocatalytique. Le deuxième chapitre est dédié à l'élaboration et la caractérisation des matériaux utilisées dans cette étude. Le troisième chapitre est consacré à l'étude de la dégradation photocatalytique des colorants sur TiO₂-supporté.

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

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE.....	01
Références	04
PARTIE A : SYNTHESES BIBLIOGRAPHIQUES.	
- CHAPITRE I : LES COLORANTS.	
A.I.1.Introduction	05
A.I.2.Utilisations et applications des colorants.....	05
A.I.3.Classification des colorants.....	05
A.I.4.Colorants azoïques	06
A.I.4.1.Définition des colorants azoïques	06
A.I.4.2.Synthèse des colorants azoïques.....	06
A.I.4.3.Réactivité des colorants azoïques.....	07
A.I.5.Toxicité de colorants azoïques.....	07
A.I.5.1.Nécessité de traiter les eaux contaminées en colorant.....	07
CHAPITRE II : PROCÉDES D'OXYDATION AVANCÉES	
A.II.1.Introduction.....	08
A.II.2.Les différents procédés d'oxydations.....	08
A.II.3.La photocatalyse.....	09
A.II.3.1.Photocatalyse en milieu hétérogène	10
a) Catalyse.....	10
1) Transfert des réactifs vers la surface.....	10
2) Adsorption des réactifs adsorbée à la surface.....	10
3) Interaction entre réactifs sur le catalyseur	10
4) Désorption des produits de la surface catalytique.....	11

Sommaire

5) Transfert des produits quittant le catalyseur.....	11
b) Principe de la photocatalyse.....	11
c)Facteurs affectant la photocatalyse hétérogène.....	12
d) Avantages de la photocatalyse en milieu homogène.....	12

CHAPITRE III : Matériaux hybrides.

A.III.1.Introduction.....	13
A.III.2.Définition des Matériaux hybrides.....	14
A.III.3.Clasement des matériaux hybrides.....	14
-les matériaux de classe I.....	14
-les matériaux de classe II.....	14
A.III.4.Elaboration des matériaux hybrides.....	15
A.III.4.1.Catalyseur fixe après synthèse.....	15
A.III.4.2.Catalyseur généré in-situ.....	15
A.III.5.Paramètre à prendre en compte.....	16
A.III.6.Les matériaux carbonés comme catalyseur.....	17
-Le charbon actif.....	17
-Une voie d'activation physique en deux étapes.....	17
-Une voie d'activation chimique.....	17
A.III.7.Conclusion.....	19
Références.....	20

PARTIE B: Procédure Expérimentale.

CHAPITRE I:Matériels et Méthodes.

B.I.1.Introduction.....	23
-------------------------	----

Sommaire

B.I.2. Techniques de caractérisation.....	23
B.I.2.1. Analyse Infra Rouge à Transfert de Fourier (FTIR).....	23
B.I.2.2. Indice diode.....	24
I.2.2.1. Définition.....	24
I.2.2.2. Méthode idiométrique.....	24
I.2.2.3. Réactifs.....	25
I.2.2.4. Préparation des solutions.....	25
I.2.2.5. Détermination de l'indice diode.....	25
B.I.2.3. Indice de bleu de Méthylène.....	26
I.2.3.1. Définition.....	26
I.2.3.2. Réactifs.....	26
I.2.3.3. Détermination de l'indice de bleu de Méthylène.....	26
B.I.2.4. pH de point de charge Zéro (pH_{pcz}).....	27
I.2.4.1. Définition.....	27
I.2.4.2. Protocole expérimentale.....	27
B.I.3. Choix des Molécules étudiées.....	28
B.I.4. Caractéristique physico-chimique du RB5.....	28
B.I.5. Méthodologie expérimentale.....	30
I.5.1. Préparation des solutions aqueuses.....	30
I.5.2. Dosage par spectrophotométrie.....	30
I.5.2.1. Loi d'adsorption.....	31
I.5.2.2. Loi de Beer Lambert.....	31
I.5.2.3. Etalonnage des solutions.....	32

Sommaire

B.I.6.Procédure de photodégradation.....	34
I.6.1.D'isspositif d'irradiation.....	34
I.6.2.La photolyse.....	34
I.6.3.La photocatalyse.....	35
I.6.4.La demande chimique en oxygène.....	35
I.6.4.1.Préparation des solutions.....	36
• Solution de digestion.....	36
• Réactif acides.....	36
• Solution de dosage.....	36
I.6.4.2.Protocole d'analyse.....	36
I.6.4.3.Equation mise en jeu.....	37
I.6.4.4.Résultats et interprétation.....	37
I.6.5.Dosage des sulfates.....	38
I.6.5.1.Principe.....	38
I.6.5.2.Réactif.....	38
I.6.5.3.Courbe d'étalonnage.....	38
I.6.5.4.Mesure.....	39
I.6.6.Dosage des nitrate.....	39
I.6.6.1.Réactifs.....	39
I.6.6.2.Courbe d'etalonnage.....	39
I.6.6.3.Mode opératoire.....	40
CHAPITRE II: Elaboration et caractérisation des matériaux.	
B.II.1.Introduction.....	41

Sommaire

B.II.2.Synthèse des matériaux.....	41
II.2.1.Choix du photocatalyseur.....	42
II.2.2.Support.....	42
II.2.2.1.Paramètres à prendre en compte.....	42
II.2.2.2.Préparation du support adsorbant.....	43
B.II.3.Elaboration de l'hybride (CAP-TiO ₂ -anatase)	45
B.II.4.Caractérisation des matériaux.....	46
II.4.1.Etude des états de surfaces par FTIR.....	46
II.4.2.Indice d'iode.....	47
II.4.3.Détermination de l'indice de bleu de méthylène.....	48
II.4.4.pH de point de charge zéro PH _{PCZ}	49
CHAPITRE III : Application photocatalytique.	
B.III.1.Introduction.....	51
B.III.2.Photocatalyse direct on colorant.....	51
B.III.3.Dose optimale de TiO ₂ –anatase.....	51
B.III.4.Effet du PH initiale sur la photodégradation	55
B.III.5.Evolution des spectres UV/Visibles	56
B.III.6.Dégradation – Ménéralisation.....	58
a) Mesure de la mande chimique en oxygène.....	58
b) Mesure de la concentration des Sulfates.....	60
c) Mesure de la concentration des nitrates.....	61
Référence	62
Conclusion	65

Chapitre I : Les colorants

A.I.1.Introduction :

Les colorants occupent une place importante dans les composés organiques synthétiques. Ils sont utilisés en grande quantité dans les industries : textile, plastique, tannerie, et sont de ce fait des polluants industriels communs. Leurs rejets dans les systèmes aquatiques causent des dommages à l'environnement en raison de leur toxicité, ce qui impose leur traitement. Mais la complexité de ces polluants est leur affect énormément l'efficacité des traitements classiquement appliqués [1].

A.I.2.Utilisation et application des colorants :

Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants [2].

- Dans l'industrie textile et de leur fourrure, du cuir (textile à usage vestimentaire, de décoration, de bâtiment, de transport, textile à usage médicale ...).
- Dans l'industrie de matières plastiques (pigments).
- Dans l'industrie des bâtiments : peintures (pigments).
- Dans l'industrie pharmaceutique (colorants).
- Dans l'industrie des cosmétiques.
- Dans l'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires).
- Dans diverses industries utilisées pour des carburants et des huiles.
- Dans l'imprimerie (encre, papier).

A.I.3.Classification des colorants :

Les colorants peuvent être classés selon une classification chimique ou une classification tinctoriale. La classification chimique est fonction de la structure chimique du colorant, plus précisément de la nature de son groupe chromophore [3]. La classification tinctoriale est basée sur le mode d'utilisation et d'application de la couleur qui dépende à son tour du groupe auxochrome.

Tableau A.I.1 : Classification des colorants.

Classification chimique	classification tinctoriale
Les colorants anthraquinoniques Les colorants indigoïdes Les colorants xanthène Les phtalocyanines Les colorants nitrés et nitrosés	Les colorants acides ou anioniques. Les colorants basiques ou cationiques Les colorants de cuve Les colorants directs Les colorants à mordants Les colorants réactifs Les colorants ou azoïques insolubles Les colorants dispersés

A.I.4. Colorants azoïques :

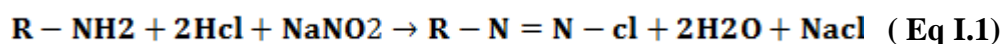
Notre travail sera dédié à l'étude de la photocatalyse des colorants azoïques. La suite de cette bibliographie sera alors focalisée sur cette famille de colorants.

A. I.4.1. Définition des colorants azoïque :

Les colorants azoïques sont des composés caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-), utilisant deux groupements alkyle ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Suivant le nombre de groupement azo rencontré dans la structure du colorant, on distingue les monoazoïques, les bisazoïques et les polyazoïques.

A.I.4.2. Synthèse des colorants azoïques :

Les colorants azoïque constituent la famille la plus utilisée dans l'industrie (60-70%), ils sont produits en générale par deux réactions, une réaction de diazotation et une réaction de condensation. la réaction de diazotation consiste en une transformation des amines aromatique primaires par l'acide nitreux en composées diazoïque peu stable appelés communément «diazos», qui se décomposent sous l'action de la lumière, de la chaleur et de l'alcalinité ; la réaction chimique étant :



Amine

nitrate de sodium diazos

A.I.4.3. Réactivité des colorants azoïques :

L'introduction de groupe azo ou de groupe amine ou phénol entre deux noyaux aromatiques, conduit au déplacement du spectre d'adsorption du benzène vers les grandes longueurs d'onde. Ainsi les présences de substituant sulfonés, nitrés ou halogénés, augmente le phénomène de résonance et a une influence directe sur l'attaque par les radicaux hydroxyyles [4].

A.I.5. Toxicité des colorants azoïques :

La toxicité des colorants azoïques pourrait être liée, à la diminution de l'oxygène dissout dans les milieux aqueux et la présence de substituent sur les noyaux aromatiques notamment les halogènes et les groupes nitreux par ailleurs leur non biodégradabilité est due à leur poids moléculaire élevé et à leur structure complexe, ainsi les colorants azoïques sont peu disposés au catabolisme oxydatif dans les conditions environnementales aérobies, à cause de leur déficience électronique. Qui est générée par l'électro-attraction des groupes azo. La présence de ces colorants dans l'eau potable avec des concentrations plus grande que 3,1 µg/L engendre des problèmes de santé pour l'être humaine [5].

A.I.5.1. Nécessité de traiter les eaux contaminées en colorants :

La présence de couleur et d'anneaux aromatiques sous forme d'amine aromatique dans les rejets de l'industrie textile, pose un problème pour l'environnement, car ces colorants sont dans la plupart du temps toxiques, non biodégradables et résistants à la destruction par les méthodes de traitement physico-chimique classiques [6].

Ainsi, le traitement des eaux résiduaires des industries utilisant les colorants doit être adapté à chaque cas particulier ; les possibilités suivantes :

- ❖ Détoxification : traitement par des réactifs de précipitation.
- ❖ Déshuilage : épuration mécanique.
- ❖ Neutralisation : décoloration.
- ❖ Extraction : épuration biologique.
- ❖ Évaporation : compensation en volume et en concentration.

Pour ce le traitement soit bien fait, il est préférable dans des cas spéciaux :

- 1) D'évacuer et de traiter séparément les diverses fractions d'eau résiduaires polluées.
- 2) De récupérer les solvants organiques [7].

Chapitre II : Élaboration et caractérisation des matériaux

B.II.1. Introduction

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

B.II.2. Synthèse des matériaux

II.2.1. Choix du photocatalyseur

Dans les réactions de photocatalyse, les semi-conducteurs jouent le rôle de catalyseurs. Un bon photocatalyseur doit posséder les propriétés suivantes [10,11] :

- 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 $\text{O}_2^\bullet^-$ [12]. Le tableau B.II.1 donne l'énergie et la position de la bande gap de certains photocatalyseurs.

Tableau B. II.1. Energie de la bande gap de plusieurs photocatalyseurs [12].

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

L'oxyde de titane est le photocatalyseur qui a été globalement le plus étudié dans la littérature. Il peut permettre d'obtenir de très hauts rendements dans les réactions de dégradation photocatalytique des composés organiques [12-17]. La photoactivité de l'anatase est supérieure à celle du rutile. Le TiO₂ anatase est un polymorphe stable dans le domaine de basse température, mais il se reconverti en rutile à des températures supérieures à 500-600°C. Le TiO₂ anatase absorbe à des longueurs d'onde inférieures à 387.

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

Tableau B.II.2. Propriétés physico-chimiques de l'oxyde de titane (anatase) [18].

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

II.2.2. Support

II.2.2.1. Paramètres à prendre en compte

Un bon support pour le dioxyde de titane doit avoir les propriétés suivantes [18] :

- 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, 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. 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 Raisin dont l'abondance au niveau des rejets des ordures agricoles est bien notable dans la région de Sidi M'Hamed Ben Ali (RELIZANE, ex Renault). 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.

II.2.2.2. Préparation du support adsorbant

Le charbon actif utilisé dans cette étude a été préparé selon le protocole expérimental mis au point au laboratoire. En effet, les Marcs de raisin sont lavés avec de l'eau distillée en abondance et séchés à 110°C pendant une nuit, ils sont par la suite pilés dans un broyeur à boulets de type Croschop Viersen à 90 tours/mn et cela pendant un temps suffisant pour arriver à réduire les dimensions de grains. En dernier lieu, les particules broyées sont tamisées pour obtenir une granulométrie oscillant entre 0,5 et 1 mm.

Le Marc de raisin subit ensuite une activation chimique par un agent déshydratant, qui n'est que l'acide phosphorique H_3PO_4 dont la pureté est de 40% m/m. Le matériau est imprégné pendant 2 heures 30 minutes 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 pyrolysé 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 110°C pendant une nuit. 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 confinés dans un dessiccateur. Ainsi le charbon activé chimiquement est prêt à l'emploi. La figure II.1 montre

l'organigramme traçant les différentes étapes de ces opérations de préparation et d'activation.

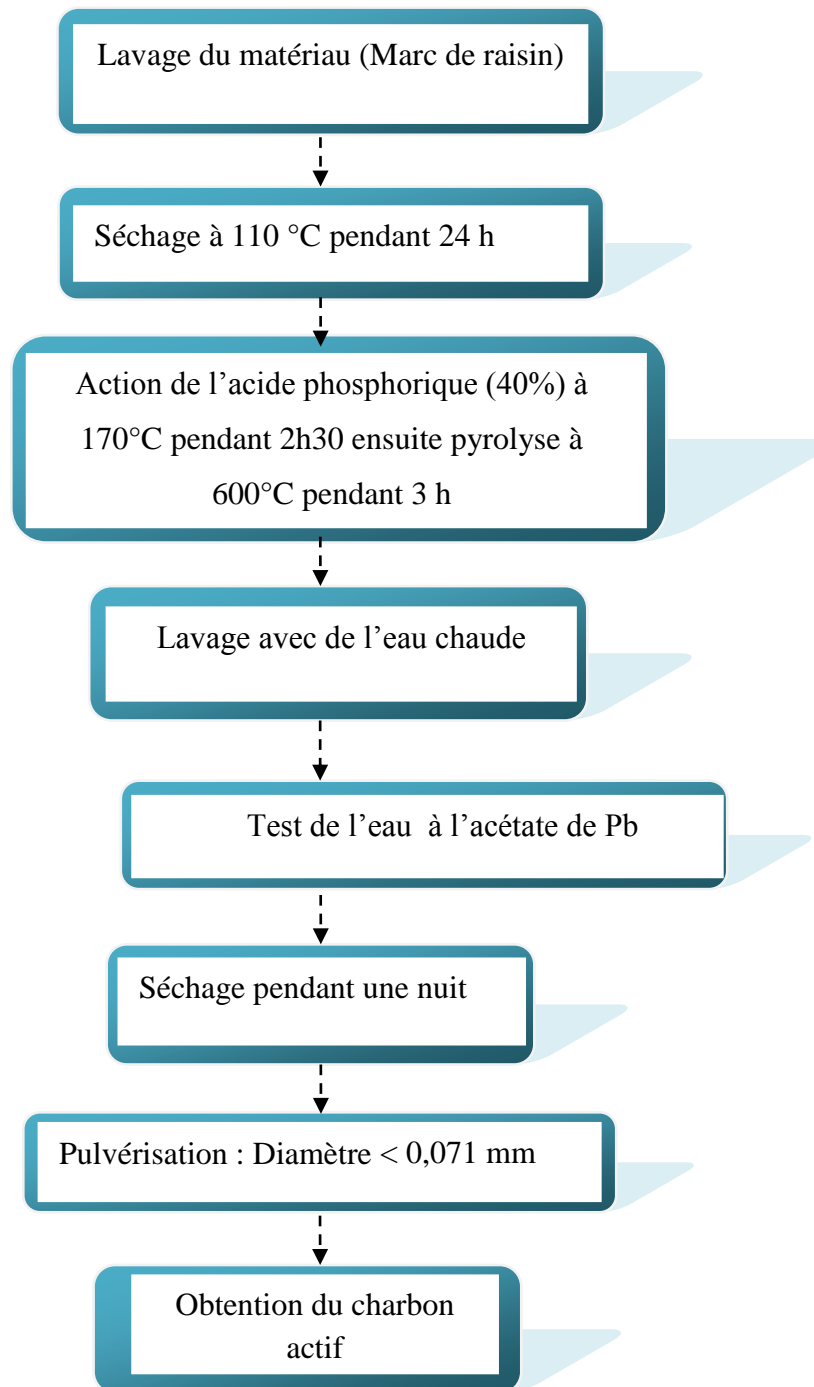


Figure B.II.1. Organigramme d'activation subie par le Marc de raisin.

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

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

- 1 g de charbon actif à base de Marc de raisin est imprégné par 10 mL de H₃PO₄ (1M) pendant 24 heures par une agitation mécanique.

- 0,1 g de semi-conducteur (TiO_2 -Anatase) est mise dans la suspension précédente. L'ensemble est agité mécaniquement pendant 8 heures.

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

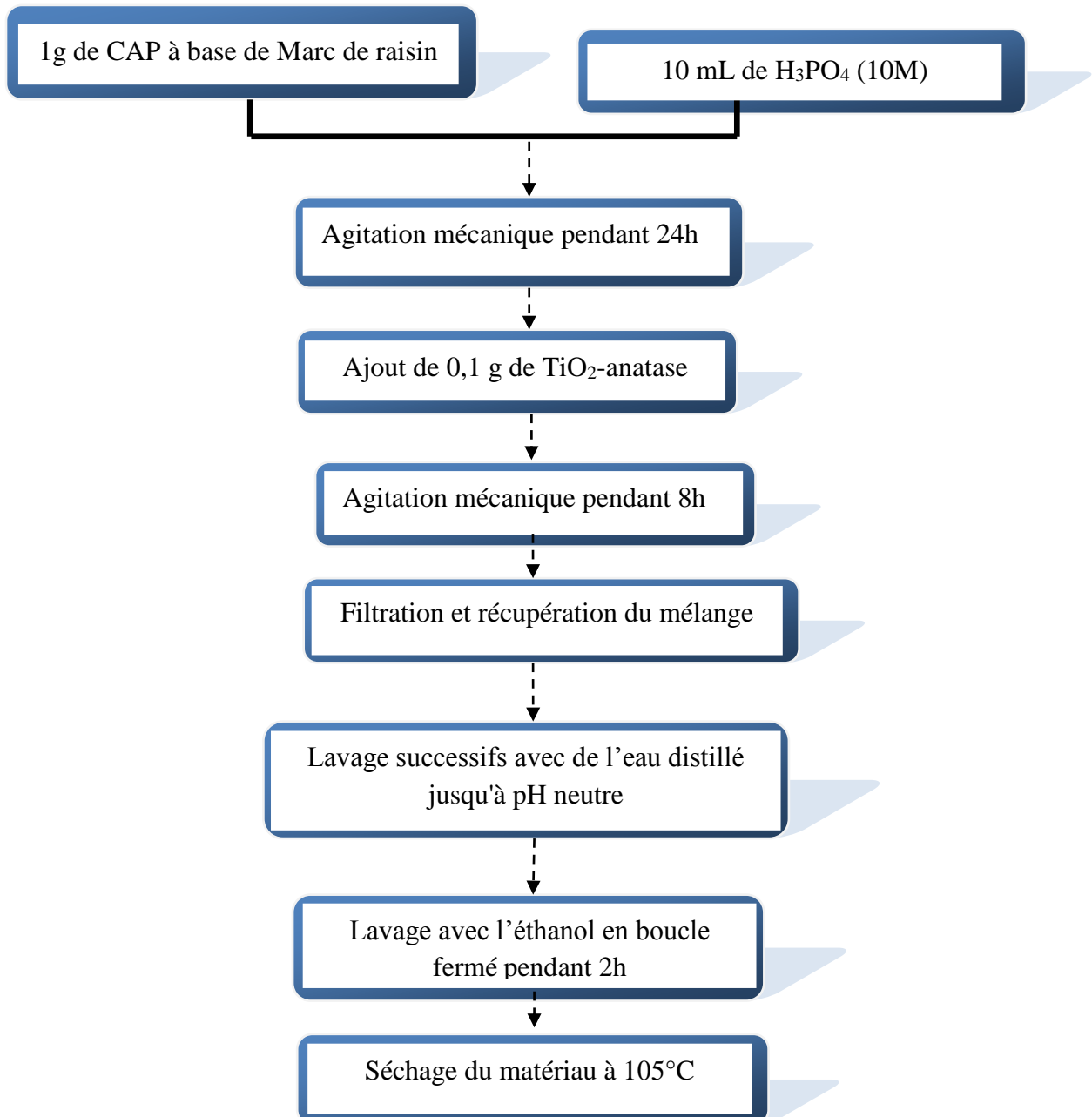


Figure B.II.2. Organigramme d'élaboration du matériau hybride.

B.II.4. Caractérisation des matériaux :

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

Les spectres Infra Rouge à Transformée de Fourier des matériaux utilisés sont présentés sur la figure B.II.3.

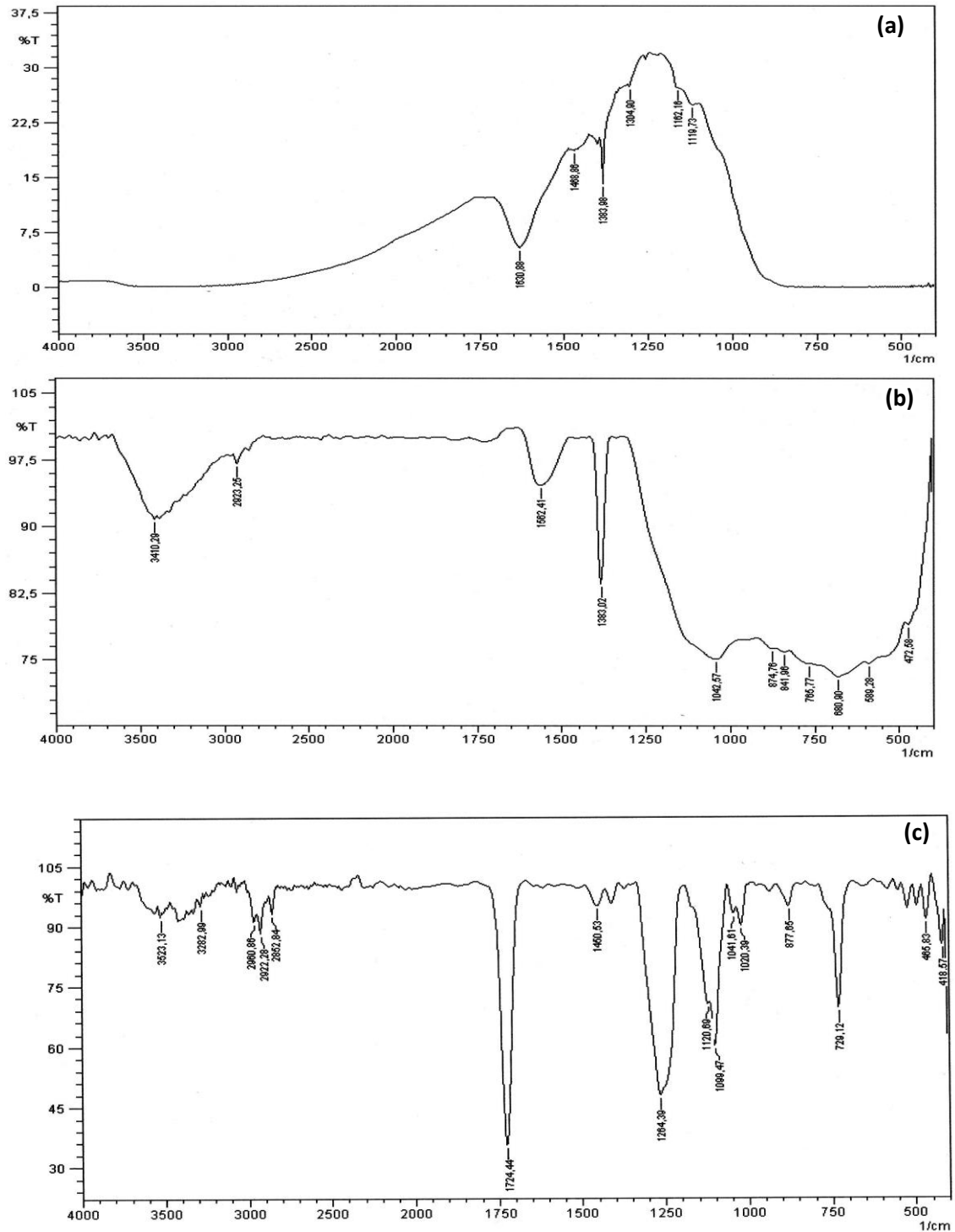


Figure B.II.3. Spectres de transmission IRTF : (a) TiO_2 -Anatase, (b) ACP et (c) l'hybride.

Les spectres IRTF des échantillons préparés nous renseignent sur l'état vibrationnel des groupements fonctionnels en surface du matériau étudié et donnent les informations suivantes: [19-23].

- la bande caractéristique à 3410 cm^{-1} associée au mouvement d'élongation des O–H indique la présence du groupement hydroxyle (OH^-) et l'eau chimisorbée.
- la bande présente à 1724 cm^{-1} associée au mouvement d'élongation de C=O du groupement carbonyle peut indiquer la présence d'acides carboxyliques et/ou esters.
- Une autre bande située à 1564 cm^{-1} associée au mouvement d'élongation de la liaison C=C indiquant la présence d'un cycle aromatique.
- A 1020 cm^{-1} nous observons un pic en relation avec le mouvement d'élongation de C–O caractéristique du phénol et/ou une structure époxyde, des éthers aromatique et des groupements lactones.
- La bande à 867 cm^{-1} est attribuée qu'à elle à la vibration d'élongation associée à la liaison Ti–O–C, une vibration montrant une forte liaison et une bonne synergie entre la bande Ti–O et la matrice CAP.
- Une dernière bande se situant entre $500\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ associée à la vibration d'élongation de la liaison Ti–O, affirmant une autre fois l'imprégnation du CAP par l'anatase.

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

II.4.2. Indice d'iode :

Comme il a été déjà mentionné préalablement, l'indice d'iode est un paramètre très important dans la caractérisation des adsorbants en général et les charbons actifs en particulier. Afin de comparer les matériaux étudiés, nous avons mesuré ces indices pour le charbon actif à base de marc de raisins, le TiO_2 -Anatase et l'hybride CAP- TiO_2 et les avons regroupés dans le tableau. La figure B.II.4 les représente sous forme d'histogrammes.

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

Matériau	Charbon actif à base de marc de raisins	TiO_2 -Anatase	Hybride CAP- TiO_2
Indice d'iode (mg/g)	977	463	807.8

Les valeurs respectives sont de 976,6 ; 463 et 807,8 mg/g. Ceci traduit bien que nos matériaux contiennent une microporosité non négligeable. Ces valeurs indiquent aussi les bonnes capacités adsorptives de ces matériaux vis-à-vis des composés à faibles poids moléculaires [24-26].

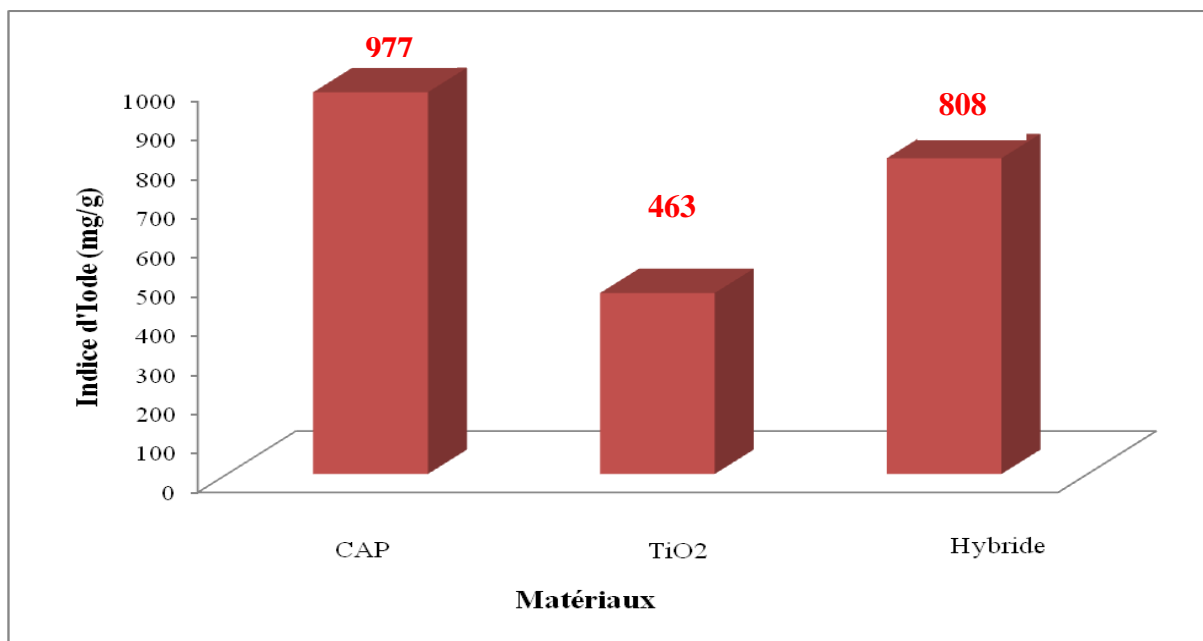


Figure B.II.4. Indice d'iode des divers matériaux étudiés.

II.4.3 Détermination de l'indice de Bleu de Méthylène

L'indice de Bleu de Méthylène a été déterminé suivant la norme Chemviron- Carbon company method TM-11 dans laquelle on détermine l'adsorption du filtrat contenant la concentration résiduelle du Bleu de Méthylène après un contact de 30 minutes avec l'adsorbant. L'indice de Bleu de Méthylène représente la quantité en mg/g adsorbée par le charbon actif testé [26,27-29]. Les résultats sont regroupés dans le tableau et représentés graphiquement sur la figure B.II.4.

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

Matériau	Charbon actif à base de marc de raisins	TiO ₂ -Anatase	Hybride CAP-TiO ₂
Indice de bleu de Méthylène (mg/g)	209	42.85	118.85

Les valeurs de l'indice de bleu de méthylène sont de 209, 42,5 et 119 mg/g respectivement pour le CAP, TiO₂ et l'hybride. Ceci confirme le caractère mésoporeux de la surface des matériaux. L'infiltration de TiO₂ au sein des pores du charbon actif ont diminué la mésoporosité de ce dernier.

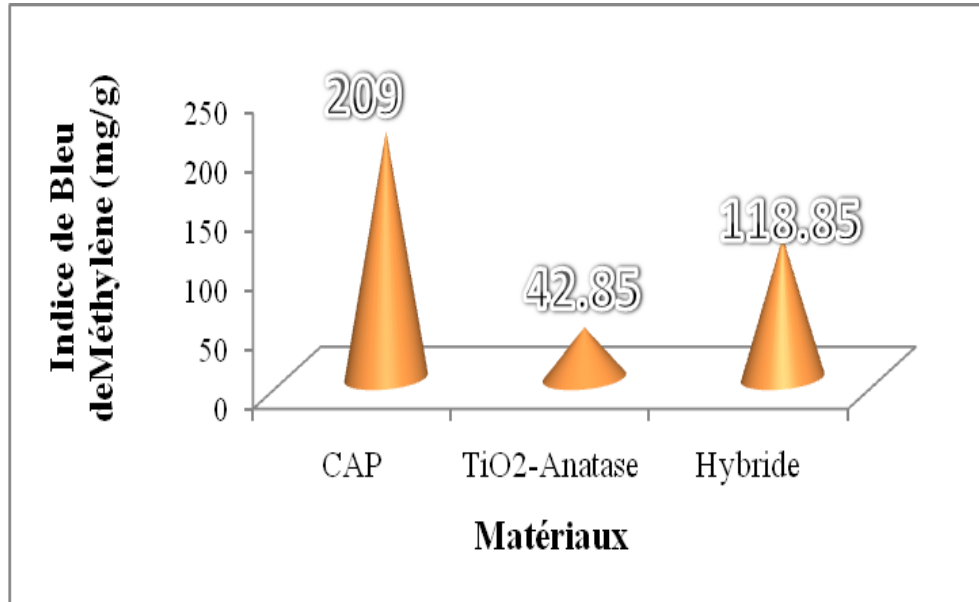


Figure B.II.5. Valeurs de l'indice de Bleu de Méthylène pour les adsorbants étudiés.

II.4.4. pH de point de charge zéro (pH_{pcz})

L'adsorption de soluté sur une surface solide dépend fortement du pH de la solution ainsi que du pH_{PCZ} de la surface de l'adsorbant utilisé. L'adsorption varie selon le pH_{PCZ}. Dans les solutions basiques, la plus haute valeur de pH_{PCZ} correspond une vitesse d'adsorption plus élevée, et dans des solutions acides le pH_{PCZ} inférieur correspond aussi une vitesse d'adsorption plus grande. Les résultats obtenus se trouvent dans le tableau et leur représentation graphique est sur la figure.

Tableau B.II.5. Point de charge zéro des différents matériaux.

Matériaux	pH _{pcz}
Charbon actif à base de Marc de raisin	6.40
TiO ₂ -Anatase	6.80
Hybride CAP-TiO ₂	7.00

A la valeur du pH de soluté au-dessous du pH_{pcz} ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{pcz}}$), la surface du matériau étant chargée positivement et à pH de soluté au-dessus du pH_{pcz} ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{pcz}}$), la surface étant chargée négativement. Ces valeurs de pH_{pcz} obtenus nous indique si l'adsorption est favorisée ou pas.

Si la substance à éliminer est chargée positivement, à pH du soluté inférieur au pH_{pcz}, il y a répulsion. Donc, une diminution de la capacité d'adsorption en résulte par contre à pH du soluté supérieur au pH_{pcz}, il y a attraction et par conséquent augmentation de la capacité d'adsorption et l'inverse si la substance à éliminer est chargée négativement [30-33].

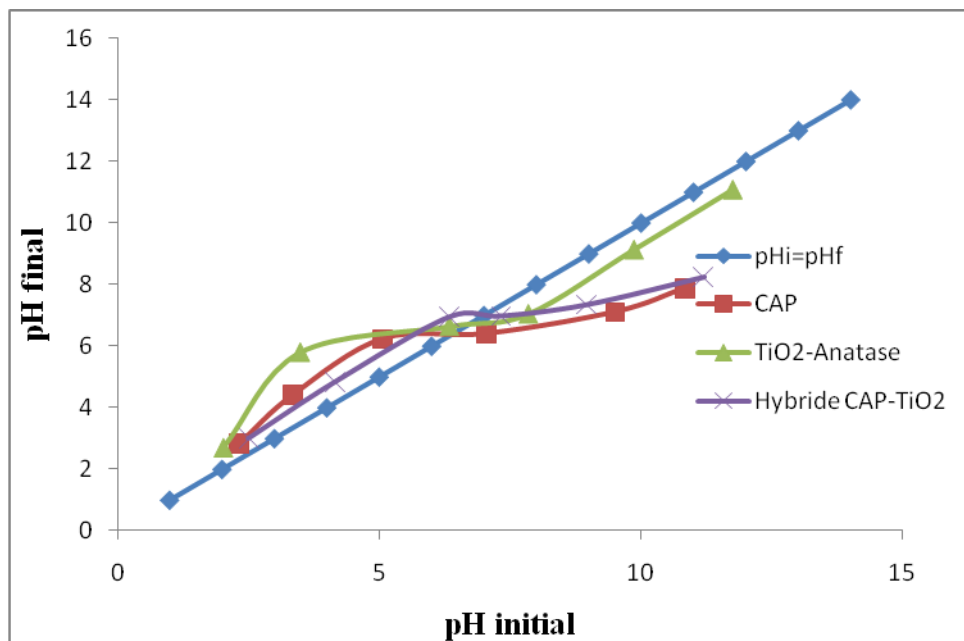


Figure B.II.6. Représentation du pH_{pcz} pour les différents matériaux.

CHAPITRE II : Procédés d'oxydation avancés

A.II.1. Introduction :

La dégradation naturelle des polluants organiques dans l'environnement par photolyse directe est un processus très lent. Pourtant, il est intéressant d'utiliser l'énergie solaire comme procédé de dépollution. Ainsi est venue l'idée de mettre en place des méthodes de dépollution utilisant le rayonnement UV et des espèces actives photo-induites capables de générer des réactions de dégradation oxydante efficace et rapide. Ces méthodes sont appelées procédés d'oxydation avancés (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 photo oxydation par l'eau oxygénée (H_2O_2), par l'ozone (O_3), la photolyse directe, la réaction photo fenton ($Fe/H_2O_2/h\nu$), la photocatalyse homogène ou hétérogène [8].

A.II.2. Les différents procédés d'oxydation :

On peut distinguer quatre types de procédés d'oxydation avancés : Une classification des principaux procédés de production de ces radicaux est donnée dans le tableau suivant [9].

Tableau A.II.1 : Classification des Procédés d'Oxydations Avancés

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

A.II.3. La photocatalyse

Le terme de photocatalyse est encore sujet à beaucoup de débats. Par exemple affirment que l'idée de réaction photocatalytique est fondamentalement incorrecte. Ils expliquent que dans une réaction, la lumière est suppléante au catalyseur, lequel est toujours le réactant principal. En réalité, le terme de photocatalyse est plus large, il ne repose pas sur une action catalytique de la lumière, mais plutôt sur une accélération de la photo-réaction par la présence du catalyseur. Le terme de photo-réaction est parfois remplacé par réaction photo-induite ou par réaction photo-activée [10].

La photocatalyse représente de nos jours une solution immergent aux problèmes de pollution des milieux aquifères, car pouvant oxyder la matière organique en produits élémentaires et moins toxiques. Ce procédé de dégradation a reçu beaucoup d'attention ces dernières années dans le cadre de la purification de l'eau en tant que procédé d'élimination de micropolluants organiques (par exemple : solvants, pesticides) et s'est montré récemment un procédé efficace de purification de l'air (élimination des odeurs et/ou COV). Les avantages potentiels de la photocatalyse à l'instar des autres POAs peuvent se résumer dans les points suivants :

- l'addition d'accepteurs d'électron (tel que H_2O_2) n'est pas nécessaire, le catalyseur peut-être réutilisé.
- l'irradiation solaire peut être utilisée comme source d'activation des catalyseurs.
- une large gamme de composés organiques peut être minéralisée.
- demande peu d'énergie.
- minimise les rejets secondaires car c'est un procédé d'oxydation qui permet d'obtenir une excellente minéralisation des polluants.

Différentes applications spécifiques à la photocatalyse existent :

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

A.II.3.1. Photocatalyse en milieu hétérogène

La photocatalyse hétérogène implique les photos réactions se produisant à la surface ducatalyseur. Si le processus de photo-excitation initial se produit sur une molécule adsorbée, le processus est nommé photo-réaction catalysée. la photo-excitation initiale à lieu sur le catalyseur et qu'ensuite le catalyseur photo-excité réagi avec une molécule adsorbée, on part de photo-réaction sensibilisée. Dans tous les cas, la photocatalyse hétérogène fait référence à un semi-conducteur photocatalyseur ou à une semi-conductrice photo sensibilisatrice [11].

a) Catalyse :

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

La réaction ayant lieu non pas dans tout le volume d'une phase fluide, mais à l'interface Solide/fluide, la formation des espèces adsorbées actives implique un transport des molécules vers la surface, suivie d'adsorption. La réaction de surface donne des produits qui doivent d'abord se résorber du solide, puis migrer dans la phase fluide. Un cycle catalytique se déroule donc en cinq étapes [12].

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.

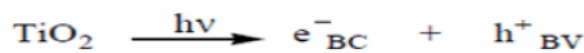
En conclusion, la catalyse est caractérisée par une grande spécificité dans l'interaction entre les molécules et le solide. La compréhension de l'acte catalytique nécessite entre autres :

- de bien connaître la structure superficielle du solide, qui peut différer de sa structure massique ;
- D'identifier les espèces adsorbées et, parmi elles, les intermédiaires actifs ;
- d'établir la séquence d'étapes élémentaires traduisant la filiation entre les intermédiaires actifs conduisant à la transformation ; c'est l'objet de la cinétique.

b) Principe de la photocatalyse

Le principe de la photocatalyse hétérogène repose sur l'absorption, par un semi-conducteur, d'une radiation lumineuse (le plus souvent ultraviolet) d'énergie supérieure à la bande interdite du semi-conducteur tel que le TiO_2 , ZnO , CdS , WO_3 , SnO_2 ... que l'on introduit sous la forme de grains solides de faibles dimensions. L'excitation photonique de TiO_2 revient à créer des paires d'électron-trou positif, c'est-à-dire un système oxydoréduction, en faisant passer les électrons de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC) à travers la bande interdite. Les électrons ou les trous ainsi créés peuvent réagir avec les groupes superficiels ou les espèces adsorbées (ions, molécules...) [13].

- La première étape après l'absorption d'un photon est donc la promotion d'un électron à la bande de conduction (e^-_{BC}) et la création d'un trou positif h^+_{BV} .



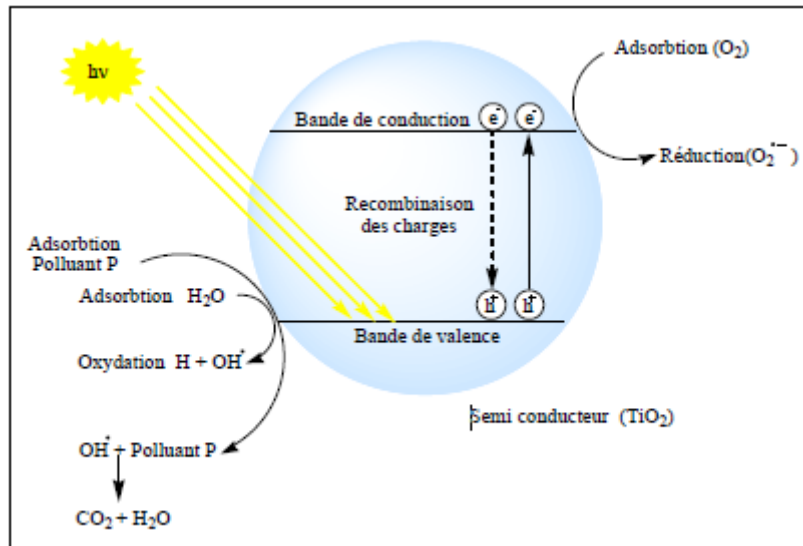


Figure A.II.1 : Mécanisme de dégradation photocatalytique [14].

c) Facteurs affectant la photocatalyse hétérogène

Parmi les facteurs influençant la dégradation photocatalytique, nous pouvons citer :

- ✓ la présence des accepteurs d'électrons (O₂, H₂O₂, S₂O₈²⁻, ...),
- ✓ le pH de la solution aqueuse,
- ✓ la concentration en catalyseur,
- ✓ la concentration initiale en polluant,
- ✓ le flux lumineux,
- ✓ la température,
- ✓ la présence d'ions en solution.

d) Avantages de la photocatalyse hétérogène

L'application de la photocatalyse hétérogène présente de nombreux avantages dans le domaine de traitement des eaux et de l'air :

- ✓ Pas d'additif chimique.
- ✓ Pas de résidus polluants.
- ✓ TiO₂ est synthétisé à partir d'éléments disponibles industriellement, sans nuisance écologique.
- ✓ Destruction par minéralisation complète des polluants organiques à température ambiante.
- ✓ Effet bactéricide fort.

Chapitre III : Application photocatalytique.

B.III.1 Introduction

Comme nous l'avons rappelé tout au long de ce manuscrit, la dépollution de l'eau est devenue de nos jours un enjeu important. Parmi les procédés de dépollution, la photocatalyse apparaît comme une méthode de choix pour ce type d'application. Elle permet en effet de parvenir à l'oxydation complète de la plupart des micropolluants organiques.

D'une façon générale, les procédés catalytiques tiennent compte de plusieurs paramètres tels que la dose du catalyseur, le pH de la suspension, la nature du milieu réactif et la température du réacteur. Dans ce travail, la température a été maintenue constante avoisinant la température ambiante pour simuler les opérations de traitement des eaux qui se déroulent généralement dans des ouvrages à ciel ouvert. Les autres paramètres, pH et dose, ont fait l'objet d'une optimisation afin de trouver les conditions favorables pour le traitement du colorant RB5 en présence des deux matériaux séparés.

B.III.2. Photolyse directe du colorant

Dans la perspective de monter qu'aucune dégradation photochimique ne se produit lors de la dégradation photocatalytique, nous avons effectué une étude préliminaire pour vérifier si ce colorant ne subit pas de dégradation sous irradiation directe en absence de photocatalyseur.

Pour cet effet, des solutions de colorant RB5 de concentration de 60 μ M et de volume de 25 mL sont soumises à une irradiation par la lampe UV dans les mêmes conditions opératoires préconisées pour la photocatalyse. La courbe de la figure B.III.1 donne l'évolution de la concentration résiduelle et l'évolution spectrale.

Les résultats obtenus montrent que, la décoloration des solutions se produit d'une manière très lente. Il faut attendre plus que 8 heures d'irradiation pour observer une diminution significative dans le cas du Réactif Noir 5. Il n'y a donc pas de dégradation significative du colorant par photolyse pendant toute la durée du test.

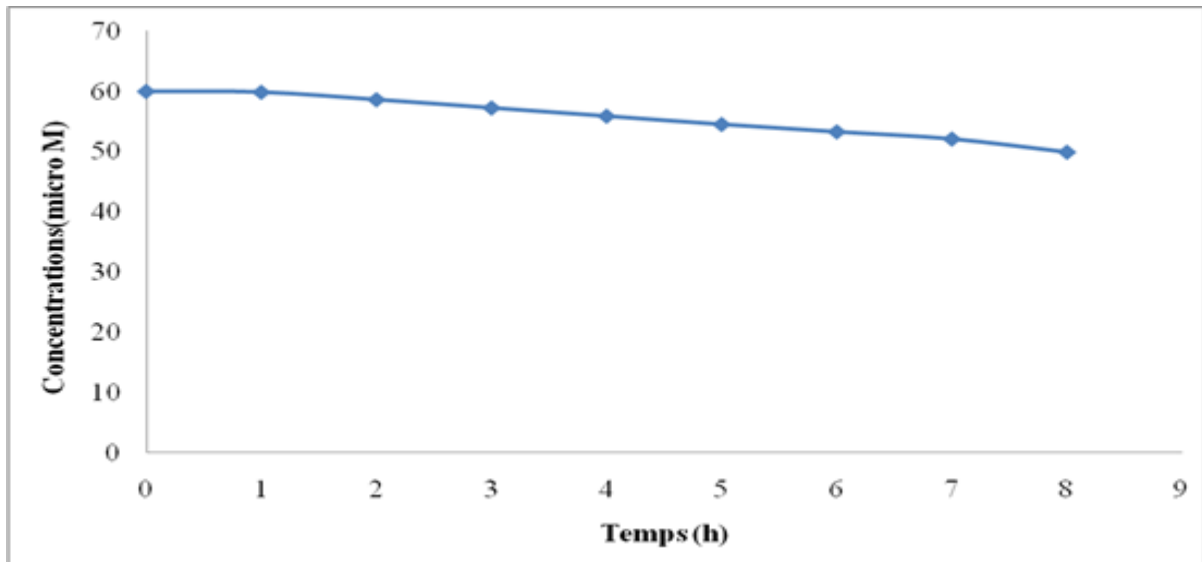


Figure B.III.1 : Cinétique de photolyse directe du colorant RB5.

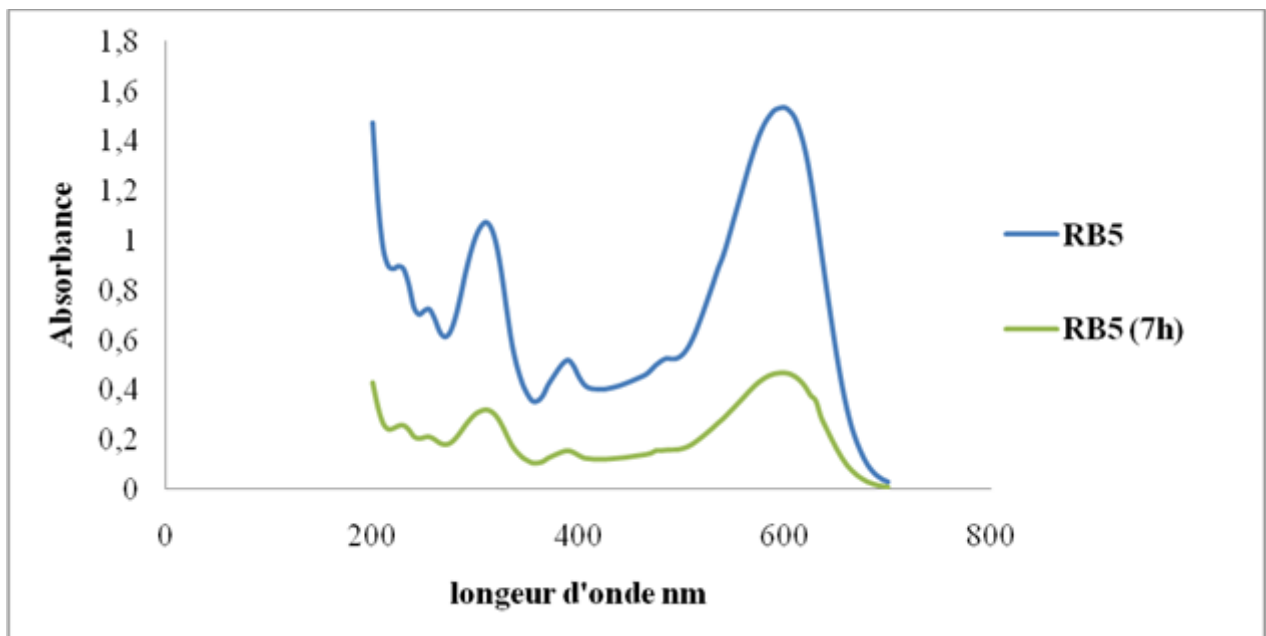


Figure B.III.2 : Evolution spectrale du colorant RB5.

B.III.3. Dose optimale de TiO₂-anatase

La suspension aqueuse (60 μ M en RB5) a été préparée par addition des quantités de 0,04 ; 0,06 ; 0,08 ; 0,1 ; 0,2 et 0,3 en catalyseur à 100 mL de la solution de colorant, pour obtenir les doses respectives de 0,4 ; 0,6 ; 0,8 ; 1,0 ; 2,0 et 3,0 g L⁻¹. En aval de l'opération, la suspension aqueuse a fait l'objet d'une agitation modérée pendant 1 heure dans l'obscurité afin d'établir l'équilibre d'adsorption. Une fois cet équilibre réalisé entre la solution de colorant et les particules de matériau, 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. Les temps d'irradiation UV varient de 0 à 70 minutes. A la fin de l'opération, les échantillons sont soigneusement centrifugés pour l'élimination des particules solides.

L'optimisation du procédé concernera le TiO₂-anatase, semiconducteur de choix, souvent utilisé en photocatalyse hétérogène. La dose optimale du matériau hybride CAP-TiO₂, CAP, sera la même trouvée pour TiO₂-anatase, ceci, pour se mettre dans les mêmes conditions, et enfin permettre une comparaison objective.

La détermination de la dose optimale du photocatalyseur TiO₂-anatase a été réalisée par le calcul du taux de décoloration de la solution de polluant, c'est-à-dire l'élimination du colorant, en présence de chaque matériau à part.

La figure B.III.3 traduit la variation des taux de décoloration en fonction de la dose en photocatalyseur pour des temps allant de 10 à 70 minutes de contact. Un temps jugé suffisant pour que l'équilibre d'adsorption soit atteint.

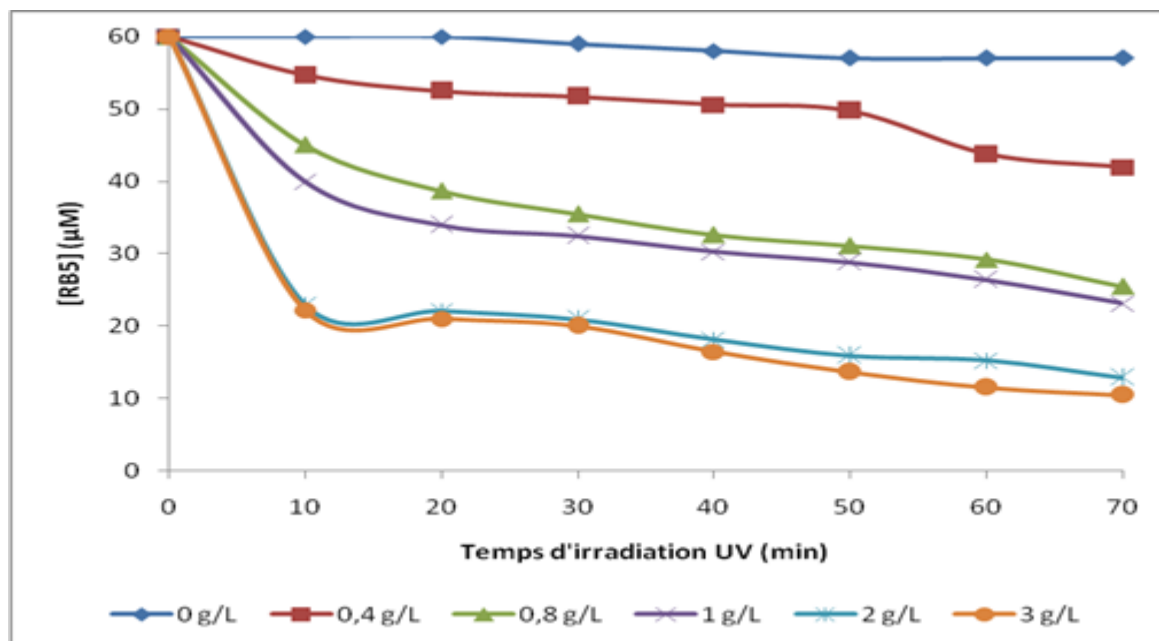


Figure B.III.3 : Optimisation de la dose de TiO₂-anatase.

Pour le RB5, la concentration initiale de 60 µM atteint des concentrations résiduelles de 16,1 ; 10,1 ; 6,7, 8,9 et 9,5 respectivement pour les doses de 0,4 ; 0,8 ; 1,0 ; 2,0 et 3,0 g L⁻¹ ; correspondant à des taux d'élimination de 73,1 ; 83,2 ; 88,9 ; 85,2 et 84,1%. La photolyse directe du colorant provoque une chute de 8% seulement. Les taux d'élimination du colorant augmentent en fonction de la dose de TiO₂ ; cependant, une augmentation supplémentaire de 1 à 2 g L⁻¹ conduit à une diminution des taux en question. Beaucoup d'auteurs [34-37] ont constaté le même phénomène dont l'explication s'appuie sur le fait que d'autres facteurs affectent l'élimination du polluant. En présence de doses relativement élevées en TiO₂, l'agrégation des particules diminue la surface de contact entre la solution et le TiO₂, ce qui réduit le nombre de sites actifs à la surface. En conséquence, la lumière UV s'infiltrer difficilement à cause de l'opacité de la solution à traiter [37-39].

En conclusion, le taux de décoloration croît avec l'augmentation du photocatalyseur jusqu'à une valeur optimale, correspondant à la saturation de l'absorbance photonique du semi-conducteur pour un flux photonique donné, elle est égale à 1 g/L dans notre cas. Nous supposons qu'il en sera de même pour les autres matériaux étudiés pour lesquels une concentration optimale de 1 g/L sera adoptée par la suite, comme pour le TiO₂.

B.III.4. Effet du pH initial sur la photodégradation :

Le pH est une variable opérationnelle importante dans le traitement des eaux usées. Dans le système de dégradation photocatalytique, la valeur du pH est aussi un des facteurs qui influencent le taux de dégradation.

L'effet du pH sur la dégradation photocatalytique du colorant a été étudié sur une gamme de pH comprise entre 3 et 10. Le pH a été ajusté par addition de NaOH pour les milieux basiques et HCl pour les milieux acides.

Les résultats obtenus des expériences de dégradation photocatalytique pour différentes valeurs de pH sont illustrés dans les figures B.III.4.

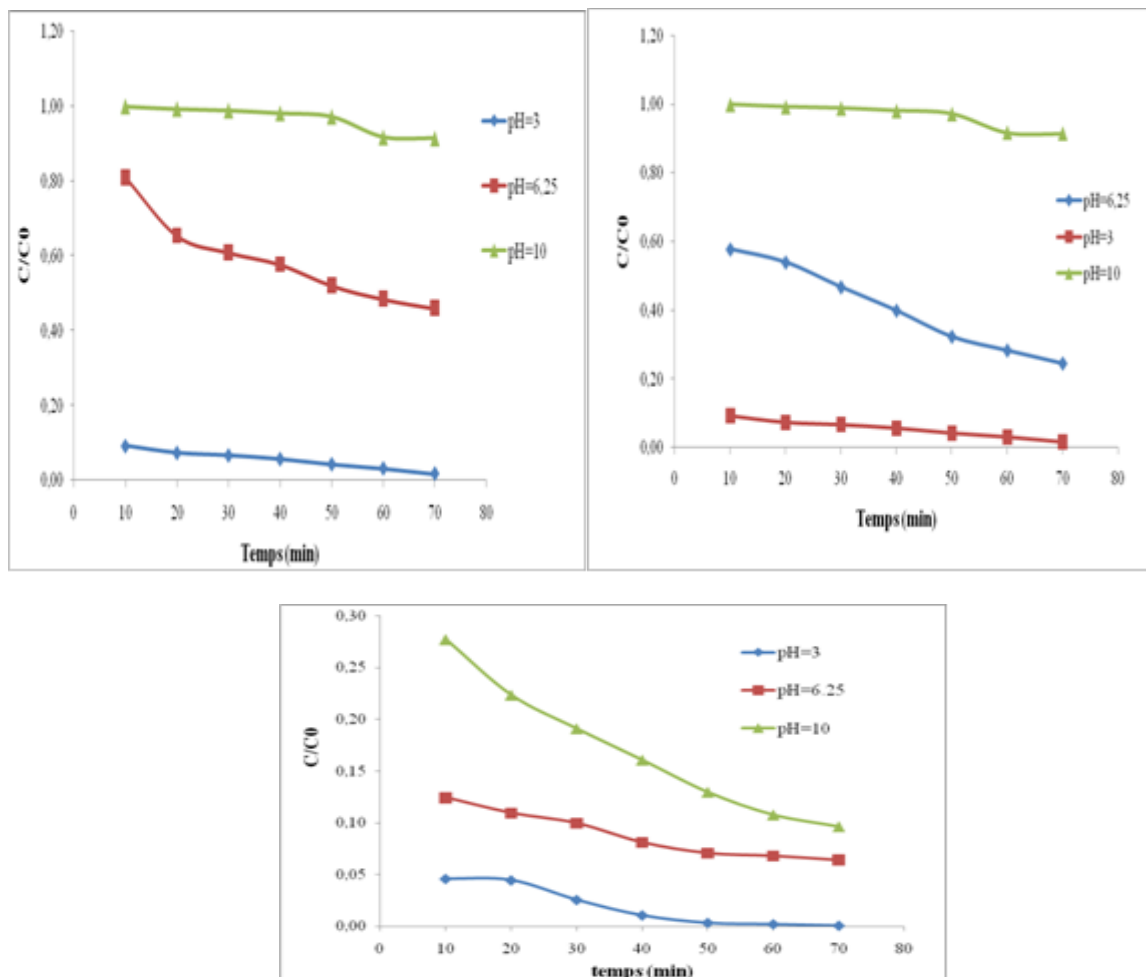


Figure B.III.4 : Effet du pH sur la photodégradation de RB5 (a) TiO₂ (b)CAP, (c)CAP-TiO₂.

La figure B.III.4 indique que le pH joue un rôle important dans la cinétique de dégradation du colorant RB5, les résultats obtenus dans les conditions opératoires présentées ci-dessus indiquent que la dégradation progresse plus rapidement dans les milieux acides.

On peut considérer que la dégradation baisse avec l'augmentation du pH avec une vitesse importante dans le domaine du pH acide égale à $\text{pH}=3$.

L'interprétation des effets du pH sur l'efficacité du processus de dégradation photocatalytique de ces colorants est difficile à établir, en raison de la diversité des rôles joués par ce paramètre. D'une façon générale, lorsqu'un composé est partiellement ionisé ou porteur de fonctions chargées, il faut considérer les interactions électrostatiques qui peuvent avoir lieu entre le support et le composé à dégrader. Elles sont en fonction du pH de la solution à traiter, du pH_{PCZ} du matériau adsorbant.

B.III.5. Evolution des spectres UV/visible

L'analyse spectrophotométrique réalisée sur les échantillons traités par photocatalyse est présentée par les spectres UV/visibles de la figure B.III.5. 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 photolyse. 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.

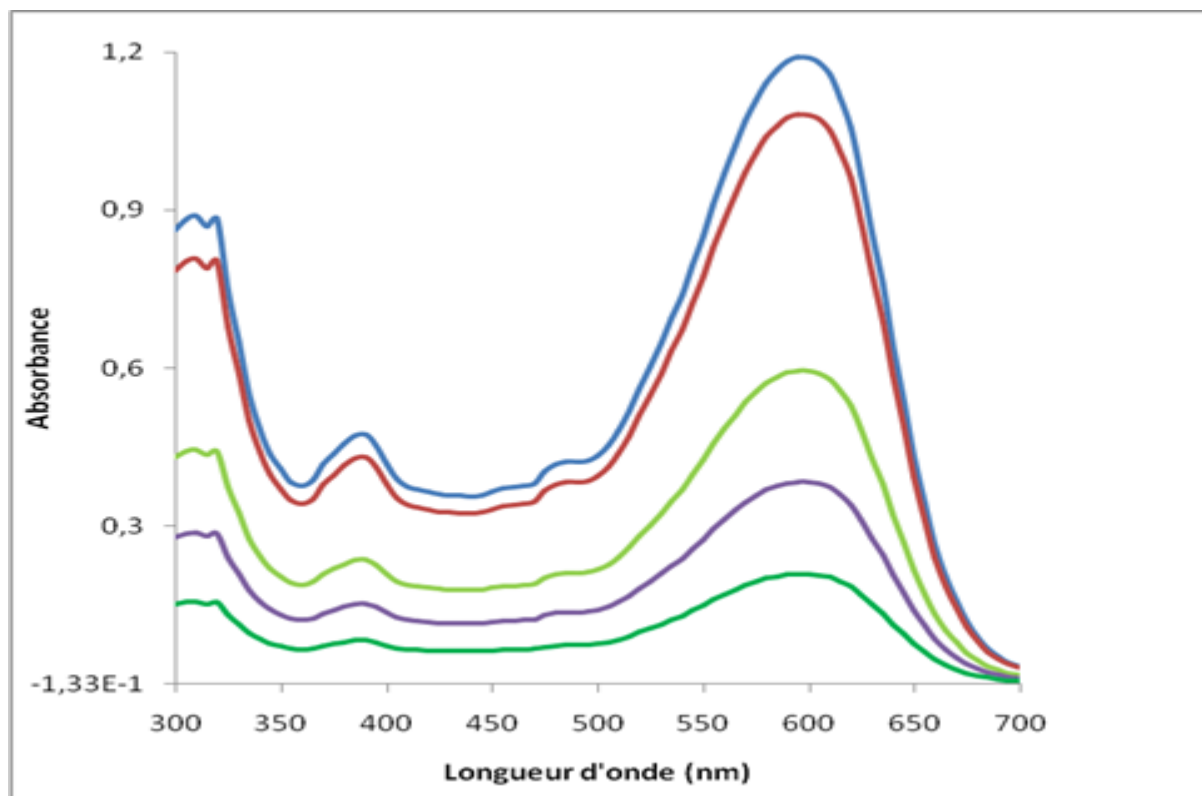


Figure B.III.5 : Spectres UV/visibles du RB5 traité par photocatalyse.

Effectivement, nous constatons une efficacité selon la séquence : hybride > CAP > TiO₂-anatase, opérant avec les mécanismes suivants : (i) Hybride et TiO₂-anatase : adsorption-dégradation-désorption et (ii) CAP : adsorption. Dans le dernier cas, il est important de signaler une contribution infime, estimée de 3%, de la dégradation provoquée par la photolyse.

La diminution des absorbances est importante dans la partie visible qui se traduit par la dégradation de la liaison -N=N-, chromophore azoïque responsable de la couleur. Cette dégradation engendre la disparition de la couleur du colorant. Il vient s'ajouter à cela, la diminution des intensités des pics de la partie UV du spectre, traduisant ainsi le détachement des groupements de substitution sulfonates (-SO₃⁻) rattachés aux cycles benzéniques, très présents dans la structure de l'RB5.

Ces interprétations corroborent avec une activité photocatalytique présentée par le TiO₂-anatase seul ou supporté dans du charbon actif (hybride). En ce qui concerne le CAP seul, la diminution des bandes UV/visibles est due 'seulement' à un transfert du polluant d'une phase liquide vers une phase solide. L'adsorption en présence de ce matériau est

favorisée par les forces électrostatiques s'établissant entre les groupements sulfonates et la surface du charbon [40].

B.III.6. Dégradation-minéralisation

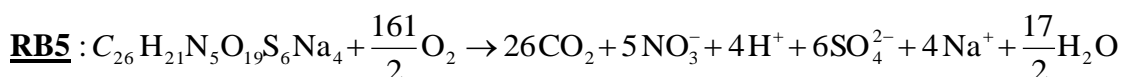
La décoloration concerne la rupture du chromophore responsable de la couleur. La dégradation est plus globale, puisqu'elle touche l'ensemble de la molécule.

Les échantillons ayant subi une analyse spectrophotométrique, subissent en parallèle l'analyse de la demande chimique en oxygène (DCO) et celle des ions sulfates.

a) 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 colorant (RB5 à 100µM), lors du procédé photocatalytique. Après filtration à des intervalles réguliers de 5 à 180 minutes, on prélève 10 mL de chaque échantillon, qu'on soumettra au protocole décrit dans le chapitre B.I.

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 l'RB5 donnerait les réactions bilans suivantes :



(Éq B.III.1)

En faisant le bilan de la réaction, nous obtenons les valeurs que nous reportons sur le tableau B.III.1.

Tableau B.III.1. Valeurs théoriques calculées à partir de la réaction de minéralisation.

RB5 (C ₀ = 100 µM)	DCO (mg O ₂ L ⁻¹)	SO ₄ ²⁻ (mg L ⁻¹)	NO ₃ ⁻ (mg L ⁻¹)
Valeur attendue	158.5	57.6	32

Les figures B.III.6 expriment la variation de la DCO en fonction du temps de traitement en présence des matériaux dans une dose optimale de 1 g/L.

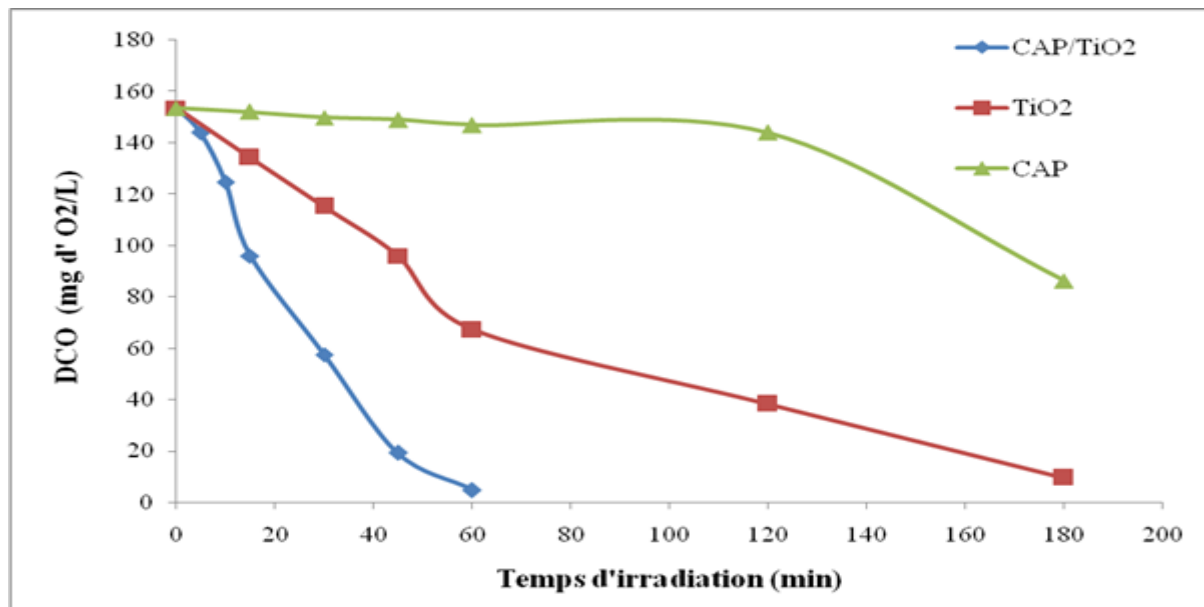


Figure B.III.6 : Evolution de la demande chimique en oxygène avec le temps d'irradiation pour la dégradation du Réactif Noir 5 par les trois matériaux étudiés.

D'après ces figures, on remarque que la valeur de DCO diminue avec l'augmentation du temps d'irradiation, confirmant l'oxydation des colorants. Pour l'hybride CAP-TiO₂ un temps de 60 minutes est amplement suffisant pour réduire la DCO du colorant Réactif Noir 5 de 158.4 à 4.8 mg d'O₂/L correspondant à un taux d'abattement de 98 %, la figure B.III.8 montre une phase lente de dégradation jusqu'à 10 min, suivie d'une forte baisse entre 10 et 30 min, où les valeurs de DCO chutent de 124.8 à 57.6 mg d'O₂/L correspondant à une dégradation de colorant de 62.5 %, la concentration globale du colorant est réduite en moitié en moins de 30 min et la valeur de DCO obtenue est inférieure à la norme de régulation (120 mg d'O₂/L) après 30 min d'exposition, il est clair que le colorant est presque totalement dégradé. Par contre pour le TiO₂-Anatase, la dégradation totale du colorant nécessite 180 min qui veut dire trois fois le temps fait par l'hybride synthétisé. Alors, que pour la dégradation totale de l'Acide Orange 7, 30 min seulement était suffisant pour chuter la DCO de 134.4 à 1.23 mg d'O₂/L correspondant à un taux d'abattement de 100%.

On remarque que la valeur de DCO diminue avec l'augmentation du temps d'irradiation, confirmant l'oxydation du colorant. Pour l'hybride CAP-TiO₂ un temps de 60 minutes est amplement suffisant pour réduire la DCO du colorant Réactif Noir 5 de 158.4 à

4.8 mg d'O₂/L correspondant à un taux d'abattement de 98 %, la figure B.III.6 montre une phase lente de dégradation jusqu'à 10 min, suivie d'une forte baisse entre 10 et 30 min, où les valeurs de DCO chutent de 124.8 à 57.6 mg d'O₂/L correspondant à une dégradation de colorant de 62.5 %, la concentration globale du colorant est réduite en moitié en moins de 30 min et la valeur de DCO obtenue est inférieure à la norme de régulation (120mg d'O₂/L) après 30 min d'exposition, il est clair que le colorant est presque totalement dégradé. Par contre pour le TiO₂-Anatase, la dégradation totale du colorant nécessite 180 min qui veulent dire trois fois le temps fait par l'hybride synthétisé.

b) Mesure de la concentration des Sulfates :

La dégradation de la structure moléculaire s'accompagne par le largage des espèces minérales telles que les sulfates et les nitrates. En effet, les atomes de soufre ou d'azote se trouvent initialement dans la molécule de colorant.

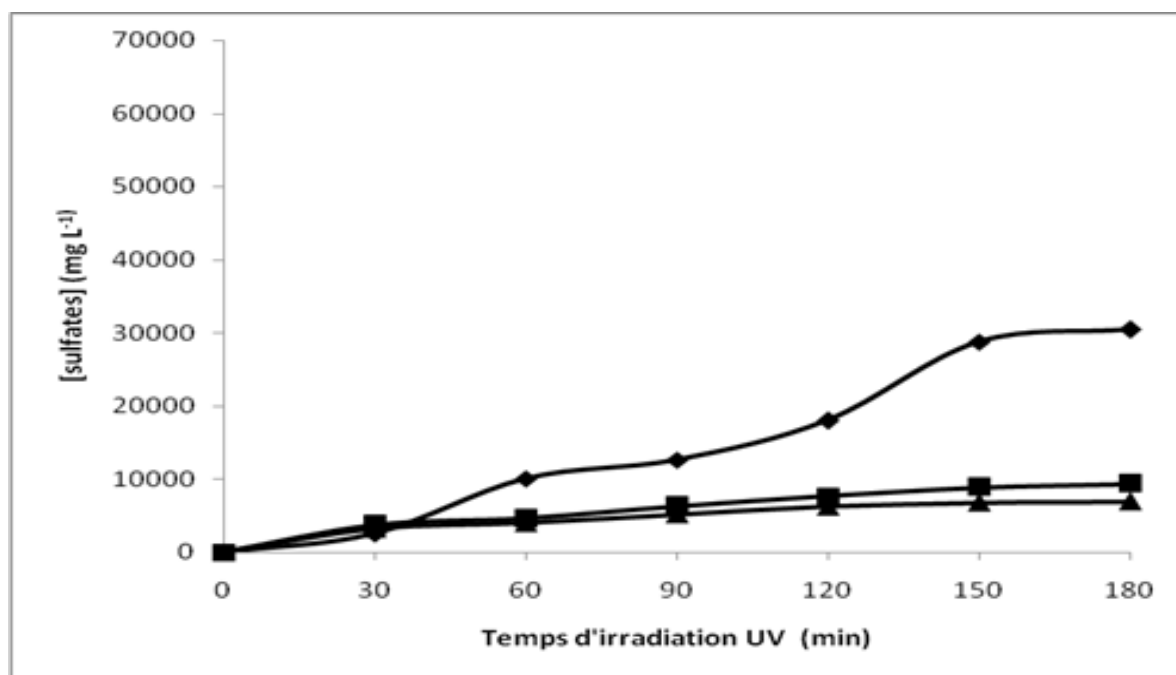


Figure B.III.7. Libération des sulfates : de RB5. ◆ : hybride, ■ : TiO₂-anatase et ▲ : CAP.

Les résultats indiquent la formation de 45% de la valeur attendue est retrouvée en fin de traitement. De nombreux auteurs attestent que la formation des sulfates pourrait être inférieure à celle prévue par la stœchiométrie de la réaction de minéralisation du colorant. L'écart pourrait être dû à l'adsorption des ions à la surface du catalyseur.

c) Mesure de la concentration des nitrates :

Une autre preuve de la minéralisation, c'est la formation des ions nitrate en solution. La figure B.III.8 exprime les concentrations de nitrate obtenues en fin de traitement (180 min) en présence des matériaux.

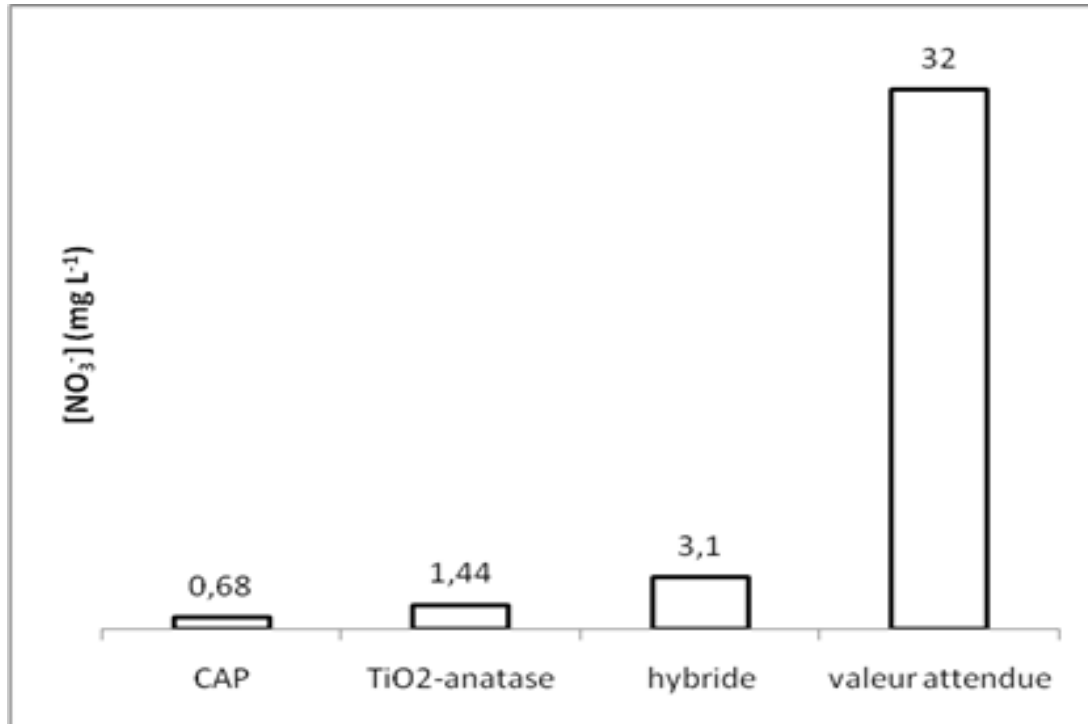


Figure B.III.8. Libération des nitrates

CHAPITRE III : Matériaux hybrides

A.III.1.Introduction

De nos jours, la science est confrontée à l'un des défis les plus importants. Il s'agit du développement de méthodes efficaces pour contrôler la pollution de l'environnement. Actuellement, et dans ce contexte, plus de 1700 références liées à la dégradation photocatalytique ont été collectées en 1999 [15]. 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 ...) .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 qui traitent matériaux hybrides CAP/ TiO_2 [16].

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

A.III.2. Définition des matériaux hybrides

Les matériaux hybrides résultent le plus souvent de l'assemblage de deux matériaux : une partie inorganique et une partie organique, dans lequel au moins une des composantes se situe dans un domaine de taille nanométrique. L'association des matériaux aussi différents confère généralement au composite des propriétés nouvelles que chacun de composants ne peut présenter seul (propriétés mécaniques, densité, perméabilité, couleur, propriétés hydrophobes, etc.). La nature est capable de combiner à l'échelle nanométrique des composants organiques et inorganiques permettant la construction de matériaux naturels astucieux. Les exemples les plus courants de composites organiques-inorganiques naturels sont les carapaces de crustacés ou les coquilles de mollusques [15]. Les matériaux hybrides sont utilisés dans un large domaine d'application en optique [16], électronique [15,16], mécanique [15-17,19-20], environnement, biologie, et médecine [15-17].

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

A.III.3. Classement des matériaux hybrides

Selon la nature des interactions entre les différents constituants, les matériaux hybrides peuvent se diviser en deux classes bien distinctes [22]:

**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.

A.III.4. Elaboration des matériaux hybrides

Deux grandes voies ont été explorées pour fixer TiO₂ 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 [23].

A.III.4.1. Catalyseur fixé après synthèse

Cette méthode de préparation de catalyseur supporté consiste à fixer le TiO₂ (généralement commercial), dont les propriétés physico-chimiques sont parfaitement déterminées, directement sur le support [24].

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

- mélange intime ou contact entre la suspension de TiO₂ 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 [25].

A.III.4.2. Catalyseur généré in-situ

La formation *in-situ* de TiO₂ déposé sur une surface par procédé sol-gel [17-18] peut être le résultat d'une série de combinaisons de transformations physiques et chimiques de précurseurs tels que les sels de titane (généralement des alcooxydes de titane) dans le solvant adéquat et/ou en modifiant le pH de la solution. Le développement de cette technique a commencé il y a quelques décennies avec la synthèse sur céramique et sur verre de plusieurs oxydes métalliques (tels que Al₂O₃, SiO₂ et TiO₂) d'une grande pureté et d'une grande homogénéité.

A.III.5. Paramètre à prendre en compte

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

Les matériaux mésoporeux, comme les zéolites MCM et SBA-15 plus récemment développés, ainsi que les nanotubes et nanofibres de carbone n'ont pas encore été introduits dans les procédés industriels. Pour pouvoir en faire des matériaux susceptibles d'être utilisés comme supports dans la catalyse, ceux-ci doivent remplir un certain nombre de critères et faire leurs preuves expérimentalement. Les réactions catalytiques étant liées à des phénomènes de surface, il est nécessaire d'avoir un grand nombre de sites catalytiques par unité de surface du catalyseur et que ces sites soient facilement accessibles aux réactifs pour obtenir un maximum de réactivités. De ce fait le catalyseur (en particulier le support) doit offrir une grande surface spécifique par unité de masse, c'est-à-dire une grande surface spécifique de manière à disperser au mieux la phase active et ainsi multiplier le nombre de particules de phase active. En plus de la dispersion de la phase active, la taille des particules de cette phase active obtenue doit être relativement faible (de l'ordre de quelques nanomètres) afin d'obtenir un rapport surface/volume élevé ce qui augmente le nombre de sites catalytiques. L'interaction entre le support et la phase active doit être la plus forte possible afin de stabiliser les nanoparticules à la surface. Par ailleurs, le support doit avoir une bonne inertie chimique vis-à-vis des réactifs et des produits pour éviter des réactions parasites et une modification du support ou empoisonnement de la phase active. Le matériau qui constitue le support doit également posséder une forte résistance mécanique afin de pouvoir être manipulé aisément lors du chargement et du déchargement d'un réacteur et ne pas engendrer des poussières pouvant être à l'origine de pertes de charges gênantes. Le support doit également résister à des températures de réactions parfois élevées, et une conductivité thermique élevée sera appréciée dans le cadre des réactions exothermiques pour ne pas provoquer le frittage du support et de la phase active ou une modification de la nature de la phase active ce qui peut occasionner une perte d'activité catalytique ou l'apparition des produits non désirables [26].

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

Le charbon actif, également appelé « charbon activé » est ainsi essentiellement constitué de matière carbonée à structure microporeuse présentant une très grande surface spécifique de l'ordre de 1000 m²/g, pouvant atteindre 3000 m²/g par activation chimique [14,15], qui lui confère un fort pouvoir adsorbant. De ce fait, il est employé comme adsorbant dans le traitement des gaz toxiques (composés organiques volatils) [16,17], composés soufrés [18,19] provenant d'activités industrielles, ou de métaux lourds tels que le mercure [22,23], le plomb, l'arsenic, le cadmium, le cuivre [12-14], 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 [27]:

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

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

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

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

Le charbon actif est très communément employé dans le domaine de la catalyse hétérogène grâce à sa grande surface spécifique et au fait qu'il puisse agir directement en tant que catalyseur. Il est particulièrement employé sous forme d'extrudés ou de granulés dans le traitement des gaz soufrés. On le trouve également sous forme de poudre et il peut donc être employé dans de nombreux types 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 [28]. 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 [29]. Il peut donc agir soit en tant qu'adsorbant [22,27], soit en tant que catalyseur [30]. Sa grande surface spécifique et sa microporosité offrent respectivement de nombreux sites actifs pour la réaction catalytique et un grand volume de stockage. Bien que l'adsorption ait principalement lieu au niveau des micropores, les mésopores et les macropores peuvent servir de conduits de transport des réactifs et des produits de la réaction à travers le lit catalytique. De plus, le catalyseur supporté sur CA usagé peut être régénéré par traitement à l'eau liquide ou sous forme de vapeur, ainsi que par traitement thermique à température modérée [31], et/ou sous atmosphère contrôlée [32].

Le CA peut être également utilisé comme support de catalyseur. La dispersion d'une phase active à faible charge (inférieure à 5% en masse) est facilitée sur ce type de support microporeux car le précurseur, souvent une solution liquide d'imprégnation, pénètre aisément dans les pores. Au final, le précurseur laisse place à un dépôt de nanoparticules dont la taille est proche de celles des micropores et répartie sur toute la surface du support [32]. Ceci présente un avantage certain en faveur du charbon actif pour la catalyse, dans le sens où un grand nombre de nanoparticules de petite taille bien dispersées offrent une grande quantité de sites actifs aux réactifs. L'accessibilité de la phase active vis-à-vis des réactifs est quant à elle conditionnée par la présence de mésopores et macropores qui permettent la circulation des réactifs et des produits au niveau du lit catalytique. Un autre aspect important concerne la faible propension du CA à former du coke comparés aux supports d'alumine et de silice [27], ceci s'explique par le fait que la surface du charbon actif est inerte chimiquement, car les liaisons carbone-carbone qui constituent le matériau sont très fortes et donc peu réactives sa conductivité thermique est relativement faible de l'ordre de 0.15 à 0.5 W/m.K et ne peut empêcher l'apparition de points chauds dans le lit catalytique [33]. Historiquement, les chercheurs ont toujours été intéressés par la possibilité de combiner deux matériaux possédant des propriétés différentes, voire complémentaires, dans un seul nouveau matériau unissant des propriétés ou en possédant des nouvelles en raison d'effets de synergie. De ce point de vue, la combinaison des matériaux organique et inorganiques.

A.III.7. Conclusion

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

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

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

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

Concernant le dépôt, les deux conditions suivantes sont impératives :

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

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

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

LISTES DES FIGURE

Figure A.II.1. Mécanisme de dégradation photocatalytique	12
Figure B.I.1. Spectrophotomètre FTIR.....	24
Figure B.I.2. Schéma d'un spectro photomètre simplifié.....	31
Figure B.I.3. Spectre d'adsorption du colorant du RB5.....	33
Figure B.I.4 Courbe d'étalonnage.....	33
Figure B.I.5. Dispositif expérimentale d'irradiation.....	40
Figure B.II.1. Organigramme d'activation subie par le marc de raisin	44
Figure B.II.2. Organigramme d'élaboration du matériau hybride.....	45
Figure B.II.3. Spectre de transmission FTIR TiO_2 - anatase, ACP, hybride.....	46
Figure B.II.4. Indice d'iode des divers matériaux étudiés.....	48
Figure B.II.5. Valeurs de l'indice de bleu de méthylène pour les adsorbants étudiés	49
Figure B.II.6. Représentation du PH_{pcz} pour les différents matériaux.....	50
Figure B.III.1. Cénitique de photolyse.....	52
Figure B.III.2. Evolution spectrale du colorant RB5.....	52
Figure B.III.3. Optimisation de la dose de TiO_2 - anatase.....	54
Figure B.III.4. Effet du PH –initiale sur la photodégradation de RB5.....	55
Figure B.III.5. Spectre UV/Visible du RB5 traité par photocatalytique.....	57
Figure B.III.6. Evolution de la mande chimique en oxygène avec le temps.....	59
Figure B.III.7. Libération des sulfates de RB5, hybride - TiO_2 - anatase, CAP.....	60
Figure B.III.8. Libération des nitrates	61

CHAPITRE I : Matériels et méthodes

B.I.1.Introduction :

Dans ce chapitre nous présentons les techniques de caractérisation qui ont permis d'avoir accès aux caractéristiques morphologiques et optiques des différents matériaux étudiés ainsi que les propriétés physico-chimiques du colorant synthétique Réactif Noir 5 (RB5), ainsi que les méthodes expérimentales et analytiques, propres à des techniques d'élimination à savoir : la photodégradation en phase hétérogène.

B.I.2. Techniques de caractérisation :

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

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

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

***Protocole expérimental :**

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



Figure B.I.1. Spectrophotomètre FTIR.

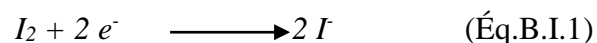
B.I.2.2. Indice d'iode

I.2.2.1. Définition

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

I.2.2.2. Méthode iodométrique

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



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



I.2.2.3. Réactifs

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

I.2.2.4. Préparation des solutions

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

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

I.2.2.5. Détermination de l'indice d'iode

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

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

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

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

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

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

B.I.2.3. Indice de Bleu de Méthylène

I.2.3.1. Définition

L'indice du bleu de méthylène est le nombre de milligrammes du bleu de méthylène adsorbé par un gramme de charbon actif lorsque la concentration à l'équilibre du bleu de méthylène est égale à 1 mg/L [3]. L'indice du bleu de méthylène donne une idée sur la surface disponible pour les adsorbants micro et mésoporeux. La surface occupée par une molécule du bleu de méthylène est 130 \AA^2 [4]. Les valeurs de l'indice d'iode du Bleu de Méthylène pouvant aller jusqu'à 260mg/g [5].

I.2.3.2. Réactifs

- Bleu de Méthylène ;
- Acide acétique fumant ;

I.2.3.3. Détermination de l'indice de Bleu de Méthylène

Pour préparer une solution d'acide acétique 0,25% pipeter 2.5 mL d'acide acétique fumant dans 900 mL d'eau distillée et diluer jusqu'à 1 L.

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

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

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

Les concentrations correspondantes sont : 12000, 9000,6000 et 3000 $\mu\text{g/L}$ qui servent à préparer la courbe d'étalonnage à $\lambda = 620 \text{ nm}$.

***Procédure :**

Peser 0,1 g de charbon actif, ajouter 25mL de la solution de BM 1200 mg/L et agiter pendant 30 minutes.

Filtrer et analyser à $\lambda=620\text{nm}$.

***Calculs :**

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

B.I.2.4. pH de Point de Charge Zéro (pH_{pcz})**I.2.4.1. Définition**

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

I.2.4.2. Protocole expérimental

Un volume de 50 mL d'une solution de NaCl (0,01M) est placé dans des flacons à bouchons, le pH est ajusté de 2 à 12 en ajoutant l'hydroxyde de sodium ou l'acide chlorhydrique concentré ; une masse de 0.15 g de charbon actif est ensuite ajouté aux solutions de NaCl de différents pH. Après 48 heures d'agitation le pH_{final} est mesuré. On trace le pH_{final} en fonction du pH_{initial}. Le pH qui correspond au point d'intersection avec la ligne pH (final) = pH (initial) est le pH_{pcz} du charbon

B.I.3.Choix des Molécules étudiées

Nous avons axés notre étude sur des colorants synthétiques largement utilisés dans les industries algériennes de textile. Notre choix a porté sur le Réactif Noir 5 (RB5). L'utilisation de ces colorants a une influence importante sur les eaux de rejets qui sont souvent utilisées par les agriculteurs comme eaux d'irrigation. Les procédés classiques de traitement restent inefficaces et leur toxicité dans les eaux de rejets peut engendrer des problèmes de santé publique.

Le choix des colorants étudiés répond aux critères suivants :

- ✓ Solubilité élevé dans l'eau,
- ✓ Analyse par spectrophotomètre UV/Visible,
- ✓ Modèle de structure chimique : azoïque.

B.I.4 . Caractéristiques physico-chimiques du RB5

Le Réactif Noir est synthétisé et commercialisé par l'entreprise SIGMA-ALDRICH sous une appellation codée et commercialisée : Reactive Black 5. Il rentre dans la catégorie des colorants acides azoïques, très solubles dans l'eau (200 g/L à 80°C), et les solutions aqueuses. Selon sa structure chimique ce colorant appartient aux colorants diazoïques. Quelques unes des propriétés physico-chimiques de ce colorant sont récapitulées dans le tableau B.I.1.

Tableau B.I.1. Quelques propriétés physico-chimiques du Réactif Noir (RB5).

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

B.I.5. Méthodologie expérimentale

I.5.1. Préparation des solutions aqueuses du colorant :

Des quantités de la poudre du colorant (Réactif Noir 5) sont pesées et diluées 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.

I.5.2. 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 [6]. De la proportion de l'intensité lumineuse absorbée par solution, on déduit la concentration de la substance absorbante. Dans l'analyse spectrophotométrie, on utilise une lumière sensiblement monochromatique.

L'absorptiométrie est plus importante que la volumétrie, c'est aujourd'hui la méthode d'analyse la plus utilisée. Ses principaux avantages sont les suivants [7]:

- 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 comme le montre la figure B.I.2. 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 [8].

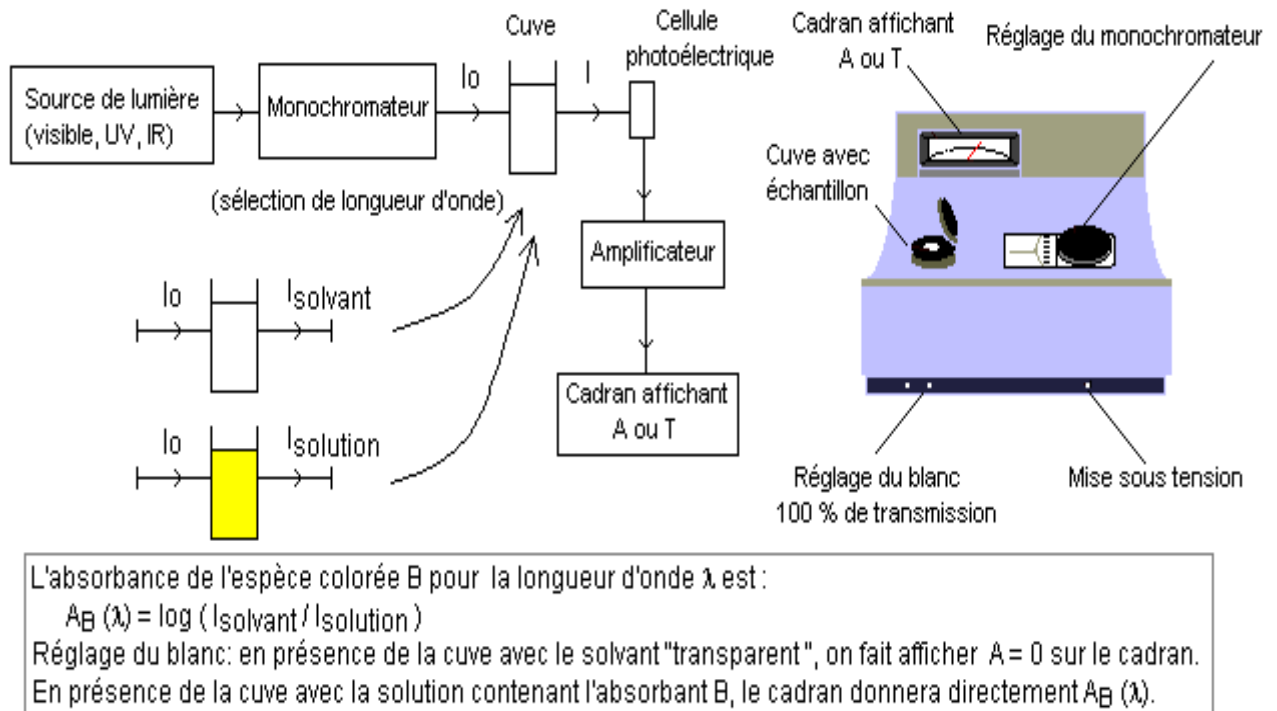


Figure B.I.2 : Schéma d'un spectrophotomètre simplifié.

1.5.2.1. 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.

1.5.2.2. 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 :

$$A = \log(I_0/I) = \log(1/T) = \epsilon L C \quad (\text{Éq B.I.7})$$

Avec:

T: facteur de transmission ou transmittance ;

A : absorbance ou densité optique ;

C : concentration massique du composé dosé ;

I, I₀: intensité du faisceau émergent et incident ;

ε: Coefficient d'extinction moléculaire ;

L: épaisseur 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, 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 [9].

1.5.2.3. Etalonnage des solutions

La méthode qu'on a utilisée consiste à préparer 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 *Shimadzu 1240 UV-Vis* 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.

Le spectre de balayage UV/visible du colorant en solution aqueuse est montré sur la figure B.I.3. La longueur d'onde maximale d'absorption est 595 nm due à la présence d'une liaison azoïque. L'étalonnage a été réalisé, avec des concentrations en soluté variant de 0 à 20 mg/L, la courbe d'étalonnage est donnée par la courbe de la figure B.I.3.

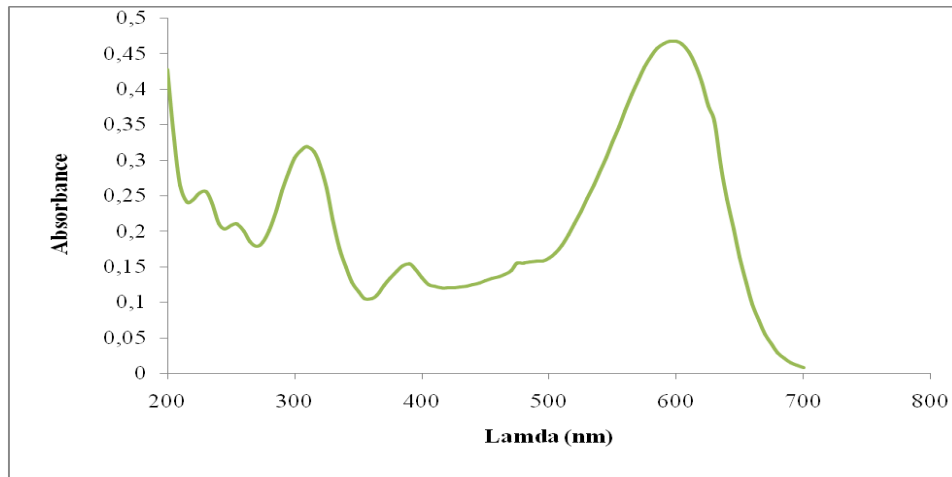


Figure B.I.3: Spectre d'absorption du colorant dans RB5 (20mg/L, pH (naturel RB5) = 6.02).

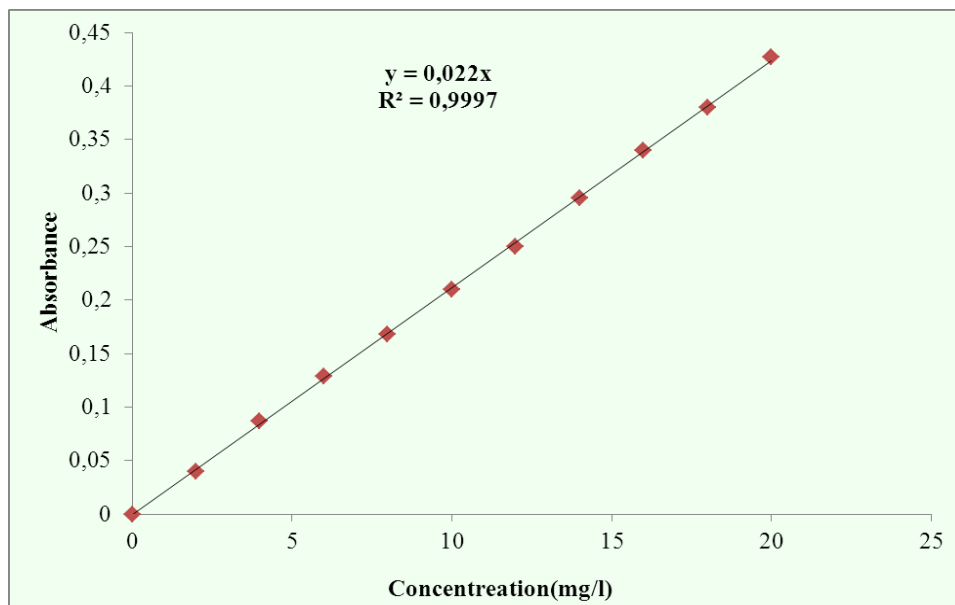


Figure B.I.4 : Courbe d'étalonnage du colorant RB5 au maximum d'absorption.

L'équation de la droite donnant l'absorbance A en fonction de la concentration est : $A=0.022 * C$ pour le réactif Noir 5, avec un coefficient de régression $R^2 > 0.99$; ce qui peut être considéré comme un bon ajustement linéaire. Cette équation est utilisée pour calculer les concentrations d'une solution donnée du colorant RB5.

B.I.6. Procédure de photodégradation :

I.6.1. 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 et la solution colorée est homogénéisée à l'aide d'un barreau magnétique.

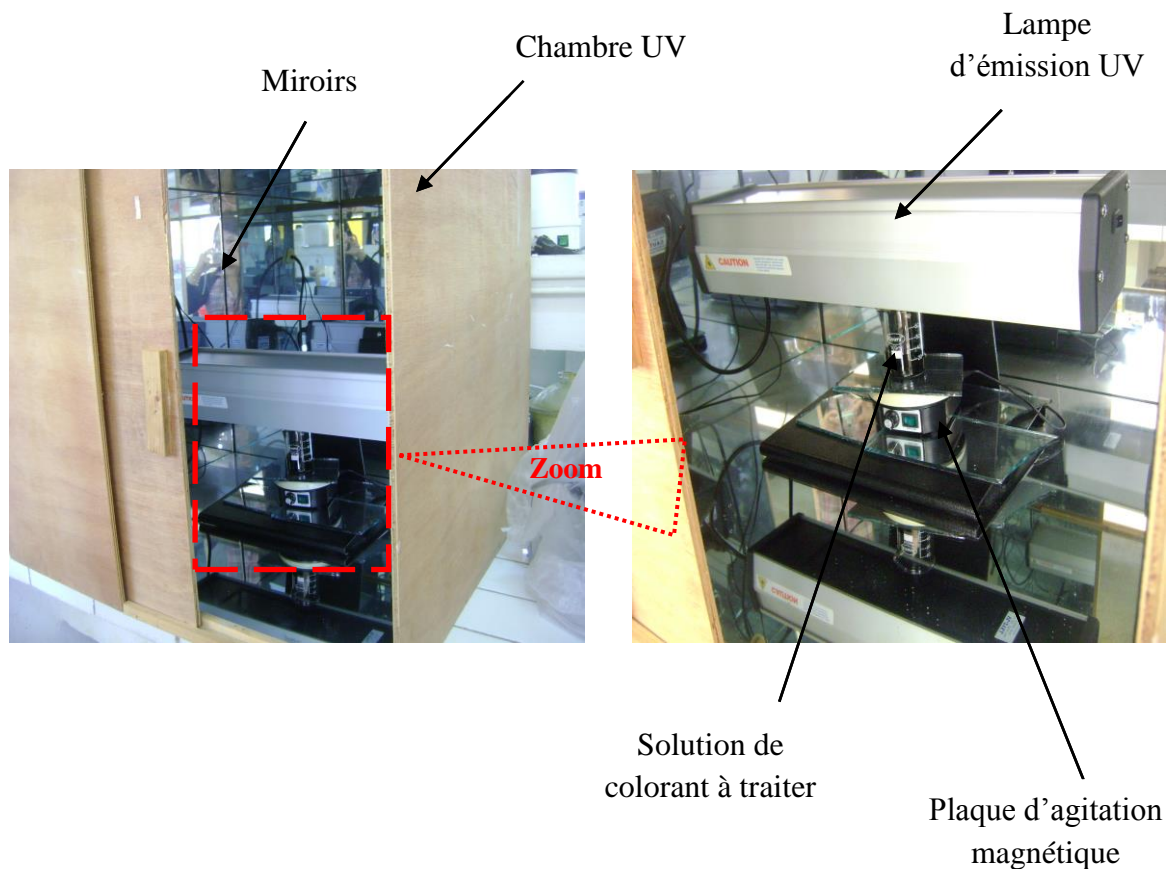


Figure B.I.5: dispositif expérimental d'irradiation.

I.6.2. La photolyse :

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

25 mL d'une solution colorée de concentration 60 μ M. Après homogénéisation de la solution colorée, elle sera transvasée dans le bécher en pyrex qui est placé sur une plaque d'agitation magnétique. La lampe est ensuite allumée à $t=0$, un échantillon de la solution mère est d'abord prélevé et analysé par spectrophotométrie UV-visible, ce qui correspond au temps de démarrage ($t=0$ min). La réaction de photolyse est déclenchée à ce moment et des échantillons sont prélevés à des intervalles réguliers, à l'aide d'une seringue jetable ; l'analyse de ces échantillons s'effectuera toujours par spectrophotométrie UV-visible.

I.6.3. La photocatalyse :

Les expériences réalisées au cours de cette étude ont été effectuées dans le bécher en pyrex de capacité 100 mL. En aval de l'opération, la suspension aqueuse a fait l'objet d'une agitation modérée pendant 1 heure dans l'obscurité afin d'établir l'équilibre d'adsorption. Une fois cet équilibre réalisé entre la solution de colorant et les particules de matériau, 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 5 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 la décoloration et l'élimination du colorant ; entre autre, la demande chimique en oxygène (DCO), spectroscopie UV/visible et la libération des ions sulfates et nitrates en solution.

I.6.4. La demande chimique en oxygène (DCO):

Les deux méthodes d'analyse utilisées dans notre étude sont la spectrophotométrie UV-visible, pour le suivi de la décoloration et la demande chimique en oxygène (DCO) pour le suivi de la minéralisation totale, de la solution aqueuse du colorant.

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

I.6.4.1. 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 file jaugée de 1000 mL et compléter en volume.

➤ *Réactif acide*

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.

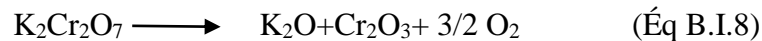
I.6.4.2. Protocole d'analyse

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

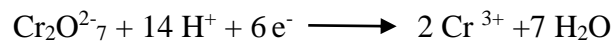
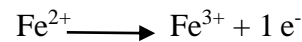
à une température de 150°C. Après refroidissement, le volume de l'échantillon est complété à 75 mL avec de l'eau distillé en suite titrée avec le sulfate de fer II et d'ammonium en présence d'une ou deux gouttes de la solution féronie indicateur. La fin du dosage est détectée par le virement de la couleur verte ou rouge violacé.

I.6.4.3. Equation mises en jeu :

Réaction (B.I.8) oxydation des matières organiques par le dichromate de potassium :



Réaction (B.I.9) d'oxydoréduction pour le dosage des ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ qui n'ont pas réagit lors de la réaction (B.I.10) par les ions Fe^{2+} :



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

I.6.4.4. 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 :

$$\text{DCO (mg d'O}_2\text{/L)} = 8000 * C * (V_1 - V_2) / V_0 \quad (\text{Éq B.I.10})$$

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.

I.6.5. Dosage des sulfates :

I.6.5.1. Principe

Les sulfates sont dosés par néphélométrie, en présence de chlorure de baryum et du bichromate de potassium, qui développe une coloration jaune.

I.6.5.2. Réactifs :

* *Chlorure de baryum* : dissoudre 10 g de chlorure de baryum ($\text{BaCl}_2, 2 \text{H}_2\text{O}$) dans une fiole de 100 mL, ajouté 5 mL de solution de polyvinylpyrrolidone ou 20 mL de la solution de Tween 20 puis complété avec l'eau distillée.

* *Acide chloridrique* : 10% (v/v).

* *Sulfates de sodium* : solution mère étalon d'ions de sulfates $[\text{SO}_4^{2-}] = 150 \mu\text{g/L}$, dissoudre 0.2219 g de sulfate de sodium anhydride Na_2SO_4 dans l'eau distillée dans une fiole de 1 litre.

I.6.5.3. Courbe d'étalonnage :

Dans une série de bécher de 100 mL, on introduit successivement :

Tableau B.I.2: Valeurs pour obtention de courbe d'étalonnage des sulfates.

Numéro de bécher	Témoin	1	2	3	4	5	6
Eau distillée (mL)	50	49	47	45	43	41	40
Solution de NaSO_4 (mL)	0	1	3	5	7	9	10
Solution de HCl 10% (mL)	1	1	1	1	1	1	1
Solution BaCl_2 (mL)	5	5	5	5	5	5	5
Correspondance en SO_4^{2-} ($\mu\text{g/L}$)	0	150	450	750	1050	1350	1500

On agite pendant 15 minutes, après un repos de 15 minutes et on note la lecture des absorbances à la longueur d'onde $\lambda=650\text{nm}$.

I.6.5.4. Mesure

50 mL de l'échantillon sur lequel on ajoute 1 mL de l'acide chloridrique à 10 % et 5 mL de l'agent stabilisant, poursuivre de la même manière que pour la courbe d'étalonnage.

I.6.6. Dosage des nitrates:

En présence du salicylate de sodium, les nitrates réagissent et donnent du paranitrosalicylate de sodium susceptible d'un dosage colorimétrique.

I.6.6.1. Réactifs :

- Solution de salicylate à 0.5% à renouveler chaque 24 heures.
- Acide sulfurique ($d=1.84$).
- Solution d'hydroxyde de sodium et de tartrate de sodium et potassium
 - ❖ Hydroxyde de sodium 400 g
 - ❖ Tartrate de sodium et potassium 60 g
 - ❖ Eau distillée 1000 mL

Faire dissoudre les sels et laisser refroidir

- Solution mère étalon à 0.1 g/L
 - ❖ Nitrate de potassium 0.722 g
 - ❖ Eau distillée 1000 mL
- Solution filles étalon à 0.005 g/L.

I.6.6.2. Courbe d'étalonnage :

Dans 7 fioles, nous introduisons les différentes solutions filles étalons :

Tableau B.I.3 : Valeurs pour obtention de courbe d'étalonnage des nitrates.

Numéro de bécher	Témoin	1	2	3	4	5	6
Solution fille étalon (mL)	0	0,8	1	2	3	5	6
Eau distillée (mL)	10	9,2	9	8	7	5	4
[NO ₃ ⁻] (mg/L)	0.0	0.4	0.5	1.0	1.5	2.5	3.0
Salicylate de sodium (mL)	1	1	1	1	1	1	

Nous procédons à l'évaporation sec dans un bain marie porté à 75-80°C, nous humidifions la matière sèche avec 2 mL de H₂SO₄, nous laissons reposer pendant 10 minutes, puis nous ajoutons 15 mL de l'eau distillée et 15 mL de la solution d'hydroxyde de sodium et de tartrate de sodium et potassium qui développe une coloration jaune. Nous effectuons la lecture à 415 nm.

I.6.6.3. Mode opératoire :

Nous introduisons 10 mL de l'échantillon à analyser, nous ajoutons 1 mL de salicylate de sodium, puis nous poursuivons le même dosage que celui de la courbe d'étalonnage. Nous préparons un témoin avec 10 mL de l'eau distillée.

Pour une prise de 10 mL, la courbe d'étalonnage donne directement la teneur en azote nitrique exprimé en mg/L.

Références bibliographiques

- [1] Boulkrah H. Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants, Mémoire de Magister, l'université du 20 août 1955-Skikda, 2008.
- [2] Daoud T. Bio sorption Simultanée du Plomb et du Fer sur une Biomasse Morte « La StreptomycesRimosus », Ecole nationale polytechnique -ENP- 10 avenue hassanbadi, el-harrach -Alger, juin, 2007.
- [3] Chikhi K. Adsorption du zinc sur la bentonite de Maghnia, Master Académique, Université KasdiMerbah -Ouargla, 19/06/2013.
- [4] Khalfaoui A. Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels: Application aux Peaux d'Orange et de Banane, Thèse de Doctorat, Université Mentouri -Constantine, 2012.
- [5] Sedira N. Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes, Mémoire de Magister, Université Mohamed Chérif Massaadia Souk-Ahras, 2012/2013.
- [6] Bouaziz A. Biosorption du nickel par la biomasse Pleurotusmutilus, Ecole Nationale polytechnique, juin, 2009.
- [7] Kanouri R. Labide A. Adsorption du phénol sur la bentonite de Maghnia, Mémoire master Académique, Université KasdiMerbah-Ouargla, 2012/2013.
- [8] Mekaoui M. Etude de l'adsorption, de la persistance et de la photodégradation de l'herbicideTribenuron Méthyle (TBM) dans le sol et l'eau. These d'état. (2001).
- [9] Lapertot. M, "A strategy for xenobiotic removal using photocatalytic treatment, microbial dégradation or integrated photocatalytic-biological procès", thèse doctorat; University of Dijon, (2006).
- [10] Mellouki M. A., Richard C., Zertal A., *J. Photochemistry and Photobiology A*, **167**, 121-126,(2004).
- [11] Blake D.M., Bibliography of work on the photocatalyticremovalof hazardous compounds from water and air, NREL/TP-430-22197, National Renewable Energy Laboratory, Golden Co., 1997, (1999).
- [12] Bekouche S., Etude de l'adsorption du phénol sur le TiO₂, Université Mentouri Constantine, Thèse Magistère, (2003).
- [13] De Wever H., Besse P., Verachtert H., *J. Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **57**, 620-625, (2001).
- [14] El Azzouzi M., Persistance, mobilité et photodégradation de l'imazapyr dans le sol et l'eau, Thèse d'état. (1999).

Références bibliographiques

- [15] 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).
- [16] Review, Carbonaceous nanomaterials for the enhancement of TiO₂ photocatalysis, Rowan Leary, Aidan Westwood *Carbon* 49 (2011) 741-772 (1989).
- [17] J.F.Tanguay, S.L.Suib, R.W.Coughlin, *J. Catal.*, 117, 335, (1989).
- [18] N.Takeda, T.Torimoto, S.Sampath, S.Kuwabata, H.Yoneyama, *J. Phys. Chem.*, 99, 9986, (1995).
- [19] C.Minero, F.Catozzo, E.Pelizetti, *Langmuir*, 8, 489, (1992).
- [20] J.W.Ki, et al., Production of granular activated carbon from waste walnut shell and its adsorption characteristics for Cu²⁺ ion. *Journal of Hazardous Materials*, 2011.85(3):p.301-315.
- [21] F.Rodriguez-reinoso, the role of carbon materials in heterogeneous catalysis. *Carbon*, 1998.36(3):p.159-175.
- [22] 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.
- [23] H.P.Boehm, Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. *Carbon*, 2002.40(2):p.145-149.
- [24] 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.
- [25] M.Y.Wey, et al., Catalytic oxidization of SO₂ from incineration flue gas over bimetallic Cu-Ce catalysts supported on pre-oxidized activated carbon (small star, filled) *Fuel*, 2003.82(18):p.2285-2290.
- [26] A.Bagreev, H.Rahman, and T.J.Bandosz, Study of H₂S Adsorption and Water Regeneration of Spent Coconut –Based Activated Carbon. *Environmental Science and Technology*, 2000.34(21):p.4587-4592.
- [27] D.V.Brazhnyk, et al., Oxidation of H₂S on activated carbon KAU and influence of the surface state. *Applied catalysis B: Environmental*, 2007.70(1-4):p.557-566.

Références bibliographiques

- [28] H. Kuwagaki, et al., An improvement of thermal conduction of activated carbon by adding graphite. *Journal of Materials Science*, 2003.38(15):p.3279-3284.
- [29] 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.
- [30] M.Y. Wey, et al., Catalytic oxidization of SO₂ from incineration flue gas over bimetallic Cu-Ce catalysts supported on pre-oxidized activated carbon (small star, filled) *Fuel*, 2003.82(18):p.2285-2290.
- [31] A. Bagreev, H. Rahman, and T.J. Bandosz, Study of H₂S Adsorption and Water Regeneration of Spent Coconut –Based Activated Carbon. *Environmental Science and Technology*, 2000.34(21):p.4587-4592.
- [32] D.V. Brazhnyk, et al., Oxidation of H₂S on activated carbon KAU and influence of the surface state. *Applied catalysis B: Environmental*, 2007.70(1-4):p.557-566.
- [33] H. Kuwagaki, et al., An improvement of thermal conduction of activated carbon by adding graphite. *Journal of Materials Science*, 2003.38(15):p.3279-3284.

Références bibliographiques

- [1] S.G.Derveaux. « Etude d'un traitement combiné bio-physico-chimique pour la décontamination des eaux polluées en atrazine ». Thèse de doctorat ès science en biochimie. (2004).
- [2] S. Brunauer, « The adsorption of gases and vapours ». Oxford University Press. (1944).
- [3] Ecologix Environmental systems LLC 120 Ansley way Roswell GA, 30075. Glossary of termes commonly used with activated carbon.
- [4] M.Goyal, S.Singh, and R.C.Bansal, *.Carbon Sci.* 5, 170. (2004).
- [5] Ecologix Environmental systems LLC 120 Ansley way Roswell GA, 30075. Glossary of termes commonly used with activated carbon.
- [6] M.P.M.Whittaker, and L.I.Grindstaff, 1974. "Production of activated carbon from rubber and a carbonaceous binder". US Patent 3,822,218.
- [7] J.Acemioglu, *J. Colloid Interface Sce.*274 (2004) 371-379.
- [8] P. K Malik, *Dyes pigments* 56 (2003) 239-249.
- [9] P.E.P. Barrett, L.G. Joyer, P.P. Halenda, *J.Am. Chem. Soc.*73 (1951) 373-380.
- [10] K. Vasanth Kumar, S. Sivanesan and V. Ramamurthi. Adsorption of Methylene Blue onto pithophora sp. Green Page- The Global Directory For Environmentzl Technology2. Html. June (2004).
- [11] Z.Wu, Y.Sugimoto,Y.Kawashima.Effect of demineralization and catalyst addition on N₂ formation during coal pyrolysis and on char gasification. *Fuel.* vol. 82 (15-17), p. 2057-2064. (2003).
- [12] D.P.Ye, J.B.Agnew, D.K.Zhang, Gasification of a south australian low-rank coal with carbon dioxide and steam : kinetics and reactivity studies. *Fuel.* vol. 77 (11), p. 1209-1219. (1998).
- [13] 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).

Références bibliographiques

- [14] F.A. Batzias, D.K. Sidiras, Simulation of methylene blue adsorption by salts-treated beech sawdust in batch and fixed-bed systems. *Journal of Hazardous Materials* 149 (2007) 8–17.
- [15] 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.
- [16] 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
- [17] S.Gao, S.Tonada, I. Abe, M Kitagawa, J.Matruba, J Tanso 1994,163,138.
- [18] H. El Bakouri. Development de nouvelles techniques de détermination des pesticides et contribution à la réduction leur impact sur les eaux par utilisation des substances organiques
- [19] 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.
- [20] S. BOUAFIA-CERGUI, « Photocatalyse solaire : une solution émergente pour la dépollution des eaux », centre de développement des énergies renouvelables, Algérienne, 2005.
- [21] 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.
- [22]K. RAJESHWAR, « Photoelectrochemistry and the environment », *Journal of Applied Electrochemistry*, 1995, 25 (12), 1067-1082.
- [23] S. C. AMETA, R. AMETA, J. VARDIA, Z. ALI, « Photocatalysis: a frontier of photochemistry », *Journal of India Chemistry Society*, 1999, 76, 281-287.
- [24] A. M. HENDERSON, W. S. EPLING, C. L. PERKINS, C. H. PEDEN, U. DIEBOLD, « Interaction of molecular oxygen with the vacuum-annealed TiO₂ (110) surface : molecular and dissociative channels », *Journal of Physical Chemistry*, 1999, 103, 5328-5337.
- [25]C. KORMANN, D. BAHNEMANN, M. R HOFFMANN, « Photolysis of chloroform and other organic molecules in aqueous TiO₂ suspensions », *Environmental Science Technology*, 1991, 25, 494-500

Références bibliographiques

- [26] L.B.McCarty, Activated charcoal for pesticide deactivation University of Florida Cooperative Extension Service (http://edis.ifas.ufl.edu/Body_WG065). (2002).
- [27] G. McKay, Y.S. Ho. The sorption of lead (II) on peat. *Water Res*, 33, 578–584. (1999).
- [28] G. McKay, Y.S. Ho. Pseudo second-order model for sorption processes. *Process. Biochem*, 34, 451–465. (1999).
- [29] G. McKay, Y.S. Ho. The sorption of lead (II) on peat. *Water Res*, 33, 578–584. (1999).
- [30] G. McKay, Y.S. Ho. Pseudo second-order model for sorption processes. *Process. Biochem*, 34, 451–465. (1999).
- [31] B. TORCK, « Catalyse acido-basique », *Technique de l'ingénieur*, J 1200.
- [32] H. LE ROUX, L. GLASSER, « Transferable potentials for Ti-O system », *Journal of Materials Chemistry*, **1997**, 7(5), 843-851.
- [33] P. ANTOINE, « Potodégradation des molécules organiques par le TiO₂ supporté sur de la fibre de verre »Thèse de doctorat.
- [34] Y. BESSEKHOUD, D. ROBERT, J.V. WEBER, « Synthesis of photocatalytic TiO₂ nanoparticles: optimization of the preparation conditions », *J. Photochem. Photobiol. A: chemistry*, 2003, 157, 47-53.
- [35] 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.
- [36] S. BOUAFIA-CERGUI, « Photocatalyse solaire : une solution émergente pour la dépollution des eaux », centre de développement des énergies renouvelables, Algérienne, 2005.
- [37] 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.
- [38] K. RAJESHWAR, « Photoelectrochemistry and the environment », *Journal of Applied Electrochemistry*, **1995**, 25 (12), 1067-1082.
- [39] S. C. AMETA, R. AMETA, J. VARDIA, Z. ALI, « Photocatalysis: a frontier of photochemistry », *Journal of India Chemistry Society*, 1999, 76, 281-287.
- [40] A. M. HENDERSON, W. S. EPLING, C. L. PERKINS, C. H. PEDEN, U. DIEBOLD, « Interaction of molecular oxygen with the vacuum-annealed TiO₂ (110) surface : molecular and dissociative channels », *Journal of Physical Chemistry*, 1999, 103, 5328-5337.