



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



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

LABORATOIRE STRUCTURE ÉLABORATION ET
APPLICATION DES MATÉRIAUX MOLÉCULAIRES (SEA2M)

N° d'ordre:

PRESENTÉE EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE :

DOCTORAT EN SCIENCES

**ÉLABORATION DE SUPPORTS POREUX
CARBONÉS PAR IMPRÉGNATION**

Par

Hanane BELAYACHI

Soutenu le :05/05/2016

Devant la commission d'examen :

Président :	A.GHOMARI	Professeur	Université de Mostaganem
Examineur :	A.BENGUEDECH	Professeur	Université d'Oran. Es-Sénia
Examineur :	M.HADJEL	Professeur	U.S.T. Oran. MB
Invité d'honneur :	N. BENDERDOUCHE	Professeur	Université de Mostaganem
Invité d'honneur :	B.BESTANI	Professeur	Université de Mostaganem
Promoteur :	M. BELHAKEM	Professeur	Université de Mostaganem

Références bibliographiques

- [1] C.YONGQIAN « Décoloration et dégradation d'eau usagée de colorant par des mycètes de white Rot », College of Environmental Science and Engineering, Tongji University Schanghou 200092, China, 2005.
- [2] R.PERRIN, J.PSCHARFF, « Chimie industrielle », 2^{ème} Edition Dunod, Paris, **1999**, pp : 661-679.
- [3] M. HEDAYTULLAH, « Les colorants synthétiques », Presses Universitaires de France, Paris, pp : 166.
- [4] K. WINNACKER, L.KUCGLER, « chimie organique » 3^{ème} partie, Edition Eyrolles, Paris, 1968, pp: 5-17.
- [5] B.Bestani, N.Benderdouche, B.Benstaali, M.Belhakem, A.Addou, «Methylene blue and iodine adsorption into an activated desert plant», journal of bioresource technology, 2008.
- [6] M.Termoul, « Préparation et caractérisation d'un charbon actif à partir de noyaux d'olive pour l'adsorption de substances organiques et inorganiques ». Thèse de doctorat, Département de Chimie, Faculté des Sciences et sciences de l'ingénieur, Algérie. (2009).
- [7] B.P.Lavarack, "Chemically activated carbons from sugarcane bagasse fractions". Hung. J. Ind. Chem., 25: 157-160. (1997).
- [8] E.C.Bernardo, R.Egashira, and J.Kawasaki, "Decolorization of molasses wastewater using activated carbons prepared from cane bagasse". Carbon, 35, 9, 1217-1221. (1997).
- [9] D.M.Mackay, and P.V.Roberts, "The dependence of char and carbon on lignocellulosic precursor composition". Carbon 20, 2, 87-94. (1982b).
- [10] Activated Carbon Markets. Report No. 612. The Freedonia Group, Inc. Cleveland, OH. 161 pp. (1994).
- [11] H. Karlsson, D. Muir, C.F. Teixeira, D.A. Burniston, W. M. J. Strachan, R.E. Hecky, J. M. Harve, A. Bootsma, N. P. Grift, K. A. Kidd, B. Rosenberg, Persistent Chlorinated Pesticides in Air, Water, and Precipitation from the Lake Malawi Area, Southern Africa, Environ. Sci. Technol., 34 (21), 2000, 4490–4495.
- [12] C. Bliefert, R. Perraud, Chimie de l'Environnement : air, eau, sols, déchets, De Boeck Université, 2008.
- [13] A. Begum,S. HariKrishna, I. Khan, Analysis of Heavy metals in Water, Sediments and Fish samples of Madivala Lakes of Bangalore, Karnataka, ChemTech, 1, 2009, 245-249.

CHAPITRE I : LES COLORANTS

A.I.1. Introduction

L'homme a toujours utilisé les colorants pour peindre ses vêtements, pour sa nourriture et pour la décoration de son habitation. Ainsi, dès l'antiquité, il a su extraire les matières colorantes à partir de végétaux comme l'indigo et d'animaux comme le carmin extrait de la cochenille. Ceci a permis le développement du commerce entre les différentes peuplades de l'époque. L'utilisation de ces colorants naturels s'est prolongée jusqu'à la première moitié du XIX^{ème} siècle. Ils furent ensuite progressivement remplacés par des colorants synthétiques, lesquels sont mieux adaptés à de nombreux usages particuliers (en 1988, la production française a été de 46500 tonnes).

Dans cette partie, nous définissons les colorants, nous présentons aussi leur historique, leurs applications et leurs classifications. Nous exposerons également les problèmes de pollution et de santé que peuvent engendrer ces substances ainsi que les traitements qui s'y rapportent.

A.I.2. Historique

L'évolution de l'industrie des colorants a été étroitement liée à la découverte de la mauvéine (aniline, colorant basique) par William Henry Perkin en 1856 et de la fuchsine par Verguin en 1858; aujourd'hui il y a plus de 10000 colorants, ce nombre important a nécessité l'établissement d'un système de classification, un index des colorants en anglais a été mis au point par la « society of dyers and colorists » (UK) et par l' «American Association of textile chemists and colorists » noté (colour Index C.I.), qui décrit les caractéristiques essentielles de chaque colorant telles: leur formule chimique, leur couleur et leur nuance, leur résistance codifiée à la lumière, aux solvants, à la chaleur, aux différents agents chimiques, ainsi qu'une description des principaux domaines d'utilisation [1].

A.I.3. Définition

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur: appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation: auxochromes.

Ces groupements sont capables de transformer la lumière blanche dans le spectre visible (de 380 à 750 nm), en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion [2,3].

Le tableau A.I.1 présente les groupes chromophores et auxochromes classés par intensité décroissante.

Tableau A.I.1. Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante [4-6].

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amine primaire (Amino-NH ₂)
Nitroso (-N=O ou -N-OH)	Amine secondaire (Méthylamino-NHCH ₃)
Carbonyl (>C=O)	Amine tertiaire (Diméthylamino-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxyl (-OR)
thiocarbonyle(>C=S)	Groupes donneurs d'électrons
Méthine (-CH=, -CR=)	NH ₃ , -COOH, -SO ₃ H.
Azométhine (-CH=NH)	Iodi (I)
Azométhine N substitute (-CH=N-)	Bromo (Br ⁻)

L'utilisation d'une matière colorante doit répondre à un certain nombre de critères [7]:

- résistance à l'abrasion ;
- stabilité photolytique des couleurs ;
- résistance à l'oxydation chimique (notamment des détergents) et aux attaques microbiennes.

A.I.4. Utilisation des colorants

L'application des colorants verse essentiellement dans les industries [8]:

- de textile de la fourrure, du cuir (textile à usage vestimentaire, de décoration, de bâtiment, de transport, textile à usage médicale ...) ;
- de matières plastiques (pigments) ;
- du bâtiment : peintures (pigments) ;
- pharmaceutiques (colorants) ;
- des cosmétiques ;
- agroalimentaires (colorants alimentaires) ;
- des carburants et des huiles ;
- en relation avec l'imprimerie (encre, papier).

A.I.5. Classification des colorants

Les colorants peuvent faire l'objet d'une classification chimique et une autre tinctoriale. La première est fonction de la structure chimique du colorant, plus précisément de la nature de son groupe chromophore [9], tandis que la deuxième est basée sur le mode d'utilisation et d'application de la couleur qui dépend à son tour du groupe auxochrome. Le tableau A.I.2 regroupe les colorants selon les deux types cités ci-dessus.

Tableau A.I.2. Classification des colorants.

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

A.I.6. Colorants azoïques

Dans ce travail de thèse, nous nous sommes particulièrement intéressés à l'étude des procédés d'adsorption et de photocatalyse des colorants azoïques par des matériaux solides mis en suspension aqueuse. La suite de cette bibliographie sera naturellement consacrée à cette famille de colorants.

1. Définition

Les colorants azotés sont les colorants les plus couramment utilisés dans l'industrie textile. Il s'agit de composés organiques caractérisés par le groupe fonctionnel azo ($-N=N-$), qui s'avère être stable comme colorants textile [10]. Suivant le nombre de groupement azo rencontré dans la structure du colorant, on distingue les monoazoïques, les bisazoïques et les polyazoïques. Les colorants azotés sont résistants à la lumière, aux acides, aux bases et à l'oxygène. Ces caractéristiques les rendent très répandues et attrayantes dans l'industrie textile [11].

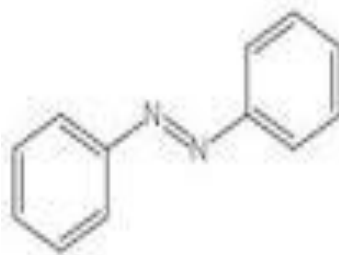
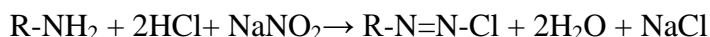


Figure A.I.1. Squelette azoïque.

2. Synthèse

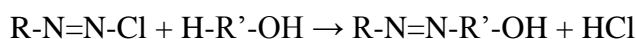
Les colorants azoïques constituent la famille la plus utilisée dans l'industrie (60-70%). Ils sont produits en générale par deux réactions, une réaction de diazotation et une réaction de condensation.

La réaction de diazotation consiste en une transformation des amines aromatique primaires par l'acide nitreux en composés diazoïque peu stables appelés communément « diazo », qui se décomposent sous l'action de la lumière, de la chaleur et de l'alcalinité ; La réaction chimique étant :



Amine Nitrite de sodium diazos

La réaction de condensation consiste en la réaction d'un composé diazotique avec un phénol ou une amine aromatique selon la réaction suivant :



On obtient ainsi un colorant azoïque stable [1,5].

3. Réactivité

L'introduction de groupes azo ou de groupes amine ou phénol entre deux noyaux aromatiques, conduit au déplacement du spectre d'absorption du benzène vers les grandes longueurs d'onde. Ainsi la présence de substituant sulfonés, nitrés ou halogénés, augmente le phénomène de résonance et a une influence directe sur l'attaque par les radicaux hydroxyles [12,13].

4. Toxicité

Une étude effectuée sur le recoupement des DL50 avec les classifications chimiques et tinctoriales des colorants, démontre que les colorants synthétiques organiques les plus toxiques sont les colorants diazo et cationiques [14]. Or le caractère électro-attracteur des groupes azo génère des déficiences électroniques, ce qui rend les azoïques peu disposés au catabolisme oxydatif dans des conditions

environnementales aérobies [15].

La toxicité des azoïques par exposition aux colorants et à leurs métabolites n'est pas un fait nouveau. Dès 1895, l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques [16]. Depuis, les travaux effectués sur ces colorants ont démontré que ces composés chimiques présentaient des effets cancérigènes pour l'homme et l'animal [15,17-20]. L'azobenzène est reconnu pour être un composé génotoxique au même titre que l'amarante, la tartrazine et la rouge cochenille figurent parmi les colorants azoïques les plus dangereux pour l'homme [21] et ils ont été retirés des listes de colorants alimentaires dans la plupart des pays.

Les effets cancérigènes des composés azoïques s'expriment par leurs dérivés amines [17]. La liaison azo est la portion la plus labile de ces molécules et peut facilement se rompre sous l'action enzymatique (enzyme azo-reductase P450 [14]) des organismes mammifères incluant l'homme, pour se transformer en composé amino cancérigène [17,21].

La toxicité des azoïques est accrue par la présence de substituant sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro ($-\text{NO}_2$) et halogènes (particulièrement Cl). Selon l'EPA [21], l'estimation des risques de cancer impose de fixer une concentration limite de 3,1 $\mu\text{g/L}$ en colorant azoïque dans l'eau potable.

A.I.7. Nécessité de traiter les effluents

1.7.1. Les dangers évidents

Eutrophisation: sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes.

Sous-oxygénation: lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. Manahan [22] estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau.

Couleur, turbidité et odeur: l'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, la prolifération bactérienne, les odeurs pestilentielles et les colorations anormales. Willmott et al. [23] ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de $5 \cdot 10^{-6}$ g/L. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques.

1.7.2 Dangers à long terme

Persistence: les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles [24]. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique:

- Les composés insaturés sont moins persistants que les saturés ;
- Les alcanes sont moins persistants que les aromatiques ;
- La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituants ;
- Les substituants halogènes augmentent plus la persistance des colorants que les groupements alkyles.

Bio-accumulation: si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau.

Cancer : si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est [25]. Leurs effets mutagènes, tératogène ou cancérigène apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques [26], leuco-dérivé pour les triphénylméthanes [27].

Sous produits de chloration (SPC): le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes (THM) [28] pouvant atteindre plusieurs centaines de mg/L. Les SPC sont

responsables de développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme [29,30].

1.7.3. Traitement des eaux contaminées

Le traitement des eaux contaminées, se fait en deux étapes successives :

La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage..) et/ou par une séparation solide - liquide par des traitements physico-chimiques.

La deuxième étape se divise en trois types : physique, chimique et biologique [6-9,31] :

- Physique :
 - méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation),
 - adsorption (sur charbon actif),
 - osmose inverse, filtration,
 - incinération.
- Chimique :
 - oxydation (oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl, H₂O₂),
 - réduction (Na₂S₂O₄),
 - méthode compleximétrique,
 - résines échangeuse d'ions.
- Biologique :
 - traitement aérobie,
 - traitement anaérobie.

A.I.8. Conclusion

Les données bibliographiques montrent la diversité des techniques de traitement des effluents issus des activités industrielles et les différents polluants présents dans les eaux. Les colorants synthétiques organiques sont des polluants utilisés dans de nombreux secteurs industriels (le domaine automobile, chimique, papeterie, le secteur textile etc...). Les rejets chargés de colorant posent deux problèmes majeurs, l'un esthétique et l'autre lié à la santé publique. Des études ont montrés que lorsque ces polluants ne sont pas directement mis en cause, ce sont leurs métabolites qui induisent des maladies comme le cancer. Il est par conséquent indispensable de suivre l'abattement de la DCO de l'eau à traiter et de vérifier que cette dernière s'annule après le processus. Dans ce sens, la majorité de ces procédés sont trop sélectifs sur les catégories de colorants à traiter et certains ne font que déplacer la pollution plutôt que la supprimer. La mise en œuvre de procédés capables de minéraliser ces colorants s'avère nécessaire. Il y a donc un besoin considérable d'une technologie plus efficace pour le traitement des effluents du textile, permettant une minéralisation complète par des procédés efficaces et peu onéreux. La solution idéale, si elle existe, doit s'appliquer à tous les types de polluants, ne doit pas consommer d'énergie, et ne doit pas émettre de sous-produits nocifs à l'environnement. Dans la suite de notre travail, nous allons donner des résultats concernant l'élimination de certains colorants par la photocatalyse hétérogène. Nous commencerons par donner un aperçu sur les procédés d'oxydation de plus en plus utilisés dans l'élimination des produits réfractaires aux techniques classiques.

CHAPITRE II : ADSORPTION

A.II.1.Introduction

L'adsorption est un procédé de traitement de l'eau et de l'air, adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement visant des gammes de concentrations relativement élevées. Au cours de ce processus les molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. Ce procédé définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.) d'une manière plus ou moins réversible. Au cours de ce processus, il y aura donc un transfert de matière de la phase aqueuse ou gazeuse vers la surface solide. Le solide acquiert alors des propriétés superficielles (hydrophobie ou hydrophilie) susceptibles de modifier l'état d'équilibre du milieu (dispersion, floculation) [32-34].

A.II.2. Modes d'adsorption

La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption : adsorption physique et adsorption chimique [34-36].

II.2.1. Adsorption physique

Ce type d'adsorption résulte de l'établissement d'un échange de forces de faible énergie entre la surface d'un solide et des molécules à proximité de cette surface. Dans ce cas, la rétention est le résultat des liaisons de nature électrostatique de type Van Der Waals [33].

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

Dans le cas d'une telle adsorption, le temps de rétention de la substance adsorbée est court et la surface adsorbante peut être recouverte de multiples couches moléculaires de produit adsorbé [34,37].

II.2.2. Adsorption chimique

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

des sites d'adsorption très spécifiques. Elle est aussi favorisée à température élevée [36,38].

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

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

A.II.3. Paramètres affectant l'adsorption

Un grand nombre de paramètres et de propriétés, du support et du substrat, peuvent influencer le processus d'adsorption et notamment la capacité et la cinétique de rétention d'une substance sur un support [37,38]. Il s'agit des paramètres suivants :

II.3.1. Caractéristiques de la molécule

a) Taille des molécules adsorbés : la disposition des molécules sur la surface du matériau peut fortement affecter le processus d'adsorption. Nous citons comme exemple la fixation, sur un support et à la verticale, des acides et des alcools à longue chaîne carbonée par l'intermédiaire de leur groupement carboxylique (-COOH) et hydroxyle (-OH) respectivement dans le cas d'un recouvrement élevé (forte concentration du substrat). Ceci conduit à une fixation forte du substrat [40].

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

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

c) pKa : un certain nombre de produits organiques sont caractérisés par des propriétés d'acides faibles ou de bases faibles. Le pH conditionne donc la forme sous laquelle se trouve la molécule (ionisée ou neutre). Ainsi, ce ne sont pas les mêmes éléments de la matrice qui interviendront dans le mécanisme d'adsorption. La majorité des études, montrent que la rétention est maximale lorsque le pH est égal au pKa [41-44]. Toutefois, il ne faut pas confondre le pH de l'eau et le pH à la surface des sédiments. En général, ce dernier est inférieur d'environ deux unités, car il dépend de la qualité de

groupements carboxyliques et phénoliques [45]. Le pH reste cependant un facteur limitant du milieu puisqu'il ne peut pas être facilement modifié.

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

Des études importantes ont été entreprises afin de déterminer des relations quantitatives entre la structure moléculaire et les paramètres d'adsorption (capacité d'adsorption, énergie d'interaction) [46-47]. La forte réactivité de certaines molécules peut donner lieu à des réactions d'oxydation à la surface de l'adsorbant qui joue alors le rôle de catalyseur. Un mélange de composés impliquera donc une compétition d'adsorption entre les divers composés et réduire les capacités unitaires d'adsorption.

II.3.2. Structure de l'adsorbant

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

Les solides dans les milieux naturels (argiles, silice...) possèdent des surfaces spécifiques variables avec l'état physico-chimique du milieu aqueux (pH, nature des cations liés, saturation de la surface par les molécules organiques...). Ainsi certaines argiles comme les bentonites (Montmorillonite par exemple) ont une surface, accessible à la plupart des molécules, variant de 40 à 800 m²/g. Leur capacité d'adsorption est très variable mais constitue le paramètre essentiel de la régulation des échanges et de la mobilité des éléments dans le milieu naturel [48].

Les adsorbants industriels (essentiellement les charbons actifs) développent des surfaces spécifiques énormes (600 à environ 1200 m²/g) caractéristiques d'une très forte microporosité [49]. D'autres adsorbants comme les hydroxydes métalliques formés au cours de la coagulation-floculation développent eux aussi de très grandes surfaces dont l'extension est étroitement dépendante du pH [50]. Dans ce cas la capacité d'adsorption de la molécule à éliminer est proportionnelle à la surface spécifique de l'adsorbant. Plus la surface est importante, plus grande sera la quantité de molécules adsorbées. Il convient d'utiliser un adsorbant majoritairement microporeux (diamètre de

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

D'autres facteurs, comme la température qui définit la nature de l'adsorption, peuvent également influencer la capacité d'adsorption [51,52]. Du fait de l'exothermicité de la réaction d'adsorption, celle-ci est moins efficace lorsque la température augmente. Il est toujours intéressant d'effectuer l'opération d'adsorption à une température la plus basse possible, ce qui permet d'augmenter les capacités d'adsorption. Le travail à des températures inférieures à 40 °C est préconisé.

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

II.4.1. Capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption d'un adsorbant est définie comme étant la quantité de substrat (masse ou volume) adsorbée par unité de poids d'adsorbant pour une température donnée. Elle nécessite la prise en compte de nombreux paramètres aussi bien pour l'adsorbant (taille des molécules, solubilité dans l'eau, etc...) que pour l'adsorbant (surface spécifique, structure et type de particules, le constituant etc...).

Elle peut être généralement exprimée par la relation suivante [51,53] :

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

Sachant que :

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

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

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

V : Volume de la solution (L) ;

m : Masse du support (g).

II.4.2. Concept d'isotherme d'adsorption

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

Elles sont exprimées généralement sous formes d'équations mathématiques, non cinétiques, lesquelles sont obtenues à partir d'expériences réalisées en réacteur statique [51,52]. Elles permettent essentiellement :

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

II.4.3. Classification des isothermes d'adsorption

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

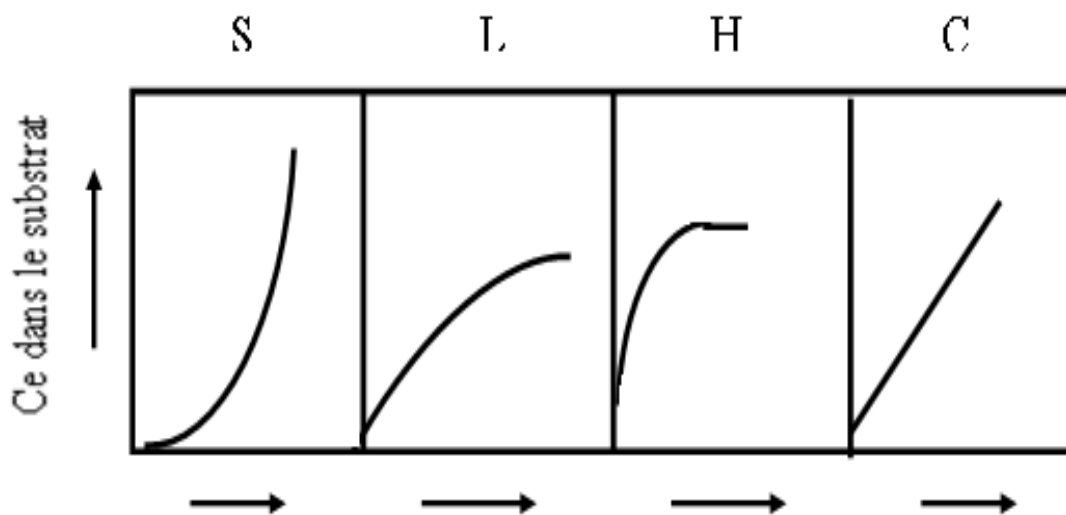


Figure A.II.1. Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et *al.* [54].

Cette classification tient compte entre autre d'un certain nombre d'hypothèses [54]:

- le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté ;
- le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente ;
- l'orientation des molécules à la surface. On peut citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface ;
- enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption.

a) Classe L

Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale.

Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales.

b) Classe S

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres.

Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant [55].

c) Classe H

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [55].

d) Classe C

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues

quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [55].

II.4.4. Modèle d'isothermes les plus pertinents

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

a) Isotherme de Langmuir

La théorie de Langmuir (1918) a permis l'étude de l'adsorption de molécules de gaz sur des surfaces métalliques. Elle repose sur les hypothèses suivantes [56,63] :

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

L'isotherme est représentée par l'équation suivante [57,58]:

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

Avec :

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



Figure A.II.2. Modèle d'adsorption en monocouche [56].

b) Isotherme de Freundlich

En 1962, Freundlich a proposé un autre modèle pour décrire l'adsorption en milieu gazeux ou liquide. Ce modèle est représenté par une équation à deux paramètres (K_f et n) et consiste en une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption à la surface du support et se caractérise par une adsorption en sites localisés. Il convient de mentionner aussi, que celui-ci s'applique dans le cas des solutions diluées. Il peut être décrit par l'équation [59] :

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

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

c) Isotherme de Redlich-Peterson :

Le modèle de Redlich-Peterson [60-62] quant à lui, il incorpore les caractéristiques des isothermes de Langmuir et de Freundlich dans une seule équation mathématique applicable aux systèmes homogène et hétérogène, est représenté par la formule suivante:

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

Avec :

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

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

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

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

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

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

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

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

Avec Q_{exp} : Quantité adsorbée expérimentale,

Q_{cal} : Quantité adsorbée calculée,

N_{exp} : Nombre de données expérimentales.

d) Modèle de Brunner Emmett and Teller

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

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

Où :

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

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

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

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

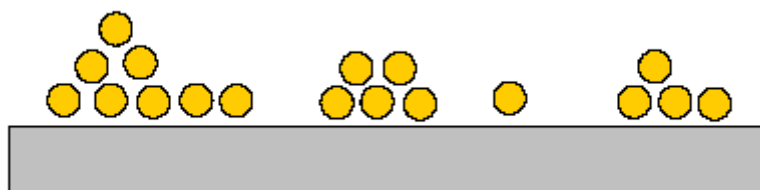


Figure A.II.3. Modèle d'adsorption multicouche [56].

A.II.5. Cinétique d'adsorption

La connaissance des paramètres de l'équilibre d'adsorption permet de déduire les capacités d'adsorption d'un support. La détermination des paramètres cinétique doit en plus être réalisée pour la prévision de l'allure des courbes. Le transfert d'un adsorbât de la phase liquide vers un site d'adsorption, représenté par la Figure A.II.4, fait intervenir les étapes suivantes :

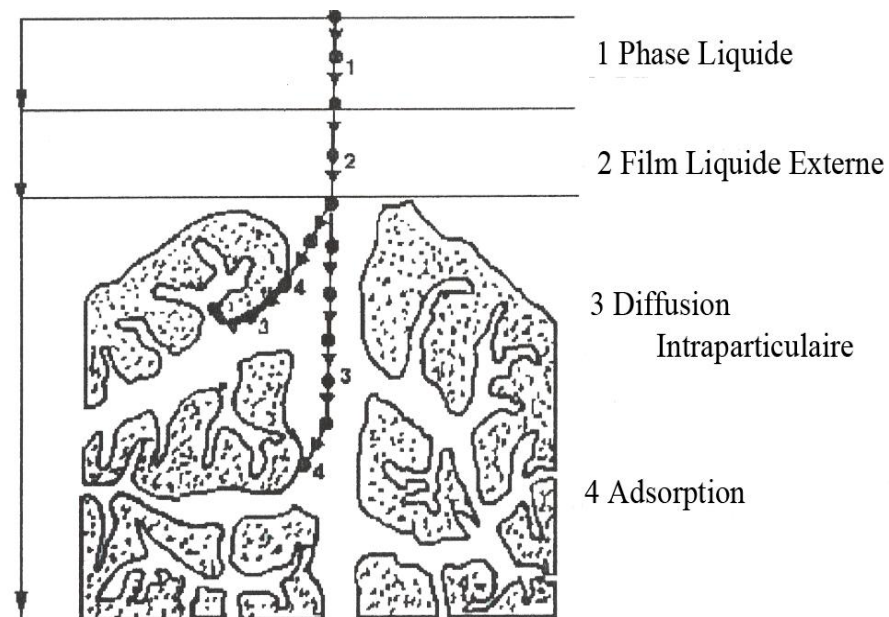


Figure A.II.4. Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [64].

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes [63] :

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

A.II.6. Adsorption sur charbon actif**a) Généralité**

Le principal adsorbant utilisé en pratique est le charbon actif. Il est obtenu à partir de matières organiques (bois, tourbe) carbonisées, puis activées (dégagement des cavités remplies de goudron lors de la carbonisation). Le charbon actif peut être obtenu soit sous forme de poudre avec des pores de quelques μm de dimension, soit sous forme de grain. Il peut être régénéré selon trois procédés de désorption : à la vapeur, thermique et chimique.

L'expérience montre que les charbons actifs sont des adsorbants à très large spectre : la plupart des molécules organiques se fixent à leur surface, les moins retenues étant les molécules les plus polaires et celles linéaires, de très faible masse molaire (alcools simple, premiers acides organiques...). En revanche, les molécules peu polaires, génératrices de goût et d'odeur, et les molécules à haute masse molaire sont, pour des raisons différentes, bien adsorbées sur les charbons.

Outre ces propriétés adsorbantes, les charbons actifs sont également des supports de bactéries capables de dégrader une fraction de la phase adsorbée. Ainsi une partie du support est continuellement régénérée et susceptible de libérer des sites permettant de fixer des nouvelles molécules. Les charbons actifs sont disponibles sous deux formes : charbon actif en poudre (CAP) et le charbon actif en grains (CAG). Le CAG est, la plupart du temps, employé dans le traitement de l'eau.

b) Principales applications

Les charbons actifs sont utilisés dans plusieurs domaines [50] :

- Le traitement des eaux potables ou des eaux industrielles qui sont produites à partir des eaux de surface. Le charbon actif fixe alors les composés organiques dissous qui n'ont pas été éliminés par autoépuration (ou élimination biologique naturelle). Nous citons en exemple les substances qui donnent le goût et la saveur à l'eau. Ces adsorbants retiennent également certains métaux lourds à l'état de traces.
- Le traitement tertiaire des eaux résiduaires ou industrielles. Dans ce cas le charbon actif peut être considéré comme un complément au traité biologique. Ce procédé est utilisé au niveau de la station d'épuration de l'unité Couvertex de Aïn-Djasser, Wilaya de Batan, pour l'élimination des colorants.

- Le traitement des eaux résiduaires industrielles : ce traitement est employé lorsque l'utilisation des techniques biologiques n'est pas permise. Le but du charbon actif est donc d'éliminer les composés toxiques non biodégradables.
- La purification industrielle des produits pharmaceutiques, chimiques ou alimentaires (sucre, huiles végétales, etc.).

c) Production et activation du charbon

Le charbon actif se rapporte à l'ensemble des substances carbonées présentant une surface spécifique élevée (700-1500 m²/g) et une porosité également très élevée. Cela explique pourquoi ce matériau est très utilisé dans le traitement des eaux potables, des eaux résiduaires tertiaires (urbaines) et enfin des eaux résiduaires industrielles. Nous rappelons de façon très brève les étapes de production de cet adsorbant [65-67] :

- Le séchage de la matière première : tourbe, bois, noix de coco, charbon bitumeux, etc.
- La carbonisation sous atmosphère contrôlée (absence d'air) à une température de 400 à 600 °C. Celle-ci permet l'élimination de toutes les matières organiques volatiles ;
- L'activation obtenue par une oxydation ménagée à une température de 400 °C environ. Elle peut être également obtenue avec le gaz carbonique (CO₂) et la vapeur d'eau (H₂O) à des températures élevées. Le produit final possédera un ensemble de paramètres, au niveau de sa texture (surface spécifique et porosité) et également au niveau des groupements fonctionnels (types de fonctions organiques présents à la surface, essentiels dans le processus d'adsorption).

d) Structure du charbon actif

La structure du charbon actif est semblable à celle du graphite. En effet la structure cristalline de ce dernier consiste en un ensemble de couches planes d'atomes de carbone, ordonnés en hexagone réguliers, comparables aux cycles aromatiques (Figure A.II.5). L'analyse de diffraction aux rayons X, révèle que sa structure est graphitique, mais avec quelques différences, notamment par la disposition des ces couches planes d'atomes de carbone en un agencement désordonné et par la formation de groupements fonctionnels, dus à la présence d'hétéroatomes (oxygène, métaux, hydrogène, etc.) dans le réseau cristallin [65-68]. Ces modifications de structure pourront engendrer des interactions spécifiques (groupements fonctionnels) et des interactions non spécifiques (hétérogénéité du réseau) pour cet adsorbant [69,70].

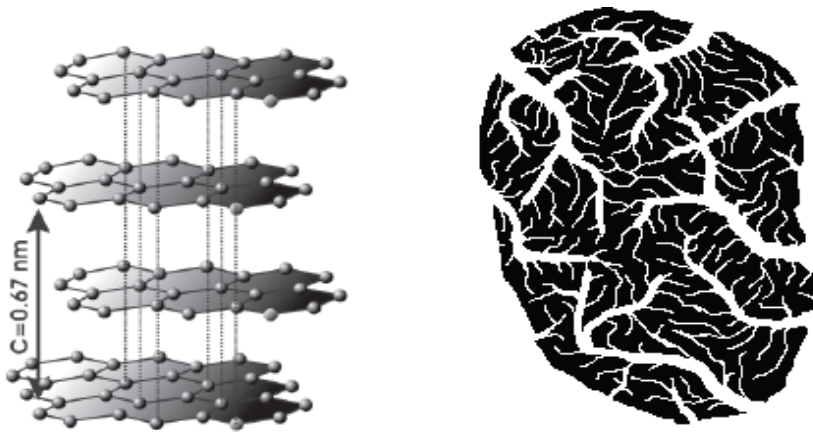


Figure A.II.5. Structure chimique du charbon actif et représentation schématique de sa structure poreuse [71].

e) Texture du charbon actif

La texture du charbon actif se caractérise essentiellement par deux paramètres qui sont l'aire spécifique et la porosité. Ils sont essentiels pour la détermination des capacités et des cinétiques d'adsorption. Une classification simple permet de distinguer trois sortes de pores [67, 72,73]. Il s'agit des :

- **Macropores** : ils possèdent un rayon moyen compris entre 500 et 1000 Å et peut atteindre jusqu'à 20000 Å. L'ordre de grandeur de leurs aires massiques ($0,5$ à $2 \text{ m}^2/\text{g}$) montre qu'ils influencent faiblement la capacité d'adsorption.
- **Mésopores** : ils ont un rayon compris entre 18-20 Å et 500-1000 Å. Leurs surfaces spécifiques (25 à $75 \text{ m}^2/\text{g}$) montrent qu'ils peuvent influencer moyennement la capacité d'adsorption. En effet, les phénomènes de condensation capillaire ne peuvent se dérouler qu'à l'intérieur de ces mésopores. Ils sont considérés comme des pores de transition en contrôlant le passage des adsorbants vers les micropores.
- **Micropores** : ils constituent pratiquement l'essentiel de la surface spécifique totale (95%). Leur rayon qui est inférieur à 18-20 Å (de l'ordre de la taille des molécules simples) leur confère un très grand rôle dans le processus d'adsorption.

f) Fonctions de surface

Les fonctions de surface sont introduites lors de l'étape d'activation, mais ils dépendent de la composition du précurseur et du mode d'activation. Lors de l'activation, des fonctions oxydées, appelées également sites actifs, se forment à la surface de charbon. Ces fonctions peuvent être de trois types : acides, basiques, ou neutres.

Néanmoins, il y a une majorité de groupements acides qui prédominent à la surface des pores : ce sont surtout des fonctions acides carboxyliques, lactone, phénol, et carbonyle. Pendant leur fabrication, puis leur stockage, les charbons actifs sont en contact avec l'air ambiant. Les éléments hydrogène et oxygène sont alors fixés en surface, ce qui conduit à la formation de fonctions oxygénées. Les fonctions oxygénées de surface sont donc susceptibles d'être formées spontanément par contact avec l'air.

Les charbons actifs peuvent présenter des valeurs de pH basique ou acide en solution aqueuse, ceux possédant des groupements acides de surface ont des propriétés d'échange de cations, tandis que ceux possédant un caractère basique ont un pouvoir d'échange anionique. Plusieurs structures de groupements fonctionnels oxygénés acides présents à la surface de ces fibres ont été mises en présence de molécules organiques, il y a deux grands types d'interactions qui rentrent en jeu : les interactions électroniques (interactions π - π ,...) et les interactions avec les fonctions de surface présentes sur la fibre. La réactivité de surface peut être modifiée après synthèse en utilisant des réactifs chimiques tels que l'ammoniac, l'hydrogène, le chlore, des agents oxydants,...[67,68].

A.II.7. Conclusion

La pollution de l'environnement est un problème qui se pose à l'échelle mondiale, en effet, celle-ci est la conséquence de l'augmentation des rejets industriels dans la nature.

Parmi ces rejets, ceux de l'industrie textile, chargé en colorants, sont responsables de nuisances dans la mesure où la plupart d'entre eux sont toxiques et non biodégradables.

Le traitement de ces rejets par les méthodes classiques est souvent inopérants, pour cette raison d'autres méthodes à faible coût sont employées pour leur destruction, parmi les quelle, les procédés d'oxydation avancées dont la photocatalyse, génèrent des radicaux hydroxyles qui mènent à une minéralisation complète des polluants.

Plusieurs travaux indiquent que l'adsorption est un étape déterminent dans les procédés d'oxydation avancées, c'est pourquoi , un chapitre entier sera consacré à l'étude de l'adsorption des colorants étudiés, sur les photocatalyseurs choisis pour cette étude et cela avant d'entamer la dégradation photocatalytique proprement dite dans un autre chapitre.

CHAPITRE III : LES PROCÉDÉS D'OXYDATION AVANCÉES

A.III.1. Introduction

La plupart des colorants utilisés dans l'industrie textile, sont toxiques et non biodégradable et sont réfractaires aux traitements conventionnels : physico-chimiques et biologiques, c'est pourquoi de nouvelles techniques ont émergées au cours des deux dernières décennies, car elles peuvent conduire à une minéralisation complète de ces polluants. Se sont les procédés d'oxydation avancée (POAs). Sur le plan environnemental : les procédés d'oxydation avancés (POAs) se présentent aujourd'hui comme une alternative aux méthodes classiques devenues inefficaces pour éliminer des polluants organiques persistants. Ils peuvent s'intégrer dans la chaîne d'épuration des effluents regroupant les techniques conventionnelles. Le vocable POAs regroupe la photooxydation par l'eau oxygénée (H_2O_2), par l'ozone (O_3), la photolyse directe, la réaction photofenton ($Fe/H_2O_2/h\nu$), la photocatalyse homogène ou hétérogène [74].

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

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

Les méthodes d'oxydation avancées sont toutes basées sur la formation d'entités chimiques très réactives, qui vont oxyder les molécules les plus récalcitrantes en molécules biologiquement dégradables et finalement en composés minéraux tels que CO_2 et H_2O . Ce sont des méthodes d'oxydation physico-chimique qui permettent la destruction des polluants cibles et non la séparation ou le changement de phase, comme les procédés de filtration ou de transfert de matière. Elles fournissent une solution finale à l'abattement de pollution aqueuse et évitent les éliminations de déchets secondaires ou concentrés (filtrats, adsorbat, boues biologiques, etc), à température et pression ambiantes [75]. Ces procédés reposent sur la formation insitu des radicaux hydroxyles OH° qui possède un pouvoir oxydant supérieur à celui des oxydants classiques, tels que Cl_2 , ClO_2 ou O_3 . Ces radicaux sont capables de minéraliser partiellement ou totalement la plupart des composés organiques [77].

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

Tableau A.III.1. Quelques procédés d'oxydations avancées [76].

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

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

A.III.3. La photocatalyse hétérogène :

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

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

III.3.1. Catalyse

Un catalyseur est un solide qui a la propriété d'accélérer la vitesse de réaction d'une transformation chimique thermodynamiquement possible [78]. Le catalyseur se retrouve en principe inaltéré à la fin de la réaction. Si le catalyseur est un solide, il est capable de créer des intermédiaires actifs d'un type différent : les espèces adsorbées (adsorption des réactifs à sa surface), donc la catalyse hétérogène est essentiellement un phénomène de surface.

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

Un cycle catalytique se déroule donc en cinq étapes [74] :

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.**

III.3.2. Dioxyde de titane

a. Caractéristiques de l'oxyde de titane

Parmi les divers photocatalyseurs, l'oxyde de titane TiO_2 est à l'heure actuelle le semi conducteur le plus efficace et le plus étudié, du fait de sa forte activité photocatalytique, de sa non toxicité et de sa stabilité son prix de revient relativement bas, il est utilisé dans la fabrication de peintures (55-60%), de plastiques (15-20%) et de papier (15%). Il est aussi employé dans la pigmentation d'encre d'imprimerie, de caoutchouc, de textiles, de fibres synthétiques, de céramiques, de ciments blancs et de cosmétiques [79,80].

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

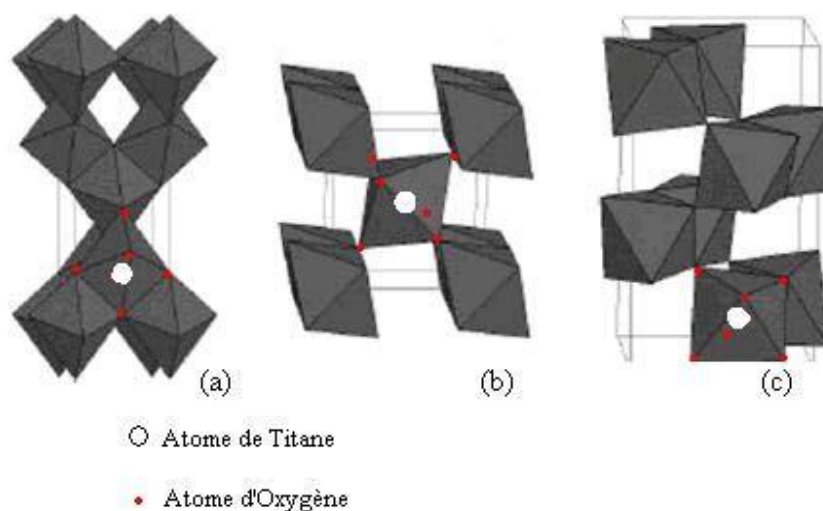
Les propriétés et les applications exceptionnelles de TiO_2 dépendent de son état cristallin de phase, sa dimension et sa morphologie [81].

b. Structure du l'oxyde de titane TiO_2

Le dioxyde de titane existe à l'état naturel sous les formes allotropiques [82] : anatase, rutile, brookite, et un grand nombre de phases obtenues sous haute – pression, ce qui s'explique par les structures schématisé ci-dessous, comme il peut accepter les formes non stœchiométriques de type TiO_{2-x} ou TiO_{2+x} . On le trouve commercialement sous la forme de rutile ou d'anatase [84-88].

Les structures (rutile et anatase) possèdent un réseau tétraédrique, ou chaque ion Ti^{4+} est au centre d'un octaèdre formé par six ions O^{2-} , ces deux structures diffèrent l'une de l'autre, par la distorsion et l'enchaînement de chaque octaèdre. Pour le rutile, chaque octaèdre d'oxygène, est en contact avec dix autres, alors que dans la structure anatase, chaque octaèdre d'oxygène possède huit voisins [89-91].

La brookite est orthorhombique avec une structure plus complexe, bien que les distances Ti-O soient similaires aux autres structures [83,92]



FigureA.III.1. Structure cristalline des trois formes allotropiques les plus courantes de TiO_2 : anatase (a), rutile (b) et brookite (c) [93,94].

Deux formes cristallines du TiO_2 ont une activité photocatalytique, l'anatase et le rutile [95]. L'anatase a une bande gap de 3,23 eV (384 nm) et le rutile de 3,02 eV (411 nm) [96]. L'anatase a été montré comme étant la forme la plus active. Cependant, un bon rutile est souvent plus efficace qu'un mauvais anatase. L'anatase et le rutile sont les formes les plus utilisées vues leur grande efficacité dans le traitement des eaux usées.

La forme commerciale la plus utilisée est le P25 Degussa. Il s'agit d'un oxyde complexe où coexistent les phases rutile et anatase. Le contact intime entre ces deux phases peut expliquer sa très grande activité photocatalytique [97].

Dans le tableau (A.III.2) quelques caractéristiques physico-chimiques des différentes formes de TiO_2 : le rutile, l'anatase, la brookite, et un grand nombre de phases obtenues sous haute pression [98-99].

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

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

c. Propriétés et applications :

L'oxyde de titane appartient à la famille des oxydes métalliques de transition. A l'heure actuelle la production annuelle de TiO_2 dépasse quatre millions de tonnes. Il est utilisé comme pigment blanc dans les peintures, les plastiques et dans le papier, ainsi comme aditif dans les aliments et aussi dans le domaine pharmaceutique [100].

Le TiO_2 a suscité beaucoup d'attention vu sa stabilité chimique, sa non toxicité, son faible coût, et d'autres propriétés avantageuses comme son indice de réfraction élevé. Il est utilisé sous forme des couches anti-reflet dans les cellules solaires de silicium, et dans des couches minces de différents appareils. Il sert aussi à déterminer la concentration de certains gaz dans l'atmosphère tel l'oxygène, le monoxyde de carbone et le méthane [101].

d. Photoactivité de l'oxyde de titane :

L'oxyde de titane est caractérisé par la présence du phénomène de photoactivité [102]. Quand ce dernier est illuminé par des photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de la bande interdite ($h\nu \geq E_g$), il y a absorption de ces photons et création dans la masse du solide de paires électron-trou qui se dissocient en électrons libres dans la bande de conduction et en trous dans la bande de valence. Ces électrons libres peuvent être utilisés directement pour créer l'électricité dans une cellule solaire photovoltaïque [103], ou provoquer des réactions chimiques ou ce qu'on appelle la photocatalyse [104]. Mentionnant encore un autre phénomène particulier qui a été découvert récemment c'est la superhydrophilicité qui consiste à piéger les trous sur la surface de l'oxyde de titane en causant une super mouillabilité qui confère à cet oxyde utilisé dans le vitrage l'appellation des surfaces intelligentes ou autonettoyantes [105].

III.3.3. Principe de la photocatalyse

La photocatalyse hétérogène est apparue dans les années 1970. Cette technique consiste à irradier, naturellement par le soleil ou artificiellement par lampe, un semi conducteur (WO_3 , TiO_2 ou ZnO , etc.). Electrochimiquement parlant, la méthode repose sur un processus électronique qui se produit à la surface du catalyseur, le dioxyde de titane (TiO_2) [106-107]. On peut de manière succincte, schématiser le processus en quatre étapes successives [108-113]:

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

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

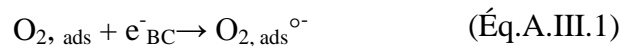


- b) Séparation des électrons et des trous : la durée de vie des paires (e^-/ h^+) est de quelques nanosecondes et leur recombinaison s'accompagne d'un dégagement de chaleur. Dès lors, en l'absence d'accepteur et de donneur d'électrons appropriés, une réaction de recombinaison trou/électron très rapide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

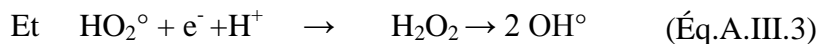
photocatalytique soit efficace, il faut bien entendu éviter cette recombinaison. Ceci est rendu possible par le transfert et le piégeage des charges libres vers des niveaux d'énergie intermédiaires grâce à des irrégularités de structure ou via des molécules adsorbées. Ainsi, le piégeage des électrons peut intervenir au niveau de sites défectueux du catalyseur (Ti^{3+} ou Ti^{4+}) ou des molécules d'oxygène adsorbées. Dans de dernier cas, les molécules d'oxygène forment des espèces $\text{O}_2^{\circ-}$ très réactives. Le schéma de la figure 1 résume les différentes réactions au niveau du catalyseur (TiO_2) tout en expliquant la dégradation des polluants.

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

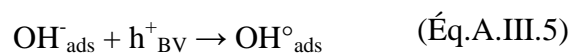
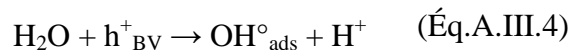
D'un coté, les électrons réagissent avec des accepteurs d'électrons tels que l'oxygène adsorbé pour former des radicaux superoxydes :



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



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



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

Comme signalé plus haut, la réaction de recombinaison trou/électron est un facteur qui limite l'efficacité de cette méthode. C'est pourquoi de nombreuses recherches sont effectuées pour augmenter l'efficacité photocatalytique. Dans cette optique, on peut envisager le dopage du semiconducteur par d'autres métaux (pour élargir la gamme d'adsorption vers le visible) ou encore l'addition au milieu réactionnel d'accepteurs d'électrons (ozone, peroxyde d'hydrogène, Fe^{3+} , etc.) limitant la recombinaison des charges et renforçant considérablement la formation de radicaux OH° .

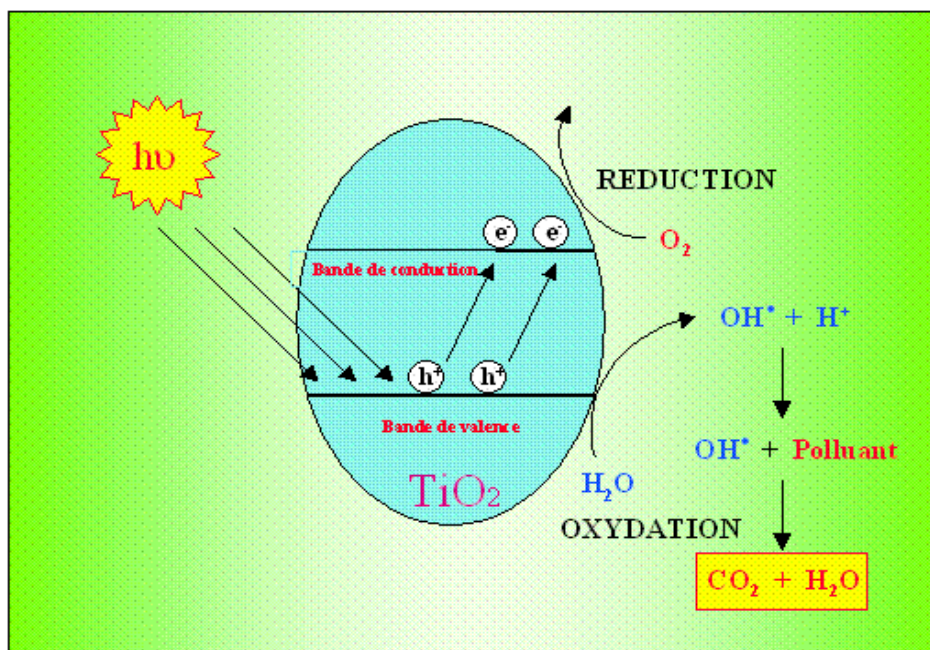
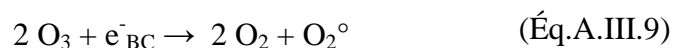
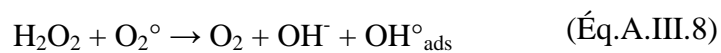


Figure A.III.2. Mécanisme de dégradation photocatalytique [106].

III.3.4. Paramètres affectant le procédé photocatalytique

Beaucoup de facteurs affectent le taux de réaction photocatalytique ; une distinction peut être faite entre les paramètres opératoires et ceux en rapports avec les caractéristiques du photocatalyseur. Les paramètres opératoires ou extrinsèques sont des facteurs externes tel que les conditions de fonctionnement qui incluent le pH de la solution, la concentration initiale du composé organique, l'intensité de la lumière, le dosage du catalyseur, la température, le débit de circulation, le débit de l'oxygène et la présence des ions en solution.

Les paramètres en rapport avec les propriétés du photocatalyseur ou intrinsèques sont ceux liés aux propriétés du photocatalyseur lui-même (surface spécifique, gap, taille des cristallites [114-116]).

1. Influence des accepteurs d'électrons

Comme indiqué ci-dessus, la présence d'oxygène dans la solution est un facteur favorable dans la mesure où il limite les risques de recombinaison trou/électron. Des expériences [117] ont montré que lorsque tout l'oxygène a été consommé, le processus s'arrête. Cependant, si on réinjecte de l'oxygène dans le milieu, la réaction redémarre. Une injection d'oxygène dans le réacteur n'est toutefois pas toujours nécessaire. En effet, l'eau peut s'oxygéner par agitation et échange avec l'atmosphère. Dans tous les cas, la différence entre l'air et l'oxygène pur n'est pas drastique. Ceci est très encourageant pour une application industrielle car l'utilisation de l'oxygène pur entraîne un surcoût non négligeable.

L'ajout d'accepteurs d'électrons permet également de réduire le phénomène de recombinaison trou/électron. L'oxygène joue ce rôle et forme des espèces $O_2^{\circ-}$ très réactives. Cependant, l'oxydant inorganique le plus étudié pour son effet positif sur la cinétique de photodégradation est le peroxyde d'hydrogène. Celui-ci est en effet meilleur accepteur d'électrons que l'oxygène O_2 . De plus, l'eau oxygénée peut produire des radicaux hydroxyles OH° par rupture photolytique dépendant de la longueur d'onde de la radiation incidente. Cependant, il a été montré que l'effet de H_2O_2 , sur la cinétique de dégradation, n'est pas toujours positif en fonction du système étudié [118-120].

En résumé, il est donc nécessaire de travailler en présence d'accepteurs d'électrons tels qu' O_2 ou H_2O_2 afin de diminuer la recombinaison trou/électron et former des radicaux très oxydants. D'une manière générale, les procédés de photocatalyse hétérogène sont plus performants si la concentration en oxygène dissous est élevée.

2. Influence du pH

Le pH en solution aqueuse affecte énormément la charge de surface du TiO_2 ainsi que la taille des agrégats. Le pH pour lequel la charge de surface de l'oxyde est nulle s'appelle le Point de Zéro Charge (pH_{PZC}). Pour le TiO_2 , il vaut environ $6,0 \pm 0,5$. Pour des valeurs différentes de ce pH, la surface de l'oxyde est chargée. En effet, si le pH est supérieur au pH_{PZC} du TiO_2 , la surface du photocatalyseur est chargée négativement et l'inverse pour une valeur de pH inférieure à pH_{PZC} , comme le montrent les équilibres suivants [121-123]:



La distribution des espèces chimiques en fonction du pH comme suit [129]:

Tableau A.III.3. Distribution des espèces chimiques en fonction du pH.

pH	Espèce chimique prépondérante
pH<3	TiOH ₂ ⁺ ≥20%
3<pH<10	TiOH ≥80%
pH>10	TiO ⁻ ≥20%

Dans ces conditions, la dégradation photocatalytique de composés organiques ionisés est très affectée par le pH. En effet, il peut y avoir des interactions répulsives entre le polluant ionisé et la charge de surface du catalyseur ce qui peut modifier les propriétés d'adsorption/désorption. C'est pourquoi, le pH optimum se situe à proximité du PZC du TiO₂.

3. Influence de la concentration en catalyseur

Dans un photo réacteur statique ou dynamique, la vitesse de réaction initiale est directement proportionnelle à la masse de catalyseur engagée. Cela indique que le système catalytique est hétérogène. Cependant, à partir d'une certaine valeur de concentration en catalyseur [124-126], la vitesse de réaction devient indépendante de la masse en catalyseur. Cette limite dépend de la géométrie et des conditions de travail de photoréacteur. En effet, pour une quantité bien définie de TiO₂, il est nécessaire de bien connaître la surface de catalyseur effectivement irradiée. Quand la concentration en catalyseur est très grande, la lumière atteint difficilement le cœur du réacteur.

L'idée émergente sur l'influence de la concentration en catalyseur est que la radiation incidente dans le photo réacteur et le chemin optique sont déterminants dans la détermination de la concentration optimale en catalyseur [127]:

- Si la lampe est dans le réacteur, la concentration optimale en TiO₂ est très grande (environ plusieurs grammes par litre de solution) si le chemin optique est court (plusieurs mm).

Dans les autres cas, plusieurs centaines de mg sont nécessaires pour un chemin optique de quelque cm ;

- Si la lampe est à l'extérieur du réacteur, mais que le chemin optique est court (1 à 2 cm), la vitesse maximale est obtenus avec une concentration en TiO_2 de 1 à 2 g/L ;
- Si la lampe est à l'extérieur du réacteur, mais que le chemin optique est de plusieurs centimètres, la concentration en catalyseur appropriée est de plusieurs centaines de milligrammes par litre de solution.

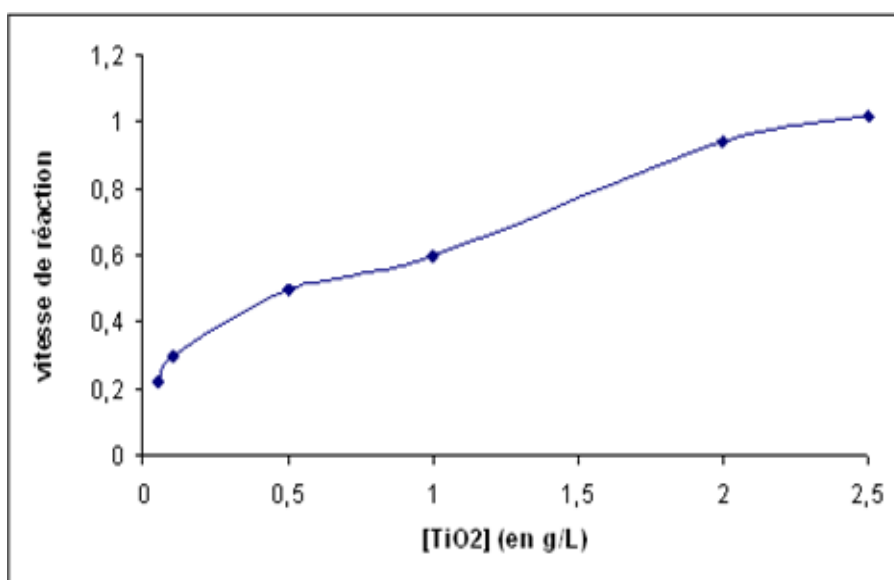


Figure A.III.3. Exemple d'influence de la $[\text{TiO}_2]$ sur la cinétique de photocatalyse [129].

Dans tous les cas, un effet d'écran se produit quand la concentration en TiO_2 est très grande. La vitesse de réaction diminue à cause d'une opacité de la solution qui empêche le catalyseur d'être illuminé. De plus, la taille des particules a aussi une influence sur l'opacité de la solution [128].

Pour bien caractériser un réacteur, il faut déterminer la quantité minimale de catalyseur pour laquelle la vitesse de réaction est la plus grande. Mais, il n'est pas nécessaire de tester une grande gamme de concentrations. Généralement, la vitesse de réaction augmente très faiblement avec la concentration en catalyseur, sauf aux faibles concentrations (inférieure à 100mg/L) où le phénomène est plus visible. Après que la vitesse de réaction soit stabilisée pour des concentrations plus élevées en TiO_2 , la vitesse de réaction va diminuer. Alors, il n'est pas nécessaire d'augmenter la concentration en catalyseur.

4. Influence de la température

Le système photocatalytique ne requiert pas de chaleur car il s'agit d'un processus d'activation photonique. L'énergie d'activation est très faible (quelques kJ/mol) pour une gamme de température de 20 à 80°C. Dans cet intervalle, la température n'a qu'un effet minime sur le phénomène électronique de la photocatalyse.

Toutefois, en dehors de cet intervalle, la température a un effet sur les propriétés d'adsorption/désorption et peut de ce fait influencer indirectement les performances du processus. Enfin, d'autres considérations industrielles peuvent être prises en compte.

En effet, si la température de travail était élevée, les matériaux utilisés pour les installations devraient être résistants à la chaleur et la concentration en oxygène dans l'eau diminuerait. En outre, l'absence de production de chaleur au cours de la réaction est très attractive pour le traitement de l'eau car il n'est pas nécessaire de refroidir après le traitement photocatalytique.

En conclusion, la température n'affecte que très peu la cinétique de dégradation ce qui permet de travailler à température ambiante (optimum entre 20°C et 80°C), d'où des économies d'énergie considérables.

5. Influence de la cristallinité du catalyseur

La vitesse de dégradation de certains polluants peut varier en fonction du catalyseur utilisé. En effet, elle dépend fortement du mode de préparation du TiO₂ (support, cristallinité, etc.) et des conditions expérimentales (poudre, disposition du support, etc.). En particulier, le TiO₂ peut se présenter sous diverses formes cristallographiques dont les principales sont l'anatase et le rutile.

Généralement, on considère que l'anatase est la forme photoactive, alors que le rutile a une faible activité photocatalytique. Sur le marché, la plupart des semi-conducteurs présentent une forme cristalline purement anatase.

Cependant, pour différentes raisons qui ne sont pas encore explicables, un mélange d'anatase et de rutile possède la meilleure photoactivité (TiO₂ Degussa-P25, qui est constitué de 80% d'anatase et de 20% de rutile).

Cette différence de photoactivité entre l'anatase et le rutile est difficile à expliquer. Il a été montré que les vitesses de recombinaison trou/électron sont significativement différentes entre l'anatase et le rutile. Celles-ci étant beaucoup plus grandes pour du TiO₂ constitué de rutile.

Les facteurs électroniques ne sont pas suffisants pour expliquer la différence de photoréactivité entre les deux phases. Comme le catalyseur peut être utilisé sous différentes formes (poudres, grains, déposé sur des surfaces à base de fibre de verre, sur des tissus, des

plaques métalliques, de la cellulose), plusieurs paramètres physico-chimiques peuvent également être considérés :

- la surface hydroxylée du catalyseur : les groupements hydroxyles à la surface du TiO_2 favorisent l'adsorption de O_2 ;
- la taille des particules : des petites particules présentent une meilleure dispersion dans la phase aqueuse, favorisent les interactions photons/catalyseur/polluants ;
- la surface spécifique du catalyseur : une grande surface spécifique augmente les interactions catalyseur/polluants.

6. Influence de la turbidité

La turbidité, causée par la présence de particules et matières en suspension, est une mesure de l'aptitude de l'eau à disperser et adsorber la lumière. Cela dépend de nombreux facteurs comme la taille, la quantité, la forme, l'indice de réfraction des particules et la longueur d'onde de la lumière irradiante. La présence de ces matières en suspension peut interférer avec l'intensité du rayonnement UV. C'est pourquoi, il est conseillé de filtrer l'eau à traiter avant le réacteur photocatalytique si celle-ci présente une turbidité excessive.

III.3.5. Les réactions cinétiques

Le modèle de Langmuir-Hinshelwood reste le modèle le plus répandu en photocatalyse hétérogène et permet de modéliser les données expérimentales obtenues lors de la dégradation photocatalytique de nombreux composés.

Les hypothèses sur lesquelles est fondé ce modèle sont les suivantes [131]:

- à l'équilibre, le nombre de sites d'adsorption est fixe,
- une seule molécule de substrat est adsorbée par site d'adsorption,
- l'énergie d'adsorption est identique pour tous les sites d'adsorption et indépendante du taux de recouvrement de la surface,
- la vitesse d'adsorption est supérieure aux vitesses des autres réactions secondaires du substrat en solution,
- les sites d'adsorption ne sont pas définitivement liés au substrat et peuvent être libérés après réaction du substrat.

Si ces hypothèses sont vérifiées, la vitesse de dégradation photocatalytique (V) est proportionnelle à la quantité de substrat adsorbé à la surface du catalyseur, notée (Q), ou au taux de recouvrement de la surface par le substrat noté (θ).

$$V = -\frac{dC}{dt} = k_{LH} \theta = k_{LH} \frac{Q_e}{Q_{\max}} \quad (\text{Éq.A.III.12})$$

D'après l'équation de Langmuir décrit l'adsorption (partie B) :

$$Q_e = \frac{k_{\text{ads}} \cdot Q_{\max} \cdot C_e}{1 + k_{\text{ads}} \cdot C_e} \quad (\text{Éq.A.III.13})$$

Il vient donc directement l'expression suivante de la vitesse initiale de V_{LH} comme fonction de la concentration C :

$$V_{LH} = \frac{k_{\text{ads}} \cdot k_{LH} \cdot C}{1 + k_{\text{ads}} \cdot C} \quad (\text{Éq.A.III.14})$$

$$\frac{1}{V_0} = \frac{1 + k_{\text{ads}} \cdot C_0}{k_{LH} \cdot k_{\text{ads}} \cdot C_0} \Rightarrow \frac{1}{k_{LH}} + \frac{1}{k_{\text{ads}} \cdot k_{LH} \cdot C_0} \quad (\text{Éq.A.III.15})$$

La linéarité du tracé de $\frac{1}{V_0}$ en fonction de $\frac{1}{C_0}$, permet de vérifier l'adéquation des

cinétiques de dégradation au modèle de Langmuir-Hinshelwood. L'ordonnée à l'origine de la

droite donne $\frac{1}{K_{LH}}$ et la pente de la droite donne $\frac{1}{k_{LH} \cdot k_{\text{ads}}}$ [130-131].

Avec :

- V_0 : la vitesse initiale de dégradation (mg/l.h).
- k_{ads} : la constante de l'équilibre de l'adsorption (l/mg).
- k_{LH} : la constante de dégradation photocatalytique (mg/l.h).

III.3.6.Applications spécifiques à la photocatalyse

La photocatalyse trouve son application dans différents domaines en particulier [132]:

- Application dans le revêtement autonettoyant de surfaces (verre, métaux, bétons, ciments, etc.) ;
- Purification de l'eau ;
- Potabilisation de l'eau ;
- Purification de l'air ;
- Elimination des odeurs ;

- Détoxification des eaux de rinçage de matériel agricole ou industriel ;
- Décoloration d'effluents aqueux colorés (industries textiles).

III.3.7. Les avantages et les inconvénients de la photocatalyse [133-136]

a) Les avantages de la photocatalyse

- Installation simple, dégradation efficace des organiques ;
- La minéralisation complète ;
- Processus pouvant être exécuté à la basse température ;
- Pas d'additif chimique ;
- Pas de résidus polluants ;
- TiO_2 Synthétisé à partir d'éléments disponible industriellement sans nuisance écologique ;
- Destruction par minéralisation complète des polluants (COV) à température ambiante ;
- Effet bactéricide fort ;
- Destruction possible d'une grande variété de composés organiques ;
- Aucun après traitement n'est nécessaire puisque les polluants organiques peuvent être minéralisés ;
- Procédé favorisé par rayonnement solaire, ayant pour résultat le bas coût énergétique ;
- Régénération sur place de l'adsorbant épuisé et destruction possible de la matière organique adsorbée ;
- Faible perte d'adsorbants dus à l'usure qui se produit dans la régénération thermique.

b) Les inconvénients de la photocatalyse :

- Limitation par le transfert de masse ;
- Récupération nécessaire du photocatalyseur après réaction ;
- Colmatage des filtres ;
- Efficacité et durée de vie de la lampe limitée ;
- Eaux usées troubles posent des problèmes sur la dégradation photocatalytique.

A.III.4. Conclusion

La photocatalyse hétérogène par le TiO_2 est influencée par un grand nombre de facteurs. Ainsi, pour obtenir une bonne activité photocatalytique il est nécessaire de travailler dans les conditions suivantes :

- En présence d'accepteurs d'électrons tels qu' O_2 ou H_2O_2 pour diminuer la recombinaison trou/électron des radicaux très oxydants. La recombinaison des charges est également diminuée en présence d'ions métalliques en solution.
- Etre en milieu acide ou basique pour que le TiO_2 ait une charge de surface (en fonction du polluant à détruire). Cette charge permet d'augmenter et aussi diminuer l'adsorption des polluants sur le catalyseur.
- La concentration en catalyseur doit être suffisante pour adsorber un maximum de polluants mais ne doit pas être en excès pour limiter l'opacité de la solution au rayonnement.

CHAPITRE IV : Matériaux hybrides

A.IV.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 [137]. 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 ...) [138]. En particulier, le charbon actif a été intensivement utilisé avec succès comme support dans la catalyse hétérogène, et là existe maintenant plus de 650 travaux et bien plus de 1000 brevets qui traitent matériaux hybrides CAP/ TiO_2 [139-144].

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.IV.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 [145]. Les matériaux hybrides sont utilisés dans un large domaine d'application en optique [145-148], électronique [145,146], mécanique [145-147,149-151], environnement [145,146,152], biologie [145-147,153], et médecine [145-147].

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

A.IV.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 [154]:

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

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

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

A.IV.4. Elaboration des matériaux hybrides

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

Dans les paragraphes suivants, nous allons faire un rapide survol à l'aide d'exemples tirés de la bibliographie sur, d'une part les procédés de préparation de photocatalyseurs supportés et d'autre part sur le choix des supports [155-156].

IV.4.1. Catalyseur fixé après synthèse

Cette méthode de préparation de catalyseur supporté consiste à fixer le TiO_2 (généralement commercial), dont les propriétés physico-chimiques sont parfaitement déterminées, directement sur le support [159-160].

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

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

L'utilisation de cette méthode de synthèse ne permet pas de connaître précisément les liaisons support/catalyseur. Des interactions électrostatiques sont probables mais il est également possible que des liaisons chimiques faibles se créent [161-162].

IV.4.2. Catalyseur généré in-situ

La formation *in-situ* de TiO_2 déposé sur une surface par procédé sol-gel [157-158] peut être le résultat d'une série de combinaisons de transformations physiques et chimiques de précurseurs tels que les sels de titane (généralement des alcooxydes de titane) dans le solvant adéquat et/ou en modifiant le pH de la solution. Le développement de cette technique a commencé il y a quelques décennies avec la synthèse sur céramique et sur verre de plusieurs oxydes métalliques (tels que Al_2O_3 , SiO_2 et TiO_2) d'une grande pureté et d'une grande homogénéité.

A.IV.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 [163].

A.IV.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 [164,165], qui lui confère un fort pouvoir adsorbant. De ce fait, il est employé comme adsorbant dans le traitement des gaz toxiques (composés organiques volatils) [166,167], composés soufrés [168,169] provenant d'activités industrielles, ou de métaux lourds tels que le mercure [170,171], le plomb, l'arsenic, le cadmium, le cuivre [172-174], 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 [175,178]:

****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

Chapitre VI : Matériaux hybrides

employé dans de nombreux type de réacteurs catalytiques. C'est un matériau à structure poreuse possédant des feuillets aromatiques incomplets qui lui confère des états de valence insaturés ainsi que des électrons célibataires. Ces propriétés électroniques vont influencer sur la capacité d'adsorption du charbon actif [179]. 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 [180,181]. Il peut donc agir soit en tant qu'adsorbant [168,182], soit en tant que catalyseur [183]. Sa grande surface spécifique et sa microporosité offrent respectivement de nombreux sites actifs pour la réaction catalytique et un grand volume de stockage. Bien que l'adsorption ait principalement lieu au niveau des micropores, les mésopores et les macropores peuvent servir de conduits de transport des réactifs et des produits de la réaction à travers le lit catalytique. De plus, le catalyseur supporté sur CA usagé peut être régénéré par traitement à l'eau liquide ou sous forme de vapeur, ainsi que par traitement thermique à température modéré [184], et/ou sous atmosphère contrôlée [185].

Le CA peut être également utilisé comme support de catalyseur. la dispersion d'une phase active à faible charge (inférieur à 5% en masse) est facilitée sur ce type de support microporeux car le précurseur, souvent une solution liquide d'imprégnation, pénètre aisément dans les pores. Au final, le précurseur laisse place à un dépôt de nanoparticules dont la taille est proche de celles des micropores et répartie sur toute la surface du support [186]. Ceci présente un avantage certain en faveur du charbon actif pour la catalyse, dans le sens où un grand nombre de nanoparticules de petite taille bien dispersées offrent une grande quantité de sites actifs aux réactifs. L'accessibilité de la phase active vis-à-vis des réactifs est quant à elle conditionnée par la présence de mésopores et macropores qui permettent la circulation des réactifs et des produits au niveau du lit catalytique. Un autre aspect important concerne la faible propension du CA à former du coke comparés au supports d'alumine et de silice [179], ceci s'explique par le fait que la surface du charbon actif est inerte chimiquement, car les liaisons carbone-carbone qui constituent le matériau sont très fortes et donc peu réactives sa conductivités thermique est relativement faible de l'ordre de 0.15 à 0.5 W/m.K et ne peut empêcher l'apparition de points chauds dans le lit catalytique [187]. Historiquement, les chercheurs ont toujours été intéressés par la possibilité de combiner deux matériaux possédants des propriétés différentes, voire complémentaires, dans un seul nouveau matériau unissant des propriétés ou en possédant des nouvelles en raison d'effets de synergie. De ce point de vue, la combinaison des matériaux organique et inorganiques, plus précisément des charbons actifs et des nanocristaux de semi-conducteur,

semble très intéressante.

A.IV.7. Conclusion

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

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

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

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

Concernant le dépôt, les deux conditions suivantes sont impératives :

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

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

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

Références Bibliographiques

- [1] R.Perrin , S.J.pierre, “Chimie industrielle” 2^{ème} édition, 1999.
- [2] M.Capon, V.Courilleu, C.Valette, Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, Culture et technique, 1999.
- [3] U. Pagga, D. Brown, Chemosphere 15(4) (1986) 479-491.
- [4] F.P. Van der Zee, “Anaerobic azo dye reduction”, thèse doctorat; Wageningen University, the Netherlands, (2002).
- [5] A.Zille, “Laccase Reactions for Textile applications”, thèse Doctorat; University do Minho Escola of Engenharia, (2005).
- [6] E.Bizani, K.Fytianos, I.Poulios , V.Tsiridis, J.Hazardous Materials 136, 85–94, (2006).
- [7] G.E.Zawlotzki, “Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d’oxydation avancée Electro-Fenton”, applications à la mineralization des colorants synthétiques”, thèse de Doctorat; Université de Marne-La-Vallée, (2004).
- [8] M.N.Crepy, "Dermatoses professionnelles aux colorants", Fiche d'allergologie-dermatologie professionnelle hôpital Cochin, (2004).
- [9] J.Swamy, "The biodecoloration of textile dyes by the white rot fungus trametes versicolor", thèse doctorat; University Kingston, Ontario, Canada March, (1998).
- [10] K. Winnacker, L.Kucgler, « chimie organique » 3^{ème} partie, Edition Eyrolles, Paris, 1968, pp: 5-17.
- [11] J.Bandaro « Abatement of azo-dyes and bichlorophenoles mediated by iron-oxides: Mechanisme and flow reator studies », thèse de doctorat, University of Peradeniya, Sir Lanka de nationalité ceylanaise, 1999.
- [12] E.Bizani, Fytianos K., Poulios I, Tsiridis V, J.Hazardous Materials 136, 85–94, (2006).
- [13] N.M.Mahmoodi, M.Arami, L.N.Yousefi, G.Kamaladin, D.A.Faramaz, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 290, 125–131, (2006).
- [14] H. Zollinger, Color chemistry, Syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments. VCH, 1987.
- [15] DEPA (Danich Environmental Protection Agency), Survey of azo-colorants in Denmark, Toxicity and fate of azo dyes, 2000.

- [16] L. Rehn, Arch. Klin Chir. 50 (1895) 588-600.
- [17] IARC (International Agency for research on cancer), Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to human 29 (1982) Lyon, France.
- [18] R.D. Combes, R.B. Haveland-Smith, Mutation Research/Reviews in genetic toxicology, 98 (2) (1982) 101-243.
- [19] M.A. Brown, S.C.Devito, Critical review in Environ. Sc. Techn. 12 (3) 1993 405-414.
- [20] S. Tsuda, N. Matsusaka, H. Madarame, Mutation Research 465 (2000) 11-26.
- [21] EPA, Integrated Risk Information System, Azobenzene CASRN 103-33-3, may 1998.
- [22] S.E. Manahan, Environmental chemistry, Ed (6), Lewis publisher, U.S.A., 1994.
- [23] N.J. Willmott, J.T. Guthrie, G. Nelson, JSDC, 114 (1998) 38-41.
- [24] P. Cooper, Colour in dyestuff effluent, the society of dyers and colourists, Oxford: Aden Press, 1995.
- [25] R. Ganesh, Fate of azo dye in sludges. Th : Chim.: Virginia polytechnic institute and state university, (1992) p.193.
- [26] M.A. Brown, S.C. Devito, Critical review in Environ. Sc. Techn. 12(3) (1993) 405- 414.
- [27] S.J. Culp, F.A. Beland, R.H. Heflich, Mutation research (506/507) (2002) 55-63.
- [28] Santé Canada, Chloration de l'eau, votre santé et vous, mars (1999).
- [29] Santé Canada, Sous produits de désinfection (SPCD), Groupe de travail sur les SPCD, Novembre (1999).
- [30] C. Mills, R.J. Bull, K.P. Cantor, rapport d'un groupe d'experts. Maladie chronique au canada, 19 (1998) p. 3.
- [31] M.C.Edelahi, " Contribution à l'étude de dégradation in situ des pesticides par procédés d'oxydation avancés faisant intervenir le fer. Application aux herbicides phénylurées", thèse de Doctorat ; Université de Marne-La-Vallée, (2004).
- [32] M.Arias, M.T.Barral, J.C.Mejuto , J. Chemosphere, 48, 1081–1088, (2002).
- [33] R.Desjardins. Le traitement des eaux 2^{ème} édition revue. Édition de l'école polytechnique de Montréal, (1990).
- [34] M.El Azzouzi, Persistance, « Mobilité et photodégradation de l'imazapyr dans le sol et l'eau », Thèse d'état. (1999).
- [35] E.Mechrafi, Adsorption, « désorption et mobilité des herbicides au contact des adsorbants organiques et minéraux ». Thèse de doctorat (2002).

- [36] M.H.Rachidi, « Etude de l'adsorption de l'Octaéthylporphyrine de Nickel sur les apatites phosphocalciques ». Mémoire de CEA. (1994).
- [37] M.El Madani, « Contribution à l'étude de l'adsorption de l'imazethapyr et de la photodégradation catalysée de l'imazethapyr et du diuron », Thèse d'état (2004).
- [38] M. Mekaoui « Etude de l'adsorption, de la persistance et de la photodégradation de l'herbicide Tribenuron Méthyle (TBM) dans le sol et l'eau ». Thèse d'état. (2001).
- [39] C.Perrat, « Devenir des pesticides dans les sols : « Validation des méthodes d'analyse et isothermes d'adsorption ». Mémoire de DEA (2001).
- [40] S.Bekouche, « Etude de l'adsorption du phénol sur le TiO₂ », Université Mentouri Constantine, Thèse Magistère, (2003).
- [41] J.P.Gao , I.Maguhn, P.Spitzauer , J. Water Research, 32, 1662-1672, (1998).
- [42] C.T.Chiou, L.J.Peters, V.H.Freed. J. Environmental science and technology, 11, 475-478, (1979).
- [43] S.W.Karickhoff, D.S.Brown , T.A.Scott , J. Water Research, 13, 241-248, (1997).
- [44] L.J.Pussemier, Revue de l'agriculture, 31, 405-411, (1978).
- [45] N.Senesi, J. The science of the total environment, 123-124, 63-76, (1992).
- [46] M.El M'rabet, « Contribution à l'étude de l'adsorption du carbofuran et du phénamiphos par les complexes argilo-humiques et par les sols et de la biodégradation du carbofuran ». Thèse d'état, Agadir, (2002).
- [47] J.N.Seiber, (Ed) .N.N.Ragsdale. and R.J.Kuhr, Acs. Symposium series, N ° 336, 80-105. (1987).
- [48] L.Bois, A.Ribes, M.Petit-Ramel, M.F.Grenier-Loustalot, J. Chem. And Eco., **19**, 263-273, (2003).
- [49] A.Houas, I.Bakir , M.Ksibi, E.Elaloui, J.Chim.Phys., **96**, 497-486, (1996).
- [50] Memento technique de l'eau. 9^{ème} Edition (1989).
- [51] K.Bellir, « Caractérisation de la rétention du cuivre par des matériaux naturels utilisés dans l'imperméabilisation des décharges », Université Mentouri Constantine, Thèse Magistère, (2002).
- [52] E.L.Slejko E and M.Dekker, Adsorption Technology; "A step by step approach to process evaluation and application (Chap 2, P 37)" Ed M. Dekker , New York (1985).

- [53] I.M. Monarrez, « Rétention de pesticides dans les sols des dispositifs tampon, enherbés et boisés rôle des matières organiques ». Thèse d'doctorat, institue agronomique Paris - Grignon (2004).
- [54] C.H. Giles, D. Smith, J. Colloid Interf. Sci. 47 (1974) 755-765.
- [55] M. Belmouden, Thèse de Doctorat, Faculté des Sciences d'Agadir, 2000.
- [56] W. Stumm, J.J. Morgan, Aquatic chemistry, Ed.2, Wiley inter-science J., Wiley & sons (1981).
- [57] P.C. Hiemenz, in: principales of colloid and surface chemistry, Ed., Marcel Dekker, New York, (1986) 353-419.
- [58] R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, Ann. Argon 31 (1980) 239-257.
- [59] W. Fritz, E.U. Schlunder, Chem. Eng. Sci. 29 (1974) 1279-1282.
- [60] C.J. Radke, J.M. Prausnitz, Ind. Eng. Chem. Fund. 11 (1972) 445-451.
- [61] J. Toth, J. Colloid Interf. Sci. 225 (2000) 378-383.
- [62] A.R. Khan, R. Atallah, A. Al-Haddad, J. Colloid Interface Sci. 194 (1997) 154-165.
- [63] F.AL MARDINI. « Thèse de doctorat. « Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux Effet compétiteur des matières organiques naturelles », université de Poitiers, 2006.
- [64] W.J. Weber, B.M. Vanvliet, In: Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase, Ed. I.H. Suffet, M.J. Mc Guire1.
- [65] M. Smisek, S.Cerney, Elsevier Publishing Company Amesterdam, (1970).
- [66] M. Jelly, Information Chimie, 166, 157-171 (1977).
- [67] J.De Laat, « Contribution à l'étude du mode de l'élimination de molécules organiques modèles sur le charbon actif en grain. Interaction entre les processus d'adsorption et de biodégradation ». Université de Poitiers, Thèse de doctorat de 3^{ème} cycle, (1988).
- [68] J.T.Cookson, "Adsorption Mechanismes: the chemitry of organic adsorption on activated carbon, in Σ carbon adsorption Haudbook ". Edited by chrimisinoff P. N. and Ellerbush F; Ann Arbor science, USA, (1978).
- [69] V.L.Snoyink. and W.J.Weber, J. Environ Sci.Tech., 1, 228-234, (1967).

- [70] J.S.Matson. and H.B.Mark, “Activated carbon. Surface chemistry and adsorption from solution”. Marcel Dekker, Inc. New york (1971).
- [71] V. Rocher. « Synthèse et caractérisation de billes d’alginate magnétiques pour l’élimination de polluants organiques dans les effluents par séparation magnétique ». Thèse de doctorat de l’Université de Pierre et Marie Curie : 2008.
- [72] M.M.Dubin, Uspekhi Khim., 24, 3, (1955).
- [73] P.W.Atkins, “adsorption at surfaces, in Physical chemistry” Edited by Oxford University press, Oxford (1978).
- [74] N. Bouziane. « Elimination du 2-Mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre ». Magister en chimie de l’Université de Constantine : 2007.
- [75] R. Andreozzi, V. Caprio, A.Insola, R.Marotta, Advanced oxidation process (AOP) for water purification and recovery. Catalysis Today, 53(1999) 51-59.
- [76] R. Huchon, “ Activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports medias: applications à la conception d’un photoréacteur pilote”. Thèse de Doctorat, Université de Lyon I, (2006) pp 235.
- [77] G. P. ATHEBA. « Traitement des eaux par action combinée de la photocatalyse solaire et de l’adsorption sur charbon actif : conception et réalisation du procédé ». Thèse de doctorat, Université de PAUL VERLAINE, Metz, 2009.
- [78] B.Tock, « Catalyse acido-basique », Technique de l’ingénieur, J 1200. Chaplins Yannick, "Oxydation photocatalytique des composés organique volatils", thèse de doctorat ; Université de Montréal, (2000).
- [79] A.Piscopo, " traitement de l'eau par photocatalyse ", thèse de doctorat.
- [80] R.Huchon, "Activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports (medias) application a la conception d’un photoréacteurs pilote", thèse de doctorat; Université Claude Bernard – Lyon, (2006).
- [81] Y.Li, L.Jinping, Z.Jia, "Morphological control and hotodegradation behavior of rutile TiO₂ prepared by a low-temperature process", Materials Letters 60, 1753–1757, (2006).

- [82] G.Musseau, "La photocatalyse: une méthode de dépollution des eaux ", I.U.T de Nantes Institut des Matériaux Jean Rouxel, (1999).
- [83] L. ZIDANI. « Etude de la dégradation de quatre colorants azoïques par photocatalyse- Comparaison avec d'autres procédés d'oxydation avancés (POA) ». Magister en chimie, université de Batna.
- [84] Y.Shimizu, T.Hyodo, M.Egashira, Journal of the European Ceramic Society 24 (2004) 1389.
- [85] O.Carp, C.L. Huisman, A. Reller, Progress in Solid State Chemistry 32 (2004)33.
- [86] C. Longo, M-A. De Paoli, J. Braz. Chem. Soc., 14 (2003) 889.
- [87] A.I. Kontos, A.G. Kontos, D.S. Tsoukleris, G.D. Valchos, P. Falaras, Thin Solid Films 515 (2007) 7370-7375.
- [88] S. Karuppuchamy, J.M. jeong, Materials Chemistry and Physics 93 (2005)251-254.
- [89] S.Mathur, V. Sivakov, H. Shen, S. Barth, C. Cavelius, A. Nilsson, P. Kuhn, Thin Solid Films 502 (2006) 88.
- [90] P. Suppan, Chemistry and Light, Royal Society, of chemistry, Cambridge, 5, (1994).
- [91] H.Le Roux , L.Glasser, Journal of Materials Chemistry, 7(5), 843-851, (1997).
- [92] E.P.Meagher, G.A.Lager, Can. Miner., 17, 77, (1979).
- [93] R.I. Bickley, T. Gonzalez-Carreno, J.S. Lees, L. Palmisano, R.J.D. Tilley, J. Solid StateChem. 92 (1991) 178-190.
- [94] U. Diebold, Surface Science Reports 48 (2003) 53-229.
- [95] T. Ohno, K. Sarukawa, K. Tokieda, M. Matsumura, J. Catal. 203 (2001) 82-86.
- [96] M. Formenti, F. Juillet, S.J. Teichner, Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris 270 (1970) 138-141.
- [97] C.Yannick, "Oxydation photocatalytique des composés organique volatils", thèse de doctorat ; Université de Montréal, (2000).
- [98] K.G.Vinod, D.Mohan,V.K.Saini, "Studies on the interaction of some azo dyes (naphthol red-J and direct orange) with nontronite mineral", J. Colloid and Interface Science 298, 79–86, (2006).
- [99] E.Zawlotzki guivarch, "Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro- Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques», thèse doctorat ; Université de Marne-La-Vallée,

(2004).

- [100] C. Karunakaran, P. Anilkumar, *J. Molecular Catal. A: Chem.* 265 (2007) 153-158.
- [101] Y. Bessekhoud, D. Robert, J.V. Weber, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 157 (2003) 47-53.
- [102] F. Sunada, A. Heller, *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998) 282-286.
- [103] C. Shifu, *Environ Sci.* 17 (1996) 33-35.
- [104] A. Fernandez, G. Lassaletta, V M. Jimenez, A. Justo, A R. Gonzalez-Elipe, J M. Herrman, H. Tahihi, Y. Aît Ichou, *Appl. Catal. B: Environ.* 7 (1995) 49-63.
- [105] N. Takeda, N. Iwata, T. Torimoto, H. Yoneyama, *J. Catal.* 177 (1998) 240-246.
- [106] S.H.Kuo, "Decomposition of dyes by titanium dioxide thin films prepared by sol gel method", thèse doctorat; University of China, (2004).
- [107] M.Laperto, "A strategy for xenobiotic removal using photocatalytic treatment, microbial degradation or integrated photocatalytic-biological process", thèse doctorat; University of Dijon, (2006).
- [108] J.M. Herrmann, *Catal. Today* 53 (1999) 115-129.
- [109] J.M. Herrmann, C. Guillard, P. Pichat, *Catal. Today* 17 (1993) 7-20.
- [110] A. Fujishima, K. Honda, *Nature* 238 (1972) 37-38.
- [111] J.M. Herrmann, H. Courbon, P. Pichat, *J. Catal.* 108 (1987) 426-432.
- [112] J.M. Herrmann, J. Disdier, P. Pichat, *J. Catal.* 113 (1988) 72-81.
- [113] J.M. Herrmann, P. Pichat, in "Photocatalysis - Fundamental and Applications". N. Serpone, E. Pelizzetti, Eds, John Wiley and Sons (New-York), Chap. 8, (1989) 217-250.
- [114] N.Hadj Salah, M.Bouhelassa, S.Bekkouche, A.BOULTIF "Study of photocatalytic degradation of phenol ". *Desalination*, 166, 347-354, (2004)
- [115] D.Beydoun, "Development of a novel magnetic photocatalyst preparation, characterisation and implication for organic degradation in aqueous systems", thèse doctorat; University of new south wales, (2000).
- [116] F.Fodil, " Etude de la dégradation des herbicides chlorophénoxyalcanoïques par des procédés photochimique et électrochimique. Applications environnementales ", thèse de doctorat ; Université de Marne-La-Vallée, (2004).

- [117] A.PISCOPO, « Chimie solaire et traitements photocatalytiques des eaux polluées : Applications aux traitements sélectifs et exemples d'utilisation de catalyseurs supportés », Thèse, Université de Metz, 2002.
- [118] I.Poulios, M.Kositzi, A.Kouras , Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry, 115, 175-183, (1998).
- [119] M.A.Henderson, Epling W. S., Perkins C. L., Peden C. H. Diebold U., Journal of Physical Chemistry, 103, 5328-5337, (1999).
- [120] T.Konovalova, L.Kispert, V.Konovalov, EPR study, Journal of Physical Chemistry, 103, 4672-4677, (1999).
- [121] S.Malato. Solar detoxification, chapitre 4, Edition de L'UNESCO, (2002).
- [122] I.Baudini and all., Applied Catalysis B : Environmental, 26, 153-171, (2000).
- [123] H.Tamura and all ., Environmental Science & Technology, 30(4), 1198-1204, (1996).
- [124] Xi, S.U.Geissen, Water Research, 35(5), 1256-1262, (2001).
- [125] D.Dionysiou and all., applied Catalysis B : Environmental, 26, 153-171, (2000).
- [126] M.Munner and all.Chem. Intermed., 25(7), 667-683, (1999).
- [127] S.Malato and all., Water Science Technology, 35(4), 157-164, (1997).
- [128] Y.Wang , Journal of Physical Chemistry, 95, 1119- 1124, (1991).
- [129] A.Fujishima, K. Honda , Nature, 238, 37, 5(1972).
- [130] D.Beydoun , "Development of a novel magnetic photocatalyst preparation, characterisation and implication for organic degradation in aqueous systems", thèse doctorat; University of new south wales, (2000).
- [131] R.Huchon , "Activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports (medias) application a la conception d'un photoréacteurs pilote", thèse de doctorat; Université Claude Bernard – Lyon, (2006).
- [132] V.Flotron, "La réaction de Fenton comme procédé de réhabilitation dans le traitement des eaux : application à la dégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les eaux et les boues résiduelles", thèse de doctorat; Institut national agronomique Paris Grignon, (2004).
- [133] Y.Tao, C.Yu.Wu *, W.David, "Mazyck Removal of methanol from pulp and paper mills using combined activated carbon adsorption and photocatalytic regeneration", (2006).

- [134] Z.E. guivarch, "Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro- Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques», thèse doctorat ; Université de Marne-La-Vallée, (2004).
- [135] N.M.Mahmoodi, M.Arami, N.Y.Limaee, "Photocatalytic degradation of triazinic ring-containing azo dye (Reactive Red 198) by using immobilized TiO₂ photoreactor: Bench scale study", J. Hazardous Materials B133, 113–118, (2006).
- [136] E.Bizani, K.Fytianos, I.Poulios, V.Tsiridis. , "Photocatalytic decolorization and degradation of dye solutions and wastewaters in the presence of titanium dioxide", J.Hazardous Materials 136, 85–94, (2006).
- [137] 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).
- [138] Review, Carbonaceous nanomaterials for the enhancement of TiO₂ photocatalysis, Rowan Leary, Aidan Westwood carbon 49 (2011) 741-772 (1989).
- [139] J.F.Tanguay, S.L.Suib, R.W.Coughlin, J. Catal., 117, 335, (1989).
- [140] N.Takeda, T.Torimoto, S.Sampath, S.Kuwabata, H.Yoneyama, J. Phys. Chem., 99,9986, (1995).
- [141] C.Minero, F.Catozzo, E.Pelizetti, Langmuir, 8, 489, (1992).
- [142] J.Matos, J.Laine, J.M.Herrmann, J. Appl. Catal. B: Environ., 18, 281–291, (1998).
- [143] H.Uchida, S.Itoh, H.Yoneyama, Chem. Lett., 1995, (1993).
- [144] J.Matos, J.Laine, J.M.Herrmann, Carbon, 37, 1870, (1999).
- [145] C.Sanchez, Application of hybrid organic-inorganic nanocomposites, J.Mater.chem., 2005,15,3559-3592.
- [146] C.Sanchez, P.Belleville, M.Popall, L.Nicole L, application of advanced hybrid organic-inorganic nanomaterials : from laboratory to market, chem. Soc.Rev., 2011,40,696-753.
- [147] L.Nicole, L.Rozes, C.Sanchez, Integrative Approches to Hybrid Multifunctional Materials: From Multidisciplinary Research to Applied Technologies, Adv.Mater., 2010,22,3208-3214.
- [148] K.C.Krogman, T.Druffel, M.K.Sunkara, Anti-reflective optical coatings incorporating nanoparticles, Nanotechnology, 2005, 16, S338-S343.

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

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

- [171] M.F.Yardim, et al., Removal of mercury (II) from aqueous solution by activated carbon obtained from fulfural. *Chemosphere*, 2003.52(5):p.835-841.
- [172] M.Imamoglu, and O.Tekir, Removal of copper (II) and lead (II) ions from aqueous solutions by adsorption on activated carbon from a new precursor hazelnut husks.*Desalination*, 2008.228(1-3):p.108-113.
- [173] M.Kobyra, et al., Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone. *Bioresource Technology*, 2005.96(13):p.1518-1521.
- [174] D.Mohan, et al., Sorption of arsenic, cadmium, and lead by chars produced from fast pyrolysis of wood and bark during bio-oil production. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007.310(1):p.57-73.
- [175] Y.Juan and Q.Ke-qiang, Preparation of Activated Carbon by Chemical Activation under Vacuum.*Environmental Science and Technology*, 2009.43(9):p.3385-3390.
- [176] M.C.Ncibi, et al., Preparation and characterisation of raw chars and physically activated carbons derived from marine *Posidonia oceanica*(L) fibres.*Journal of Hazardous Materials*, 2009.165(1-3) : p.240-249.
- [177] M.Valix, W.H. Cheung, and G.Mckay , Preparation of activated carbon using low temperature carbonization and physical activation of high ash raw bagasse for acid dye adsorption. *Chemosphere*, 2004.56(5):p.493-501.
- [178] J.W.Ki, et al., Production of granular activated carbon from waste walnut shell and its adsorption characteristics for Cu^{2+} ion. *Journal of Hazardous Materials*, 2011.85(3):p.301-315.
- [179] F.Rodriguez-reinoso, The role of carbon materials in heterogeneous catalysis.*Carbon*,1998.36(3):p.159-175.
- [180] 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.

- [181] H.P.Boehm, Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. *Carbon*, 2002.40(2):p.145-149.
- [182] 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.
- [183] 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.
- [184] 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.
- [185] 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.
- [186] V.Fierr, et al., Arsenic removal by iron-doped activated carbon prepared by ferric chloride forced hydrolysis. *Journal of Hazardous Materials*, 2009.168(1):p.430-437.
- [187] 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.

But de l'élaboration :

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

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

Premièrement, la préparation de poudre de charbon actif (CAP) de haute performance qui est maîtrisée dans notre laboratoire SEA2M synthétisé à partir des déchets végétaux par des méthodes standards.

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

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

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

Chapitre I : Techniques de caractérisation

B.I.1. Introduction

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

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

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

Les méthodes de caractérisation adaptées sont :

I.2.1. Diffraction par les rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse structurale non destructive permettant d'identifier les différentes phases cristallines d'un matériau, ainsi que leurs proportions relatives et les tailles de leurs domaines cohérents de diffraction. Dans un solide cristallin, les atomes sont organisés de manière régulière et forment un réseau dans lequel la distance entre chaque atome est de l'ordre de l'angström (Å). Comme le stipule la figure I.1, lorsque ce réseau est soumis à un rayonnement de longueur d'onde appropriée (de l'ordre de la distance inter atomique), ce dernier peut être diffracté de manière destructive selon la loi de Bragg [1] :

$$2 d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad (\text{Éq.B.I.1})$$

Avec :

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

θ : Angle de Bragg, en degré ;

n : Ordre de diffraction (nombre entier) ;

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

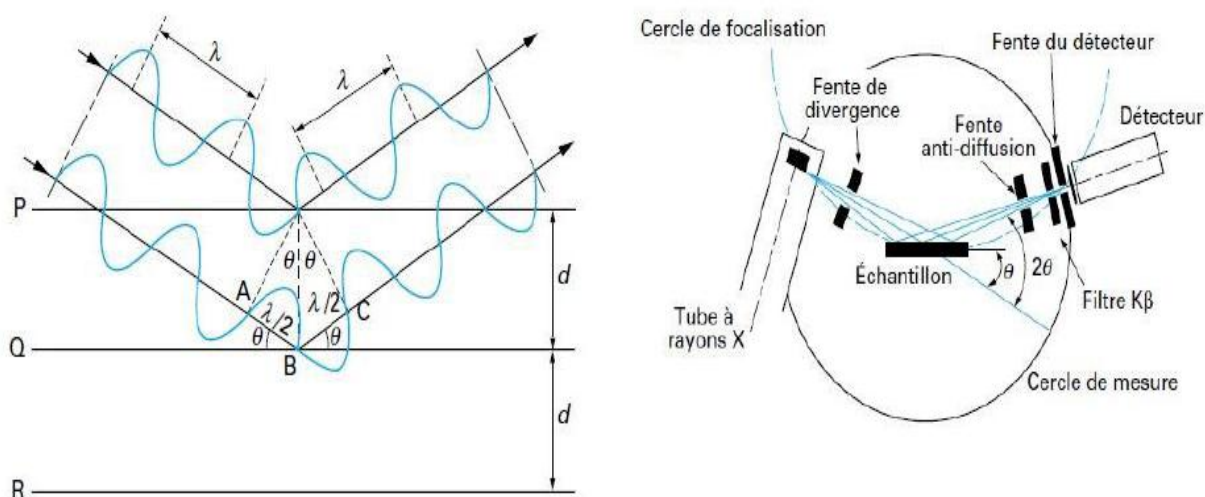


Figure B.I.1. Principe de diffraction des rayons X, schéma d'un diffractomètre [2].

La diffraction des rayons X consiste en l'acquisition des rayons diffractés par un échantillon (réflexion des plans d'indices de Miller (hkl)) en fonction de l'angle entre les rayons incidents et l'échantillon sur le support. Le fonctionnement en mode 2θ du diffractomètre implique que la source des rayons X et le détecteur forme toujours des angles égaux avec le support.

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

L'appareil utilisé (Figure B.I.2) est un Empyrion équipé d'une anticathode en cuivre en utilisant la raie $K_{\alpha 1}$, de longueur d'onde $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$.

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

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



Figure B.I.2. Diffractomètre Empyrean utilisé au laboratoire.

La loi de Scherrer permet de relier directement les raies de diffraction à la taille moyenne des cristallites du solide et d'en avoir une estimation :

$$d_{hkl} = K\lambda / b \cos\theta \quad (\text{Éq.B.I.2})$$

Avec :

d_{hkl} : Taille moyenne des cristallites dans la direction hkl, en Å° ;

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

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

θ : Angle de Bragg, en radian ;

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

La moyenne de taille des cristallites selon les directions hkl principales permet d'obtenir une estimation moyenne d'une cristallite en considérant cette dernière sphérique.

I.2.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une méthode à haute résolution qui est utilisée pour visualiser généralement la texture et la morphologie des matériaux et notamment la forme et les dimensions des phases solides à l'échelle micrométrique ou nanométrique elle peut aussi nous renseigner sur la taille des grains.

Le fonctionnement du microscope électronique à balayage MEB est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Ces électrons qui irradiant la surface de

l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume appelé poire d'interaction. Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents. Dans ce volume d'interaction les électrons de faisceau vont perdre leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau générant ainsi de nombreux phénomènes secondaires : réflexion d'électrons et de photons, absorption d'électrons, courants induits, potentiels électriques, élévation de température locale, vibration du réseau [3].

Les analyses micrographiques de nos échantillons ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage de type FEI Quanta 200 (Figure B.I.3) opérant sous une tension d'accélération de 15 KV avec des agrandissements allant jusqu'à 100000 fois.



Figure B.I.3. Microscope FEI Quanta 200.

I.2.3. Mesure de la surface spécifique par la méthode (BET) et porosimétrie

Les propriétés d'adsorption et donc de réactivité d'un matériau sont ainsi étroitement liées à sa surface spécifique et sa distribution poreuse. Un pore est une cavité dans un matériau dont la taille et le volume dépendent de la méthode de synthèse du matériau. On distingue la surface géométrique externe de la surface totale ou spécifique qui elle, tient compte de la surface développée par les pores. Les solides poreux possèdent ainsi une surface spécifique bien supérieure à leur surface externe en raison de la contribution de leurs pores. On définit généralement la surface spécifique comme la surface totale par unité de masse, accessible aux molécules en phase gazeuse. On distingue les pores entre eux en fonction de leur taille [4]:

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

Comme le montre la figure I.4, la morphologie des pores peut être représentée selon 3 modèles : les fentes, les cylindriques et les espaces inter-solides :

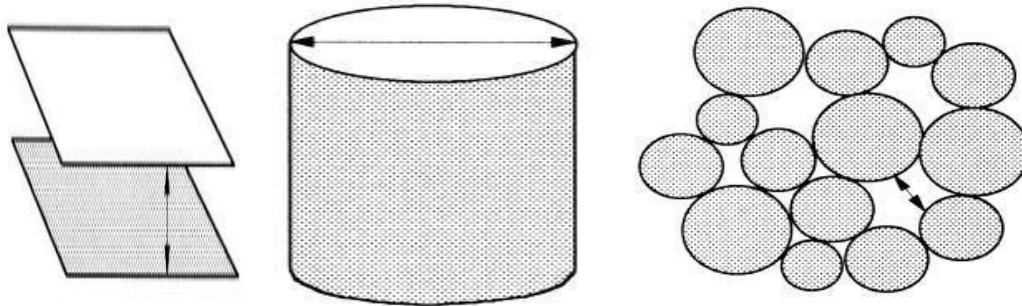


Figure B.I.4. Modèles de pores [4].

Cependant, ces modèles ne tiennent pas compte des irrégularités naturelles des pores. Certains peuvent être en forme d'entonnoir, avec une ouverture plus large que le corps, ou en forme de bouteille d'encre, avec inversement une ouverture plus fine que le corps. Les pores peuvent aussi bien être fermés, ouvert d'un seul coté ou encore interconnectés et formant un réseau poreux, comme le stipule la figure B.I.5 :

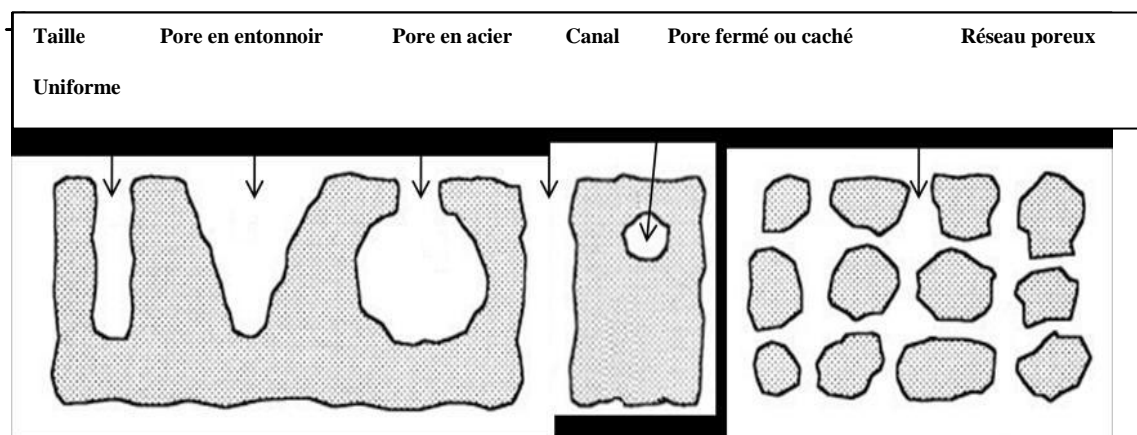


Figure B.I.5. Types de pores [5].

***Mesure de surface spécifique :**

La surface spécifique peut être déterminée via le modèle développé par Brunauer Emmett et Teller dans les années 1940, ou méthode BET, basée sur les propriétés d'adsorption et de désorption des gaz à la surface d'un solide (Figure B.I.6). L'adsorption est un phénomène de surface par lequel les molécules d'un gaz (adsorbat) peuvent se fixer de manière réversible à la surface d'un solide par l'intermédiaires d'interactions dites faibles ou secondaires, généralement de type Van Der Waals (physisorption) ou des liaisons chimiques (chimisorption) principalement à basse température. Le phénomène inverse, la désorption, résulte notamment de l'élévation de température et de la baisse de pression [6].

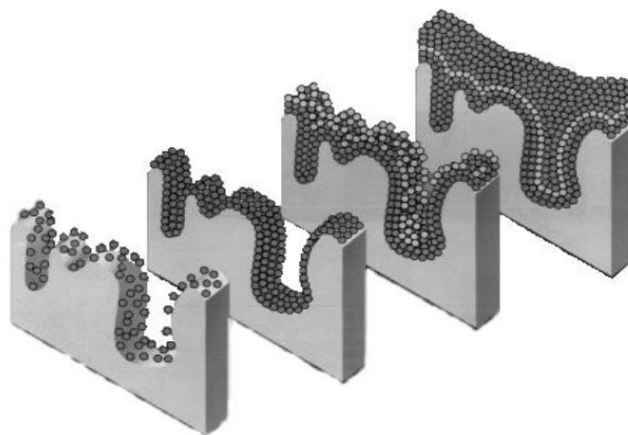


Figure B.I.6. Schématisation de l'adsorption gaz-solide.

Dans ce modèle, la surface spécifique est calculée à partir de l'isotherme d'adsorption, obtenus expérimentalement, qui représente le volume d'adsorbat, dans notre cas de l'azote à sa température d'ébullition (-196°C), en fonction de la pression relative, définie comme le rapport entre la pression du gaz et la pression de vapeur saturante du gaz à la température d'analyse. La surface d'un solide peut être représentée par un nombre fini de sites, occupés au fur et à mesure que l'on augmente la pression relative. Il est ainsi possible de définir la quantité de gaz adsorbée en une monocouche complète, puis de calculer le volume occupé par cette couche, donc la surface spécifique de la poudre ou du solide. L'équation, pour l'adsorption physique d'un gaz sur un solide, dite équation BET, est la suivante [7]:

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

Où :

P : pression à l'équilibre ;

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

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

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

C : constante caractéristique du système gaz-solide étudié.

En traçant $P/V \cdot (P_0 - P)$ en fonction de P/P_0 , on doit obtenir une droite de pente $C - 1/C \cdot V_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/C \cdot V_m$. Ceci est calculé dans la zone d'application où P/P_0 est compris entre 0.05 et 0.35.

On calcule le volume correspondant à un recouvrement total V_m , par la relation :

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

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

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

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

Où

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

N_a : Nombre d'Avogadro ;

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

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

Où M est la masse moléculaire du gaz adsorbé, ρ la masse volumique du liquide pur à la température de l'expérience. Par exemple pour l'azote à -195.8°C , $\rho = 0.808 \text{ g/cm}^3$.

$\sigma = 0.162 \text{ nm}^2$ pour N_2 à 77K .

La méthode dite du t-plot peut être couplée à la méthode BET pour estimer la surface microporeuse. La méthode t-plot exclut en effet les micropores du calcul, tandis que la méthode BET les considère, même si elle les assimile à des mésopores. La méthode t-plot, en discrétisant l'épaisseur de la couche d'adsorbat, la relie à la quantité d'azote adsorbé.

***Mesure de la distribution poreuse par l'équation de Kelvin et isothermes :**

Le modèle développé par Barrett, Joyner et Halenda (BJH) permet d'avoir accès à la distribution poreuse du solide, soit le volume poreux en fonction de la taille des pores. Il assimile le rayon d'un pore à la somme du rayon de Kelvin et de l'épaisseur de la multicouche adsorbée, en considérant des pores cylindriques. L'équation de Kelvin relie la pression de vapeur à l'équilibre dans un pore à celle sur une surface plane. Les distributions poreuses sont alors obtenues en discrétisant l'isotherme de désorption.

Selon la classification d'IUPAC, on trouve 6 types d'isotherme qui peuvent nous renseigner sur le type de porosité, dont 4, représentés sur la figure I.7, sont le plus souvent observés lors de la caractérisation des matériaux [9]:

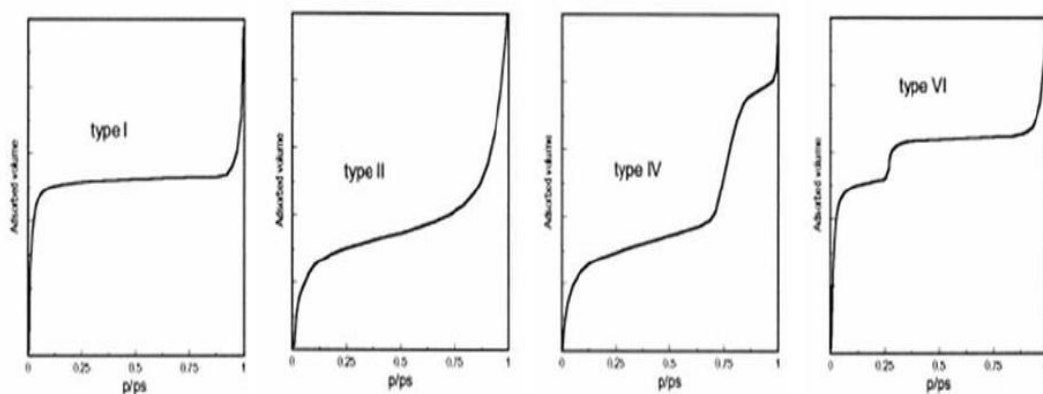


Figure B.I.7. Différentes isothermes d'adsorption.

Isotherme de type I : Caractéristique des solides microporeux, l'adsorption se fait à des pressions relatives basses, en raison d'une forte interaction entre l'adsorbat et les parois des pores.

Isotherme de type II : caractéristique des solides non poreux ou macroporeux, l'adsorption de la monocouche se fait à basse pression relative, à plus haute pression, on observe la formation des multicouches.

Isotherme de type IV : caractéristique des solides mésoporeux, pour lesquels on trouve une adsorption typique des macropores à basse pression relative, puis à haute pression. Cependant,

l'adsorption dans les mésopores entraîne un phénomène de condensation et une forte augmentation du volume d'adsorption à haute pression.

Isotherme de type VI : caractéristique des solides ultra microporeux.

La désorption, phénomène inverse de l'adsorption, est réalisée après saturation par l'adsorbat. L'évaporation dans les mésopores se faisant à des pressions plus basse que la condensation, l'isotherme de désorption diffère de celle d'adsorption et forme une hystérèse. Toujours selon la classification de l'IUPAC, on regroupe les courbes d'hystérèse en 4 groupes :

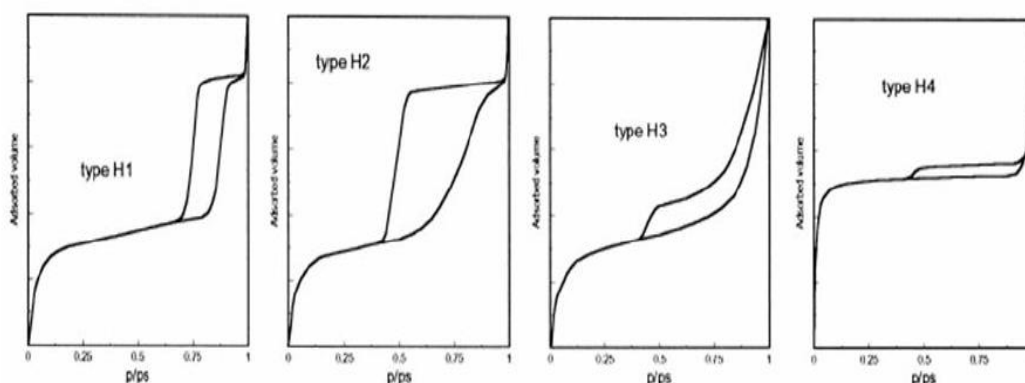


Figure B.I.8. Différentes hystérèses.

Hystérèse de type H₁ et H₂ : caractéristiques des solides à canaux cylindriques ou formés de particules sphériques consolidés (agrégats) ou non consolidés (agglomérats) aux pores uniformes (H₁) ou non (H₂).

Hystérèse de type H₃ et H₄ : caractéristiques des solides formés de fentes uniformes (H₃) ou non (H₄).

Il est important de préciser que les isothermes réelles obtenues expérimentalement correspondent rarement à un type de classification IUPAC et possèdent en général plusieurs contributions.

***Conditions d'analyse :**

Les mesures sont réalisées sur un appareil volumétrique de marque MICROMETRICS et de type ASAP 2000 qui utilise l'azote comme adsorbat (Figure I.9). Après un dégazage durant 8 h à une température adaptée (qui ne modifie pas la structure de l'échantillon, en règle générale 100°C) pour résorber l'eau, le CO₂ et les éventuels résidus organiques, la cellule de mesure contenant l'échantillon est plongée dans l'azote liquide à -196°C (77K).

L'isotherme est déterminée par introduction séquentielle des quantités connues d'adsorbat : L'adsorption du gaz entraîne une diminution de la pression et les mesures successives des quantités adsorbées et des pressions d'équilibre permettent de construire l'isotherme d'adsorption.



Figure B.I.9. Appareillage MICROMETRICS ASAP 2000.

I.2.4. 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 [10].

L'acquisition des données infrarouge est effectuée au spectromètre de transformée de Fourier de type IR Prestige-21 Shimadzu FTIR (Figure B.I.10). 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.



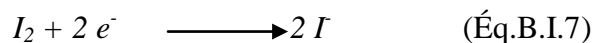
Figure B.I.10. Spectrophotomètre FTIR.

I.2.5. Indice d'iode**I.2.5.1. 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 [11].

I.2.5.2. 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.2.5.3. 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.2.5.4. Préparation des solutions

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

Pour préparer une solution de thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, de concentration 0,1 N, on introduit 24,82 g de ce sel dans une fiole jaugée d'un litre. On ajoute un peu d'eau distillée jusqu'à ce que le thiosulfate se dissolve, puis on complète jusqu'au trait de jauge

I.2.5.5. Détermination de l'indice d'iode

Peser 1 g de l'échantillon qui a été séché auparavant à 150°C dans l'étuve pendant 3 heures, le transposer dans un flacon, ajouter 10 cm³ de HCl et remuer doucement jusqu'à ce que l'échantillon soit complètement mouillé, porter à ébullition pendant 30 secondes, laisser refroidir à température ambiante, transposer 100 cm³ de la solution d'iode dans le flacon, le boucher immédiatement et agiter rigoureusement pendant 30 secondes, filtrer, ensuite écarter les 20 à 30 cm³ du filtrat et récupérer le reste dans un bécher. Pipeter 50 cm³ du filtrat dans un erlenmeyer propre de 250 cm³, titrer avec $Na_2S_2O_3$ jusqu'à ce que la solution devienne jaune

pâle, ajouter 2 cm³ d'amidon ou de thiodène fraîchement préparé et titrer goutte à goutte jusqu'à ce que la solution devienne transparente, noter le volume V' et finalement calculer la molarité du filtrat R à partir de l'équation suivante :

$$R = (0,001 \cdot V')/2 \quad (\text{Éq.B.I.9})$$

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

$$D = \left(\frac{0,01}{R} \right)^{0,165} \quad (\text{Éq.B.I.10})$$

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

$$\text{indice d'iode (mg / g)} = \frac{[1269,1 - (V' \times 27,92)] \times D}{m} \quad (\text{Éq.B.I.11})$$

I.2.6. Indice de Bleu de Méthylène

I.2.6.1. 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 [12]. L'indice du bleu de méthylène donne une idée sur la surface disponible pour les adsorbants micro et mésoporeux. La surface occupée par une molécule du bleu de méthylène est 130 Å² [13]. Les valeurs de l'indice d'iode du Bleu de Méthylène pouvant aller jusqu'à 260mg/g [14-16].

I.2.6.2. Réactifs

- Bleu de Méthylène ;
- Acide acétique fumant ;

I.2.6.3. Détermination de l'indice de Bleu de Méthylène

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

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

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

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

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

***Procédure :**

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

Filtrer et analyser à $\lambda=620$ nm.

***Calculs :**

$$\text{Quantité de BM adsorbée en mg/g} = \frac{(c_0 - c_{eq}) \cdot V}{m} = \frac{(1200 - c_{eq}) \cdot 0,025}{0,1} \quad (\text{Éq.B.I.12})$$

I.2.7. Détermination de la surface accessible au Bleu de Méthylène

Le Bleu de Méthylène est un colorant type qui sert à calculer la surface accessible aux molécules assez grandes. Une masse de 0,1 g de matériau étudié est agité avec 25 mL de solution de bleu de Méthylène à des concentrations différentes, le mélange est agité pendant 2 heures puis filtré et analysé. On applique l'isotherme de Langmuir pour calculer la capacité d'adsorption maximale (b). La surface disponible au Bleu de Méthylène est calculée par l'équation suivante [17]:

$$S_{BM} = \frac{b \cdot N \cdot S}{M_m} \quad (\text{Éq.B.I.13})$$

Avec :

S_{BM} : surface spécifique (m^2/g) ;

b : capacité maximale d'adsorption (mg/g) ;

N : nombre d'Avogadro ($6.023 \cdot 10^{23}$) ;

S : surface occupée par une molécule de Bleu de Méthylène (119 \AA^2) ;

M_m : masse molaire du Bleu de Méthylène (319.86 g/mol).

I.2.8. pH de Point de Charge Zéro (pH_{pcz})**I.2.8.1. 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.2.8.2. Protocole expérimental

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

Chapitre II : Élaboration et caractérisation des matériaux

B.II.1. Introduction

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

B.II.2. Synthèse des matériaux

II.2.1. Choix du photocatalyseur

Dans les réactions de photocatalyse, les semi-conducteurs jouent le rôle de catalyseurs. Un bon photocatalyseur doit posséder les propriétés suivantes [21,22] :

- 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 $\text{O}_2^\bullet^-$ [23]. 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 [23].

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 [23-28]. La photoactivité de l'anatase est supérieure à celle du rutile. Le TiO_2 anatase est un polymorphe stable dans le domaine de basse température, mais il se reconverti en rutile à des températures supérieures à $500\text{-}600^\circ\text{C}$. Le TiO_2 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) [24].

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 [24] :

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

- faciliter le processus de transfert de masse ;
- être chimiquement inerte.

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

Dans le cadre de la valorisation des déchets agricoles, il nous a semblé utile d'utiliser le Marc de 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.

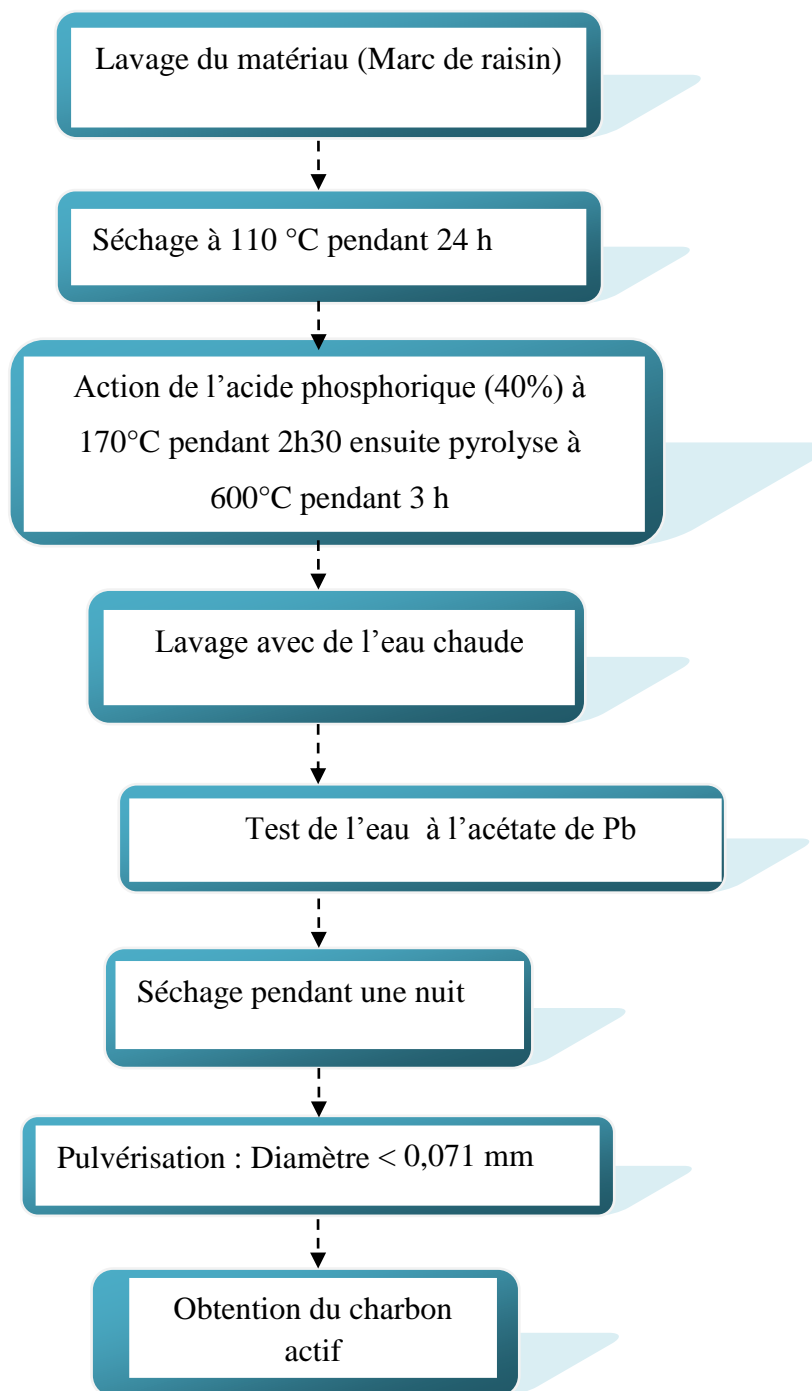


Figure B.II.1. Organigramme d'activation subie par le Marc de raisin.

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 (TiO₂-Anatase) est mise dans la suspension précédente. L'ensemble est agité mécaniquement pendant 8 heures.

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

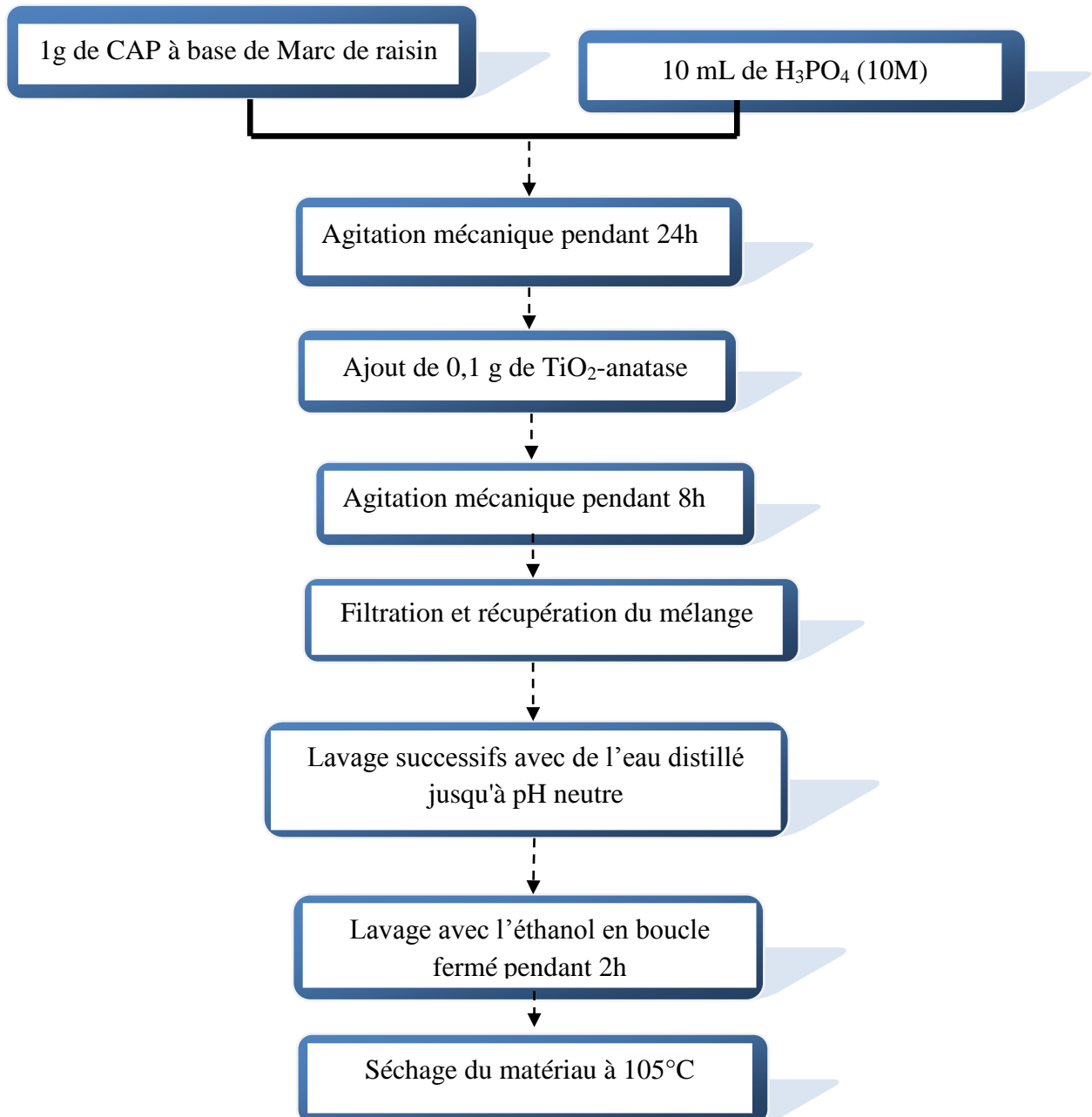


Figure B.II.2. Organigramme d'élaboration du matériau hybride.

B.II.4. Caractérisation des matériaux :

II.4.1. Caractérisation structurale

II.4.1.1. Isotherme d'adsorption d'azote

Pour avoir une efficacité photocatalytique, plusieurs paramètres sont à prendre en compte dont la surface spécifique et les propriétés optiques [29]. L'analyse des isothermes d'adsorption/désorption nous renseigne sur la texture poreuse des différents échantillons. Ainsi, les surfaces spécifiques et la distribution poreuse sont des facteurs déterminants pour l'activité catalytique, de façon générale [30-34].

Les isothermes d'adsorption/désorption des trois matériaux soient : CAP Marc de raisins, TiO₂-Anatase et hybride (CAP-TiO₂) sont représentées sur la figure B.II.3, en coordonnées volume adsorbé en fonction des pressions relatives.

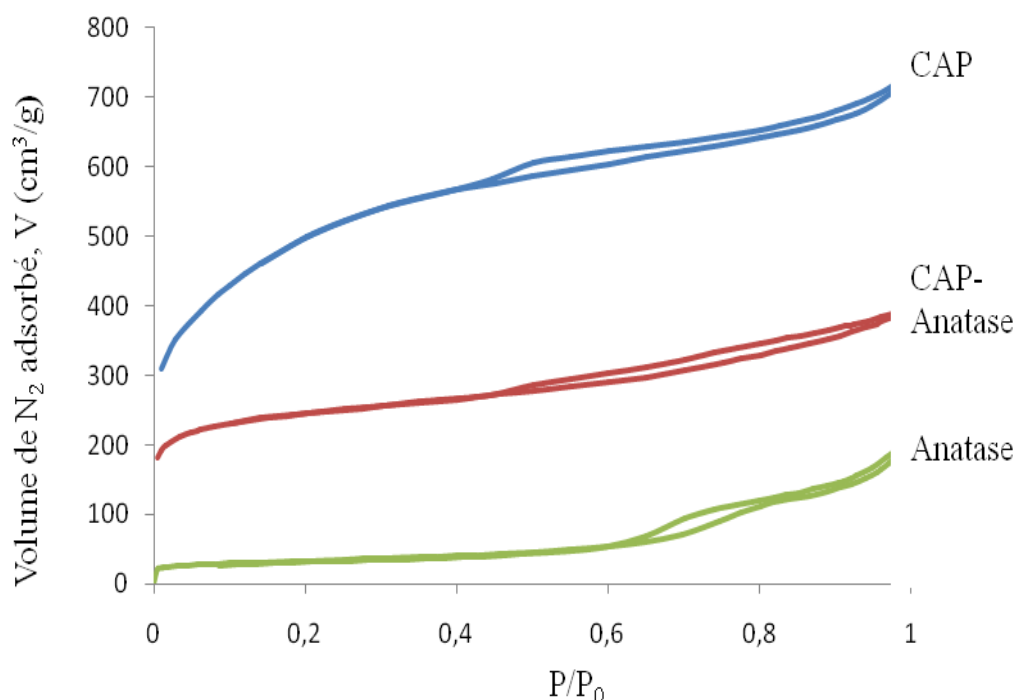


Figure B.II.3. Isotherme d'adsorption-désorption de N₂ des trois matériaux étudiés : charbon actif à base de Marc de raisin (CAP), TiO₂-Anatase et hybride CAP-TiO₂.

Pour les trois matériaux, il est visible que la branche de désorption ne coïncide pas avec celle d'adsorption [35-40]. Les isothermes sont ainsi de type IV de la classification d'IUPAC [37] caractéristiques des solides mésoporeux [41], l'adsorption se faisant à basse pression relative, puis à haute pression relative. Les hystérèses sont caractéristiques de solides à canaux cylindriques ou formés de particules sphériques consolidées (agrégats) et/ou

non consolidés (agglomérats), avec une uniformité des pores [5,42]. D'une façon pragmatique, on s'aperçoit déjà que l'adsorption du N_2 par les dits matériaux s'effectue selon la séquence d'efficacité suivante : $CAP > CAP-TiO_2 > TiO_2$. La détermination de la surface spécifique et le calcul des tailles des grains permettront d'interpréter cette séquence et d'investiguer le phénomène qui gère le procédé de revêtement (caoting) que subit le CAP par le TiO_2 .

II.4.1.2. Aire spécifique :

Pour déterminer la surface spécifique, il est nécessaire de définir la capacité de la monocouche (interface adsorbant-adsorbat). Cette capacité est la quantité de gaz (adsorbat) nécessaire pour couvrir le solide (adsorbant) d'une monocouche complète.

Nous avons regroupé dans le tableau les résultats de S_{BET} ainsi que ceux d'un certain nombre de caractéristiques texturales, entre autre, le volume total des pores, le volume des micropores et l'aire de la surface externe, déterminés par la méthode de Harkins-Jura, appelée aussi méthode *t*. cette dernière est particulièrement intéressante pour discriminer dans les volumes d'azote adsorbés la part correspondante à l'adsorption à l'intérieur des micropores. Le volume des mésopores et la distribution de la taille des pores ont été calculés en utilisant l'équation de la méthode Barrett-Joyner-Halenda (BJH) qui est appliquée dans le cas des solides mésoporeux, les résultats sont illustrés sur la figure B.II.4.

La Figure B.II.4 représente l'analyse la méthode par BET-BJH des trois matériaux. Les distributions de taille de pore corroborent la mésoporosité des nanoparticules dont le diamètre est compris entre 2 et 12 nm. Il est à noter que la surface BET du charbon actif à base de Marc de raisin (CAP) ainsi que l'hybride CAP- TiO_2 sont 1168.45 et 914.48 m^2/g , respectivement. Dans le même contexte, le volume total des pores a été analysé : 0.710 et 0.609 cm^3/g pour l'ACP et l'hybride, respectivement. Cette diminution de la surface spécifique et du volume poreux est due à l'incorporation des particules d'Anatase- TiO_2 dans les mésopores du charbon actif puisque nous constatons que le volume des mésopores passe de 0.406 à 0.320 cm^3/g (soit une diminution de 0.086 cm^3/g). Le volume de micropores a subi un léger changement de 0.304 à 0.289 (0.015 cm^3/g) respectivement pour l'ACP et le matériau hybride ce qui montre bien que l'anatase occupe principalement les mésopores.

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

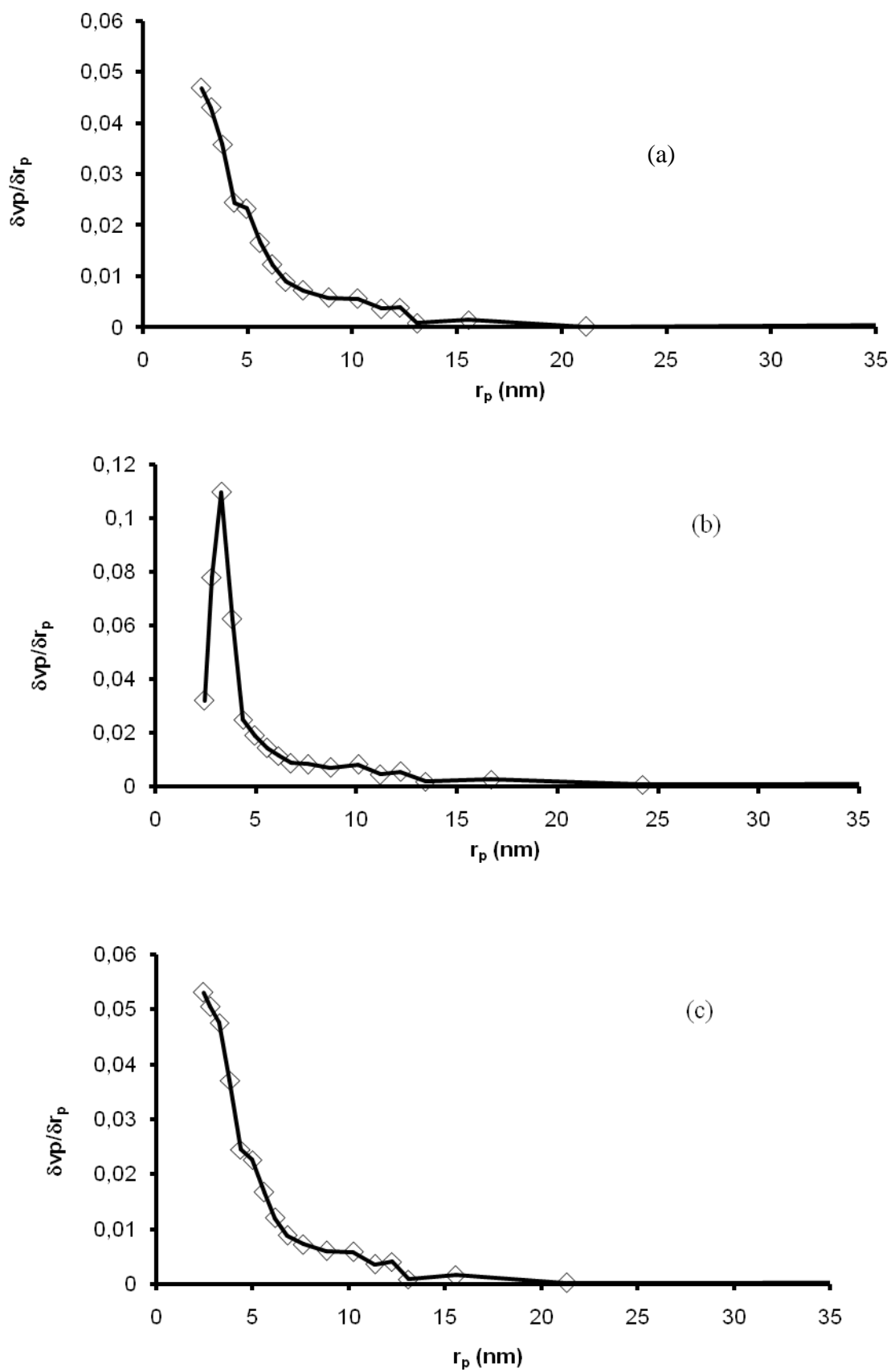


Figure B.II.4. Distribution de la taille des pores des matériaux étudiés : CAP (a), TiO₂-anatase (b), CAP-TiO₂ (c).

La réduction relative de la surface BET est directement proportionnelle à la teneur de charbon actif en photocatalyseur : plus l'hybride est chargé en TiO_2 moins sera la surface spécifique. Ceci corrobore avec les travaux rapportés par Wang et al.2009 [43], quand ils ont étudiés l'immobilisation de TiO_2 sur un charbon actif granulé (CAG) de différentes porosités. Ils ont en effet constaté une diminution accrue de la surface du BET dans les échantillons fortement imprégnés de TiO_2 . Dans d'autres travaux, c'est l'opposé de ce phénomène qui a été signalé [44]. Dans ce cas, les particules TiO_2 ne s'infiltrent pas dans les pores du charbon actif, mais occupent seulement la surface externe du matériau. Dans notre cas, nous croyons que les particules de TiO_2 pénètrent les pores de TiO_2 grâce la grande disparité entre les tailles de grains des deux antagonistes réactif/substrat. Ceci est vraisemblablement facilité par le lavage au méthanol ; ce dernier enrobe les molécules de TiO_2 pour lui attribuer des caractéristiques organophiles. Par conséquent, on assistera à augmentant ainsi l'affinité du semiconducteur (minéral) vers le charbon actif (organique). Le détail des calculs est récapitulé dans le tableau B.II.3.

Tableau B.II.3. Paramètres texturaux des trois matériaux.

Matériaux	A_{BET} (m^2/g)	A_{externe} (t-plot) (m^2/g)	V_{total} (cm^3/g)	V_{meso} (cm^3/g)	V_{micro} (cm^3/g)	Diamètre moyen de pore (nm)
ACP	1168.45	725.38	0.710	0.406	0.304	9.9
Hybride (ACP- TiO_2)	914.48	217.77	0.609	0.320	0.289	9.4
TiO_2 -anatase	116.67	102.93	0.308	0.304	0.005	10.1

La méthode d'activation adaptée a permis d'obtenir une surface spécifique (disponible pour l'azote) de $1168 \text{ m}^2/\text{g}$ pour le charbon préparé, ce qui est très appréciable. La grande surface spécifique du charbon actif permet d'une part d'obtenir une phase active hautement dispersés, et d'autre part, d'améliorer la diffusion interparticulaire de la phase adsorption de l'hybride :

Le TiO_2 -anatase a une surface spécifique de $116.67 \text{ m}^2/\text{g}$, surface spécifique relativement basse comparée aux autres surfaces BET des charbons actifs. Son incorporation dans le charbon actif permettra d'accélérer l'étape de diffusion d'un corps organique au sein de TiO_2 pour y être dégradé sous irradiations UV.

II.4.2. Diffraction par rayons X

Pour caractériser la structure cristalline de différents films nous avons utilisé la technique de diffraction par rayons X. Les spectres résultants devront nous donner des informations sur la nature des films obtenus soit amorphes (par l'absence de pics) soit cristallins et dans ce cas elle nous renseigne sur la phase cristallographique de l'oxyde de titane obtenu, ainsi que la taille des grains. Les diffractogrammes des différents échantillons sont représentés sur la figure B.II.5.

Le diffractogramme DRX du matériau de départ, ACP, ne montre aucun pic caractéristique d'une phase cristalline de l'oxyde de titane. Ceci révèle une structure mal organisée et une amorphisation de la structure. En revanche, la diffraction des rayons X montre un pic caractéristique de la phase graphite du charbon actif à 26.62° due au traitement thermique, phase approuvée par les différents spécialistes de la synthèse à base de charbon actif [46, 47].

A partir de substances amorphes, un processus de recristallisation se produit pour l'hybride. Il est matérialisé par l'apparition de plusieurs réflexions. On constate sur le spectre un pic intense et fin à $2\theta = 25,77^\circ$ correspondant à la réflexion du plan (101) de la phase allotropique anatase de TiO_2 . D'autres pics moins intenses apparaissent à $2\theta = 37^\circ$, 48° , 54° et 62° attribués respectivement aux plans réticulaires (004), (200), (105) et (204) de l'oxyde en accord avec les résultats mentionnés dans la littérature [47,48].

L'unique phase cristalline qui a pu être détectée est la phase anatase du TiO_2 apparaissant à $2\theta = 25,81^\circ$ correspondant à la réflexion du plan réticulaire (101). L'incorporation de l'anatase au sein du charbon a très peu affectée la cristallinité de TiO_2 puisque nous constatons un déplacement de pic de $25,81-25,77 = 0,04^\circ$.

Étant donné que l'anatase constitue la phase cristalline la plus active en photocatalyse, et qu'elle est fortement présente dans la matrice à base de charbon actif [49, 50-51], nous considérons que le résultat obtenu est prometteur pour des applications photocatalytiques en présences de composés organiques toxiques.

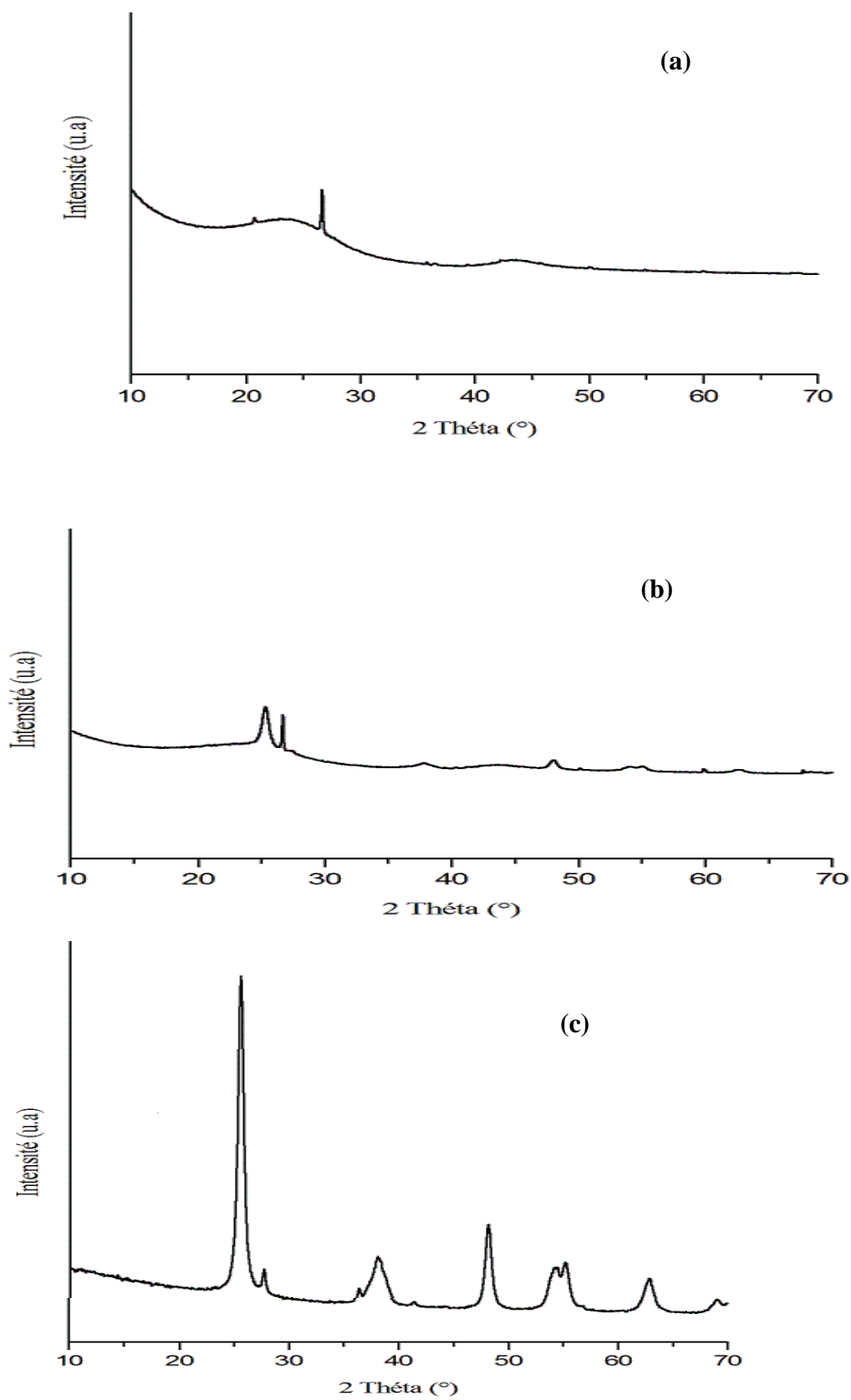
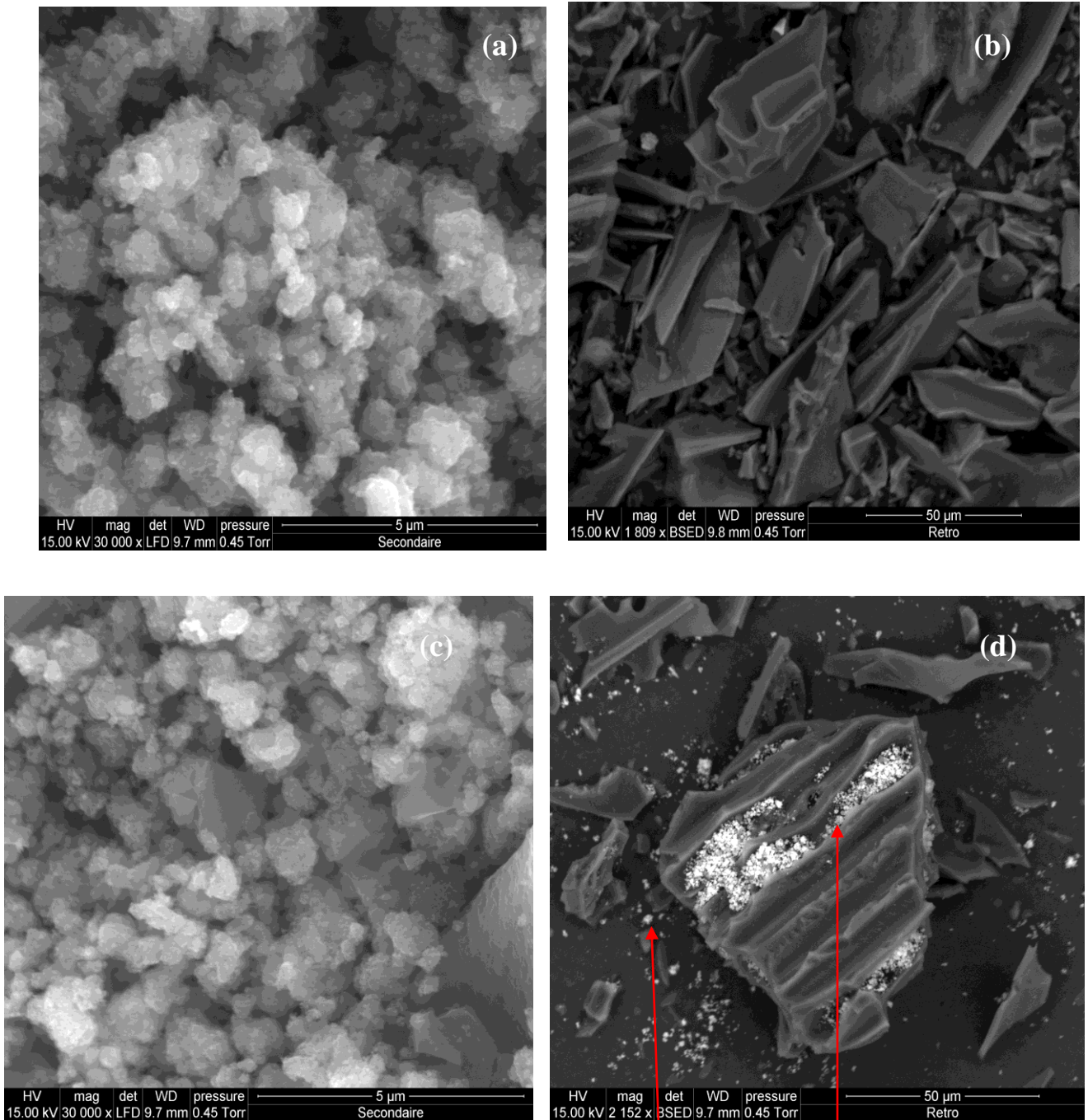


Figure B.II.5. Diffractogrammes des différents matériaux (a) CAP, (b) TiO_2 et (c) CAP- TiO_2 .

II.4.3. Caractéristiques micrographiques par MEB

Les photos représentées par la figure B.II.6 représentent l'analyse par microscopie électronique à balayage pour les matériaux étudiés (charbon actif à base de marc de raisin avant et après imprégnation par la phase anatase).



Anatase-TiO₂ sur la surface de CAP Anatase-TiO₂ infiltré dans le pore de CAP

Figure B.II.6. Micrographe MEB du charbon actif avant et après déposition du TiO₂-

Anatase : (a) CAP, (b) et (c) hybride.

La micrographie du charbon actif avant déposition montre d'un point de vue qualitatif que la surface du support présente l'aspect de feuillets avec une morphologie homogène, uniforme, et hautement poreuse due à l'activation chimique par l'acide phosphorique. L'image traduit une forte variation dans la taille et la forme des pores. On indique que le matériau dispose d'une grande surface spécifique qui est confirmée par la valeur élevée de S_{BET} obtenue pour cet échantillon.

Comparativement et pour voir l'influence de l'ajout de la phase anatase sur l'état de surface de notre support (charbon actif à base de marc de raisin) et les changements subis par ce dernier nous avons procédé à une analyse similaire par MEB illustrée dans les micrographies de la figure B.II.6. Ainsi, un grossissement de 2152 X montre une surface plutôt chaotique distinctement séparée en deux zones superposables : une zone plus claire et une autre plus sombre.

La zone claire représente les particules d'anatase- TiO_2 qui sont localisées à la surface du charbon actif (zone sombre) et dans les pores de ce dernier mais la majeure partie qui a été imprégnée est localisée dans les pores. Ce résultat reste favorable dans le processus photocatalytique, indépendamment de la localisation des particules de l'anatase- TiO_2 puisque ce dernier est photo actif et peut dégrader les polluants organiques sous l'action des rayons UV [47, 52-56].

Un agrandissement de 30000 X (Figure II.6.c) confirme la structure nanométrique de notre hybride. La zone sombre paraît compacte constituant des grains de taille d'environ 50 à 100 nm se rassemblent sous forme d'îlots séparés par des criques de diamètre de l'ordre de 100 nm. La zone claire montre une répartition uniforme poreuse de grains plus petits que celle de la zone sombre de taille de 25 à 50 nm. Les cristallites d'anatase- TiO_2 déposées directement sur ce substrat tendent à s'étaler sur le maximum de surface du substrat en petit agrégats et fortement présents dans les pores. Il est à noter que ces photos corroborent avec les résultats de l'analyse par BET qui stipulent une cohérence entre les constituants de l'hybride.

II.4.4. 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.7.

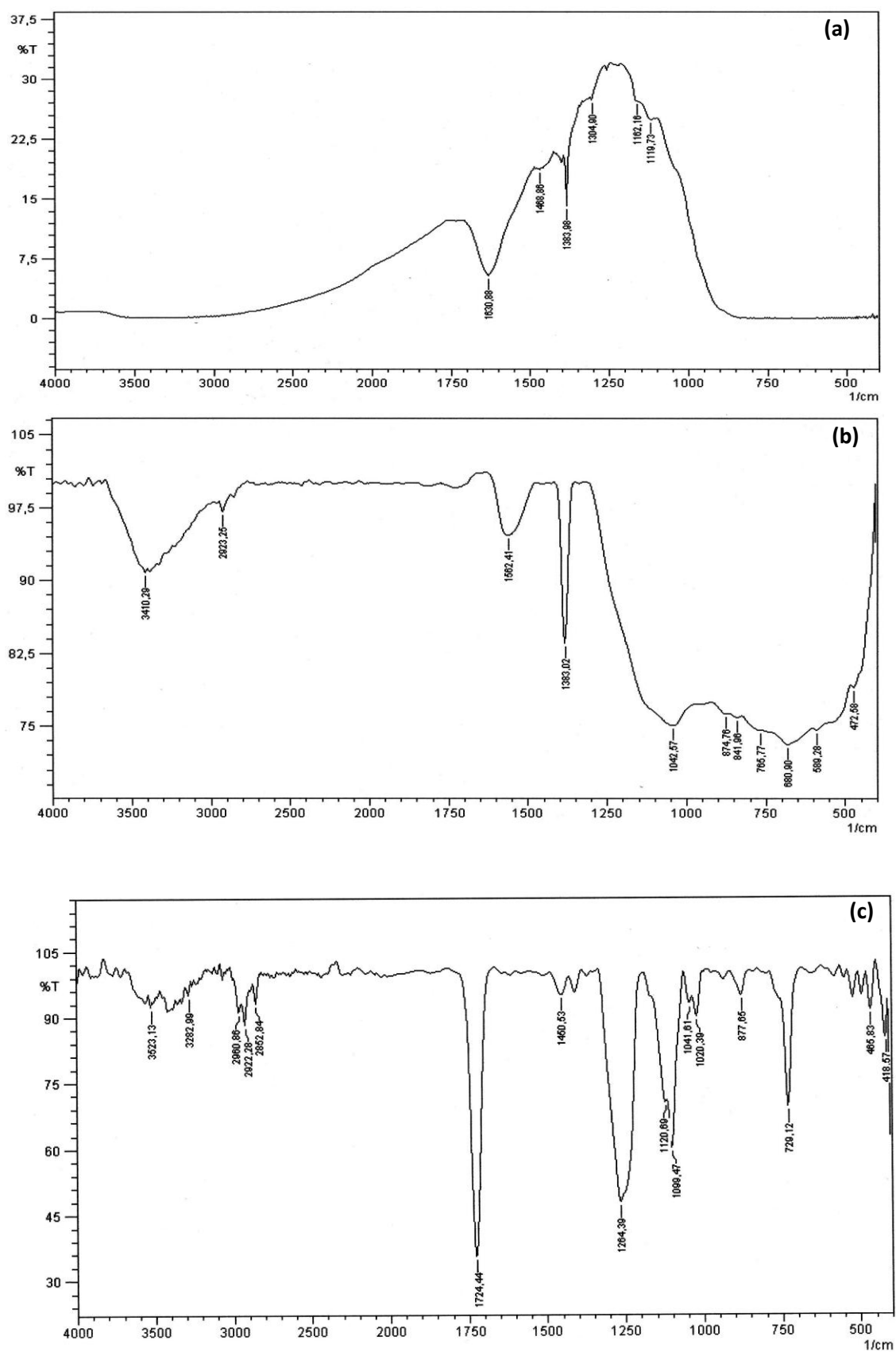


Figure B.II.7. Spectres de transmission IRTF : (a) TiO₂-Anatase, (b) ACP et (c) l'hybride.

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: [57-62].

- 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.4.5. 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 TiO₂-Anatase et l'hybride CAP-TiO₂ et les avons regroupés dans le tableau. La figure B.II.8 les représente sous forme d'histogrammes.

Tableau B.II.4. 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 [63-66].

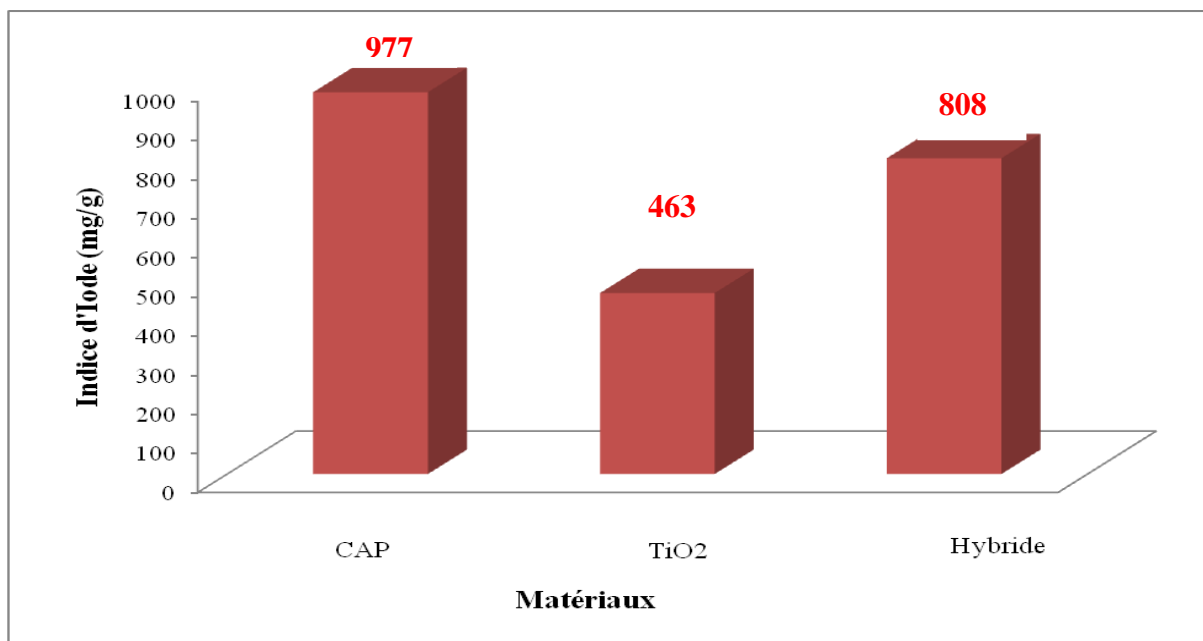


Figure B.II.8. Indice d'iode des divers matériaux étudiés.

II.4.6 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 [63,67-69]. Les résultats sont regroupés dans le tableau et représentés graphiquement sur la figure B.II.9.

Tableau B.II.5. 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. Ce résultat est en accord avec les conclusions tirées à partir de l'analyse par BET.

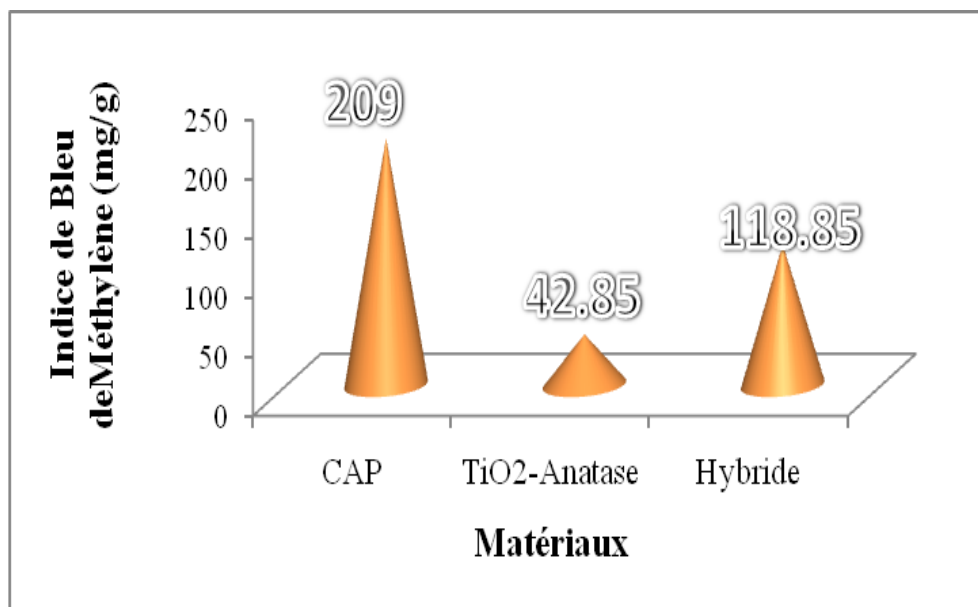


Figure B.II.9. Valeurs de l'indice de Bleu de Méthylène pour les adsorbants étudiés.

II.4.6. 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 avec le charbon actif de 30 minutes. L'indice de Bleu de Méthylène représente la quantité en mg/g adsorbée par le charbon actif testé. Les résultats sont regroupés dans le tableau et représentés graphiquement sur la figure.

Tableau B.II.6. 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

II.4.7. Détermination de la surface accessible au Bleu de Méthylène

Le Bleu de Méthylène constitue un colorant exemplaire pour la caractérisation et l'étude de la performance des charbons actifs [73].

La concentration du Bleu de Méthylène à l'équilibre est calculée par l'équation $A=0.169 C_{\text{éq}}$ à la longueur d'onde $\lambda = 665 \text{ nm}$ puis on applique le modèle de Langmuir. Les paramètres de l'équation de Langmuir sont regroupés dans le tableau B.II.7 :

Tableau B.II.7. Résultats du modèle de Langmuir pour l'adsorption du Bleu de Méthylène par les différents matériaux.

Adsorbants	Equation de Langmuir	R ²	b (mg/g)
CAP	$Y=0.0026x+0.016$	0.996	378
TiO ₂ -Anatase	$Y=0.039x+14.84$	0.997	25
Hybride CAP-TiO ₂	$Y=0.005x+0.074$	0.997	200

La surface accessible au Bleu de Méthylène pour les différents matériaux est calculée par l'équation (B.I.13), les résultats sont tabulés dans le tableau B.II.8 :

Tableau B.II.8. Surface disponible au Bleu de Méthylène pour les différents matériaux.

matériaux	S _(BM) (m ² /g)
Charbon actif à base de Marc de raisin	934
TiO ₂ -Anatase	57
Hybride CAP-TiO ₂	280

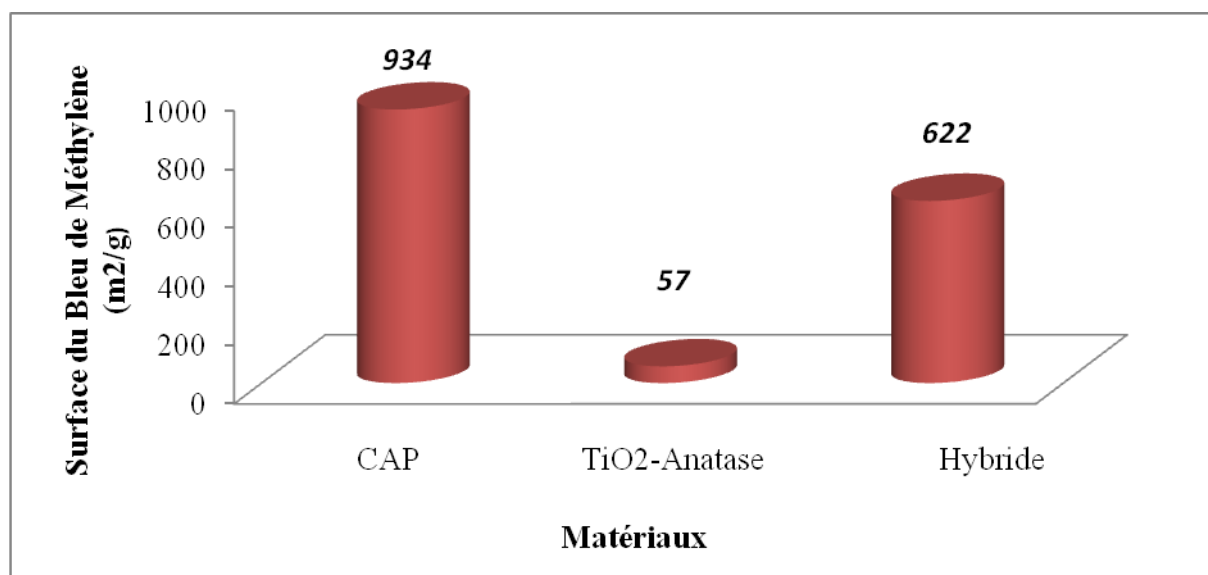


Figure B.II.10. Valeurs de la surface spécifique accessible au Bleu de Méthylène des divers matériaux étudiés.

La méthode d'activation adapté par H_3PO_4 a permis d'obtenir une surface spécifique (disponible pour le Bleu de Méthylène) de $934 \text{ m}^2/\text{g}$ pour le charbon préparé, ce qui est appréciable. Cependant la valeur obtenue pour l'hybride diminue étant donné que les sites du charbon actif sont occupés mais laisse augurer une grande capacité d'adsorption indiquant que c'est un bon adsorbant.

La capacité d'adsorption vis-à-vis du Bleu de Méthylène est déterminée pour estimer la mésoporosité d'un adsorbant solide étant donné que cette molécule occupe une surface de 119Å^2 . La surface spécifique selon la méthode de BET est légèrement supérieure à la valeur trouvée selon la capacité maximale d'adsorption du Bleu de Méthylène. Le rapport S_{BM}/S_{BET} indique la proportion de la surface disponible pour la molécule du Bleu de méthylène qui a une plus grande taille [64,70]

Les proportions (0,80) et (0,68) respectivement pour le charbon à base de Marc de Raisin et l'hybride ont été calculées comme cela est reporté dans le tableau (B.II.9). La proportion indique une porosité plus hétérogène où une structure mixte microporeuse et mésoporeuse qui existe. Cependant, la présence des groupements fonctionnels peut aussi avoir une influence sur la fixation de l'adsorbat en fournissant des sites supplémentaires pour l'adsorption, Ce qui peut expliquer la capacité d'adsorption obtenue.

Tableau B.II.9. Surfaces BET et surfaces accessibles au Bleu de Méthylène des différents matériaux étudiés.

Adsorbants	$S_{BET}(m^2/g)$	$S_{BM}(m^2/g)$	S_{BM}/S_{BET}
Charbon à base de Mars de raisin	1168.45	934	0.80
TiO ₂ -Anatase	116.67	622	0.68
Hybride CAP-TiO ₂	914.48	57	0.48

II.4.8. 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.10. 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} (pH < pH_{pcz}), la surface du matériau étant chargée positivement et à pH de soluté au-dessus du pH_{pcz} (pH > pH_{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 [71-73].

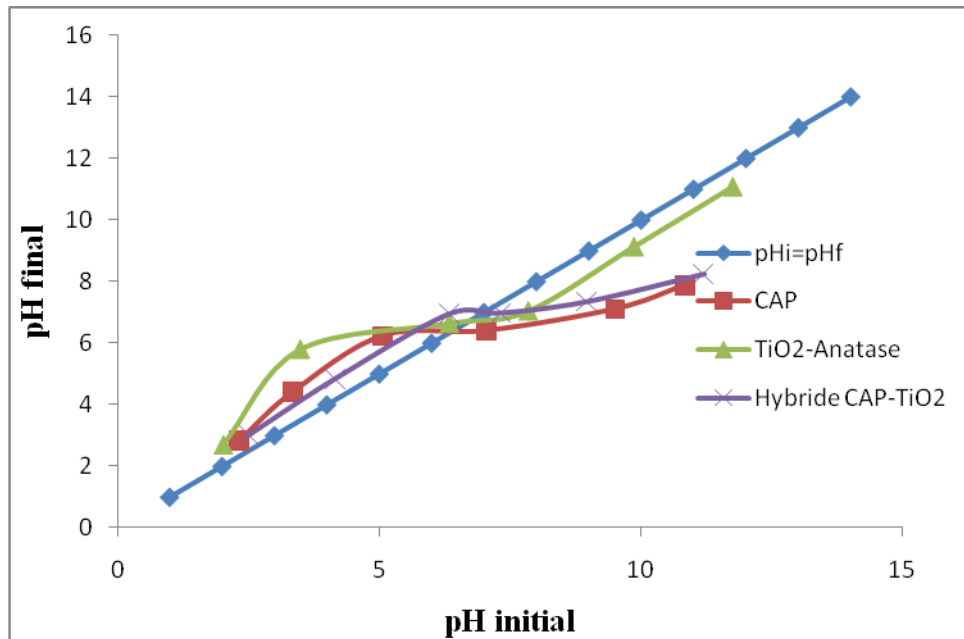


Figure B.II.11. Représentation du pH_{pcz} pour les différents matériaux.

B.II.5. Conclusion

L'analyse structurale nous amène à conclure que l'hybride élaboré à base de charbon actif et de TiO_2 -anatase possède des propriétés, à la fois, adsorptives si le procédé se déroule dans l'obscurité et photocatalytique en présence d'une énergie lumineuse. L'élaboration et la caractérisation de ces matériaux nous conduisent naturellement à des applications dans le domaine de traitement des eaux, soient : l'adsorption en phase dispersée et la photocatalyse hétérogène.

Références Bibliographiques

- [1] W.L.Bragg, Proc.Roy.Soc.A89, p248 and W.H.Bragg, Proc.Roy.Soc.A89, p277 (1914).
- [2] N.BROLL. Caractérisation des solides cristallisés par diffraction des rayons X. Technique de l'ingénieur p1080.
- [3] M.Grandcolas. Thèse de doctorat « Etude de matériaux textiles à base de dioxyde de titane pour la dégradation photocatalytique d'agents chimiques » Université de Strasbourg (France) 2009.
- [4] G.Leofanti, M.Padovan, G.Tozzola, B.Venturelli., Surface area and pore texture of catalysts, Catalysis Today, 1998,41, 207-219.
- [5] R.MASSON « Thèse de doctorat “Matériaux photocatalytiques structurés à base de mousses alvéolaires de β -SiC applications au traitement de l'air » Université de Strasbourg 2012.
- [6] S.Brunauer, P.H.Emett, E.Teller, J.Am.Chem.Soc.60(1938) 309.
- [7] Proceeding of the international Symposium of Surface Area Determination School of Chemistry, University of Bristol, U.K. (1969).
- [8] Sips, R.J.Chem.phys.16, 490-495, (1948).
- [9] Proceeding of the International Symposium on Surface Area Determination. School of Chemistry, University of Bristol, U.K. (1969).
- [10] 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).
- [11] S. Brunauer, « The adsorption of gases and vapours ». Oxford University Press. (1944).
- [12] Ecologix Environmental systems LLC 120 Ansley way Roswell GA, 30075. Glossary of termes commonly used with activated carbon.
- [13] M.Goyal, S.Singh, and R.C.Bansal, . *Carbon Sci.* 5, 170. (2004).

- [14] Ecologix Environmental systems LLC 120 Ansley way Roswell GA, 30075. Glossary of terms commonly used with activated carbon.
- [15] M.Goyal, S.Singh, and R.C.Bansal, *Carbon Sci.* 5, 170. (2004).
- [16] M.Clements. Granular activated carbon management at a water treatment plant. Magister Ingenieriae. Faculty of engineering, Rand Afrikaans University.F (2002).
- [17] V. Minkova, S.P. Marinov, R. Zanzi, E. Bjornbom, T. Budinova, M. Stefanova, L. Lakov. Thermochemical treatment of biomass in a flow of steam or in a mixture of steam and carbon dioxide. *Fuel Processing Technology*, 62, 45–52. (2000).
- [18] 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).
- [19] E. Fernandez, T.A. Centeno, F. Stoeckli. *Ads. Sci. & Tech.* Vol.19, 8, 645-53. (2001).
- [20] M. Termoul, B. Bestani, N. Benderdouche, M. Belhakem and E. Naffrechoux. Removal of Phenol and 4-Chlorophenol from Aqueous Solutions by Olive Stone-based Activated Carbon. *Journal of Science And Technolog.* Vol 24, No 5. S (2006).
- [21] M.Haddou « Thèse de Doctorat « Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène : procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse », Université de Toulouse 2010.
- [22] F.Rahal « Etude comparative des couches minces de TiO₂ prédestinées à la conception des cellules photovoltaïques obtenues par différentes méthodes », université de Msila-Algérie 2009.
- [23] Bhantkhande et Pangarkar. Photocatalytic degradation for environmental applications – a review, *J. chem Technol Biotechnol* 77(2001), 102-116.
- [24] D.W.Bahnemann, Photocatalytic detoxification of polluted waters. In: *The Handbook of Environmental Chemistry, Environmental Photochemistry*, 2.L, Boule P. (Ed.), Springer-Verlag, (1999) 285-351.
- [25] N.Daneshvar, D. Salari, A.R. Khataee, 2004. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 162 (2004) 317–322.
- [26] F.Akira, N.Rao, A.Donald Tryk,. Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 1(2000), 1–21.

- [27] I.K.Konstantinou, T.A.Albanis, TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: A review. *Appl.Catal. B: Environ.* 49 (2004), 1-14.
- [28] B.Zielinsk, J.Grzechulska, B.Grzmi, A.W.Morawski, Photocatalytic degradation of reactive Black 5; a comparison between TiO₂ -Titanpol A11 and TiO₂ -Degussa P25. *Appl. Catal., B Environ.* 35 (2001), L1-L7.
- [29] B.Ohtani, J. Photochem. Photobiol., C: Photochemistry Reviews 11 (2010) 157-178.
- [30] X.Chen, S.S.Mao, A recent review on nanostructured titania photocatalysis, *Chem.Rev.* 107 (2007) 2891.
- [31] F.Amano, O.O. Prieto-Mahaney, Y.Terada, T.Yasumoto, T.Shibayama, B.Ohtani, *Chem Mater.* 21 (2009) 2601.
- [32] B.Ohtani, F.Amano, T.Yasumoto, O.O. Prieto-Mahaney, S.Uchida, T.Shibayama, Y.Terada, *Top. Catal.* 53 (2010) 455.
- [33] O.O.Prieto-Mahaney, N.Murakami, R.Abe, B.Ohtani, *Chem.Lett.* 38 (2009) 238.
- [34] B.Ohtani, O.O. Prieto-Mahaney, F.Amano, N.Murakami, R.Abe, *J.Adv.Oxid.Technol.* 13 (2010) 247.
- [35] S. KADI « Etude des propriétés structurale, texturale et application d'une argile locale de type 1 :1 ». Thèse de doctorat en sciences. (2013).
- [36] K.S.W.Sing, Adsorption methods for the characterization of porous materials. *Advances in Colloid and Interface Science*, 1998. 76-77: p. 3-11.
- [37] S.Brunauer, P.H. Emmet, and E. Teller, *Journal of the American Chemical Society*, 1938. **60**:p.309.
- [38] F.Rouquero, J. Rouquerol, and K. Sing, *Adsorption by powders and porous solids - Principle, methodology and applications*. 1999, San Diego: Academic Press.
- [39] L.Jelinek, and E.S. Kovats, True surface areas from nitrogen adsorption experiments. *Langmuir*, 1994. 10: p. 4225-4231.
- [40] S.J.Gregg, and K.S.W.Sing, *Adsorption, surface area, and porosity*. 1982, London: Academic Press.
- [41].K.S.W.Sing,D.H.Everett,R.A.W.Haul,L.Moscou,R,A,Pierotti,J.Rouquerol,,Siemieniowski a, *Pure Appl.Chem.* 57 (1985) 603.

- [42]. M. Grandcolas « Étude de matériaux et textiles à base de dioxyde de titane pour la dégradation photocatalytique d'agents chimiques ».
- [43]. X. Wang, Y. Liu, Z. Hu, Y. Chen, W. Liu, G. Zhao, J. Hazard. Mater. 169 (2009) 1061-1067.
- [44]. X. Wang, Z. Hu, Y. Chen, G. Zhao, Y. Liu, Z. Wen. Applied Surface Science 255 (2009) 3953-3958.
- [45]. Y. Liu, S. Yang, J. Hong, C. Sun, J. Hazard. Mater. 142 (2007) 208–215.
- [46]. D. Huang, Y. Miyamoto, J. Ding, J. Gu, S. Zhu, Q. Liu, T. Fan, Q. Guo, D. Zhang,
- [47]. J. Xu, Y. Ao, M. Chen, D. Fu, C. Yuan, Thin Solid Films 518 (2010) 4170–4174.
- [48]. J. Matos, A. Garcia, L. Zhao, M. M. Titirici, Appl. Catal., A 390 (2010) 175–182.
- [49]. B. Tryba, T. Tsumura, M. Janus, A. W. Morawski, M. Inagaki, Appl. Catal. B 50 (2004) 177-183.
- [50]. Y. H. Ao, J. J. Xu, D. G. Fu, X. W. Shen, C. W. Yuan, Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects 312 (2008) 125–130.
- [51]. Y. Li, X. Li, J. Li, J. Yin, Water Res. 40 (2006) 1119-1126.
- [52]. D. Fattakhova-Rohlfing, M. Wark, T. Brezesinski, B. M. Smarsly, J. Tathousky, Adv. Funct. Mater. 17 (2007) 123.
- [53]. T. Klimnova, E. Carmona, J. Ramirez, J. Mater. Sci. 33 (1998) 1981.
- [54]. M. Grandcolas, M. Karkmaz-Le Du, F. Bosc, A. Louvet, N. Keller, V. Keller, Catal. Lett. 123 (2008) 65.
- [55]. F. Bosc, A. Ayrat, N. Keller, V. Keller, Appl. Catal. B 69 (2007) 133.
- [56]. Y. Kotani, A. Matsuda, M. Tatsumisago, T. Minami, J. Sol-Gel Sci Technol. 19 (2000) 585.
- [57]. H. E. Zhong, Y. Shaogui, J. U. Yongming, S. Cheng, Journal of Environmental Sciences. 21 (2009) 268-272.

- [58] M.R.Ghezzar, F.Abdelmalek, M.Belhadj, N.Benderdouche, A.Addou, Applied Catalysis B : Environmental 72 (2007) 304-3013.
- [59] J.C.Garcia, J.L. Oliveria, A.E.C.Silva, C.C.Oliveira, Journal of Hazardous Materials 147 (2007) 105-110.
- [60] J.M. Perlata-Hernandez, J.Manriquez, Y.Meas-Vong, J.Francisco, W.Thomas, Journal of Hazardous Materials 147 (2007) 588-593.
- [61] A. Houas, H.Lachheb, M.Ksibi, E. Elaloui, C.Guillard, J.M.Hermann, Applied Catalysis B: Environmental 31 (2001) 145-157.
- [62] H.Y.Chen, O.Zahraa, M.Bouchy, F.Thomas, J.Y. Bottero, Journal of Photochemistry and photobiology A: Chemistry 85 (1995) 179-186.3
- [63] B.Bestani, N.Benderdouche, B.Benstaali, M.Belhakem, A.Addou, «Methylene blue and iodine adsorption into an activated desert plant», journal of bioresource technology, 2008.
- [64] M.Termoul, « Préparation et caractérisation d'un charbon actif à partir de noyaux d'olive pour l'adsorption de substances organiques et inorganiques ». Thèse de doctorat, Département de Chimie, Faculté des Sciences et sciences de l'ingénieur, Algérie. (2009).
- [65] L.Benharrat, « Adsorption de colorant textile par une bentonite activée », mémoire de fin étude .Université de Mostaganem 2004-2005.
- [66] F.Goumidi et Z.Hadri « pyrolyse d'une plante saharienne pour l'adsorption de corps organiques et métaux lourds», université de Mostaganem 2000-2001.
- [65] N.Benderdouche, « Activation d'un précurseur naturel en vue de l'adsorption de cuivre, Nickel et acide acétique », Ph.D. Thèse, Département de Chimie, Université des Sciences et Technologie d'Oran (USTOMB), Algérie. (2004).
- [68] A. Nanane, A. Mekarzia, K. Benrachedi, N. Belhaneche-Bensemra, A. Hellal. "Determination of the adsorption capacity of activated carbon made from coffee grounds chemical activation with $ZnCl_2$ and H_3PO_4 ". Journal of Hazardous Materials, B119, 189-194. (2005).

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

[70] B.H. Hameed, A.T.M. Din, A.L. Ahmad. Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: kinetics and equilibrium studies. *J. Hazard. Mater.*, 141, 819–825. (2007).

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

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

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

*« La misère d'un enfant intéresse une mère,
La misère d'un jeune homme intéresse une jeune fille,
La misère d'un vieillard n'intéresse personne »*

VICTOR HUGO

*« La théorie, c'est quand on sait tout et que rien ne
fonctionne.
La pratique, c'est quand tout fonctionne et que personne ne
sait pourquoi.*

*Ici, nous avons réuni théorie et pratique : rien ne
fonctionne...et personne ne sait pourquoi ! »*

ALBERT EINSTEIN

1. But

Le but de cette partie est de montrer l'intérêt de l'élaboration d'un matériau hybride pouvant à la fois être utilisé comme adsorbant et photocatalyseur. Pour cela, nous choisissons le Réactif Noir 5 (RB5) et l'acide Orange 7 (AO7) qui font partie de la famille des colorants textiles de type azoïque. Les surfaces spécifiques analysées par BET et le type de porosité ainsi que la présence certifiée de TiO₂ dans les pores du charbon actif, nous poussent à tester l'élimination et/ou la dégradation de ces colorants en présence de l'hybride.

2. Choix des Molécules modèles

Nous avons axé notre étude sur les colorants synthétiques largement utilisés dans les industries algériennes de textile. Notre choix s'est porté sur le Réactif Noir 5 (RB5) et l'acide Orange 7 (AO7). 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 assez graves.

Le choix des colorants étudiés répond aux critères suivants :

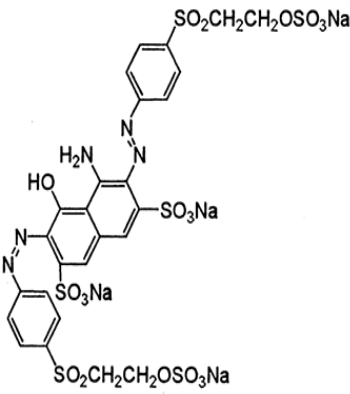
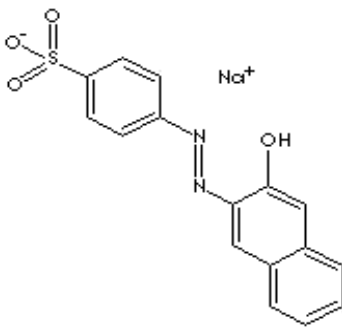
- Solubilité élevée dans l'eau,
- Analyse par spectrophotomètre UV/Visible,
- Modèle de structure : azoïque.

3. Caractéristiques physico-chimiques des deux colorants

Le Réactif Noir 5 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. L'acide Orange 7 est synthétisé et commercialisé par l'entreprise FLUKA sous une appellation codée et commercialisée : Orange II sodium salt, le Méthyle Orange II est un colorant acide, soluble dans l'eau (11% à 30°C), utilisé dans les industries du textile, cuir, papier et teinture. Les colorants acides sont généralement des sels sodiques de sulfoacides aromatiques selon leur structure chimique ces colorants appartiennent aux colorants azoïques diazoïques anthraquinoniques. C'est un colorant très toxique la valeur de la DL₅₀ pour les espèces rats est supérieure à 10000 mg/kg. Quelques-unes des propriétés physico-chimiques des colorants sont récapitulées dans le tableau 1.

PARTIE C : APPLICATIONS ADSORPTIVES ET PHOTOCATALYTIQUES

Tableau 1. Quelques propriétés physico-chimiques du Réactif Noir (RB5) [11-13].

Propriétés	Réactif Noir 5	Acide Orange 7 (AO7)
Numéro de CAS	17095-24-8	633-96-5
Formule chimique	$C_{26}H_{21}N_5Na_4O_{19}S_6$	$C_{16}H_{11}N_2NaO_4S$
Masse moléculaire (g/mol)	991.82	350
Point de fusion	>300 °C	/
Densité	1,21 à 20°C	/
λ_{max} (nm)	595	485
Caractérisation chimique	Colorant acide anionique di-azoïque	Colorant acide anionique azoïque
Etat	poudreux	poudreux
Couleur	Noir	Brillant orange rougeâtre poudre
Odeur	Inodore	Inodore
Solubilité dans l'eau	550 mg/mL à 20 °C	116 mg/mL
Structure chimique		

4. Méthodologie expérimentale

4.1. Préparation des solutions aqueuses des colorants

Des quantités de la poudre du colorant (Réactif Noir 5 et l'Acide Orange 7) 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.

4.2. 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. De la proportion de l'intensité lumineuse absorbée par solution, on déduit la concentration de la substance absorbante. Dans l'analyse spectrophotométrique, on utilise une lumière sensiblement monochromatique.

L'absorptiométrie a pris une importance plus grande que la volumétrie, c'est aujourd'hui la méthode d'analyse la plus utilisée. Ses principaux avantages sont les suivants [19, 20]:

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

La calorimétrie est un cas particulier de la spectrophotométrie dans le domaine du visible, on utilise une source de lumière blanche et les déterminations sont faites à l'aide d'un instrument simple appelé colorimètre. Une cellule photoélectrique permet d'apprécier l'intensité de la coloration, on utilise une lumière dont les longueurs d'ondes se situent dans un domaine spectral relativement étroit grâce à des filtres qui ne transmettent que des longueurs d'ondes d'une petite région du spectre [21, 22].

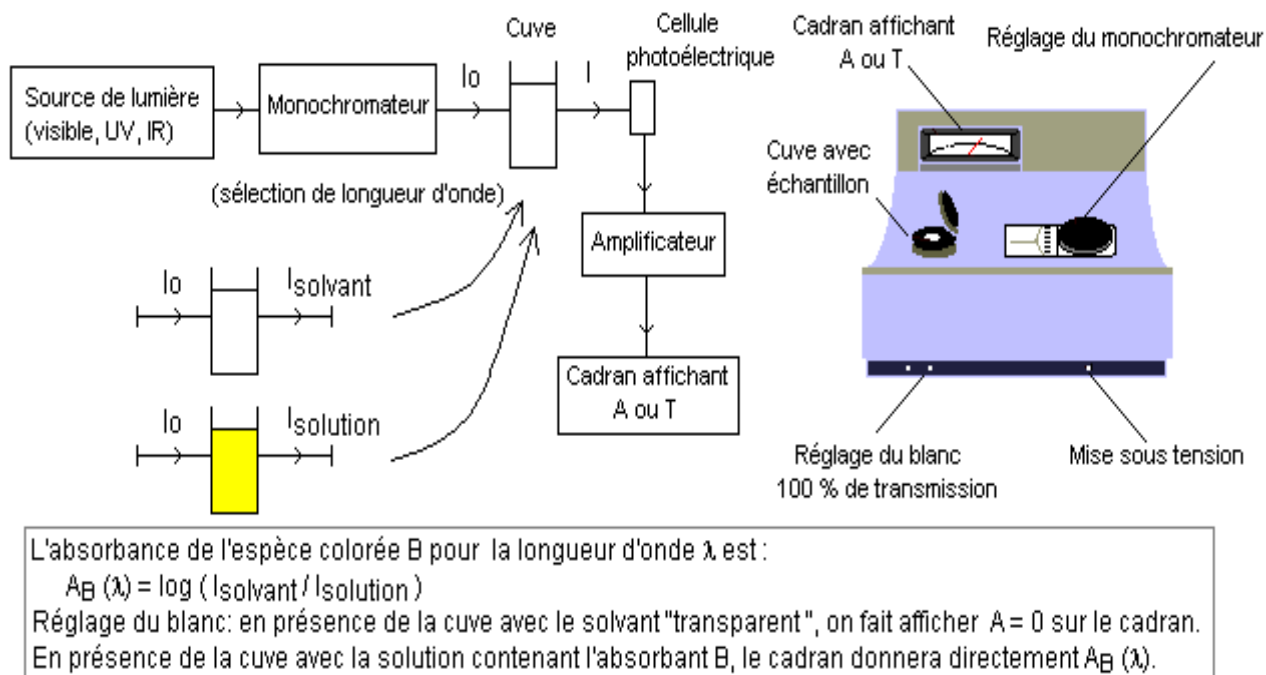


Figure 1. Schéma simplifié d'un spectrophotomètre.

4.2.1 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.

4.2.2 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 :

$$A = \log (I_0 / I) = \log (1/T) = \epsilon L C \quad (30)$$

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: Epaisseur de la cuve.

La longueur d'onde de travail est choisie suite à un balayage spectral de l'échantillon : cette longueur d'onde correspond à un maximum d'absorbance. Le

coefficient ϵ est un coefficient intrinsèque du composé et dépend de la longueur d'onde, de la température et 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 qu'elle peut prendre.

Le domaine de linéarité est généralement compris entre $A = 0$ et $A = 1,2$. Une valeur maximale de 1,5 correspond à une intensité lumineuse transmise de 3 %. Le choix sera par la suite vérifié de façon à obtenir des coefficients de corrélation $R^2 = 0,99$ au minimum. Au cours de l'analyse des solutions, si l'absorbance mesurée se trouve hors du domaine de linéarité défini (0-1,2), les solutions seront diluées. La loi de Beer-Lambert étant additive, la spectrométrie UV ne sera utilisée que pour l'analyse de solutions contenant un seul composant [23-25].

4.2.3. Etalonnage des solutions

Pour les deux produits étudiés (RB5 et AO7), nous avons utilisé la même méthode qui 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.

Les longueurs d'onde des maximums d'absorption (figure 2) sont 595 nm et 485nm respectivement pour le Réactif Noir 5 et l'Acide orange 7. Le spectre d'absorption de l'AO7 présente deux bandes dans le visible. La première à 485 nm correspond à la forme hydrazine et la seconde à 430 nm correspondant à la forme azoïque du colorant (RB5 à 310 et 595nm). L'étalonnage a été réalisé, avec des concentrations en soluté variant de 0 à 20 mg/L, les courbes d'étalonnage des deux colorants sont données par les courbes de la figure 3.

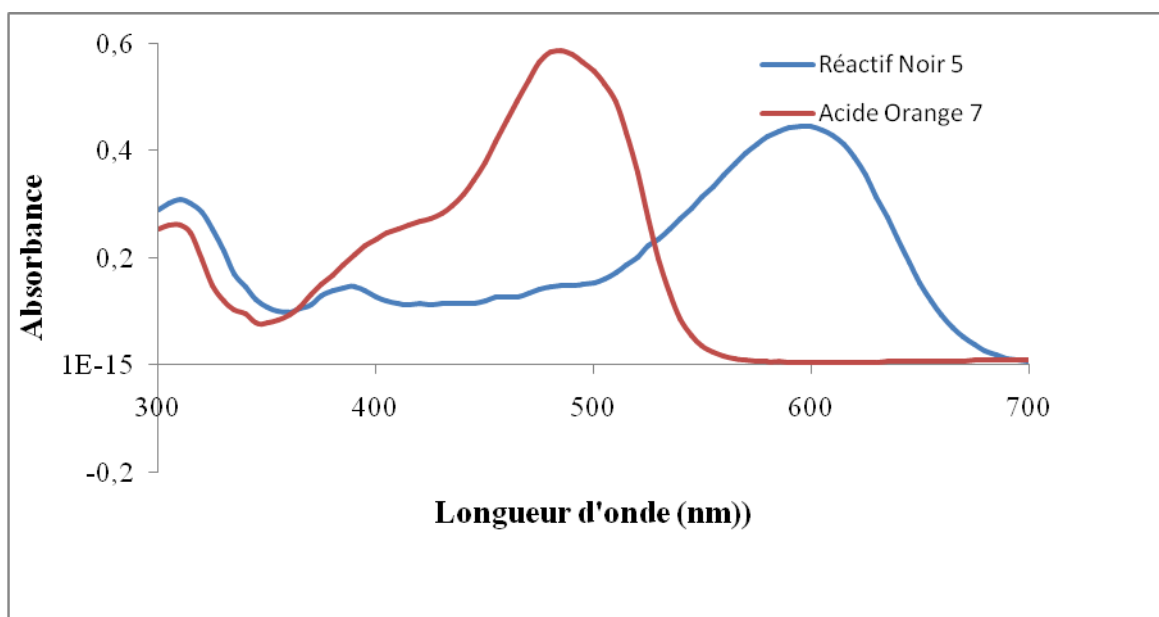


Figure 2. Spectres d'absorption des colorants dans le visible (20 mg/L pour le RB5 et AO7, pH naturel).

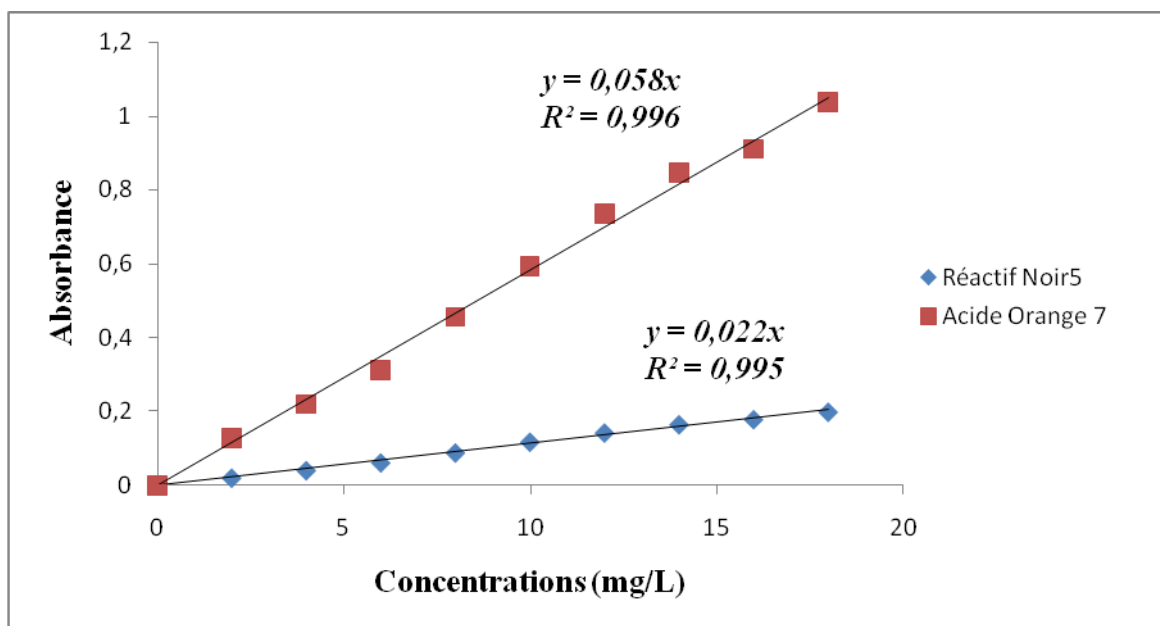


Figure 3. Courbes d'étalonnage des deux colorants aux maximums d'absorption.

L'équation de la droite donnant l'absorbance A en fonction de la concentration est : $A=0.022 * C$ pour le réactif Noir 5 et $A=0.053 * C$ pour l'Acide Orange 7, avec un coefficient de régression $R^2 > 0.99$, ce qui peut être considéré comme un bon ajustement linéaire. ces équations sont utilisées pour calculer les concentrations d'une solution donnée de RB5 et AO7 respectivement.

Chapitre I : Adsorption de colorants synthétiques par des charbons modifiés

I.1 Introduction

L'efficacité de l'adsorption pour éliminer les colorants des rejets textiles a fait de cette technique une alternative idéale aux méthodes d'oxydation, lesquelles sont inefficaces lorsque la DCO est très élevée. Elle est d'autant plus intéressante lorsque l'adsorbant est abondant et peu coûteux. Or, malgré son prix relativement élevé, le charbon actif est resté depuis longtemps le solide qui a été le plus sollicité au vue de ses capacités d'adsorption très importantes. Plusieurs équipes de recherche ont testé un certain nombre d'adsorbants dans l'élimination des colorants [1-10]. Pour notre part, nous avons choisi d'éliminer deux colorants azoïques (RB5 et AO7) par les trois matériaux CAP marc de raisin, TiO₂ et hybride CAP-TiO₂, et ce, dans une obscurité totale afin d'éliminer toute interférence avec d'autres phénomènes tels que la dégradation ou la minéralisation.

I.1 Procédures

I.1.2 Détermination du temps d'équilibre d'adsorption

L'adsorption du RB5 et AO7 en fonction du temps permet de déterminer le temps de contact adsorbant-adsorbat nécessaire pour établir un équilibre d'adsorption. Les essais d'adsorption ont été réalisés en système discontinu. Cette étude a été menée dans le but de déterminer le taux d'élimination de ces deux colorants depuis leur mise en contact jusqu'à 180 min d'agitation.

Dans le but de déterminer les temps d'équilibre d'adsorption, des volumes de 25mL prélevés de la solution du Réactif Noir 5 et Acide Orange 7 de concentrations choisies arbitrairement (20, 40, 60 et 100µM). Les solutions sont mises en contact successivement avec 0.025 g de chacun des matériaux utilisés (charbon actif à base de marc de raisin, TiO₂-Anatase, l'hybride CAP-TiO₂). Les solutions ont été analysées au bout de 10min jusqu'à 180min. La centrifugation en vue de la séparation du matériau et de l'adsorbat a été effectuée à 4000 tr/min pendant 20 minutes dans une centrifugeuse (Hettich ZENTRIFUGEN D-78532 Tuttlingen, 6000U/min). Les concentrations résiduelles des centrifugeât sont déterminées par l'analyse spectrophotométrique.

Les quantités adsorbées son calculées en utilisant l'équation suivante :

$$Q_{ads} = (C_0 - C_{eq})/R \quad (I.1)$$

Et pour le pourcentage de décoloration :

$$P(\%) = 100 * (C_0 - C_{eq}) / C_0 \quad (I.2)$$

Avec :

Q_{ads} : Quantité adsorbée par gramme d'adsorbant ;

C_0 : Concentration initiale en mg/L ;

C_{eq} : Concentration à l'équilibre en mg/L ;

R : masse d'adsorbant par unité de volume de solution (g/L).

I.1.2 Etude de la dose de l'adsorbant

Parmi les facteurs influençant les propriétés de l'adsorption, la dose du charbon actif est particulièrement importante parce qu'elle détermine le degré de l'adsorption et peut être utilisée pour prédire le coût du charbon actif par unité de solution traitée. Un volume de 25mL de solution à étudier (RB5 et AO7) de concentration connue (60 et 100 μ M) a été mélangé et agité respectivement avec 0,01- 0,15- 0,02- 0,025-0,03-0,05 et 0,075g d'adsorbant étudié pendant un temps qui a été déterminé préalablement. Après filtration, la solution a été analysée afin de déterminer sa concentration qui permettra la détermination du taux d'élimination de la substance à fixer.

I.1.3 Etude de l'effet du pH

Le pH joue un rôle important dans le processus d'adsorption. Beaucoup d'études ont montré que le pH est un facteur important pour la détermination du potentiel d'adsorption des composés organiques cationiques et anioniques [26, 27,28].

En général, les espèces acides s'adsorbent mieux à pH faibles tandis que les espèces basiques le font mieux à pH plus élevé. Les études électrostatiques ont montré que les charbons actifs avec une prédominance de groupement fonctionnels basiques présentent un groupement fonctionnel positif par opposition à un potentiel de surface négatif pour les charbons actifs avec une prédominance en groupes fonctionnels acides [29].

Cependant, la charge de surface des deux types de charbon peut être modifiée par le pH des solutions externes. Donc, ce paramètre doit être une variable importante qui affecte le processus d'adsorption.

Dans une série de béchers, nous avons introduit 25 mL de solution connue de réactif Noir 5 et Acide Orange 7, la gamme de pH a été choisit afin d'examiner l'évolution de l'adsorption de ce polluant, le pH est ajusté dans le cas échéant avec l'hydroxyde de sodium et de l'acide chlorhydrique concentrés auxquelles on ajoute une dose déjà déterminée de chaque matériau.

Le mélange est agité pendant un temps déterminé précédemment, puis filtré et analysé par spectrophotomètre.

I.1.4 Etude de l'influence de la température sur le processus d'adsorption

Dans la nature, les phénomènes d'adsorption sont généralement exothermiques alors que la désorption est endothermique. De ce fait, on peut admettre qu'une augmentation de la température affecte beaucoup plus l'adsorption physique que chimique. De nombreuses études de l'influence de la température sur l'adsorption des composés organiques ont été réalisées [30-31]. Ces études ont montré que la relation entre la température et l'adsorption dépend essentiellement du couple adsorbant/adsorbat.

Afin d'étudier l'influence de la température sur l'adsorption des composés organiques par les différents matériaux, des flacons contenant 25 mL de solution de concentration connue du RB5 et AO7 aux quelles nous avons ajouté une masse de chaque solide donné, sont placés dans un bain marie muni d'un thermostat permettant de contrôler la température (25, 30, 35 et 40°C), l'ensemble est agité pendant un temps déterminé puis centrifugé et analysé par spectrophotométrie.

Coefficient de distribution : Le coefficient de distribution est un cas particulier de la relation de Langmuir et est défini pour faibles concentrations d'espèces adsorbées. Le coefficient de distribution K_d est défini comme étant le rapport des quantités fixées par gramme de solide sur la quantité de soluté restante en solution par volume de solution. Le coefficient de distribution caractérise l'affinité du soluté pour l'adsorbant, peut se traduire par l'expression [95 ,96]:

$$K_d = \frac{(C_0 - C_{eq})V}{C_{eq}.m.1000} \quad (I.3)$$

Avec

K_d : coefficient de distribution (L/g)

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

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

V : volume de l'adsorbat (mL)

m : masse de l'adsorbant (g)

PARTIE C : APPLICATIONS ADSORPTIVES ET PHOTOCATALYTIQUES

CHAPITRE I : Adsorption des colorants synthétiques par des charbons modifiés

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

$$\Delta G = -R.T.LnK_d \quad (I.4)$$

L'enthalpie et l'entropie sont déterminées à partir de l'équation :

$$LnK_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (I.5)$$

Avec :

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

Le tracé de la droite $Ln K_d$ en fonction de $1/T$ permet de calculer les valeurs des paramètres thermodynamiques ΔH et ΔS à partir de l'ordonnée à l'origine et la pente.

Pour que l'adsorption soit effective, il faut que l'énergie libre soit négative. La valeur positive de l'enthalpie indique que le processus est endothermique, la valeur élevée ($\Delta H > 50$ KJ/mole) indique que le comportement est de nature chimique (chimisorption).

I.1.5 Isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est la courbe liant, à une température fixée, la quantité de produit adsorbée par masse initiale d'adsorbant à la concentration restant en phase fluide après équilibre d'adsorption. Les intérêts de l'isotherme d'adsorption pour un système d'un lit fixe, elle permet aussi d'avancer des hypothèses sur le mode d'adsorption. En effet, son allure est représentative de certains phénomènes mis en jeu : adsorption monocouche ou multicouches, etc.

L'isotherme d'adsorption, caractéristique de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbat, s'obtient à partir d'expériences en batch ou l'on mesure la concentration stabilisée de l'adsorbat restant en phase fluide après adsorption. La quantité d'adsorbat présente sur l'adsorbant Q_{ads} (exprimée en mg/g d'adsorbant) en fonction de la quantité d'adsorbat restant en solution C_{eq} (exprimé en mg/L) est calculée à l'aide de l'équation.

Dans cette partie, on va étudier l'isotherme d'adsorption du Réactif Noir 5 et l'Acide Orange 7 sur les différents matériaux. Dans une série de béchers, nous avons introduit successivement la quantité optimisée d'adsorbant pour chaque type et 25 mL de chacune des solutions filles de concentration connues variant entre 100 à 1000 μ M pour le RB5 et 100 à 1800 μ M pour le A07. Le mélange est agité pendant un temps déterminé, puis filtré et analysé et la quantité Q_e est calculée selon l'équation (I.1).

Les isothermes d'adsorption sont modélisées selon les cas, par les modèles classiques de Langmuir, Freundlich, BET et Ridlich-Peterson avec une qualité statistique satisfaisante, les coefficients de corrélation acceptable étant en général supérieur à 0.99. Nous nous intéressons particulièrement aux isothermes d'adsorption de ces polluants par les supports que nous avons préparés.

I.1.6 Cinétique d'adsorption

Trois modèles cinétiques sont pris en considération afin d'étudier le processus d'adsorption des substances organiques étudiés. Il s'agit d'effectuer les tests d'adsorption en prenant des temps de contact inférieurs au temps d'équilibre, avec les doses et pH optimum trouvés pour chaque matériau.

La cinétique d'adsorption du Réactif Noir 5 et Acide Orange 7 sur les trois matériaux a été étudiée en appliquant les modèles de Lagergren (pseudo-premier et pseudo-deuxième ordre) et le modèle de diffusion intraparticulaire.

Divers modèles de la cinétique d'adsorption sont utilisés afin d'étudier le mécanisme du processus d'adsorption tel que la réaction chimique, la diffusion et le transfert de masse [99,100]. Deux modèles cinétiques couramment souvent utilisés pour l'analyse des résultats expérimentaux.

* Modèle cinétique du pseudo premier ordre

Le modèle cinétique du pseudo premier ordre peut être exprimé par l'équation suivante [101] :

$$\frac{dq}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (I.6)$$

Après intégration de l'équation entre les instants 0 et t on obtient :

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k}{2.303} t \quad (I.7)$$

Avec

k_1 : Constante de vitesse du pseudo premier ordre ($heure^{-1}$).

PARTIE C : APPLICATIONS ADSORPTIVES ET PHOTOCATALYTIQUES

CHAPITRE I : Adsorption des colorants synthétiques par des charbons modifiés

t : Temps de contact (heure).

q_e : Capacité d'adsorption (mg/g) du matériau en mono couche (équilibre expérimental).

q_t : Quantité adsorbée (mg/g) par unité de masse du sorbant à l'instant t .

Dans le cas d'une cinétique apparente du premier ordre, le tracé de $\log(q_e - q_t)$ en fonction du temps t donne une droite de pente égale à $k_1/2.303$ et une ordonnée à l'origine égale à $\log q_e$.

* Modèle cinétique du pseudo second ordre

Le cinétique du pseudo second ordre de HO et Mc Kay [102, 103] est le suivant :

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_{e2} - q_t)^2 \quad (I.8)$$

L'intégration de cette équation suivie de sa linéarisation nous donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{e2}^2} + \frac{1}{q_{e2}} t \quad (I.9)$$

Avec : k_2 : Constante de vitesse apparente du pseudo second ordre

q_{e2} : Capacité d'adsorption du matériau à la saturation (mg/g)

q_t : Quantité de colorant adsorbée (mg/g) par le matériau à l'instant t .

h : qui correspond à $k_2 q_e^2$, est la vitesse initiale d'adsorption ($mg/g \cdot min$)

Le tracé de t/q_t en fonction du temps t donnera une droite de pente égale à $1/q_{e2}$ et d'ordonnée à l'origine égale à $1/k_2 q_{e2}^2$. Ces valeurs obtenues permettent la détermination de la constante de vitesse apparente K_2 et la capacité d'adsorption du matériau à la saturation (q_{e2}). k_2 et q_{e2} sont déduits de la droite $\frac{t}{q_t} = f(t)$

* Diffusion intraparticule

La vitesse de diffusion intraparticule est déterminée en utilisant l'équation suivante [104] :

$$q_t = k_{int} t^{1/2} + C \quad (I.10)$$

Avec :

k_{int} : constante de la vitesse de diffusion ($mg/g \cdot min^{-1/2}$)

I.3 Résultats et discussions

L'objectif de cette partie, consiste à déterminer l'effet de certains paramètres: temps, dose, pH, température et concentration en colorant sur la capacité de rétention du charbon actif à base de Marc de raisin, l'anatase et l'hybride synthétisé à partir de ces deux derniers. Cette étude passe dans un premier temps par la détermination du temps de contact nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption.

I.3.1 Cinétique d'adsorption

De la mise en contact d'une suspension contenant le support à étudier avec le colorant (RB5 ou AO7), résulte une interaction. A mesure que le temps s'écoule, la quantité adsorbée augmente. Les cinétiques d'adsorption des deux colorants ont été réalisées à pH naturel de la solution pour des concentrations initiales de 20, 40, 60 et 100 μM , et sont montrées sur les figures I.1-3.

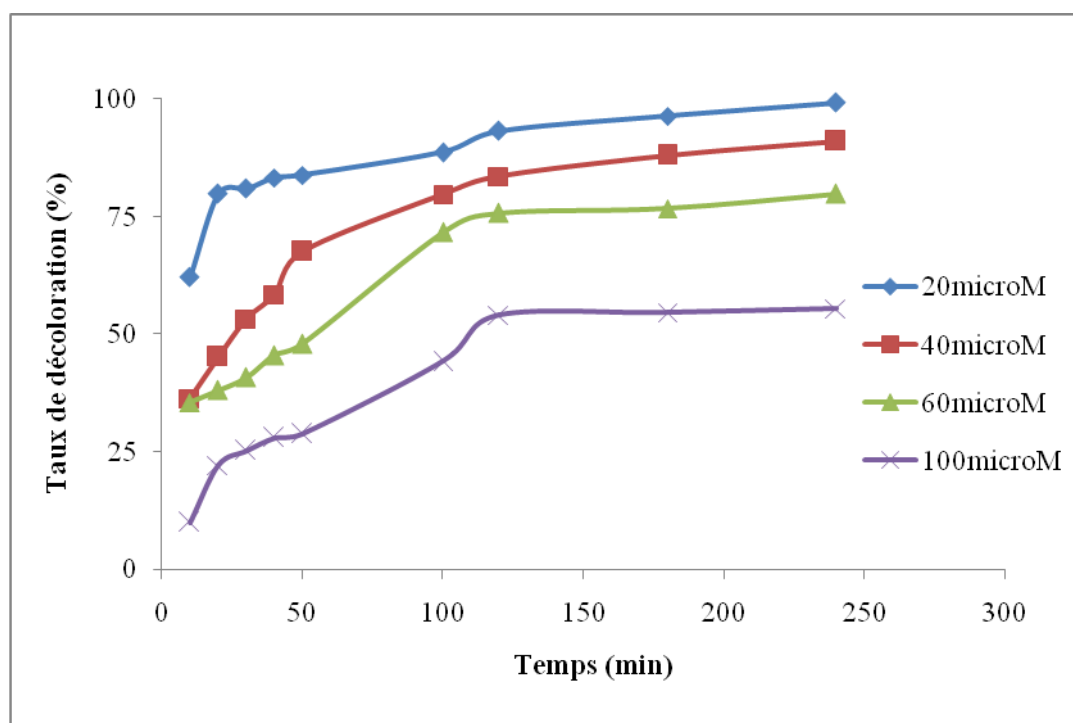


Figure I.1. Taux d'élimination du réactif Noir 5 en fonction du temps par le charbon actif à base de Marc de raisin.

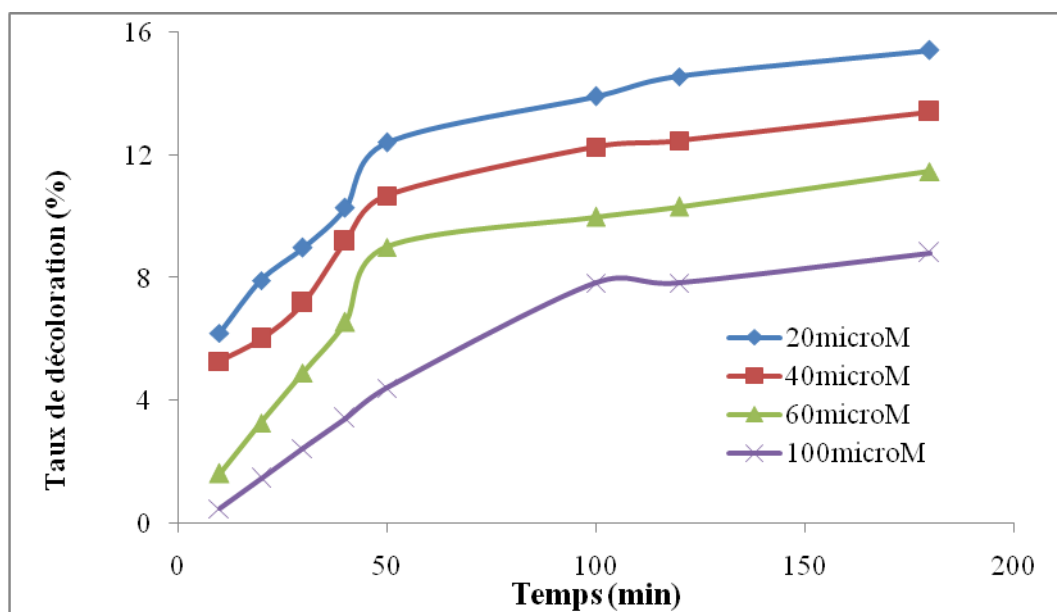


Figure I.2. Taux d'élimination du réactif Noir 5 en fonction du temps par le TiO₂-Anatase.

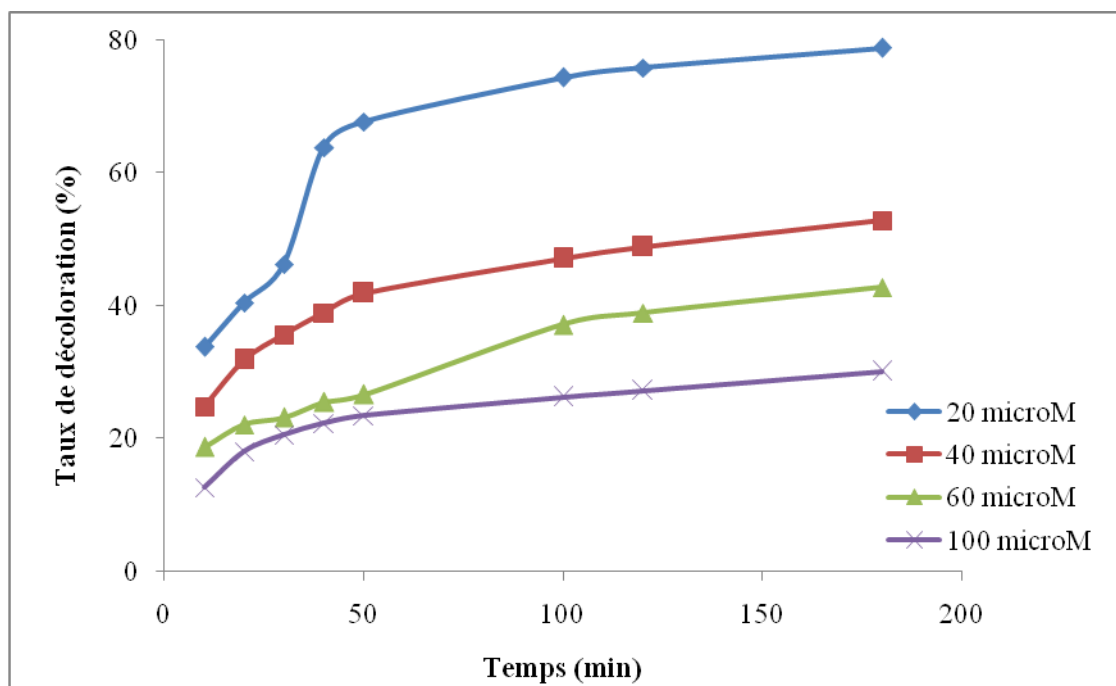


Figure I.3. Taux d'élimination du réactif Noir 5 en fonction du temps par l'hybride CAP-TiO₂.

Les figures montrent les résultats obtenus pour le Réactif Noir 5 par les trois matériaux étudiés (CAP, TiO₂-Anatase et CAP-TiO₂). Le pourcentage d'élimination de ces substances augmente au cours du temps jusqu'à atteindre une valeur constante, caractéristique de l'état d'équilibre entre le support et la substance présente dans la solution aqueuse. Ces figures montrent que l'équilibre est atteint assez rapidement pour l'hybride et l'anatase par rapport au charbon actif à base de Marc de Raisin. Cette différence s'explique peut être par les phénomènes de transfert mis en jeu au cours de l'adsorption. D'autre part, nous constatons que les taux d'élimination du colorant sont relativement importants pour le CAP et l'hybride et assez petits pour le TiO₂-anatase. Résultat prévisible et en relation directe avec la surface spécifique ; en effet, l'efficacité du procédé est en accord avec la séquence annoncée dans le chapitre 2 (partie B), soit : CAP > CAP-TiO₂ > TiO₂. Les résultats complets sont tabulés dans l'annexe B.

Pour confirmer le phénomène nous avons soumis l'AO7 aux mêmes interactions. Les résultats sont montrés par les figures I.4-6.

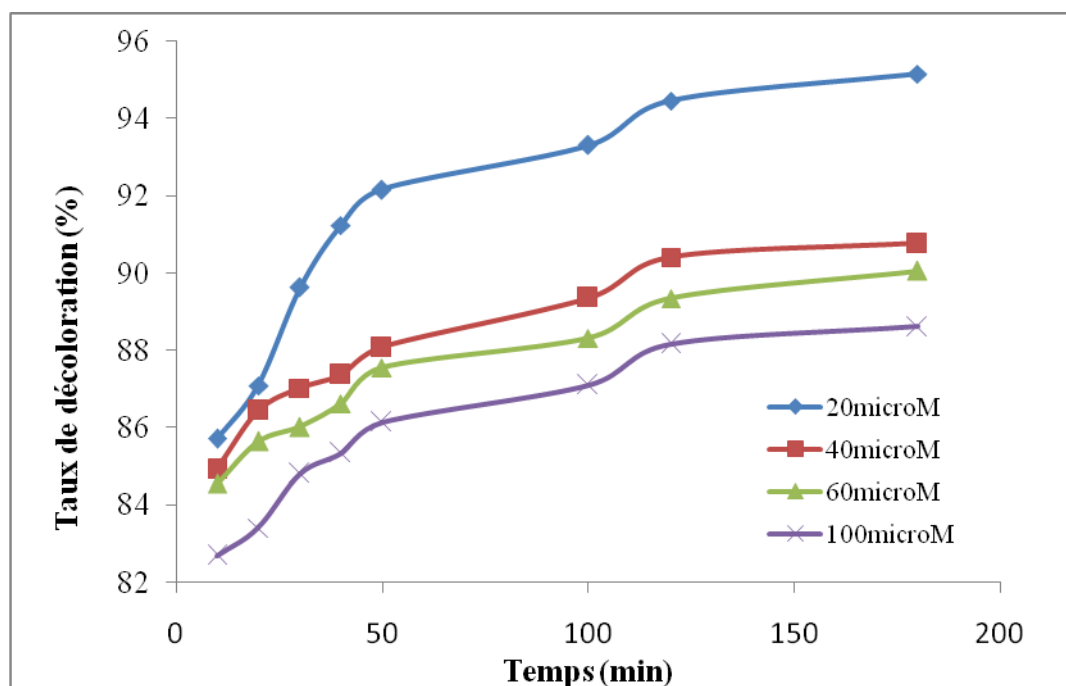


Figure I.4. Taux d'élimination de l'Acide Orange 7 en fonction du temps par le charbon actif à base de Marc de raisin.

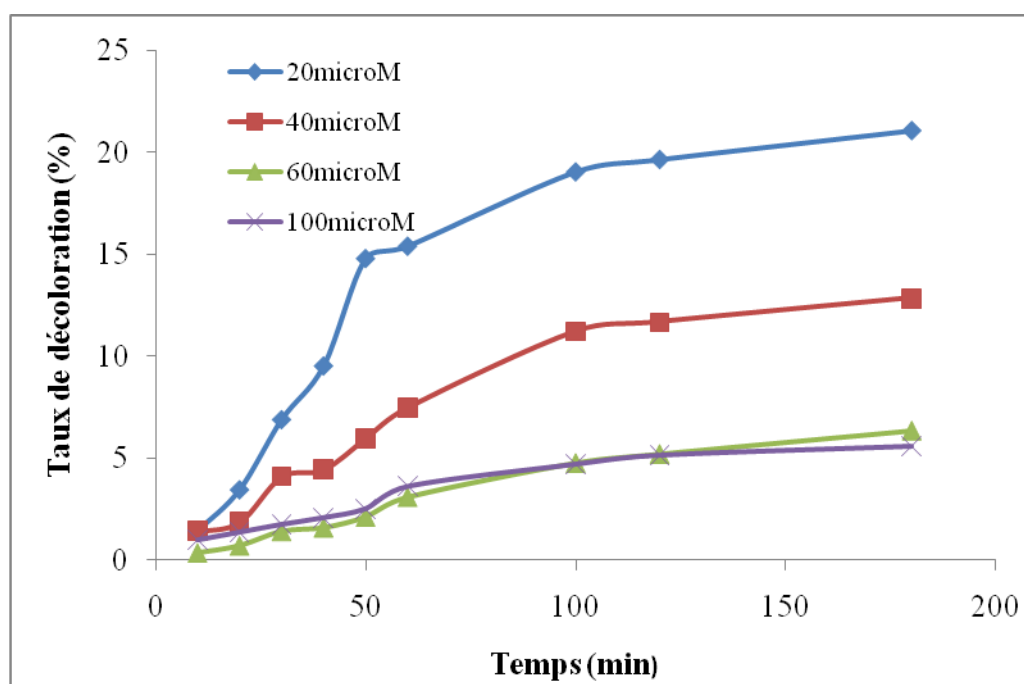


Figure I.5. Taux d'élimination de l'Acide Orange 7 en fonction du temps par le TiO₂-Anatase.

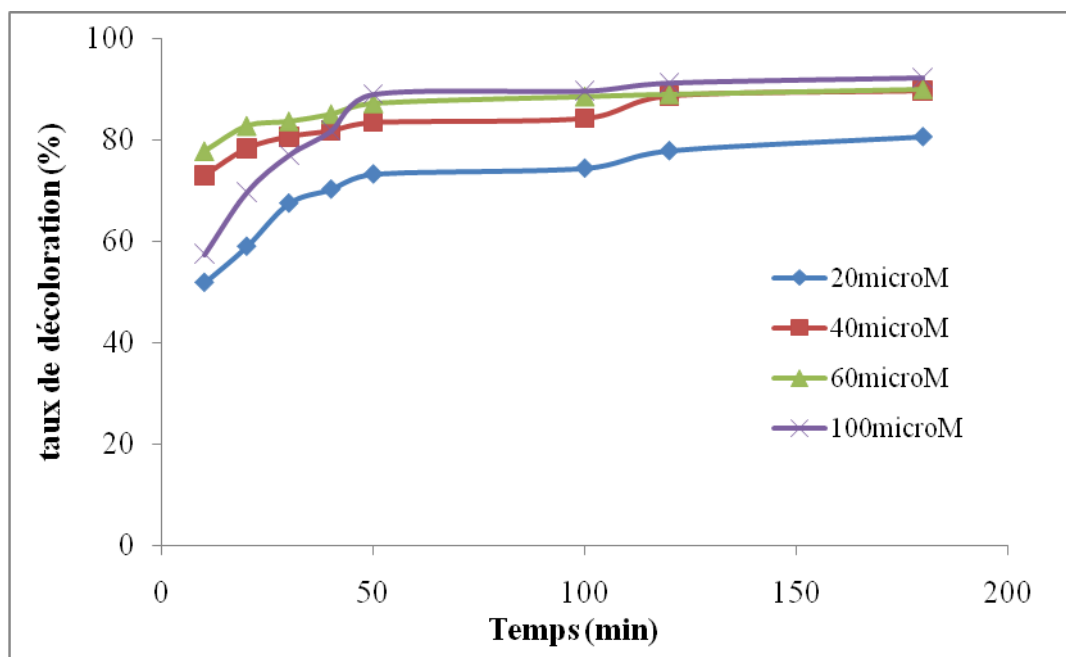


Figure I.6. Taux d'élimination de l'Acide Orange 7 en fonction du temps par l'hybride CAP-TiO₂.

Les figures montrent que la vitesse d'adsorption est rapide en début du processus et devient de plus en plus lente au cours du temps d'agitation pour atteindre l'équilibre. On note que les capacités d'adsorption de RB5 et AO7 sur le charbon actif à base de marc de raisin et l'hybride sont plus grandes par rapport à celle du TiO₂-Anatase.

Là aussi, nous remarquons que les capacités adsorptives sont très importante pour le CAP, moins pour l'hybride et largement plus petites pour le TiO₂ possédant une surface spécifique négligeable devant les deux autres matériaux.

Pour chaque système matériau-colorant, un temps supposé amplement suffisant pour atteindre l'équilibre pour toutes les manipulations, a été considéré. Ces temps ont été sommairement résumés dans le tableau I.1.

Tableau I.1. Détermination du temps d'équilibre pour l'adsorption de RB5 et AO7 par les trois matériaux étudiés.

PARTIE C : APPLICATIONS ADSORPTIVES ET PHOTOCATALYTIQUES
CHAPITRE I : Adsorption des colorants synthétiques par des charbons modifiés

	CAP	TiO ₂ -Anatase	Hybride
Réactif Noir 5	120 min	100 min	100 min
Acide Orange 7	100 min	100 min	100 min

I.3.2 Etude de l'influence de la dose de l'adsorbant

Sur les figures I.7-9, nous avons représenté la variation des quantités adsorbées par gramme de support en fonction du rapport de la masse du support étudié sur le volume de la solution. Les résultats détaillés sont regroupés dans les tableaux figurant sur l'annexe B.

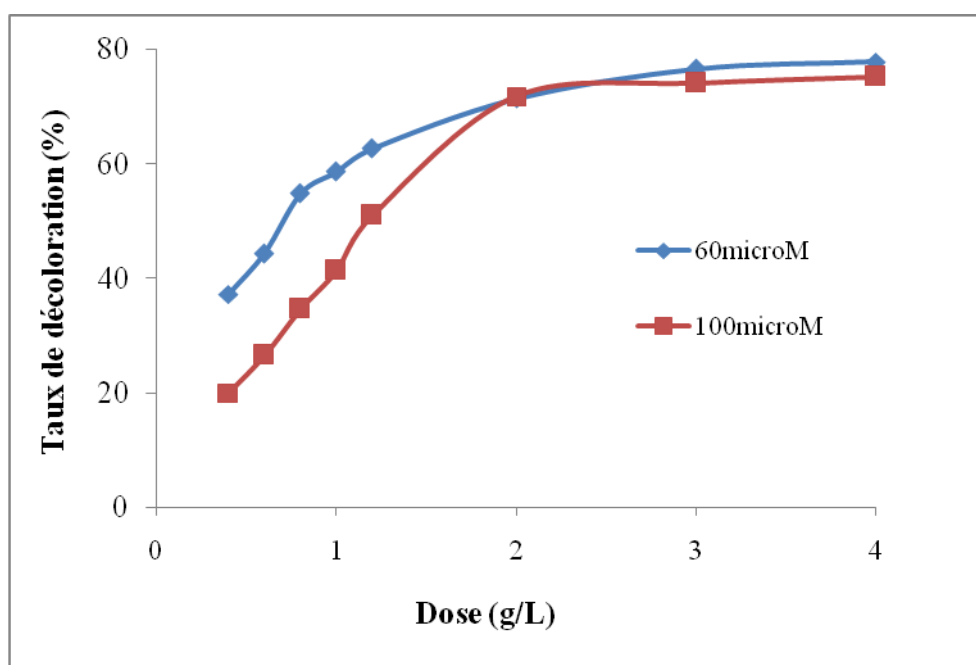


Figure I.7. Pourcentage d'élimination du Réactif Noir 5 en fonction de la dose du CAP.

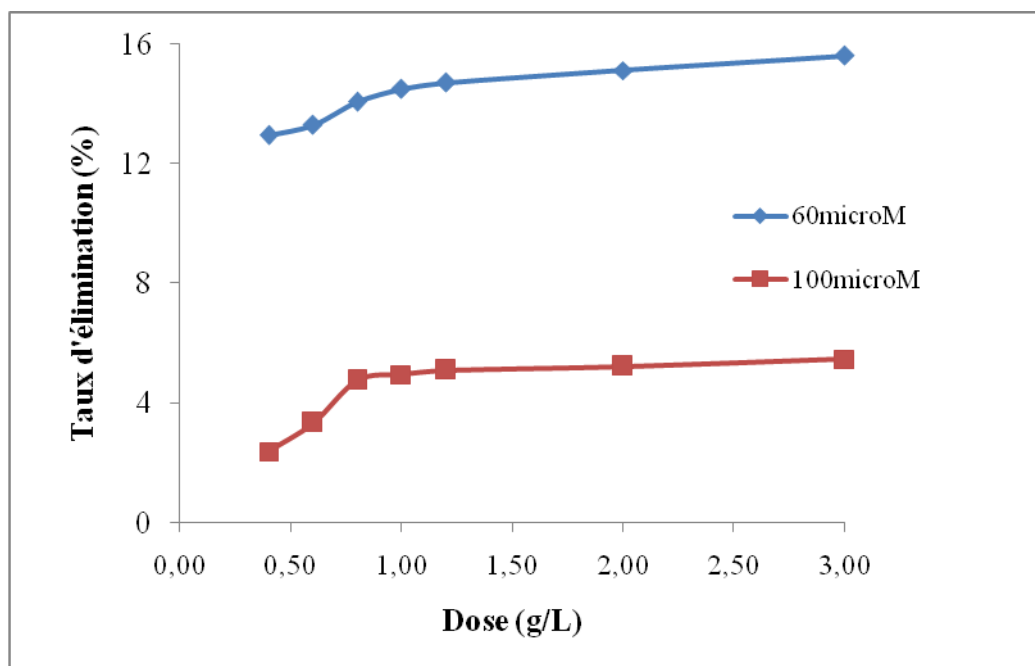


Figure I.8. Pourcentage d'élimination du Réactif Noir 5 en fonction de la dose du TiO₂-Anatase.

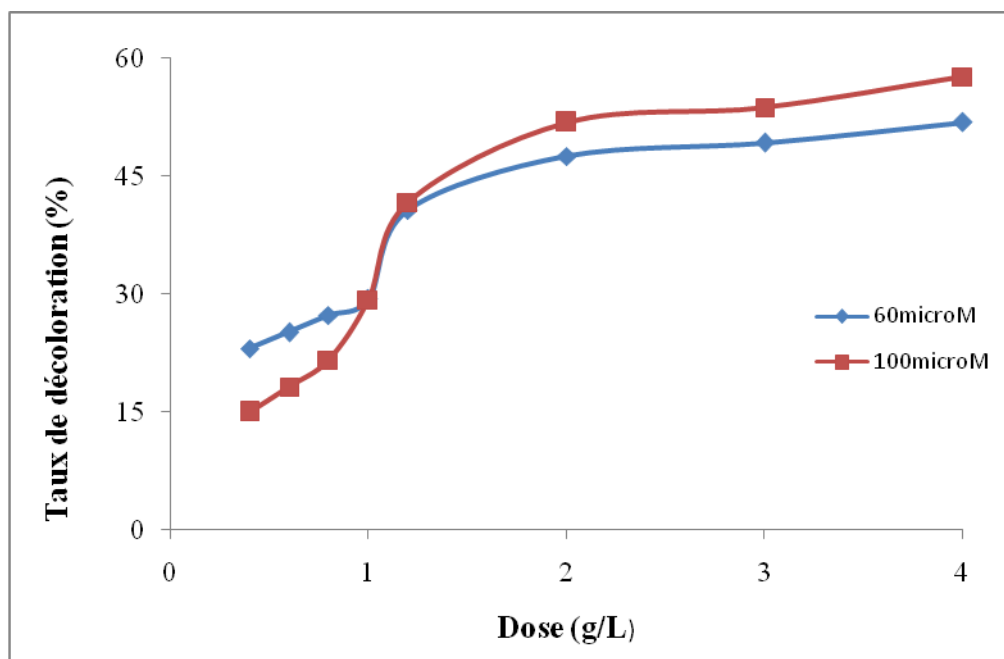


Figure I.9. Pourcentage d'élimination du Réactif Noir 5 en fonction de la dose de l'hybride.

PARTIE C : APPLICATIONS ADSORPTIVES ET PHOTOCATALYTIQUES

CHAPITRE I : Adsorption des colorants synthétiques par des charbons modifiés

Ces courbes montrent que les taux de décoloration sont minimaux pour les faibles doses de matériaux et augmentent avec l'augmentation de cette dose pour se stabiliser à grandes valeurs et inversement pour les quantités adsorbées sont maximales pour les faibles doses et minimales pour les fortes doses.

Cette variation est due à une augmentation de l'air superficielle libre des particules de support pour les faibles doses. En effet, la diminution de la concentration de la suspension du matériau, entraîne la dispersion des particules dans la phase aqueuse. Par conséquent, les surfaces absorbantes seront plus exposées. Ceci facilitera l'accessibilité d'un grand nombre de sites libre du support aux molécules.

Di Toro et al. [34] et Severston et al. [35] ont attribué cette diminution à une désorption du composé adsorbé suite à l'augmentation des collisions inter-particulaires quand la masse d'adsorbant augmente.

D'autre part, Van Hoff et Andreus [36] expliquent la diminution de la quantité retenue observée par une diminution de la diffusion moléculaire du soluté quand la masse d'adsorbant augmente. Par conséquent, le temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre serait plus long.

Pour étudier davantage cet effet, nous avons appliqué le même protocole pour l'orange II. Les figures I.10-12 présentent les taux d'élimination de ce dernier en fonction des doses des matériaux.

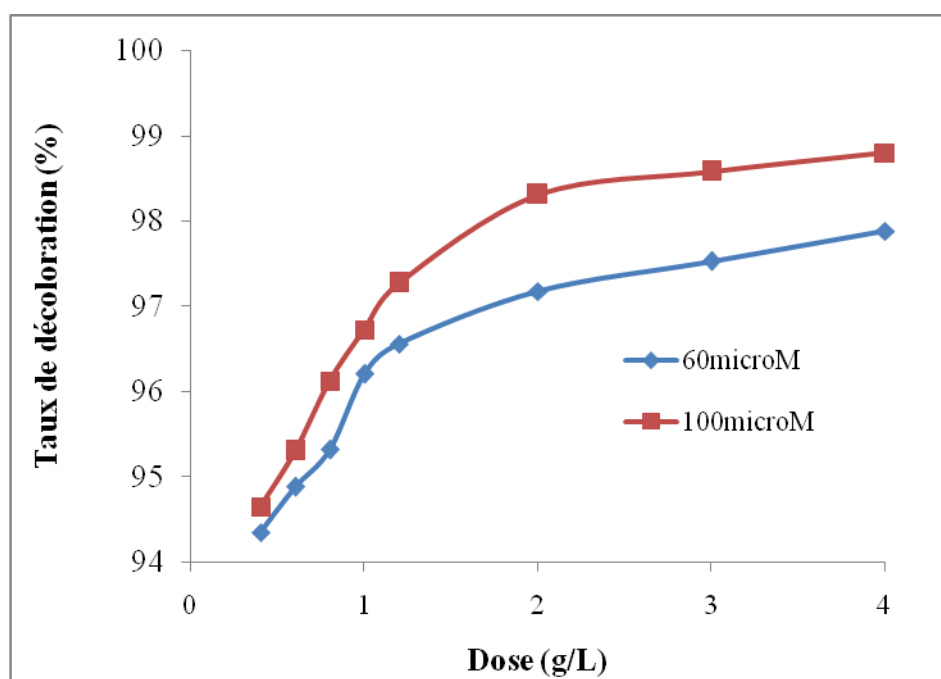


Figure I.11. Pourcentage d'élimination de l'Acide Orange 7 en fonction de la dose du CAP.

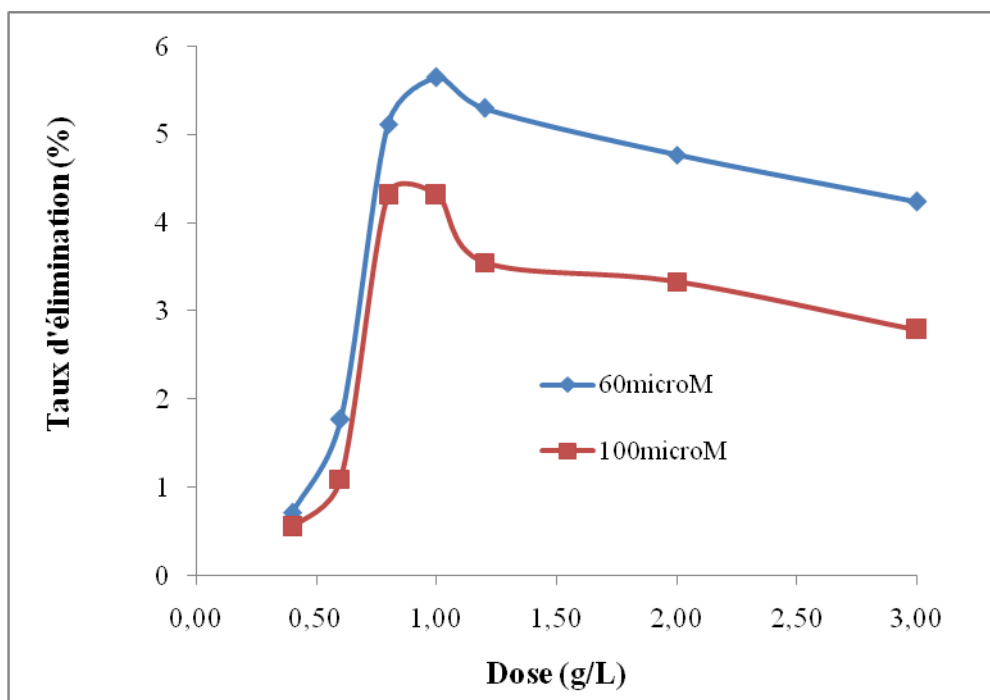


Figure I.12. Pourcentage d'élimination de l'Acide Orange 7 en fonction de la dose du TiO₂-Anatase.

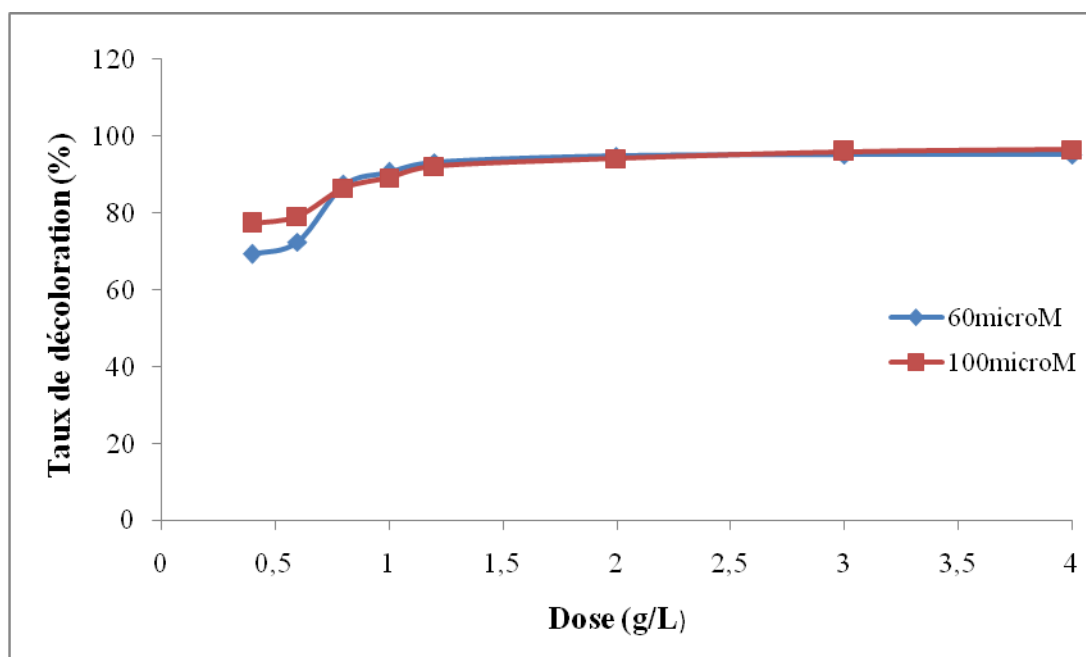


Figure I.12. Pourcentage d'élimination de l'Acide orange 7 en fonction de la dose de l'hybride.

PARTIE C : APPLICATIONS ADSORPTIVES ET PHOTOCATALYTIQUES

CHAPITRE I : Adsorption des colorants synthétiques par des charbons modifiés

Les figures montrent que le pourcentage d'élimination de l'Acide Orange 7 est différent pour tous les adsorbants et augmente avec l'augmentation de la dose du support employé. Les résultats détaillés pour l'AO7 sont regroupés dans les tableaux figurant sur l'annexe B. Les mêmes constatations sont faites pour l'AO7 qui semble bien s'adsorber sur le CAP et l'hybride mais très faiblement sur TiO₂-anatase.

Le tableau I.3 présente les doses donnant le taux d'adsorption le plus élevé. Par conséquent, ces concentrations d'adsorbant ont été dans le reste de notre travail.

Tableau I.2. Détermination des doses pour l'adsorption des substances par les trois matériaux étudiés.

	CAP	TiO ₂ -Anatase	Hybride
Réactif Noir 5	2,0 g/L	1,0 g/L	2,0 g/L
Acide Orange 7	1,2 g/L	1,0 g/L	1,2 g/L

I.3.3 Effet du pH sur l'adsorption

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption. Il peut conditionner à la fois la charge superficielle de l'adsorbant ainsi que la structure de l'adsorbat. Cette grandeur caractérise les eaux et sa valeur dépendra de l'origine de l'effluent. La technique de traitement à adopter dépendra fortement de la valeur du pH. C'est la raison pour laquelle, dans toute étude relative à l'adsorption l'optimisation de la capacité d'adsorption en fonction du pH est indispensable.

Dans notre étude, nous avons suivi l'effet du pH sur l'adsorption de chaque colorant pour des concentrations initiales de 60 et 100 µM et un rapport déjà déterminé pour chaque système matériau-colorant. L'acidification du milieu a été réalisée en y additionnant quelques gouttes d'acide chloridrique concentré. De la soude concentrée a été utilisée pour avoir des

PARTIE C : APPLICATIONS ADSORPTIVES ET PHOTOCATALYTIQUES

CHAPITRE I : Adsorption des colorants synthétiques par des charbons modifiés

pH basiques. Les résultats d'adsorption de RB5 et AO7 en fonction du pH sont tabulés dans l'annexe B, et illustrés sur les figures I.13-15.

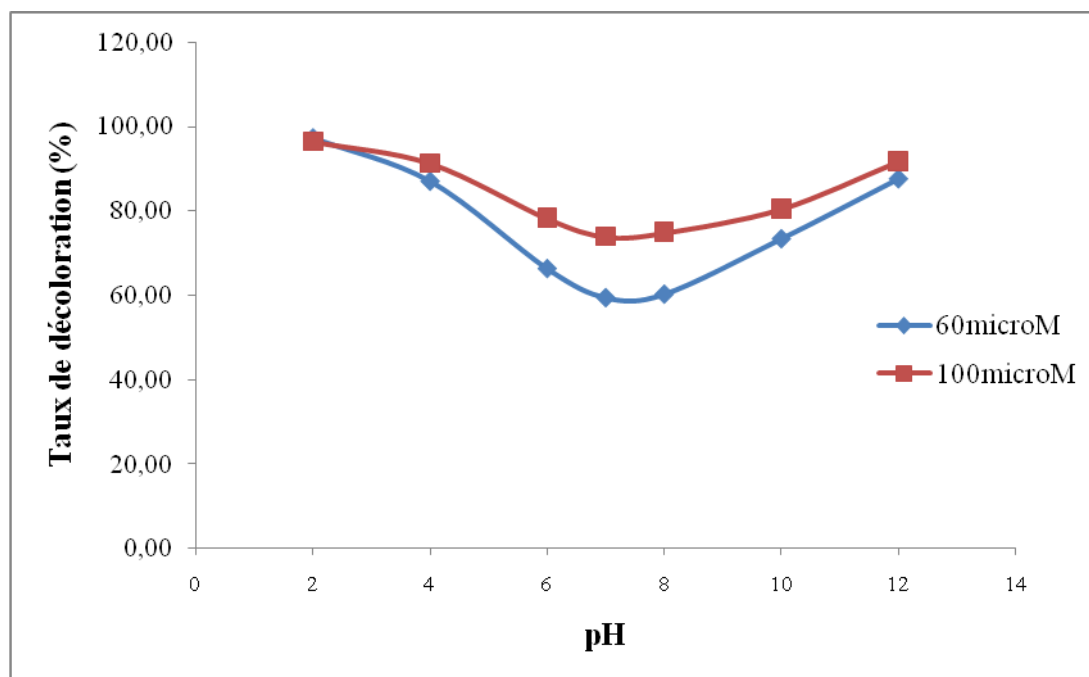


Figure I.13. Effet du pH sur l'adsorption du RB5 par le CAP.

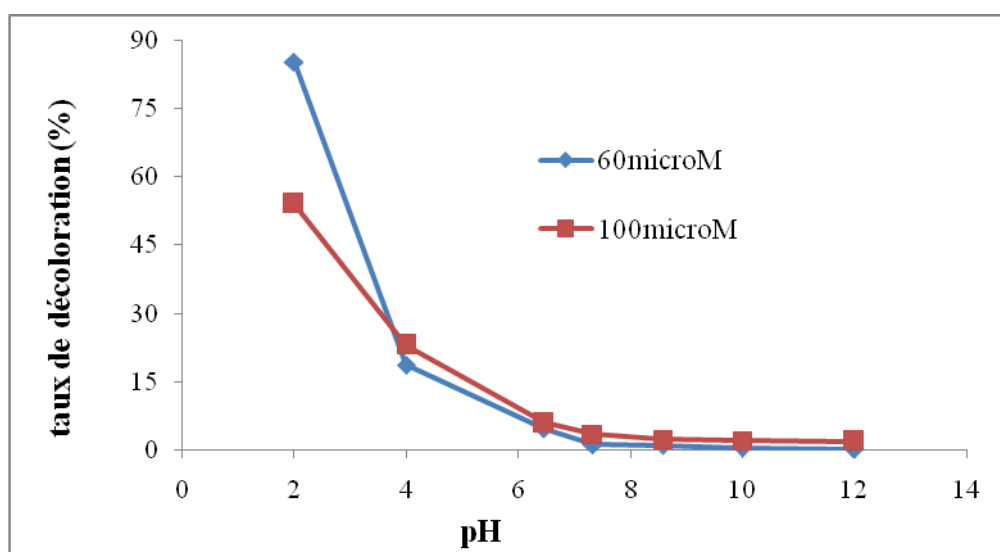


Figure I.14. Effet du pH sur l'adsorption du RB5 par le TiO₂-Anatase.

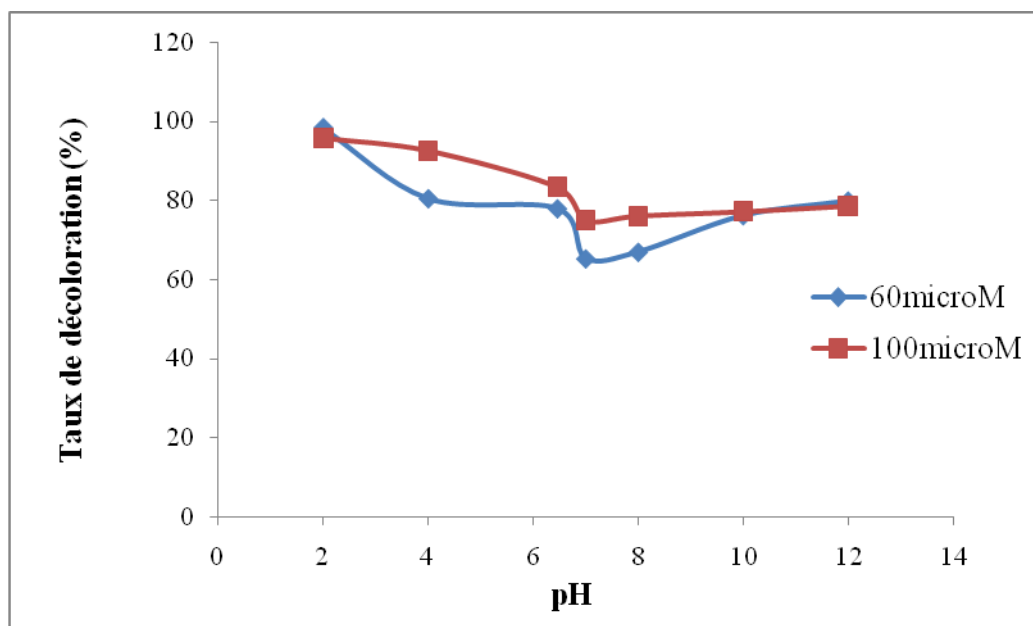


Figure I.15. Effet du pH sur l'adsorption du RB5 par le l'hybride CAP-TiO₂.

Les courbes des figures montrent que, pour le charbon actif issu de Marc de Raisin et l'hybride de CAP-TiO₂, les meilleurs taux d'élimination du Réactif Noir 5 sont obtenus à la valeur du pH de 2.

On pourrait expliquer ce phénomène par le fait qu'à une forte valeur acide du pH, une attraction électrostatique importante existe entre la surface de l'adsorbant chargé positivement et le colorant acide anionique. Quand le pH du système augmente, le nombre de sites chargés négativement augmente et le nombre de sites chargés positivement diminue.

Aussi, l'adsorption du colorant acide à des pH alcalin est due à la présence d'un excès d'ions hydroxyle, qui sont en compétition avec les anions du colorant acide pour les sites d'adsorption [37,38]. Il est suggéré que l'augmentation dans la sorption à faible pH dépend non seulement des propriétés associées à la surface de l'adsorbant mais aussi à la structure du colorant, sous ces conditions une plus haute adsorption des colorants anioniques est favorisée par un milieu acide comparativement à un milieu basique [39,40].

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus dans notre travail ; cependant l'effet du pH à l'équilibre solide/liquide peut-être expliquer sur la base d'interaction chimique.

Le succès du processus d'adsorption dépend fortement de la présence et la disponibilité de contre-ions qui retiennent les espèces désirables à la surface de l'adsorbant.

PARTIE C : APPLICATIONS ADSORPTIVES ET PHOTOCATALYTIQUES

CHAPITRE I : Adsorption des colorants synthétiques par des charbons modifiés

La compréhension du mécanisme d'adsorption peut-être élucidé à travers la détermination du pH_{zpc} de l'adsorbant. L'adsorption des cations est favorisé à $pH > pH_{zpc}$; l'adsorption des anions est favorisé à $pH < pH_{zpc}$. Pour les adsorbants utilisés dans cette étude la valeur de pH_{zpc} pour le charbon actif et l'hybride est de 6.4 et 7, coïncide avec la valeur initiale du pH de la solution qui est de 6.45. Dans ces conditions l'adsorption du colorant anionique est soutenue par un environnement acide [41].

On peut aussi expliquer cette variation par la nature de la surface du charbon actif utilisé. Les caractéristiques de ces adsorbants en termes de surface spécifique, de micro et mésoporosité, et des groupements fonctionnels à la surface.

Pour les particules de TiO_2 -Anatase, on note une augmentation du taux de décoloration en milieu acide (2 et 4) et chute brusquement en milieu basique pour un pH supérieur à 7. Le point de charge nulle du TiO_2 -Anatase est de **6.80**. Pour des valeurs supérieures à 6.80, la surface des particules d'anatase se charge négativement. Et pour des valeurs de pH inférieur, elle se charge positivement. Par conséquence les interactions adsorbant-adsorbat pour les colorants anioniques (Réactif Noir 5) avec le TiO_2 -Anatase deviennent progressivement significatives pour des valeurs de pH plus faibles que 6.80.

Le même travail a été réalisé sur le deuxième azoïque pour confirmer les résultats obtenus. Les figures I.16-18 montrent la variation de l'élimination de l'AO7 en fonction du pH à la dose optimisée.

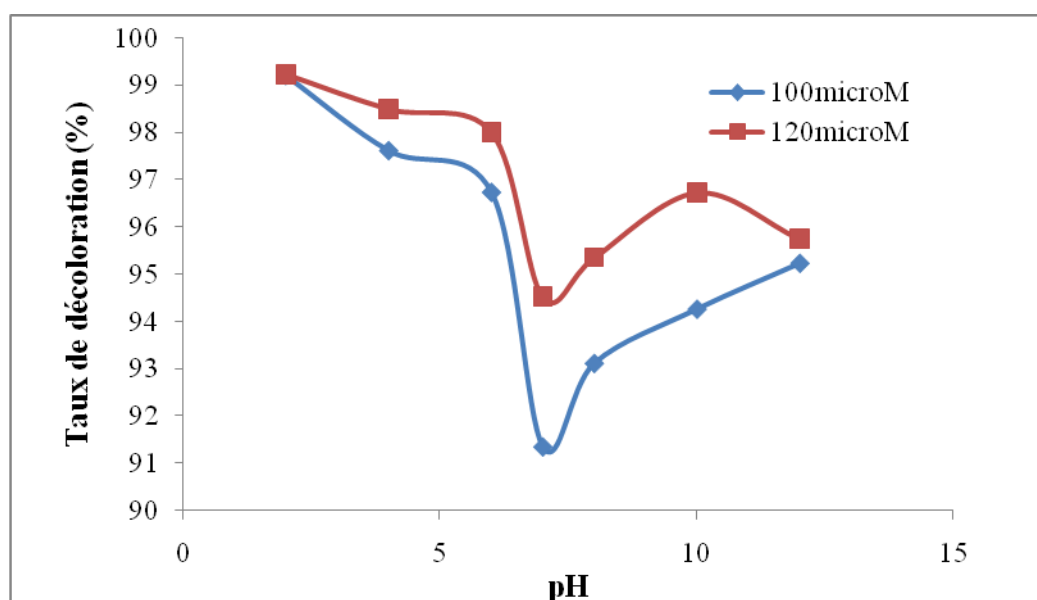


Figure I.16. Effet du pH sur l'adsorption de l'AO7 par le CAP.

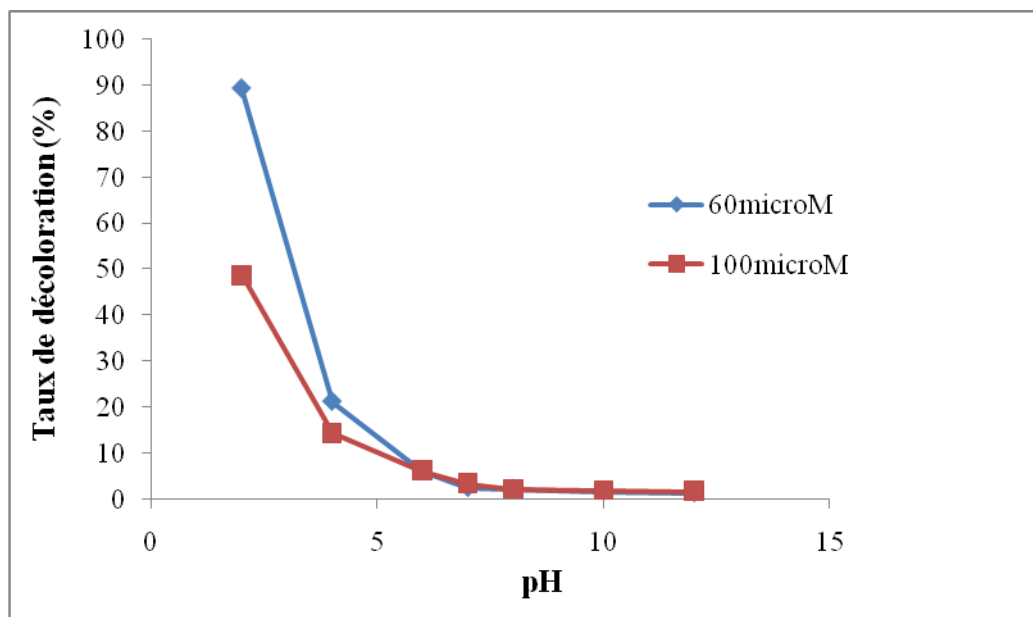


Figure I.17. Effet du pH sur l'adsorption de l'AO7 par le TiO₂-Anatase.

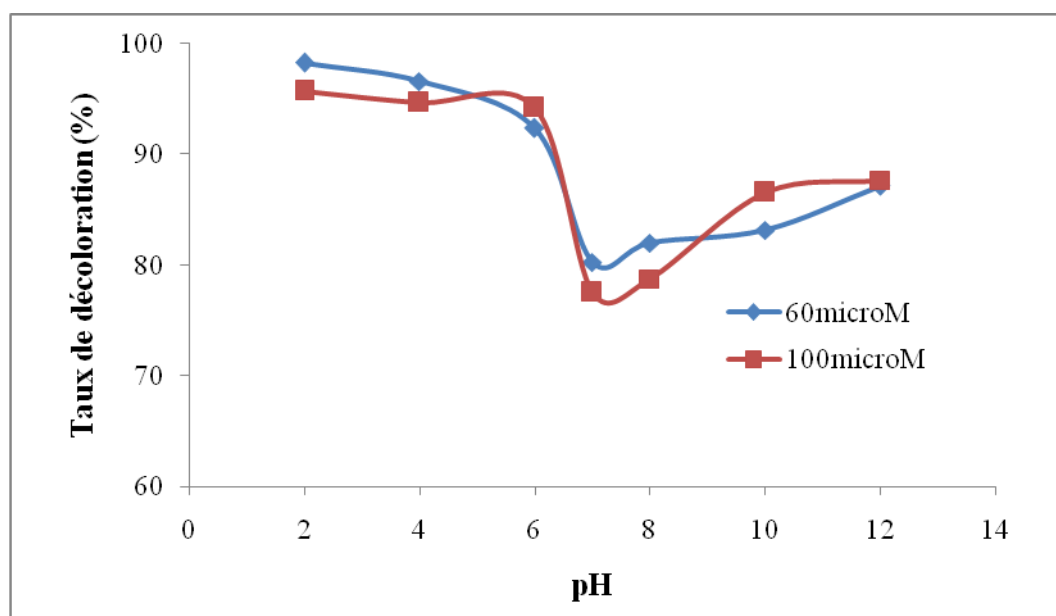


Figure I.18. Effet du pH sur l'adsorption de l'AO7 par l'hybride CAP-TiO₂.

On peut observer sur les figures que les meilleurs pourcentages d'éliminations de l'Acide Orange 7 sont obtenus à des valeurs de pH acides pour tous les adsorbants. Ceci peut

PARTIE C : APPLICATIONS ADSORPTIVES ET PHOTOCATALYTIQUES

CHAPITRE I : Adsorption des colorants synthétiques par des charbons modifiés

être expliqué sur la base du point de charge zéro pour les adsorbants étudiés. A un pH inférieur à ce point, la charge à la surface est positive, ce qui provoque une attraction électrostatique supérieure des anions de colorant, menant à une adsorption plus élevée pour l'Acide Orange 7. A un pH supérieur au pH_{pcz} , la surface devient négative donc il y a une répulsion entre les ions OH^- dans la solution et la charge négative du support diminuant ainsi l'adsorption. Le tableau I.3 résume les valeurs de pH optimales pour une adsorption maximale.

Tableau I.3. Valeurs optimales du pH pour l'adsorption des deux colorants par les trois systèmes étudiés.

	CAP	TiO ₂ -Anatase	Hybride
Réactif Noir 5	2	2	2
Acide Orange 7	2	2	2

I.3.4 Effet de la température

La température a deux effets majeurs sur le processus d'adsorption. D'une part, son augmentation favorise la diffusion des molécules à travers la couche limite externe et les pores internes des particules de l'adsorbant, suite probablement à la diminution de la viscosité de la solution. Cette augmentation aurait aussi un effet sur la capacité d'adsorption [42].

Les résultats de ces mesures sont mentionnés dans l'annexe B. Les courbes des figures I.19-21 traduisent l'effet de la température sur les taux de décoloration des deux colorants.

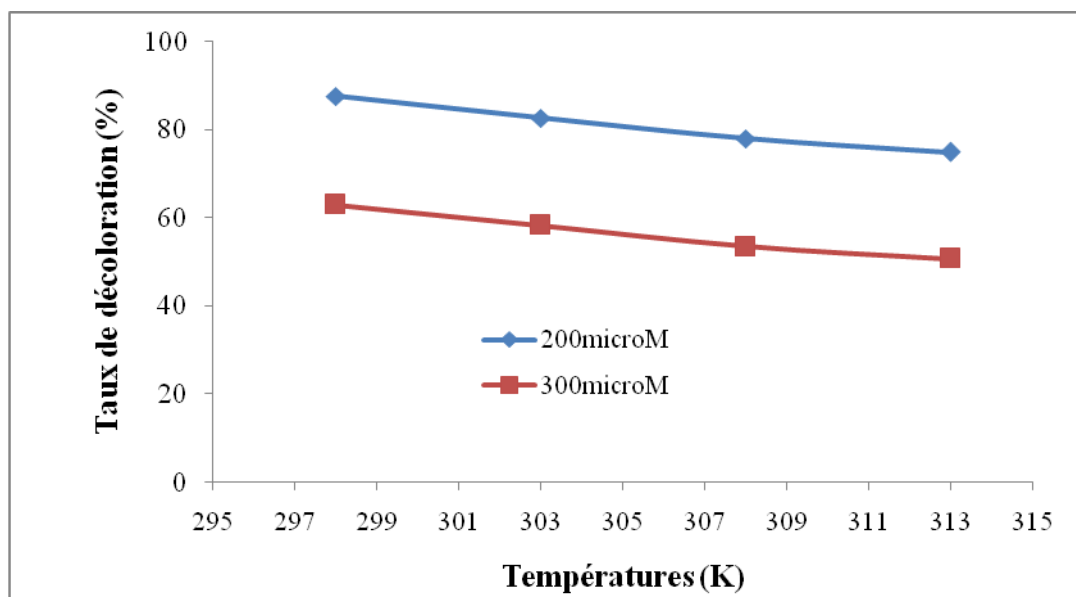


Figure I.19. Effet de la température sur l'adsorption de RB5 par le CAP.

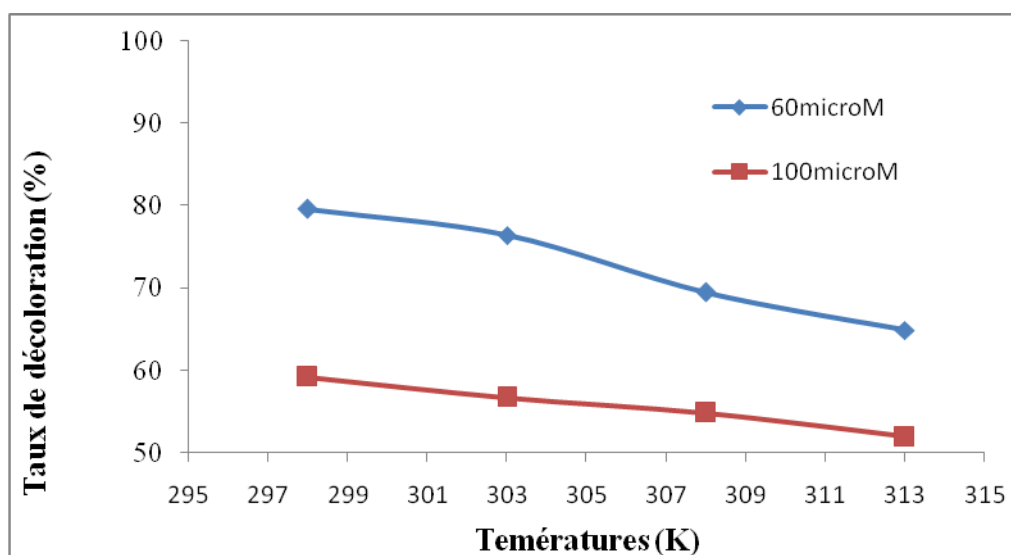


Figure I.20. Effet de la température sur l'adsorption de RB5 par le TiO₂-Anatase.

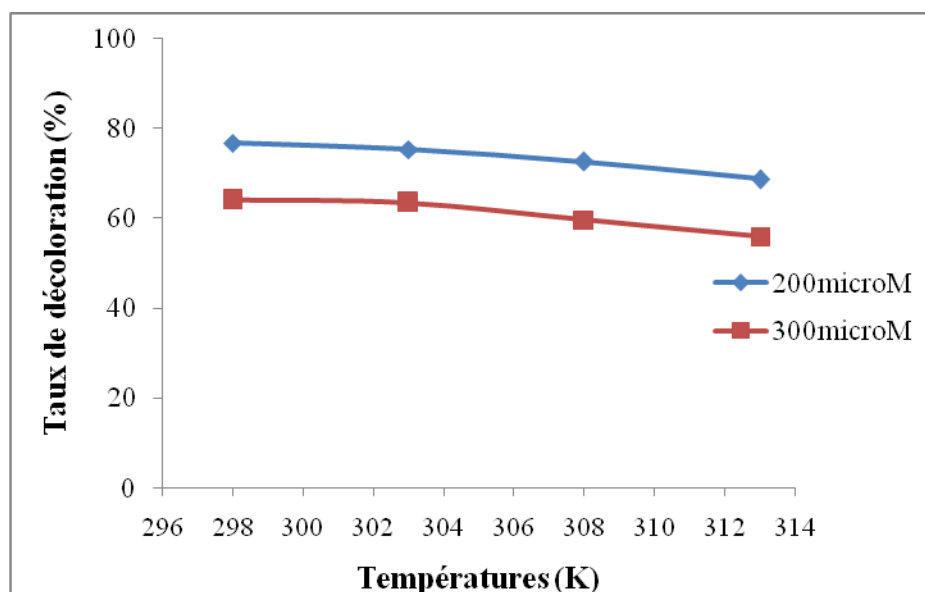


Figure I.21. Effet de la température sur l'adsorption de RB5 par l'hybride CAP-TiO₂.

On peut déduire à partir des figures que l'excitation thermique de la réaction d'adsorption n'a pas amélioré les capacités d'adsorption pour tous les adsorbants. En effet, lorsque la température augmente on assiste à une diminution de capacité d'élimination pour tous les systèmes. La même stratégie a été appliqué sur le colorant AO7, dont les résultats sont illustrés sur les figures I.22-24.

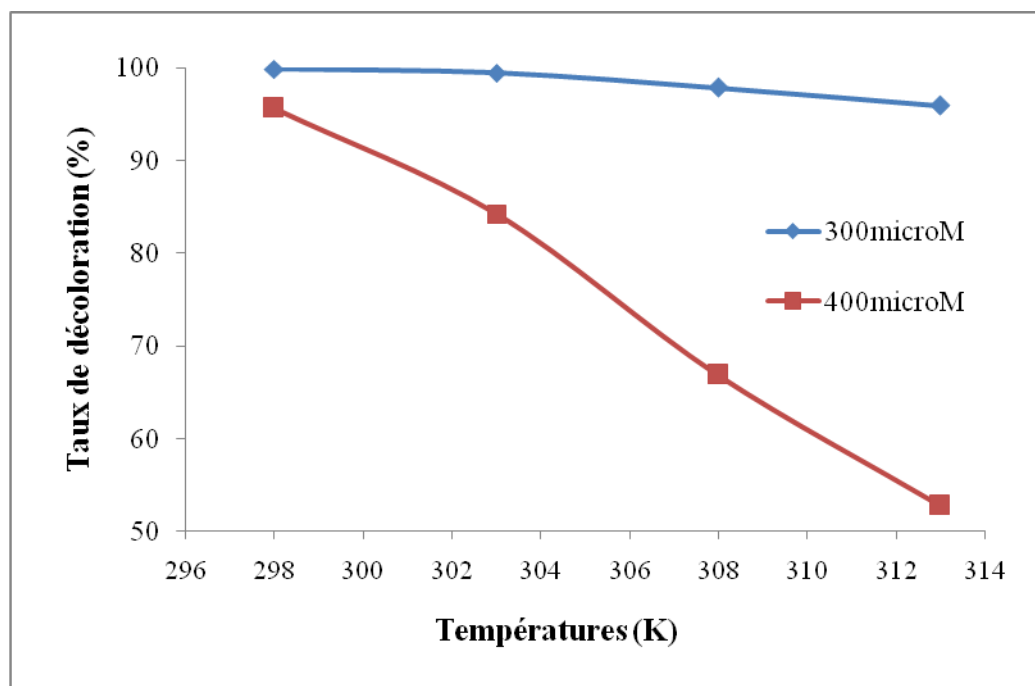


Figure I.22. Effet de la température sur l'adsorption de l'AO7 par le CAP.

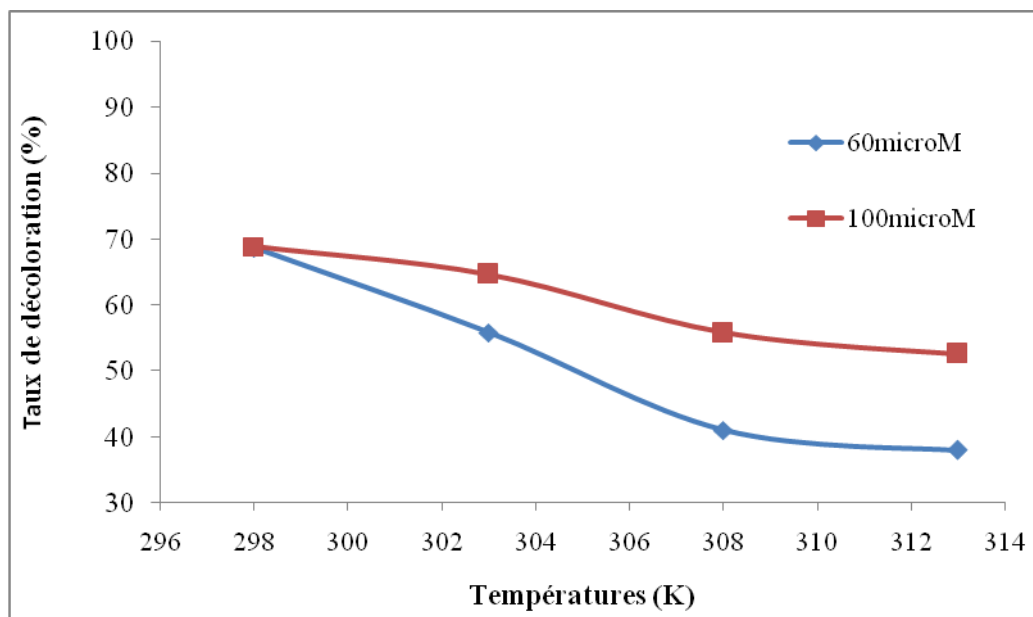


Figure I.23. Effet de la température sur l'adsorption de l'AO7 par le TiO₂-Anatase.

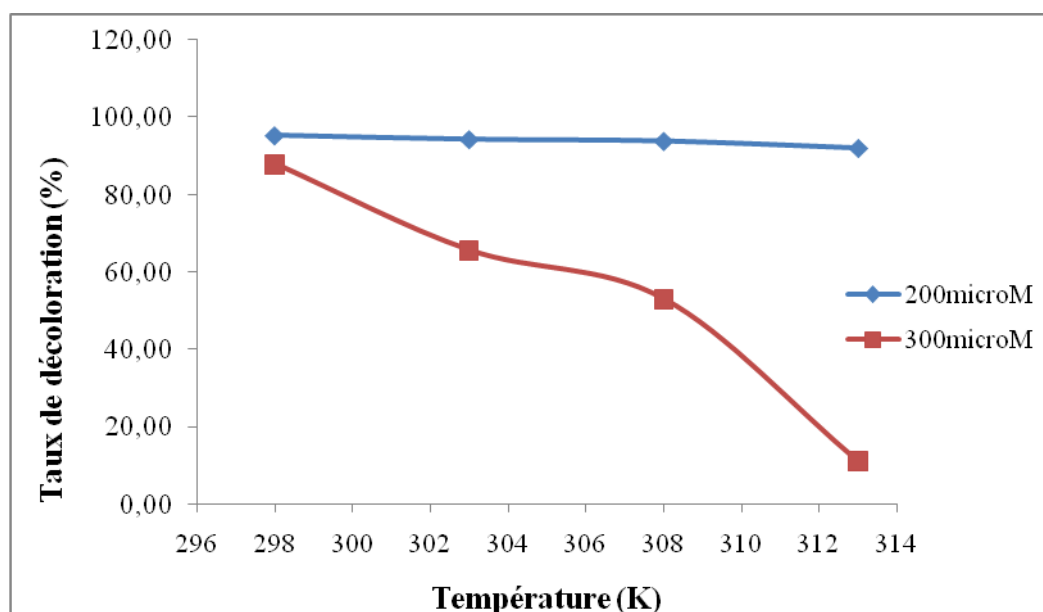


Figure I.24. Effet de la température sur l'adsorption de l'AO7 par l'hybride.

Les mêmes remarques ont été faites pour l'Acide Orange 7, les courbes indiquent que les taux d'élimination diminuent avec l'augmentation de la température.

PARTIE C : APPLICATIONS ADSORPTIVES ET PHOTOCATALYTIQUES

CHAPITRE I : Adsorption des colorants synthétiques par des charbons modifiés

La diminution du taux d'élimination et la capacité d'adsorption avec l'augmentation de la température est due au relevé de l'étape de désorption dans le mécanisme de l'adsorption indiquant que le processus est exothermique. Il est connu que, la diminution de la capacité d'adsorption avec l'augmentation de la température est principalement due à l'affaiblissement des forces adsorptives entre les sites actifs du matériau et les molécules du colorant [43]. Pour un mécanisme conventionnel du système de physisorption, l'élévation de la température augmente habituellement la vitesse de l'équilibre d'adsorption, mais baisse la capacité d'adsorption à l'équilibre [44].

Pour confirmer ces résultats, on a calculé les paramètres thermodynamiques (ΔG° , ΔH° et ΔS°) liées au processus d'adsorption et le coefficient de distribution K_d . Les figures I.25-30 montrent la variation de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ afin d'en tirer les paramètres thermodynamiques à partir de l'origine et de la pente.

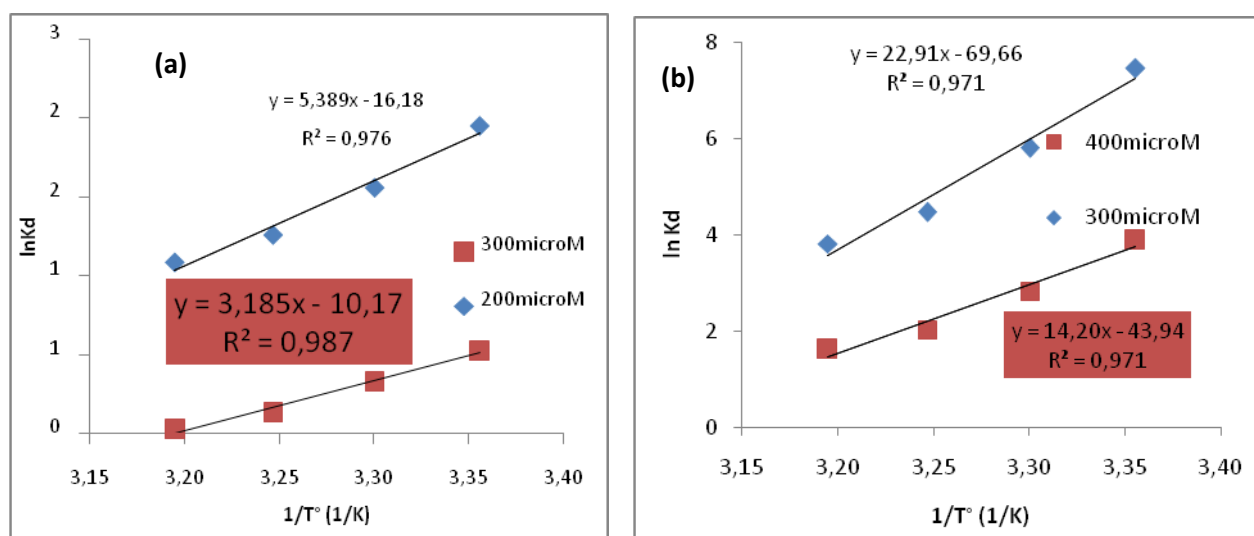


Figure I.25. Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption du RB5 (a) et AO7 (b) par le charbon actif à base de Marc de Raisins.

PARTIE C : APPLICATIONS ADSORPTIVES ET PHOTOCATALYTIQUES
 CHAPITRE I : Adsorption des colorants synthétiques par des charbons modifiés

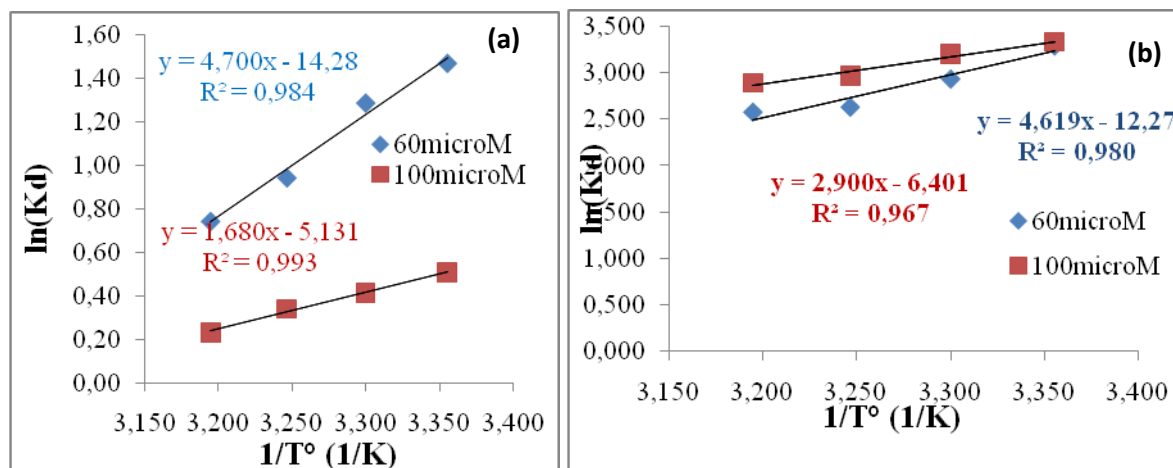


Figure I.26. Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption du RB5 (a) et AO7 (b) par le TiO₂-Anatase.

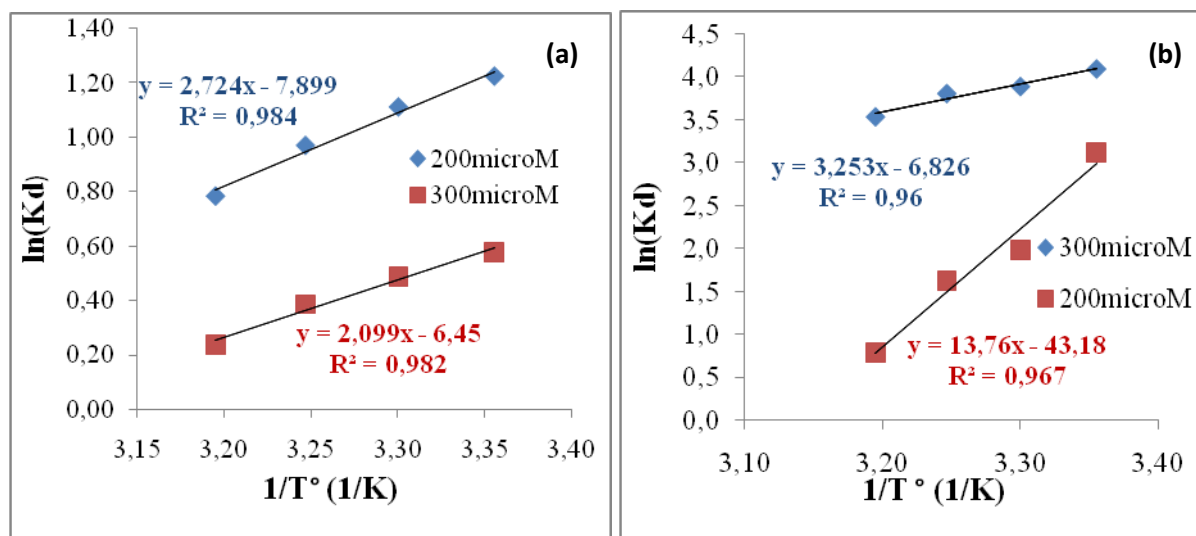


Figure I.27. Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption du RB5 (a) et AO7 (b) par l'hybride.

Les paramètres thermodynamiques les plus pertinents sont par la suite calculés et résumés dans le tableau I.4 et 5.

PARTIE C : APPLICATIONS ADSORPTIVES ET PHOTOCATALYTIQUES
 CHAPITRE I : Adsorption des colorants synthétiques par des charbons modifiés

Tableau I.4. Paramètres thermodynamiques d'adsorption du Réactif Noir 5 par les trois systèmes étudiés.

Adsorbant	Concentration (μM)	ΔG° (KJ/mol)				ΔH° (KJ/mol)	ΔS° (KJ/mol K $^\circ$)
		T=298K	T=303K	T=308K	T=315K		
CAP	200	-4.826	-3.922	-3.224	-2.827	-0.054	-0.13
	300	-1.305	-0.832	-0.342	-0.063	-0.026	-0.085
TiO₂- Anatase	60	-3.642	-3.244	-2.418	-1.937	-0.039	-0.119
	100	-1.258	-1.040	-0.871	-0.603	-0.014	-0.042
Hybride CAP-TiO₂	200	-3.032	-2.798	-2.482	-2.038	-0.023	-0.017
	300	-1.435	-1.229	-0.989	-0.618	-0.017	-0.053

Tableau I.5. Paramètres thermodynamiques d'adsorption de l'Acide Orange 7 par les trois matériaux étudiés.

Adsorbant	Concentration (μM)	ΔG° (KJ/mol)				ΔH° (KJ/mol)	ΔS° (KJ/mol K $^\circ$)
		T=298K	T=303K	T=308K	T=315K		
CAP	300	-18.484	-14.604	-11.453	-9.933	-0.19	-0.579
	400	-9.595	-7.130	-5.180	-4.188	-0.118	-0.365
TiO₂- Anatase	60	-8.156	-7.386	-6.725	-6.692	-0.038	-0.102
	100	-8.252	-8.058	-7.59	-7.523	-0.024	-0.053
Hybride CAP-TiO₂	200	-10.128	-9.784	-9.738	-9.194	-0.114	-0.358
	300	-7.725	-4.993	-4.143	-2.039	-0.101	-0.256

Ces résultats montrent que le processus d'adsorption sur les différents adsorbants se fait avec des réactions spontanées et favorables ($\Delta G^\circ < 0$). Les valeurs de ΔH négatives, le critère le plus important durant l'adsorption, montrent que les réactions sont exothermiques.

Les valeurs de la chaleur d'adsorption obtenues pour nos échantillons confirment que les interactions avec les colorants sont de nature physique pour tous les matériaux et donc une adsorption physique ($\Delta H < 50 \text{ KJ/mol}$) [45].

La valeur négative de l'entropie confirme bien que les atomes perdent des degrés de liberté durant le processus d'adsorption [46].

I.3.5 Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales d'adsorption dans la conception de nouveaux adsorbants ; il est donc indispensable dans notre étude de le déterminer.

Il existe de nombreux modèles théoriques qui ont été développés pour décrire les isothermes d'adsorption. Cependant, nous nous intéressons seulement aux modèles de Langmuir et Freundlich, car ils sont les plus simples et plus répandus. Ces isothermes d'adsorption peuvent être obtenues par la représentation graphique de $Q_e = f(C_e)$, Q_e étant la quantité du substrat adsorbée par g d'adsorbant et C_e : la concentration à l'équilibre.

L'exploitation de la formule $Q_e = f(C_e)$ sous sa forme linéaire de Freundlich et également celle de Langmuir nous a permis de déduire les principaux paramètres caractérisant chaque modèle.

Les résultats d'adsorption du réactif Noir 5 et l'Acide Orange 7 sont tabulés dans l'annexe B, et représentés graphiquement sur les figures I.29-.

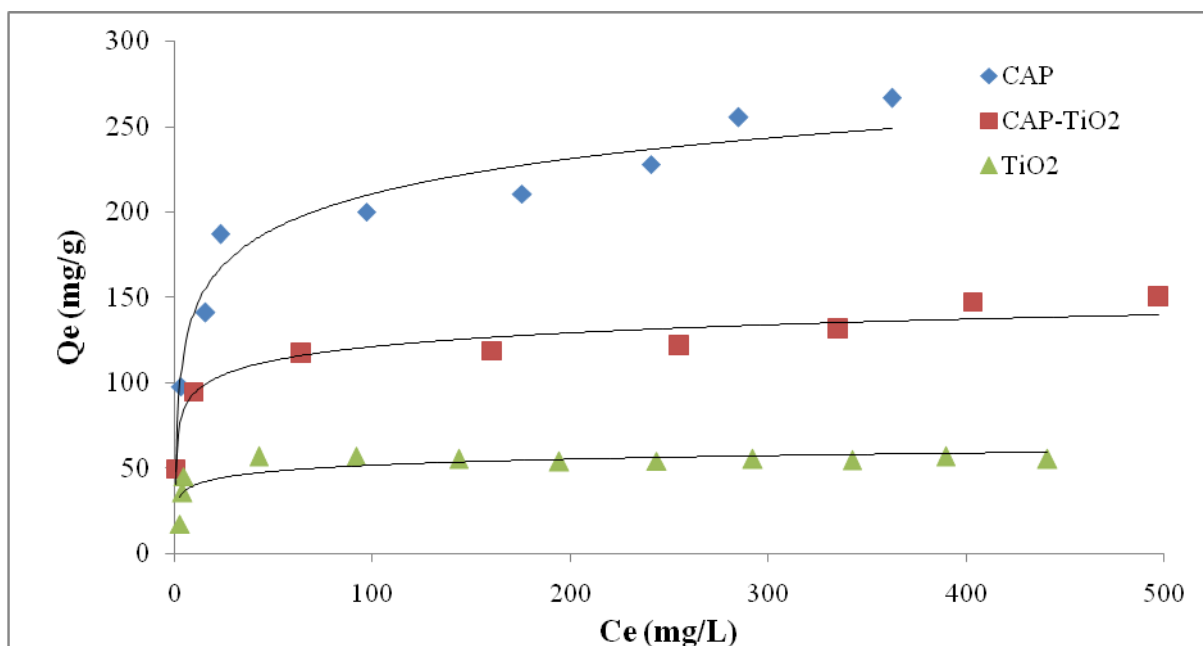


Figure I.29. Isothermes d'adsorption du Réactif Noir 5 sur Le charbon actif à base de Marc de Raisin, TiO₂-Anatase et l'hybride.

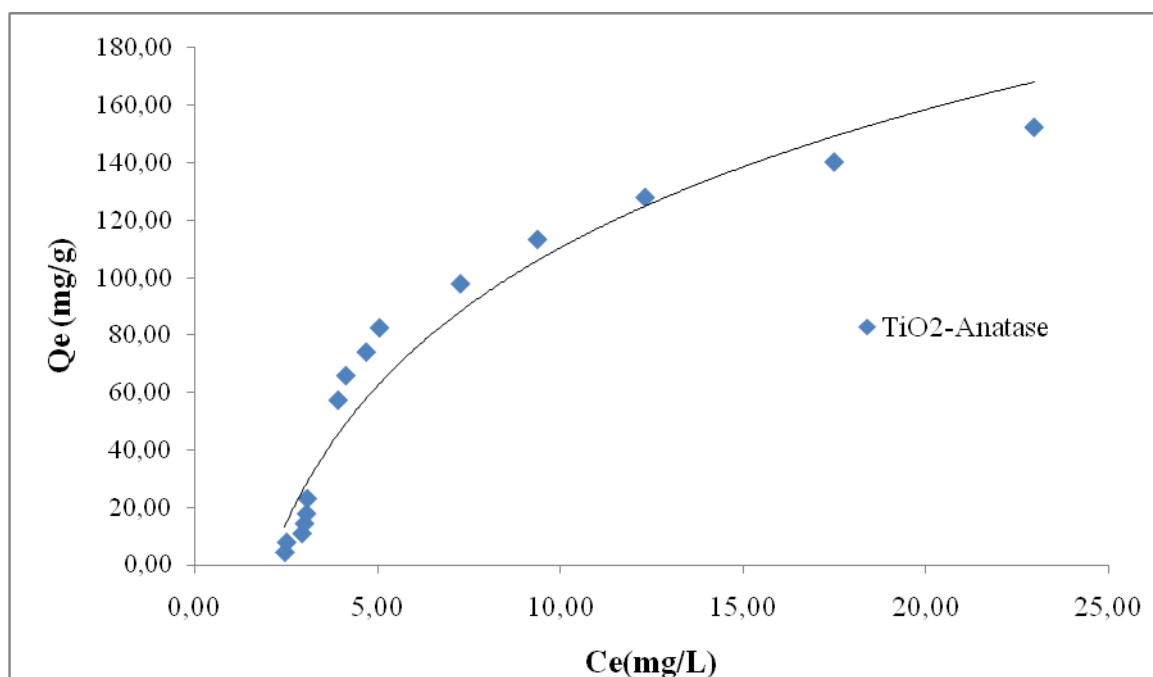


Figure I.30. Isothermes d'adsorption de l'Acide Orange 7 TiO₂-Anatase.

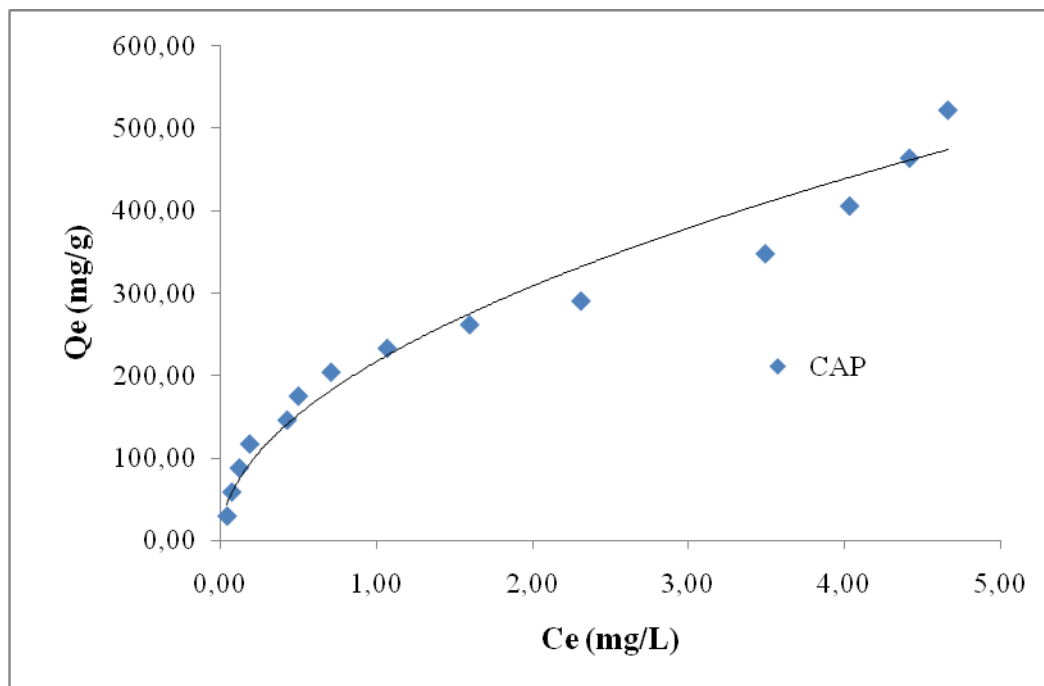


Figure I.31. Isothermes d'adsorption de l'Acide Orange 7 sur Le charbon actif à base de Marc de Raisin.

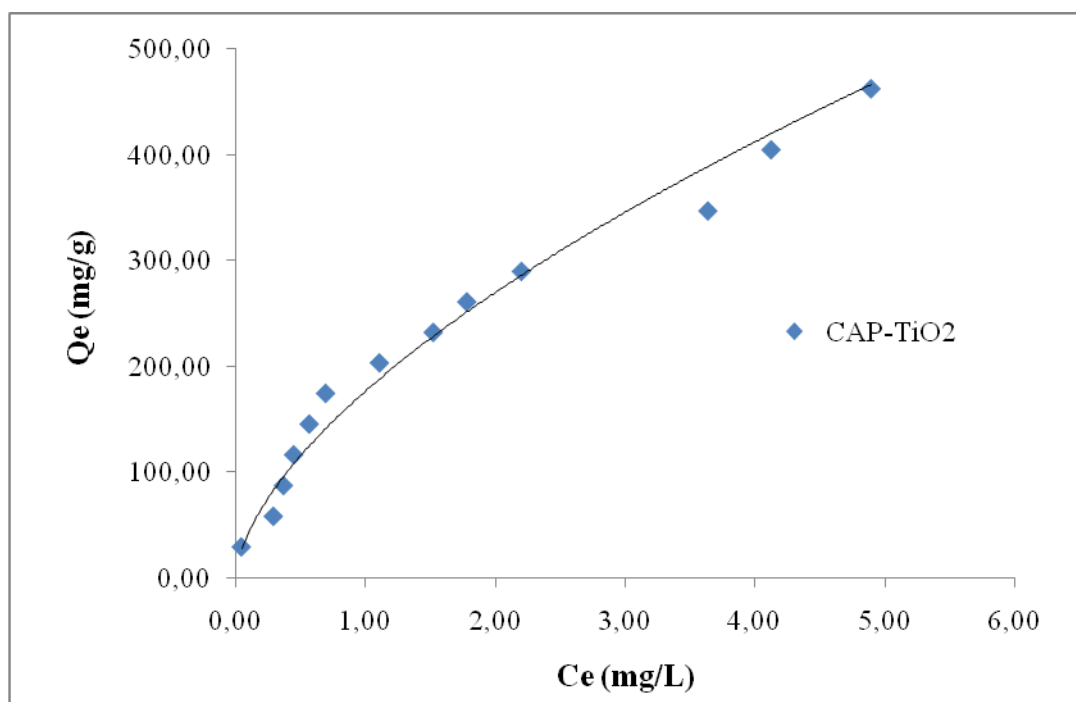


Figure I.32. Isothermes d'adsorption de l'Acide Orange 7 sur l'hybride.

PARTIE C : APPLICATIONS ADSORPTIVES ET PHOTOCATALYTIQUES

CHAPITRE I : Adsorption des colorants synthétiques par des charbons modifiés

Les figures représentent les isothermes d'adsorption du Réactif Noir 5 par les différents systèmes étudiés, ils montrent que tous les adsorbants étudiés ont presque un comportement similaire [47-49].

- Un premier domaine, pour les plus faibles concentrations en solution, dans lequel la quantité adsorbée du RB5 augmente en fonction de la concentration à l'équilibre,
- Ensuite, un palier pour lequel la quantité adsorbée est constante quelle que soit la concentration dans le liquide,
- La présence d'un palier montrant la capacité limite d'adsorption des supports étudiés.

Les figures montrent que cette capacité d'adsorption du colorant RB5 dépend fortement de la nature du matériau utilisé.

Selon la classification de l'IUPAC, ces isothermes sont de type I. Ce type d'isotherme est généralement obtenu dans le cas d'adsorbants microporeux (comme les charbons actifs) avec une saturation progressive des sites d'adsorption.

Les figures représentent l'isotherme d'adsorption de l'Acide Orange 7 par les particules d'anatase, charbon actif à base de Marc de Raisin et l'hybride. L'isotherme d'adsorption de ces deux derniers présente une allure de type II, caractéristique de l'adsorption sur des surfaces non microporeuses ou d'une combinaison d'un type I (micropores) avec un type II pur (surface externe) [50]. L'isotherme de type II pure représente l'adsorption en multicouche des molécules. Cependant au début : variation de type I, phénomène similaire au précédent c'est à dire édification d'une couche mono moléculaire puis édification d'une couche et avant qu'elle soit complète, on observe des couches poly moléculaires dont l'édification fait remonter l'isotherme.

Pour les isothermes de type I, on a appliqué les deux modèles de Langmuir et Freundlich, et pour le type II on a appliqué l'isotherme de B.E.T. Les paramètres de ces modèles ainsi que les coefficients de corrélation sont résumés dans les tableaux et représentés graphiquement sur les figures I.33-36.

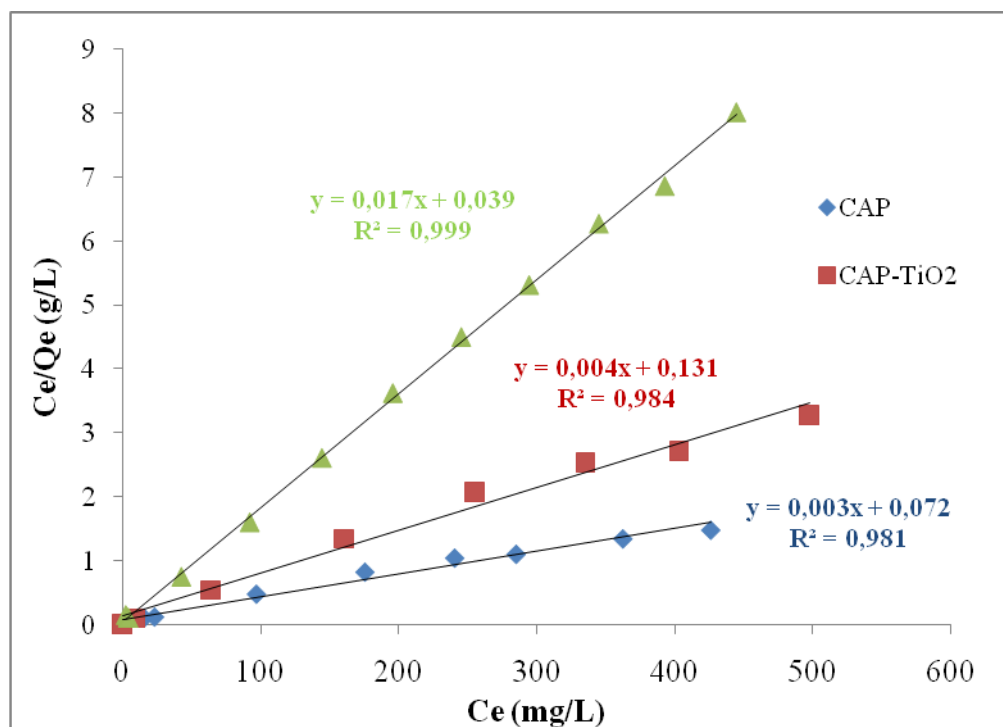


Figure I.33. Isothermes de Langmuir linéarisés pour l'adsorption du Réactif Noir 5 sur les trois supports étudiés.

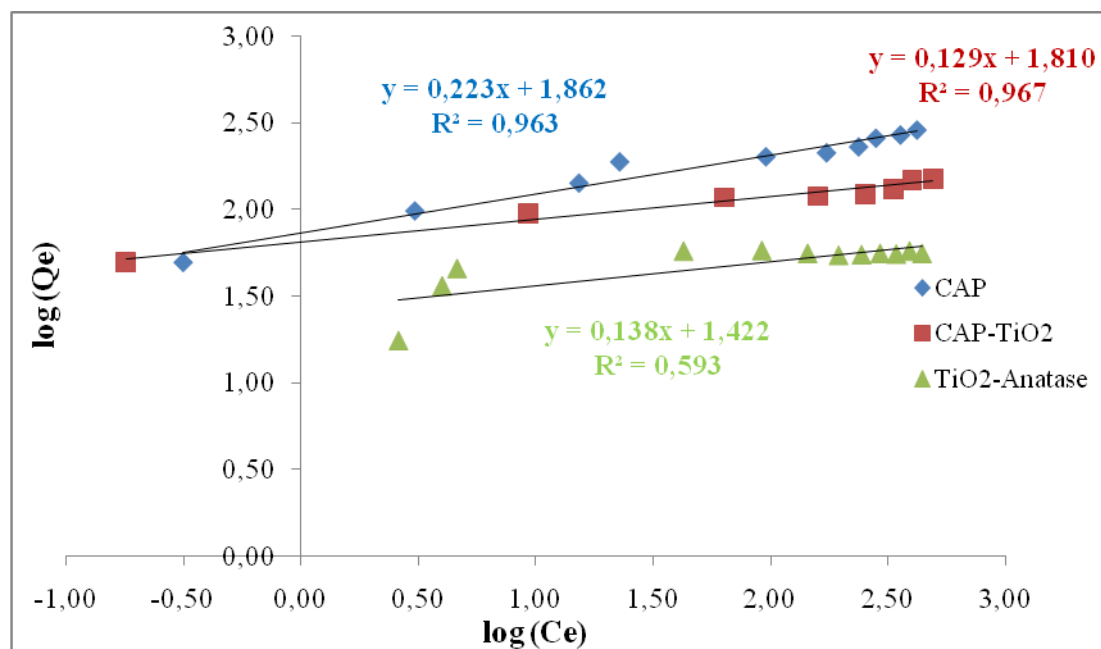


Figure I.34. Isothermes de Freundlich linéarisés pour l'adsorption du Réactif Noir 5 sur les trois supports étudiés.

PARTIE C : APPLICATIONS ADSORPTIVES ET PHOTOCATALYTIQUES
 CHAPITRE I : Adsorption des colorants synthétiques par des charbons modifiés

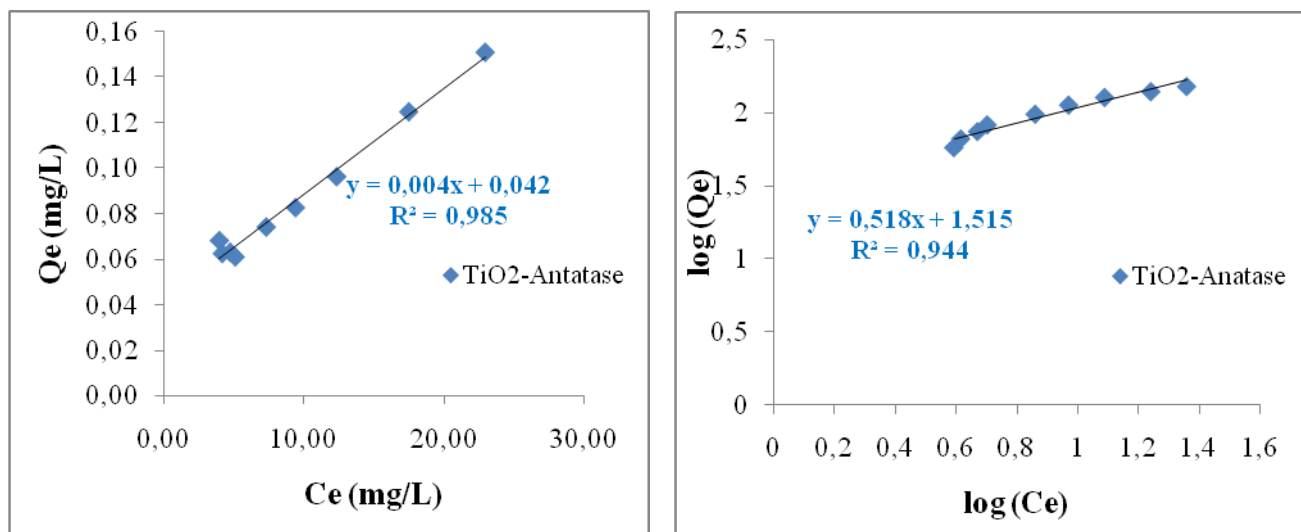


Figure I.35. Isothermes de Langmuir (a) et de Freundlich (b) linéarisées pour l'adsorption de l'Acide Orange 7 sur les particules de TiO₂-Anatase.

L'adaptation du modèle de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption de RB5 par tous les systèmes est représentée sur les figures avec des coefficients de corrélation satisfaisants. Les résultats d'adsorption ont été traités à l'aide de la relation de Langmuir linéaire avec ces constantes K_L (L/mg) et b (mg/g) obtenues à partir des pentes et ordonnées à l'origine sur les figures ainsi que pour la relation linéaire de Freundlich linéaire avec ces constantes K_F et n . Le tableau I.5 et 6 récapitule l'ensemble des caractéristiques des isothermes étudiées.

Tableau I.5. Constantes de Langmuir pour l'adsorption du Réactif Noir 5 par les trois matériaux étudiés.

Système	Equation de Langmuir	b (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2
Charbon actif à base de Marc de raisin	$Y=0,003x+0,072$	333	0.04	0,98
TiO ₂ -Anatase	$Y=0,017x+0,039$	59	0.43	0,99
Hybride	$Y=0,004x+0,131$	250	0.03	0,98

PARTIE C : APPLICATIONS ADSORPTIVES ET PHOTOCATALYTIQUES
 CHAPITRE I : Adsorption des colorants synthétiques par des charbons modifiés

Tableau I.6. Constantes de Freundlich pour l'adsorption du Réactif Noir 5 par les trois matériaux étudiés.

Système	Equation de Freundlich	n	K _F	R ²
Charbon actif à base de Marc de raisin	Y=0,223x+1.862	4.48	72.78	0,96
TiO ₂ -Anatase	Y=0,138x+1.422	7.24	26.42	0,59
Hybride	Y=0,129x+1.81	7.75	64.57	0,96

Tableau I.7. Constante de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption de l'Acide Orange 7 par le TiO₂-Anatase.

Equation de Langmuir	b (mg/g)	K _L (L/mg)	R ²
Y=0,004x+0.042	250	0.095	0,98
Equation de Freundlich	N	K _F	R ²
Y=0,518x+1.515	2	32.73	0,94

La linéarité des droites des figures avec un coefficient de régression R² >0.98 montre que tous les systèmes étudiés suivent le modèle de Langmuir. La pente et l'ordonnée à l'origine déterminent la capacité maximale d'adsorption b ainsi que la constante K_L pour les divers adsorbants étudiés.

Ces résultats montrent les valeurs de la capacité d'adsorption du Réactif Noir 5 obtenues pour les divers adsorbants utilisés dans cette étude. Une valeur de 59 mg/g de réactif Noir 5 a été obtenue pour les particules d'anatase ce qui est encourageant et stimulant pour l'amélioration de la capacité globale d'adsorption pour cette substance. L'activation chimique par l'acide phosphorique appliqué au Marc de Raisins augmente largement la capacité

d'adsorption et a permis d'obtenir une valeur de 333 mg/g. Pour l'hybride on constate une capacité d'adsorption de 250 mg/g, une valeur qui se situe entre les deux capacités d'adsorption des supports utilisés pour la synthèse de l'hybride. La combinaison du charbon actif et les particules d'anatase nous a permis d'augmenter la capacité d'adsorption qui se traduit par la création de sites supplémentaires expliquant cette amélioration.

Nous pouvons dire que la forte adsorption du Réactif Noir 5 sur le charbon actif à base de Marc de raisin activé chimiquement par l'acide phosphorique est due probablement à la présence d'une porosité accrue, les pores étant caractérisés par le pouvoir décolorant vis-à-vis des pigments colorés tels que le Réactif Noir 5. Donc, notre charbon actif produit au laboratoire présente une excellente affinité pour ce colorant. Cette grande capacité vis-à-vis de la surface complexe du charbon actif peut être expliquée aussi par une sorte d'échange ionique entre l'adsorbant et l'adsorbat.

Les équations des droites obtenues pour le modèle de Freundlich avec des coefficients de corrélations bas indiquent que ce dernier n'est pas tout à fait l'isotherme qui traduirait le type d'adsorption du Réactif Noir 5.

Si on se réfère au modèle de Langmuir, l'adsorption semble être de type monomoléculaire, la surface étant saturée lors du remplissage de la monocouche. Il y aurait donc de faibles interactions à la surface du support car le nombre de couches adsorbées ne peut croître librement. Ces résultats sont en concordance avec les résultats de l'étude thermodynamique. Cependant, cette dernière n'est pas suffisante pour l'étude de l'adsorption, il serait donc impératif d'étudier l'aspect cinétique de cette réaction.

I.3.6 Cinétique de l'adsorption

Trois modèles cinétiques sont pris en considération afin d'étudier le processus d'adsorption des substances organiques étudiés. Il s'agit d'effectuer les tests d'adsorption en prenant des temps de contact inférieurs au temps d'équilibre, avec les doses et pH optimum trouvés pour chaque système adsorbant/adsorbat.

La cinétique d'adsorption du RB5 et AO7 a été étudiée en appliquant les modèles de Lagergren (pseudo-premier et pseudo-deuxième ordre) et le modèle de diffusion intraparticulaire. Les représentations graphiques de ces modèles cinétiques sont illustrées sur les figures, et les résultats de cinétique de toutes les substances étudiées, sont regroupés sous

PARTIE C : APPLICATIONS ADSORPTIVES ET PHOTOCATALYTIQUES
 CHAPITRE I : Adsorption des colorants synthétiques par des charbons modifiés

forme tabulaire pour des raisons de clarté de ce travail dans l'annexe B. L'ensemble des paramètres cinétiques déterminés à partir des droites des figures I.36-41 sont rassemblés dans les tableaux I.8 et 9.

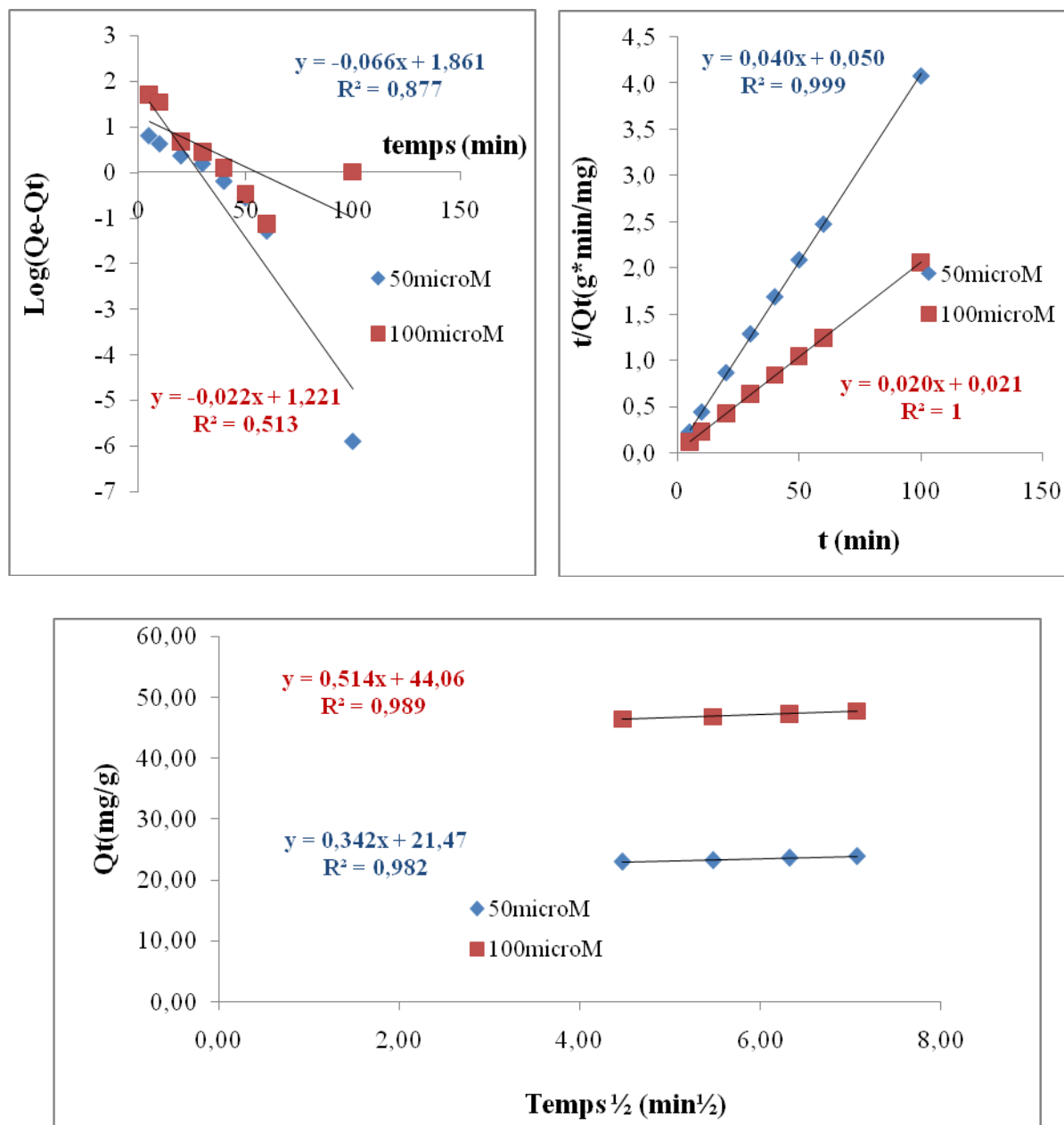


Figure I.36. Tracé de la forme linéaire du modèle du pseudo 1^{er} ordre (a), pseudo 2^{ème} ordre et diffusion intraparticulaire pour l'adsorption de RB5 par le CAP.

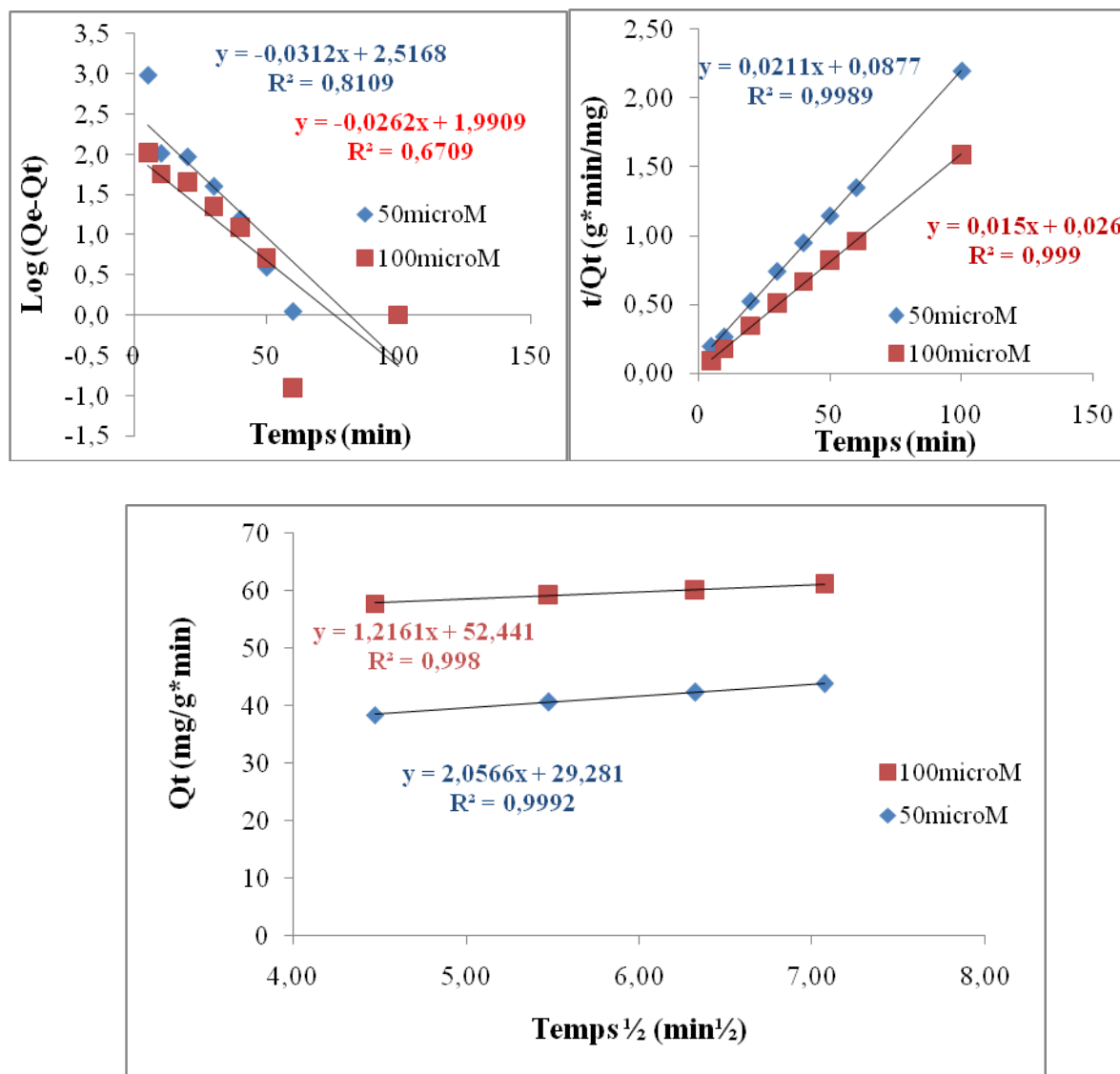


Figure I.37. Tracé de la forme linéaire du modèle du pseudo 1^{er} ordre (a), pseudo 2^{ème} ordre et diffusion intraparticulaire pour l'adsorption de RB5 par le TiO₂-Anatase.

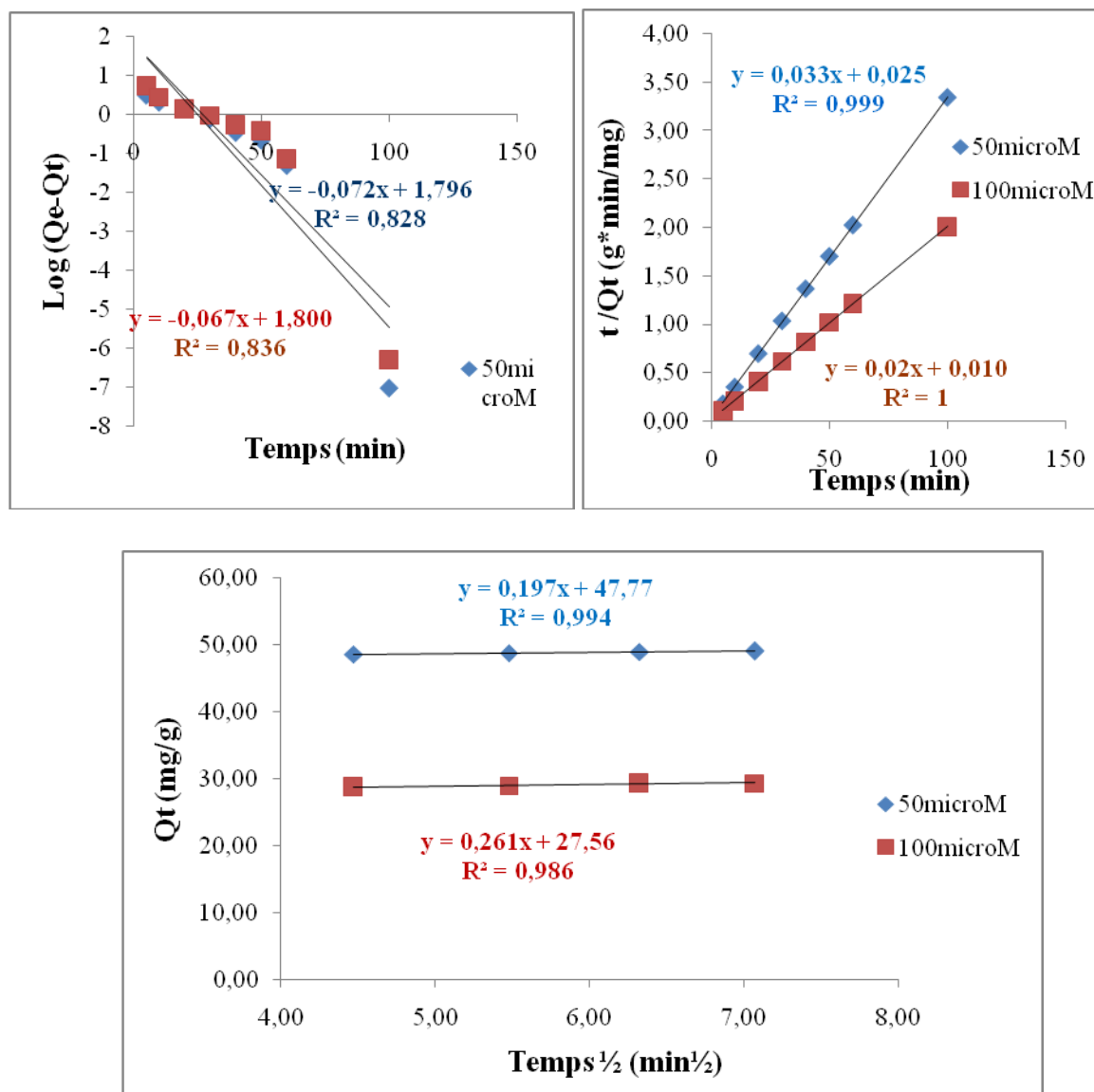


Figure I.38. Tracé de la forme linéaire du modèle du pseudo 1^{er} ordre (a), pseudo 2^{ème} ordre et diffusion intraparticulaire pour l'adsorption de RB5 par l'hybride.

PARTIE C : APPLICATIONS ADSORPTIVES ET PHOTOCATALYTIQUES
 CHAPITRE I : Adsorption des colorants synthétiques par des charbons modifiés

Tableau I.8. Résultats de cinétique d'adsorption du Réactif Noir 5 par les trois systèmes étudiés.

Système		Charbon actif		TiO ₂ -Anatase		Hybride	
C ₀ (μM)		50	100	50	100	50	100
Q _{exp} (mg/g)		24.48	48.36	45.59	63.06	29.91	49.82
Pseudo 1 ^{er} ordre	Q _{e(calc)} (mg/g)	72.61	16.16	12.38	7.33	6.02	9.05
	K ₁	0.152	0.05	0.072	0.06	0.165	0.154
	R ²	0.88	0.51	0.81	0.67	0.82	0.83
Pseudo 2 ^{ème} ordre	Q _{e(calc)} (mg/g)	25	50	47.39	63.69	30	50
	K ₂ (g/mg.min)	0.032	0.019	0.005	0.009	0.044	0.04
	h (mg/g.min)	20	47.5	11.22	36.50	8.20	15.3
	R ²	0.99	1	0.99	0.99	0.99	1
Diffusion intraparticulaire	K _{init} (mg/g.min ^{1/2})	0.342	0.514	2.05	1.21	0.179	0.261
	C	21.47	44.05	29.81	51.44	47.77	21.58
	R ²	0.99	0.98	0.99	0.99	0.99	0.98

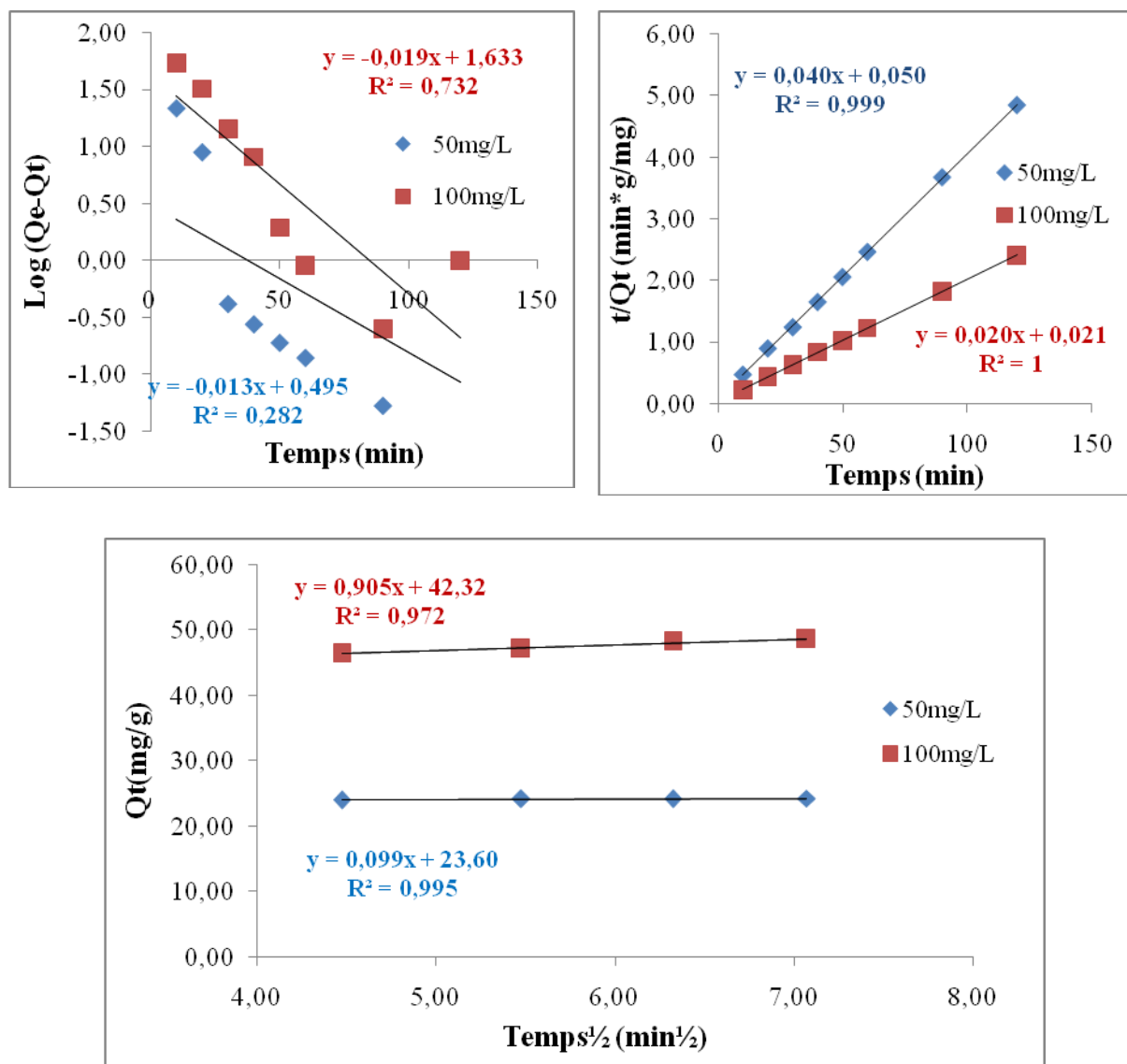


Figure I.39. Tracé de la forme linéaire du modèle du pseudo 1^{er} ordre (a), pseudo 2^{ème} ordre et diffusion intraparticulaire pour l'adsorption d'AO7 par le CAP.

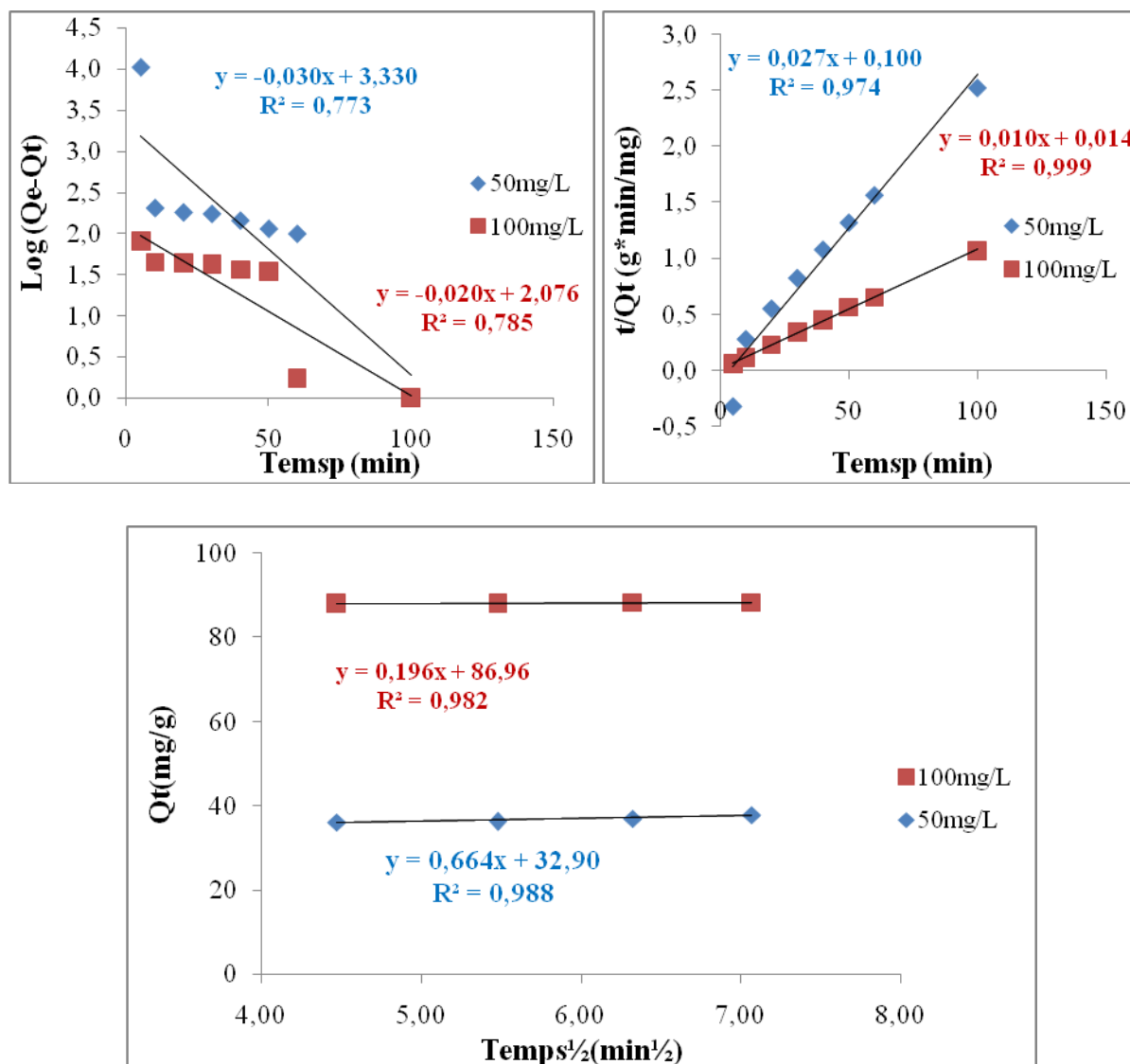


Figure I.40. Tracé de la forme linéaire du modèle du pseudo 1^{er} ordre (a), pseudo 2^{ème} ordre et diffusion intraparticulaire pour l'adsorption d'AO7 par le TiO₂-Anatase.

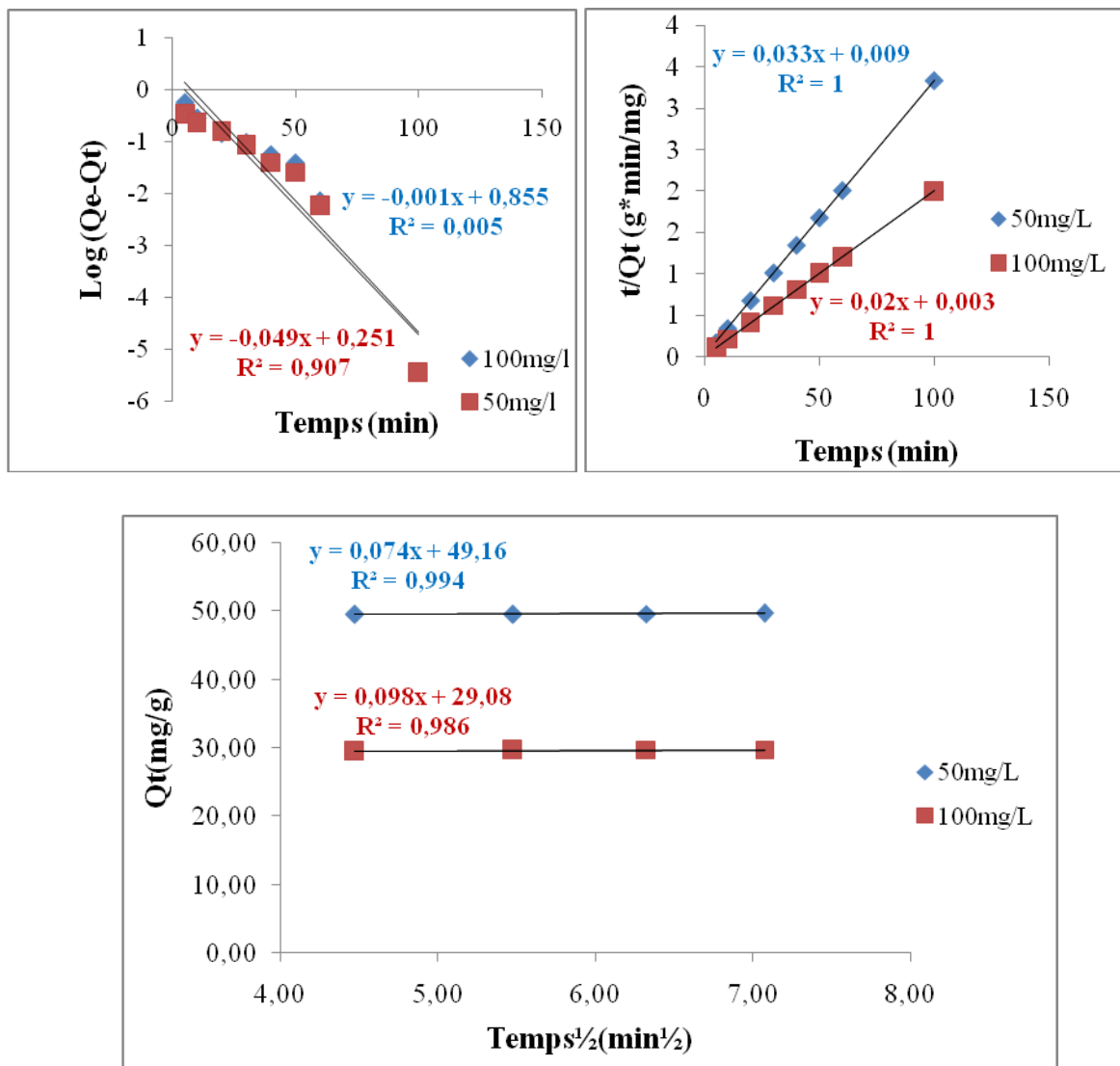


Figure I.41. Tracé de la forme linéaire du modèle du pseudo 1^{er} ordre (a), pseudo 2^{ème} ordre et diffusion intraparticulaire pour l'adsorption d'AO7 par l'hybride.

PARTIE C : APPLICATIONS ADSORPTIVES ET PHOTOCATALYTIQUES
 CHAPITRE I : Adsorption des colorants synthétiques par des charbons modifiés

Tableau I.9. Résultats de cinétique d'adsorption de l'Acide Orange 7 par les trois systèmes étudiés.

Système		Charbon actif		TiO ₂ -Anatase		Hybride	
C ₀ (μM)		50	100	50	100	50	100
Q _{exp} (mg/g)		24.73	49.60	39.57	93	29.97	49.93
Pseudo 1 ^{ier} ordre	Q _{e(calc)} (mg/g)	5.11	1.64	0.3	1.02	1.22	20.40
	K ₁	0.043	0.02	7.66	4.78	0.002	0.75
	R ²	0.73	0.51	0.77	0.78	0.82	0.90
Pseudo 2 ^{ième} ordre	Q _{e(calc)} (mg/g)	25	50	37.03	100	30.3	50
	K ₂ (g/mg.min)	0.032	0.019	0.007	0.0009	0.12	0.03
	h (mg/g.min)	20	47.5	9.58	9	110	56.25
	R ²	0.99	1	0.97	0.99	1	1
Diffusion intraparticulaire	K _{init} (mg/g.min ^{1/2})	0.099	0.905	0.664	0.196	0.074	0.098
	C	23.60	42.32	32.90	86.96	49.16	29.08
	R ²	0.99	0.97	0.99	0.98	0.99	0.98

L'ajustement linéaire de $\log(q_e - q_t)$ ne convient pas au vu des coefficients de corrélation bas et aux valeurs très différentes de $Q_e(\text{calc})$ et $Q_e(\text{exp})$. Par contre le tracé de t/Q_t en fonction de t donne une bonne droite avec un coefficient de régression $R^2 > 0,98$,

PARTIE C : APPLICATIONS ADSORPTIVES ET PHOTOCATALYTIQUES

CHAPITRE I : Adsorption des colorants synthétiques par des charbons modifiés

confirmant l'adaptation de cette équation sur la cinétique du Réactif Noir 5 et Acide Orange 7 pour tous les systèmes étudiés. Les valeurs de Q_e calculées avec l'équation de pseudo-premier ordre sont aussi largement différentes de celles obtenues expérimentalement, ce qui confirme que le modèle de premier ordre n'obéit pas cette cinétique. Au contraire, des valeurs de Q_e calculées selon l'équation de pseudo-deuxième ordre sont assez proches des résultats expérimentaux. Cela révèle une étape limitante du processus d'adsorption, et que le mécanisme d'adsorption caractérisé par le transfert de masse à la surface de l'adsorbant [130,131].

L'équation de diffusion intraparticulaire a été aussi appliquée aux résultats expérimentaux. Nous avons tracé Q_t en fonction de $t^{1/2}$ pour deux différentes concentrations de chaque colorant. Nous avons observé qu'il y a trois étapes. Au début de l'adsorption il y a une région linéaire qui représente le recouvrement rapide de la surface, suit une deuxième étape linéaire qui représente la diffusion dans les pores, et finalement une région linéaire horizontale qui représente l'équilibre d'adsorption. Les paramètres K_{int} et C sont déterminés à partir de la deuxième étape linéaire. Le paramètre C est proportionnel à l'épaisseur de la couche limite [51,52].

I.4 Conclusion

Dans cette partie nous avons étudié la rétention de deux colorants textiles (Réactif Noir 5 et Acide Orange 7), en régime statique, sur le charbon actif à base de Marc de raisins activé chimiquement par l'acide phosphorique, les particules d'anatase et l'hybride synthétisé à partir de ces deux derniers. L'influence de certains paramètres (temps, dose, pH, T°, isotherme) sur la rétention des adsorbats a été vérifiée et discutée.

Cette étude montre que les matériaux préparés peuvent éliminer des colorants des solutions aqueuses. Les résultats expérimentaux ont montré que :

- Le taux d'adsorption dépend du pH de la solution ; il est plus important pour les colorants anioniques à pH faibles ;
- L'élévation de la température diminue la quantité adsorbée. Cependant, on propose une physisorption pour l'adsorption de ces deux colorants ;
- Les isothermes d'adsorption sont de types : I dans le cas du Réactif Noir 5 et II dans le cas de l'Acide Orange 7 ;
- La cinétique d'adsorption des colorants anioniques pourrait être considérée comme du pseudo deuxième ordre ;
- Le Marc de raisin montre un grand potentiel pour l'élimination des colorants anioniques, puisque aucun équipement coûteux n'est exigé et vu l'abondance de ce matériau qui peut contribuer à la dépollution des eaux usées ;
- Les matériaux tels utilisés retiennent les colorants azoïques sans auto-régénération. Un transfert de pollution est opéré d'une phase liquide vers une autre solide. Il serait judicieux d'exploiter le côté photosensibles de nos matériaux afin de dégrader in-situ les dits composés et éventuellement régénérer le charbon actif.

Chapitre II : Adsorption des colorants synthétiques par des charbons modifiés

C.II.1. Introduction :

L'élimination de deux colorants azoïques (RB5 et AO7) par les trois matériaux CAP marc de raisin, TiO₂ et hybride CAP-TiO₂ a été réalisée dans une obscurité totale afin d'éliminer toute interférence avec d'autres phénomènes tels que la dégradation ou la minéralisation

Ce chapitre se propose d'étudier l'adsorption des colorants azoïques RB5 et AO7 sur les trois matériaux caractérisés. Cette étude répondra essentiellement aux questions relatives au rôle que joue l'adsorption dans le processus catalytique en général, et photocatalytique en particulier.

Comme toute étude d'adsorption, l'effet de certains paramètres sur la capacité de rétention est à optimiser. Il s'agit de : temps, dose, pH, température et concentration en colorant, charbon actif à base de Marc de raisin, l'anatase et l'hybride synthétisé à partir de ces deux derniers.

C.II.2. Cinétique d'adsorption

De la mise en contact d'une suspension contenant le support à étudier avec le colorant (RB5 ou AO7), résulte une interaction. A mesure que le temps s'écoule, la quantité adsorbée augmente. Les cinétiques d'adsorption des deux colorants ont été réalisées à pH initial de la solution pour des concentrations initiales de 20, 40, 60 et 100μM, et sont montrées sur les figures C.II.1-3.

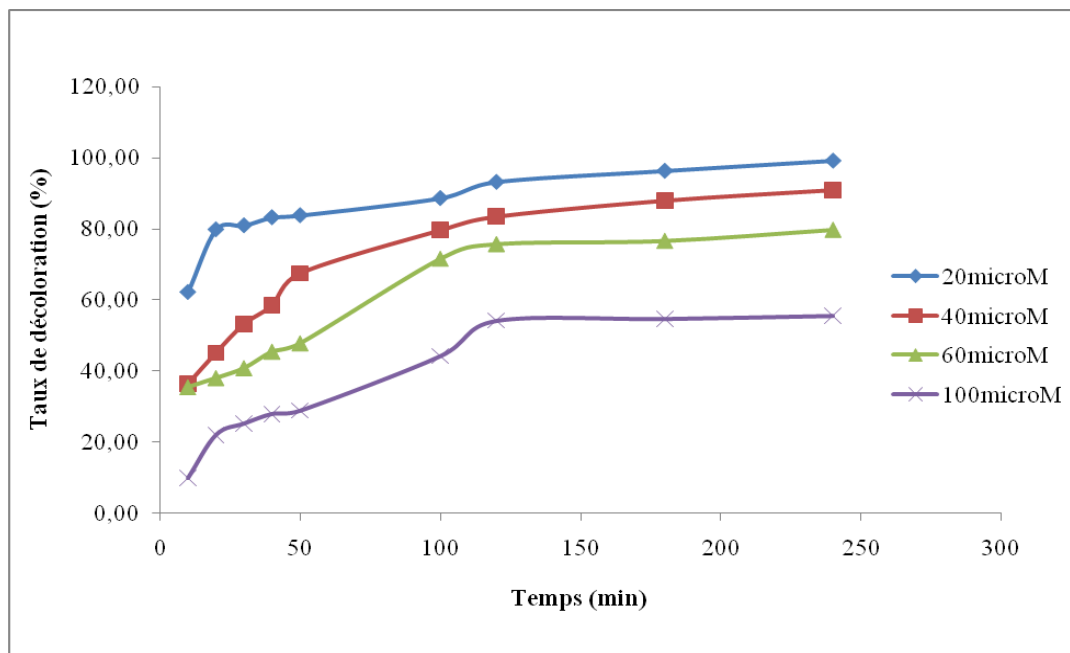


Figure C.II.1 : Taux d'élimination du réactif Noir 5 en fonction du temps par le charbon actif à base de Marc de raisin.

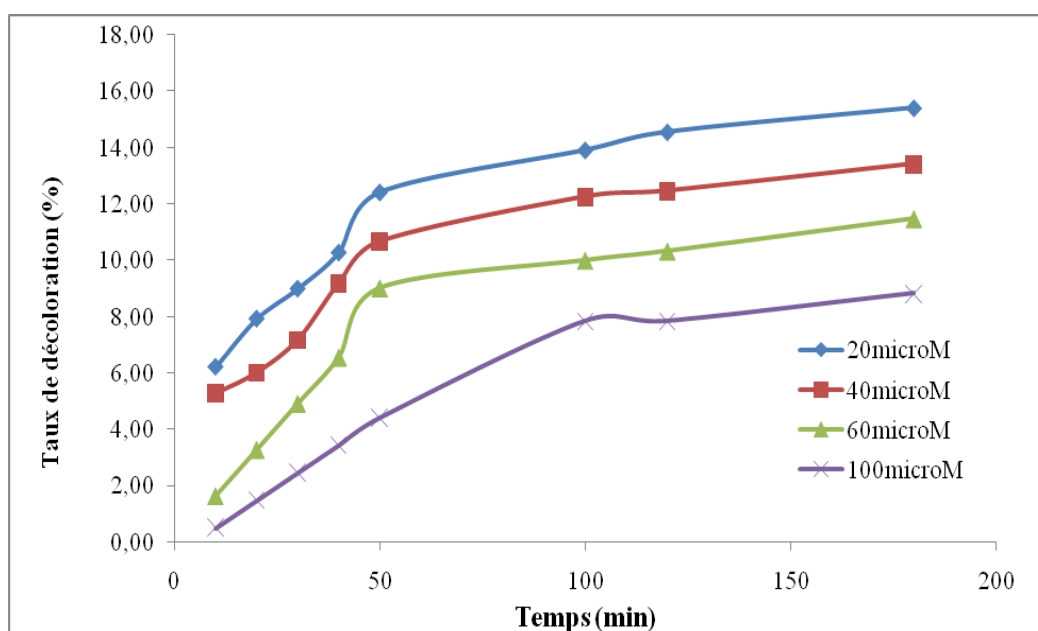


Figure C.II.2 : Taux d'élimination du réactif Noir 5 en fonction du temps par le TiO₂-Anatase.

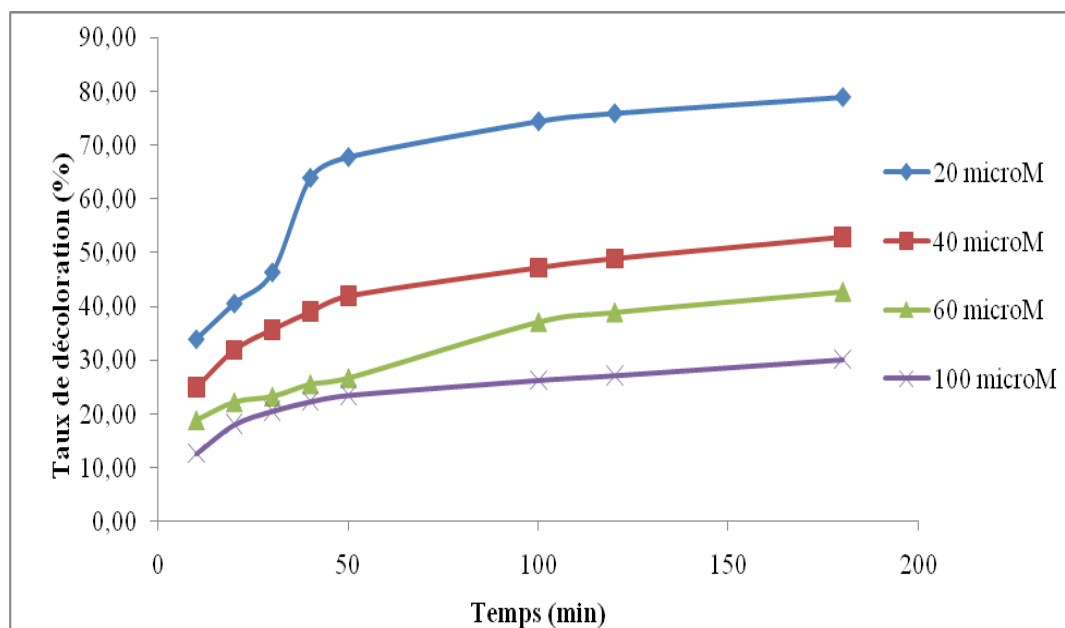


Figure C.II.3 : Taux d'élimination du réactif Noir 5 en fonction du temps par l'hybride CAP-TiO₂.

Les figures exposent les résultats obtenus pour le Réactif Noir 5 par les trois matériaux étudiés (CAP, TiO₂-Anatase et CAP-TiO₂). Le pourcentage d'élimination de ces substances augmente au cours du temps jusqu'à atteindre une valeur constante, caractéristique de l'état d'équilibre entre le support et la substance présente dans la solution aqueuse. Ces figures montrent que l'équilibre est atteint assez rapidement pour l'hybride et l'anatase par rapport au charbon actif à base de Marc de Raisin. Cette différence s'explique peut être par les phénomènes de transfert mis en jeu au cours de l'adsorption [45-48]. D'autre part, nous constatons que les taux d'élimination du colorant sont relativement importants pour le CAP et l'hybride et assez faibles pour le TiO₂-anatase. Résultat prévisible et en relation directe avec la surface spécifique ; en effet, l'efficacité du procédé suit la séquence annoncée dans le chapitre II (partie B), soit : CAP > CAP-TiO₂ > TiO₂. Les résultats complets sont tabulés dans l'annexe B.

Pour confirmer ce résultat, nous avons soumis l'AO7 aux mêmes interactions dans des conditions opératoires identiques à celle du RB5. Les résultats sont montrés par les figures C.II.4-6.

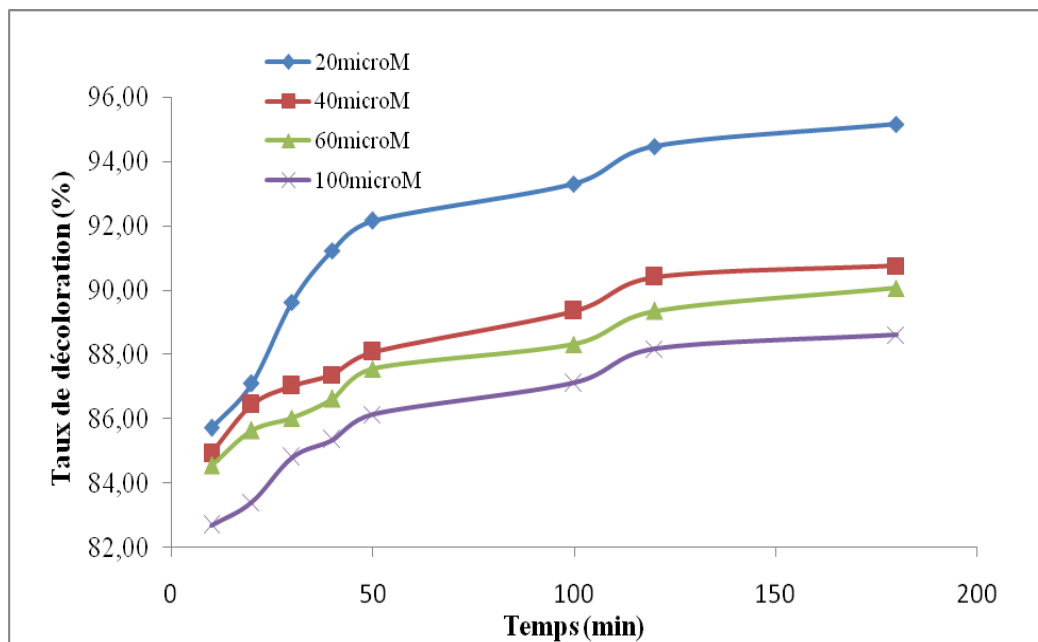


Figure C.II.4 : Taux d'élimination de l'Acide Orange 7 en fonction du temps par le charbon actif à base de Marc de raisin.

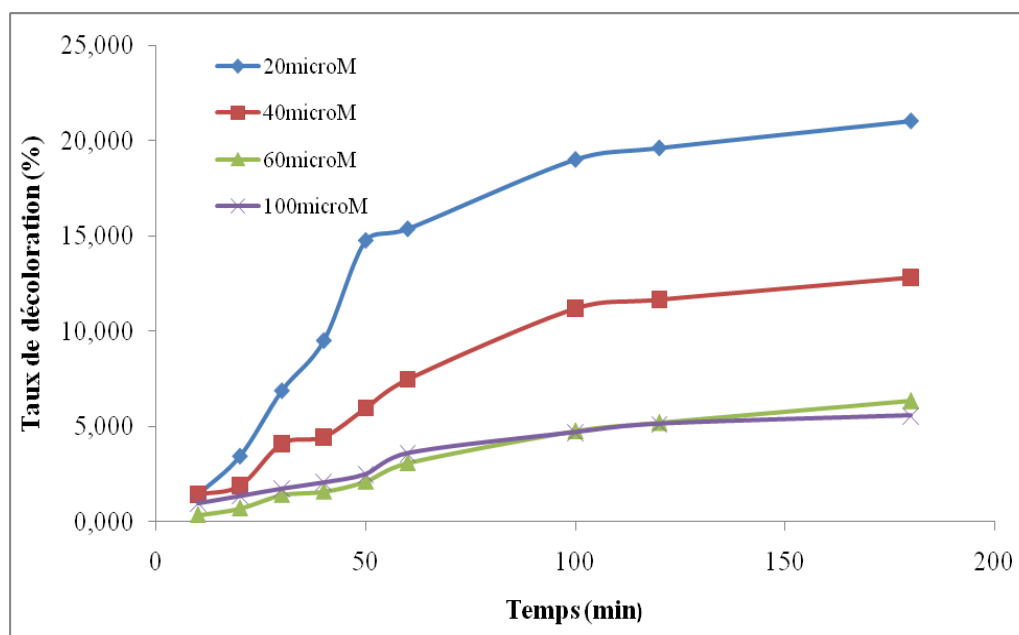


Figure C.II.5 : Taux d'élimination de l'Acide Orange 7 en fonction du temps par le TiO₂-Anatase.

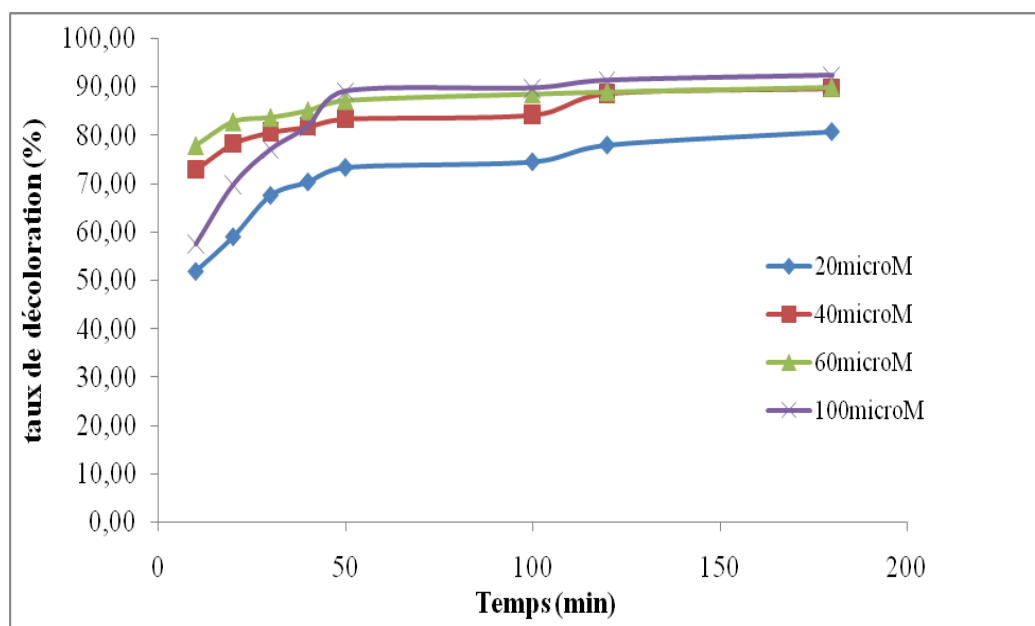


Figure C.II.6: Taux d'élimination de l'Acide Orange 7 en fonction du temps par l'hybride CAP-TiO₂.

Les figures C.II.1-6 montrent que la vitesse d'adsorption est rapide en début du processus et devient de plus en plus lente au cours du temps d'agitation pour atteindre l'équilibre. On note que les capacités d'adsorption de RB5 et AO7 sur le charbon actif à base de marc de raisin et l'hybride sont plus grandes par rapport à celle du TiO₂-Anatase.

Là aussi, nous remarquons que les capacités adsorptives sont très importante pour le CAP, moins pour l'hybride et largement plus faibles pour le TiO₂ possédant une surface spécifique négligeable devant les deux autres matériaux.

Pour chaque système matériau-colorant, un temps supposé amplement suffisant pour atteindre l'équilibre pour toutes les expériences, a été considéré. Ces temps ont été sommairement résumés dans le tableau C.II.1.

Tableau C.II.1. Détermination du temps d'équilibre pour l'adsorption de RB5 et AO7 par les trois matériaux étudiés.

	CAP	TiO ₂ -Anatase	Hybride
Réactif Noir 5	120 min	100 min	100 min
Acide Orange 7	100 min	100 min	100 min

C.II.3. Etude de l'influence de la masse du support :

Sur les figures C.II.7-9, nous avons représenté la variation des taux de décoloration en fonction du rapport de la masse du support étudié sur le volume de la solution. Les résultats détaillés sont regroupés dans les tableaux figurant sur l'annexe B.

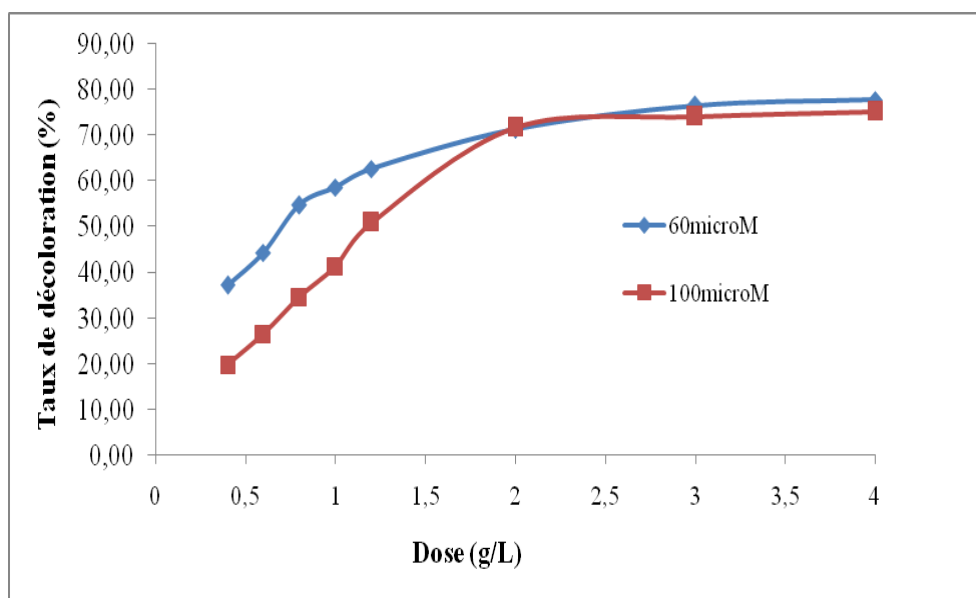


Figure C.II.7 : Pourcentage d'élimination du Réactif Noir 5 en fonction de la dose du charbon actif à base de Marc de raisin.

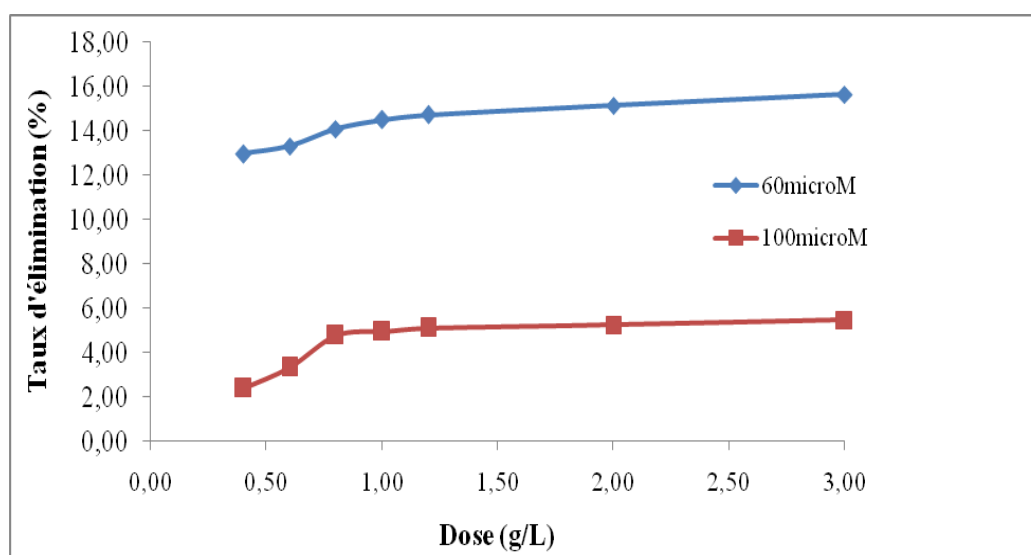


Figure C.II.8 : Pourcentage d'élimination du Réactif Noir 5 en fonction de la dose du TiO₂-Anatase.

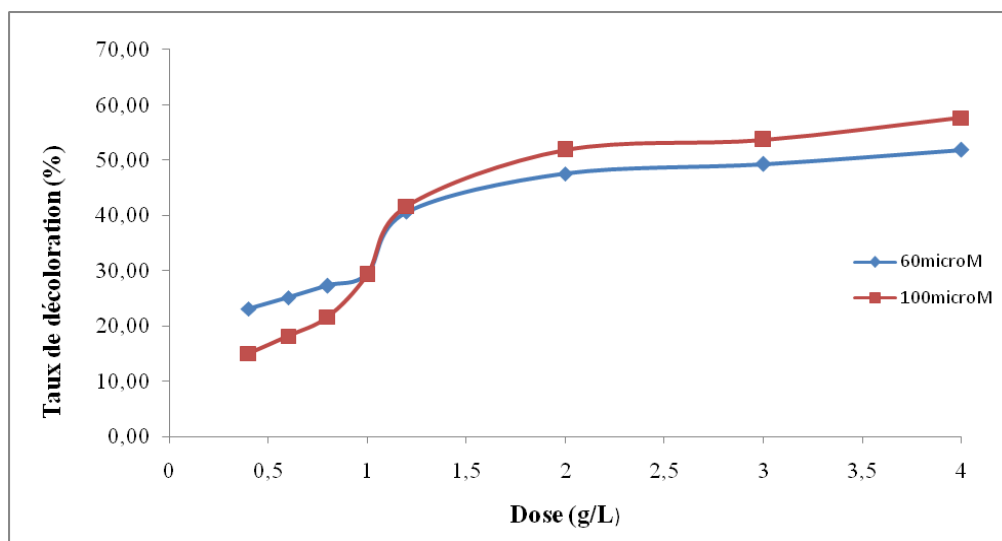


Figure C.II.9 Pourcentage d'élimination du Réactif Noir 5 en fonction de la dose de l'hybride CAP-TiO₂.

Ces courbes montrent que les taux de décoloration sont minimaux pour les faibles doses de matériaux et augmentent avec l'augmentation de cette dose pour se stabiliser à grandes valeurs et inversement pour les quantités adsorbées sont maximales pour les faibles doses et minimales pour les fortes doses.

Cette variation est due à une augmentation de l'air superficielle libre des particules de support pour les faibles doses. En effet, la diminution de la concentration de la suspension du matériau, entraîne la dispersion des particules dans la phase aqueuse. Par conséquent, les surfaces adsorbantes seront plus exposées. Ceci facilitera l'accessibilité d'un grand nombre de sites libre du support aux molécules [49,50].

Di Toro et al. [51] et Severston et al. [52] ont attribué cette diminution à une désorption du composé adsorbé suite à l'augmentation des collisions inter-particulaires quand la masse d'adsorbant augmente.

D'autre part, Van Hoff et Andreus [53] expliquent la diminution de la quantité retenue observée par une diminution de la diffusion moléculaire du soluté quand la masse d'adsorbant augmente. Par conséquent, le temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre serait plus long.

Pour étudier davantage cet effet, nous avons appliqué le même protocole pour l'orange II. Les figures C.II.10-12 présentent les taux d'élimination de ce dernier en fonction des doses des matériaux.

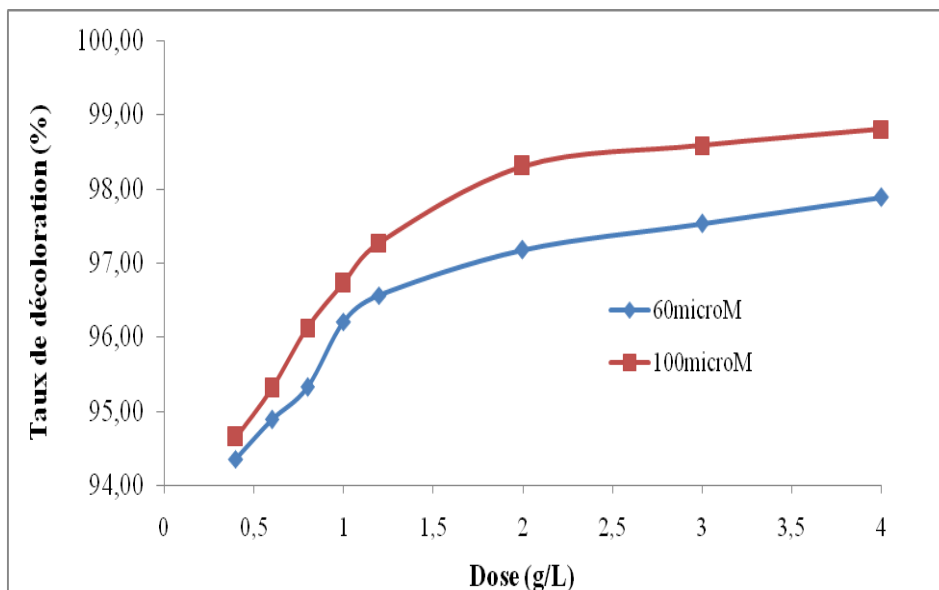


Figure C.II.10 : Pourcentage d'élimination de l'Acide Orange 7 en fonction de la dose du charbon actif à base de Marc de raisin.

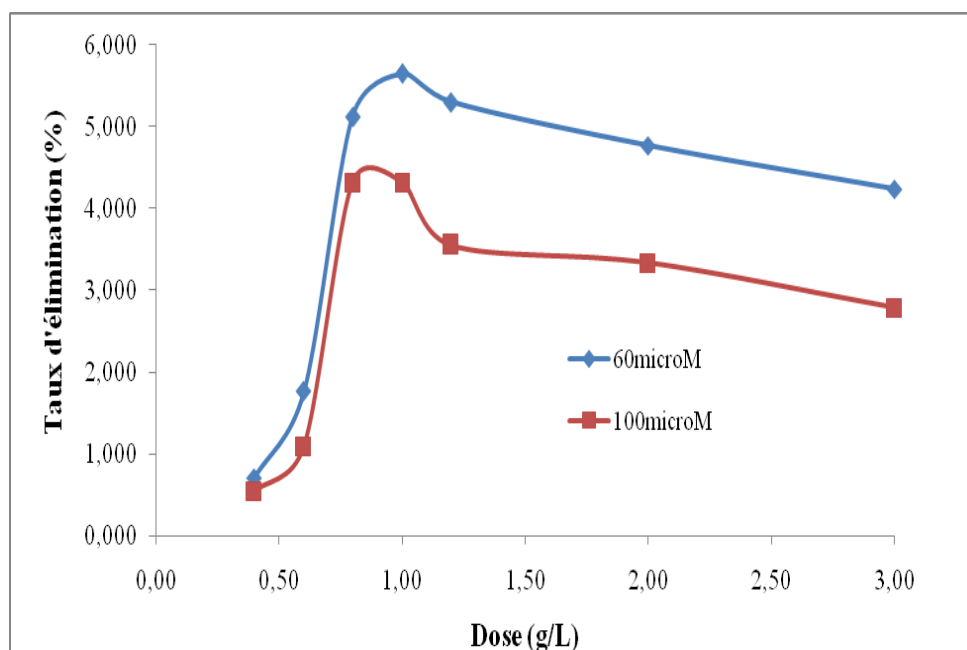


Figure C.II.11 : Pourcentage d'élimination de l'Acide Orange 7 en fonction de la dose du TiO_2 -Anatase.

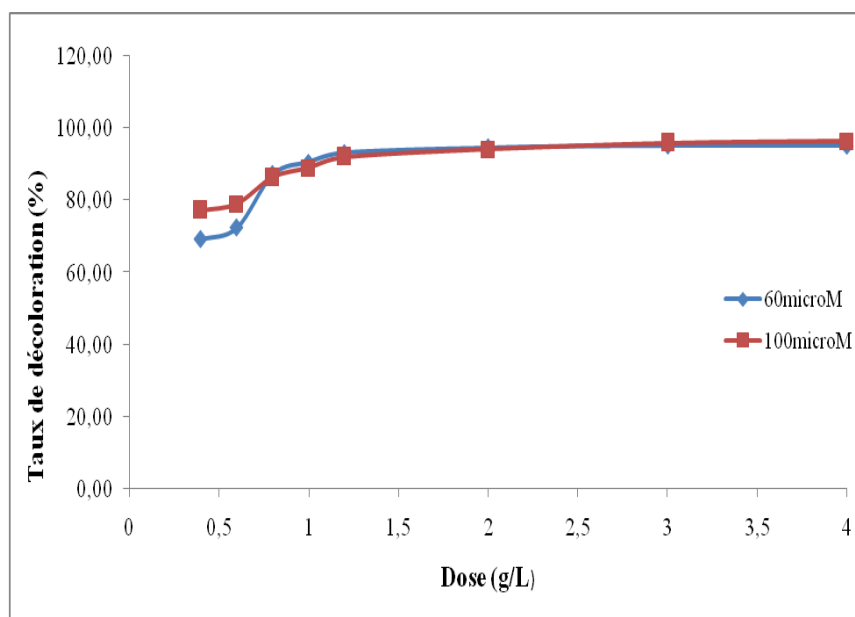


Figure C.II.12: Pourcentage d'élimination de l'Acide orange 7 en fonction de la dose de l'hybride CAP-TiO₂.

Les figures montrent que le pourcentage d'élimination de l'Acide Orange 7 est différent pour tous les adsorbants et augmente avec l'augmentation de la dose du support employé. Les résultats détaillés pour l'AO7 sont regroupés dans les tableaux figurant sur l'annexe B. Les mêmes constatations sont observées pour l'AO7 qui semble bien s'adsorber sur le CAP et l'hybride mais très faiblement sur TiO₂-anatase.

Le tableau C.II.2 présente les doses donnant le taux d'adsorption le plus élevé. Par conséquent, ces concentrations d'adsorbant ont été employées dans le reste de notre travail.

Tableau C.II.2. Détermination des doses pour l'adsorption des substances par les trois matériaux étudiés.

	CAP	TiO ₂ -Anatase	Hybride
Réactif Noir 5	2,0 g/L	1,0 g/L	2,0 g/L
Acide Orange 7	1,2 g/L	1,0 g/L	1,2 g/L

C.II.4. Effet du pH sur l'adsorption

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption. Il peut conditionner à la fois la charge superficielle de l'adsorbant ainsi que la structure de l'adsorbat. Cette grandeur caractérise les eaux et sa valeur dépendra de l'origine de l'effluent. La technique de traitement à adopter dépendra fortement de la valeur du pH. C'est la raison pour laquelle, dans toute étude relative à l'adsorption l'optimisation de la capacité d'adsorption en fonction du pH est indispensable [54-57].

Dans notre étude, nous avons suivi l'effet du pH sur l'adsorption de chaque colorant pour des concentrations initiales de 60 et 100 μM et un rapport déjà déterminé pour chaque système matériau-colorant. L'acidification du milieu a été réalisée en y additionnant quelques gouttes d'acide chloridrique concentré. De la soude concentrée a été utilisée pour avoir des pH basiques. Les résultats d'adsorption de RB5 et AO7 en fonction du pH sont tabulés dans l'annexe B, et illustrés sur les figures C.II.13-15.

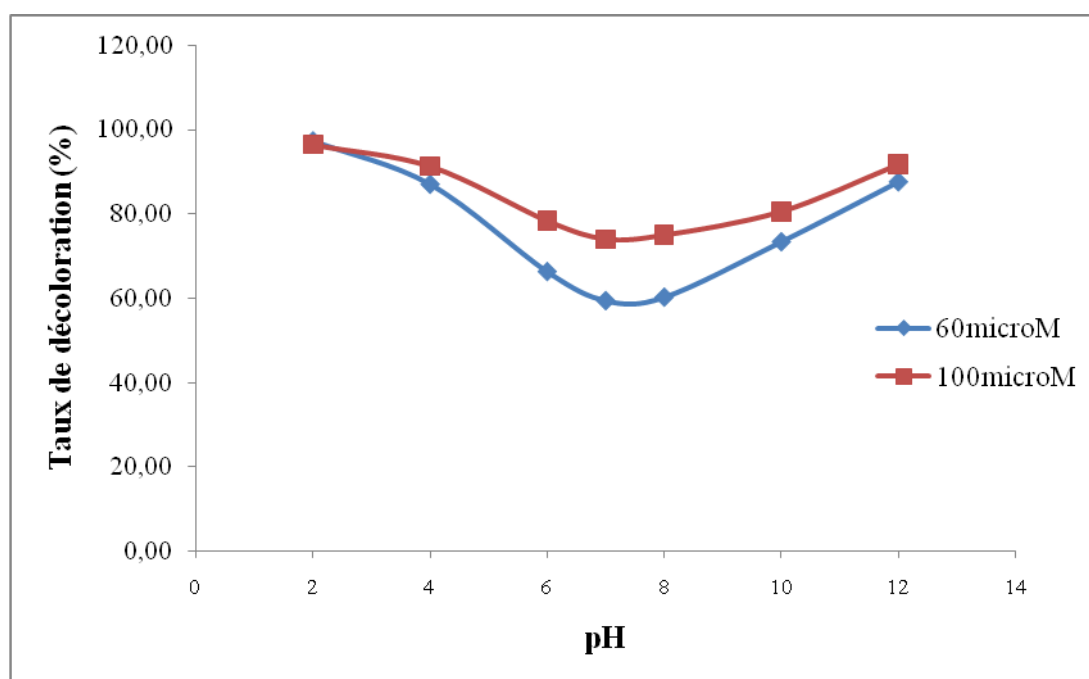


Figure C.II.13 : Effet du pH sur l'adsorption du RB5 par le charbon actif à base de Marc de raisin.

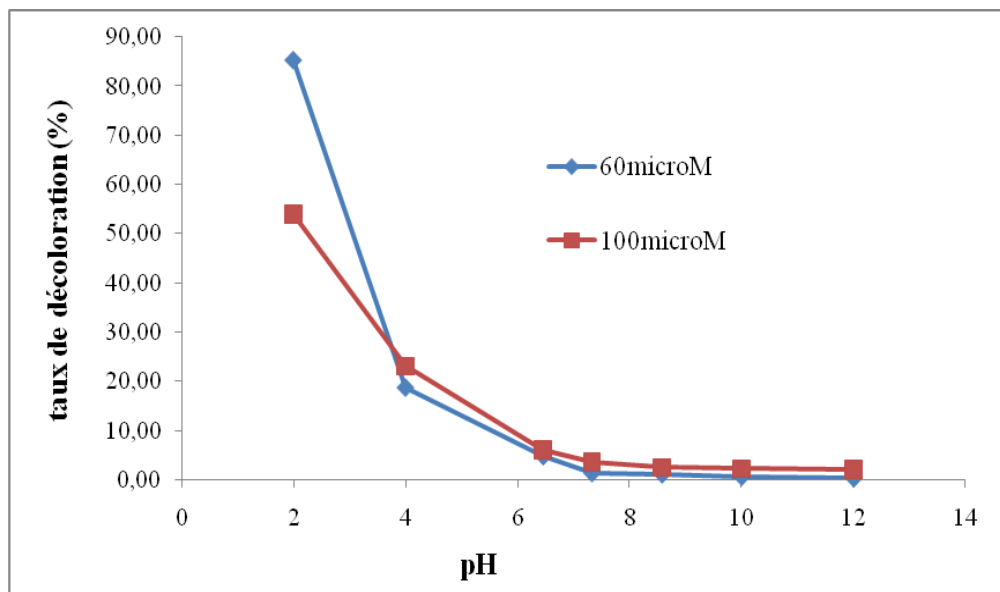


Figure C.II.14: Effet du pH sur l'adsorption du RB5 par le TiO₂-Anatase.

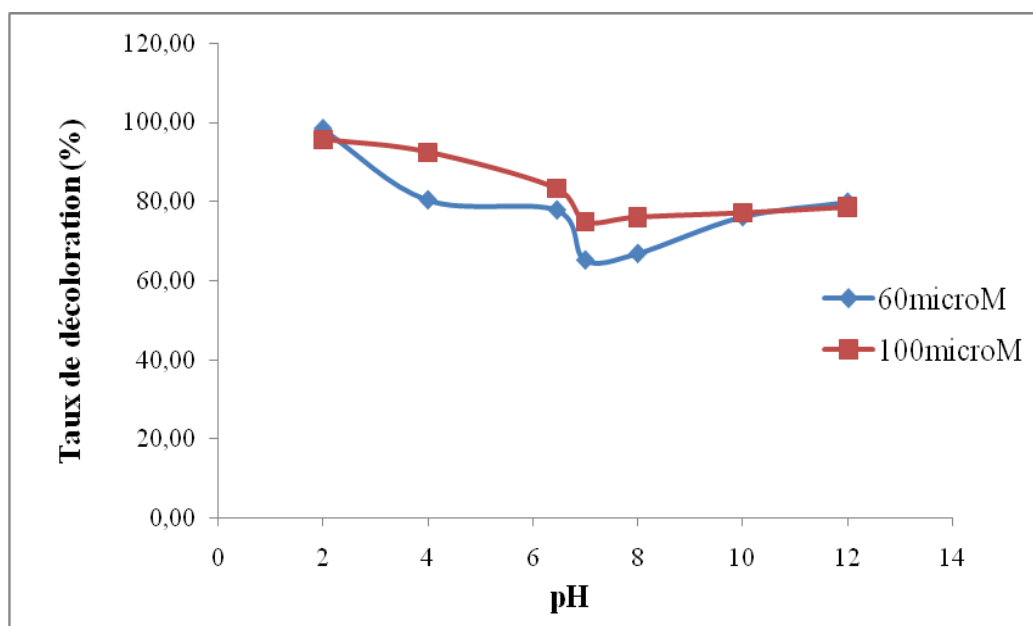


Figure C.II.15 : Effet du pH sur l'adsorption du RB5 par le l'hybride CAP-TiO₂.

PARTIE C : Applications adsorptives et photocatalytiques

Chapitre II : Adsorption des colorants synthétiques par des charbons modifiés.

Les courbes des figures montrent que, pour le charbon actif issu de Marc de Raisin et l'hybride de CAP-TiO₂, les meilleurs taux d'élimination du Réactif Noir 5 sont obtenus à pH= 2. Ceci pourrait s'expliquer par le fait qu'à une forte valeur acide du pH, une attraction électrostatique importante existe entre la surface de l'adsorbant chargé positivement et le colorant acide anionique. Quand le pH du système augmente, le nombre de sites chargés négativement augmente et le nombre de sites chargés positivement diminue.

Aussi, l'adsorption du colorant acide à des pH alcalin est due à la présence d'un excès d'ions hydroxyle, qui sont en compétition avec les anions du colorant acide pour les sites d'adsorption [58,59]. Il est suggéré que l'augmentation dans la sorption à faible pH dépend non seulement des propriétés associées à la surface de l'adsorbant mais aussi à la structure du colorant, sous ces conditions une plus haute adsorption des colorants anioniques est favorisée par un milieu acide comparativement à un milieu basique [60,61]. Ces interactions sont en accord avec ceux obtenus dans notre travail ; cependant l'effet du pH à l'équilibre solide/liquide peut-être expliqué sur la base de l'interaction chimique entre surface chargée et groupement de substitution du colorant. En effet, le succès du processus d'adsorption dépend fortement de la présence et la disponibilité de contre-ions qui retiennent les espèces désirables à la surface de l'adsorbant.

La compréhension du mécanisme d'adsorption peut-être élucidé à travers la détermination du pHzpc de l'adsorbant. L'adsorption des cations est favorisé à pH > pHzpc ; l'adsorption des anions est favorisé à pH < pHzpc. Pour les adsorbants utilisés dans cette étude la valeur de pHzpc pour le charbon actif et l'hybride est de 6.4 et 7, coïncide avec la valeur initiale du pH de la solution qui est de 6.45. Dans ces conditions l'adsorption du colorant anionique est soutenue par un environnement acide [62].

On peut aussi expliquer cette variation par la nature de la surface du charbon actif utilisé. Les caractéristiques de ces adsorbants en termes de surface spécifique, de micro et mésoporosité, et des groupements fonctionnels à la surface.

Pour les particules de TiO₂-Anatase, on note une augmentation du taux de décoloration en milieu acide (2 et 4) et chute brusquement en milieu basique pour un pH supérieur à 7. Le point de charge nulle du TiO₂-Anatase est de **6.80**. Pour des valeurs supérieures à 6.80, la surface des particules d'anatase se charge négativement. Et pour des valeurs de pH inférieur, elle se charge positivement. Par conséquent les interactions adsorbant-adsorbat pour les

PARTIE C : Applications adsorptives et photocatalytiques

Chapitre II : Adsorption des colorants synthétiques par des charbons modifiés.

colorants anioniques (Réactif Noir 5) avec le TiO_2 -Anatase deviennent progressivement significatives pour des valeurs de pH plus faibles que 6.80.

Le même travail a été réalisé sur le deuxième azoïque pour confirmer les résultats obtenus. Les figures C.II.16-18 montrent la variation de l'élimination de l'AO7 en fonction du pH à la dose optimisée.

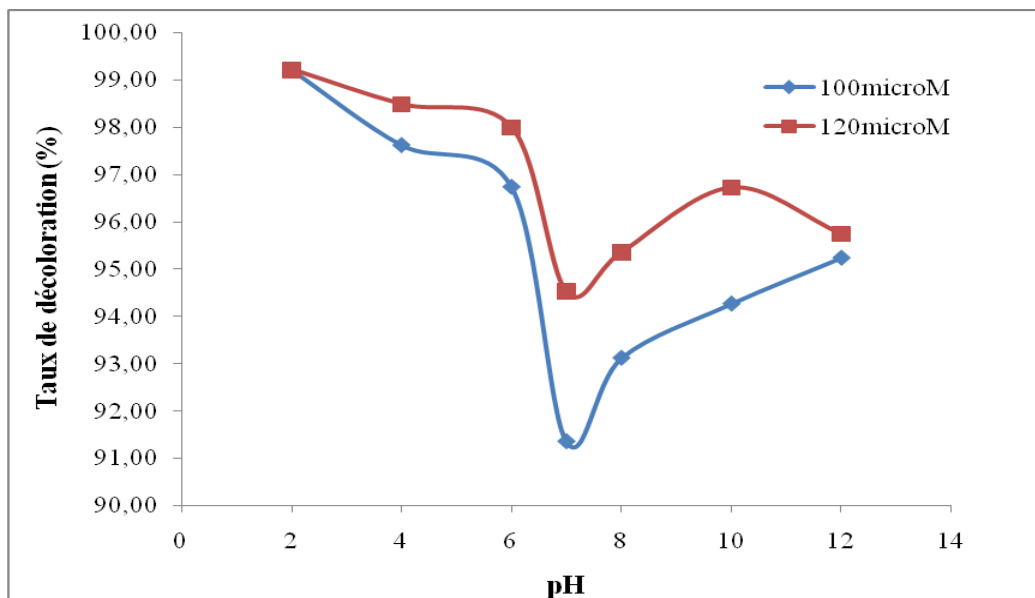


Figure C.II.16: Effet du pH sur l'adsorption de l'AO7 par le charbon actif à base de Marc de raisin.

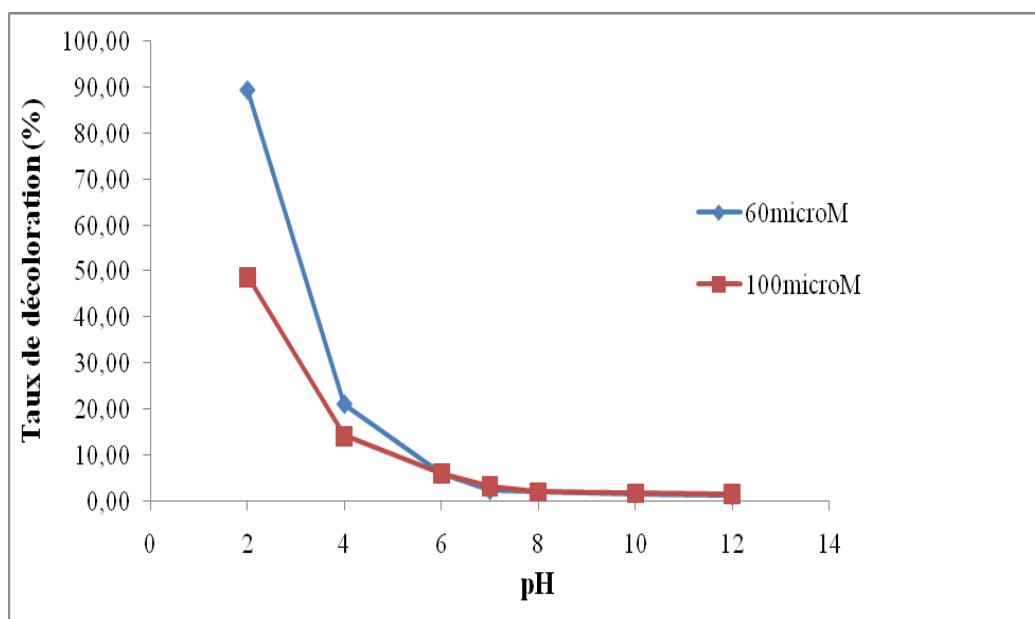


Figure C.II.17 : Effet du pH sur l'adsorption de l'AO7 par le TiO_2 -Anatase.

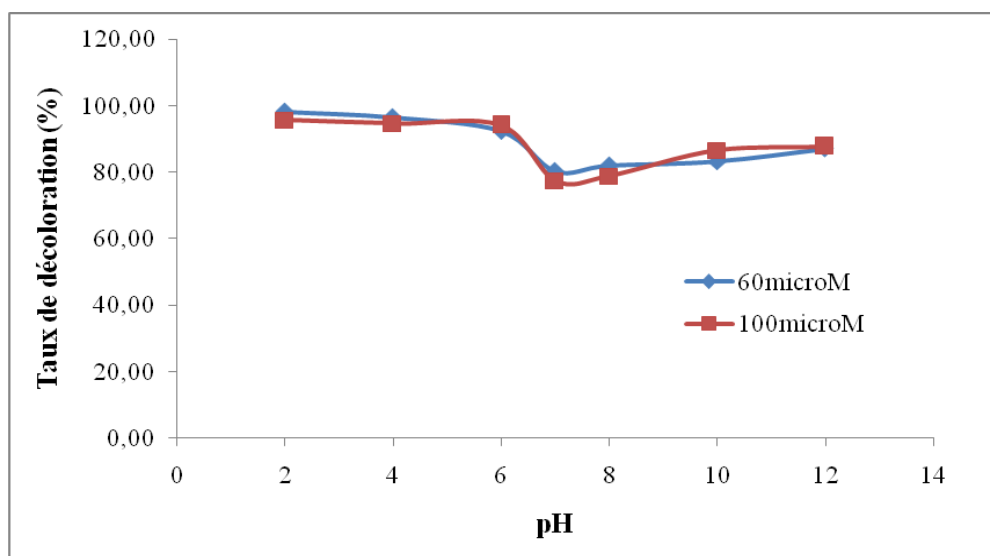


Figure C.II.18 : Effet du pH sur l'adsorption de l'AO7 par l'hybride CAP-TiO₂.

On peut observer sur les figures que les meilleurs pourcentages d'éliminations de l'Acide Orange 7 sont obtenus à des valeurs de pH acides pour tous les adsorbants. Ceci peut être expliqué sur la base du point de charge zéro pour les adsorbants étudiés. A un pH inférieur à ce point, la charge à la surface est positive, ce qui provoque une attraction électrostatique supérieure des anions de colorant, menant à une adsorption plus élevée pour l'Acide Orange 7. A un pH supérieur au pH_{pcz}, la surface devient négative donc il y a une répulsion entre les ions OH⁻ dans la solution et la charge négative du support diminuant ainsi l'adsorption. Le tableau C.II.3 résume les valeurs de pH optimales pour une adsorption maximale.

Tableau C.II.3. Valeurs optimales du pH pour l'adsorption des deux colorants par les trois systèmes étudiés.

	CAP	TiO ₂ -Anatase	Hybride
Réactif Noir 5	2	2	2
Acide Orange 7	2	2	2

C.II.5. Effet de la température

La température a deux effets majeurs sur le processus d'adsorption. D'une part, son augmentation favorise la diffusion des molécules à travers la couche limite externe et les pores internes des particules de l'adsorbant, suite probablement à la diminution de la viscosité de la solution. Cette augmentation aurait aussi un effet sur la capacité d'adsorption [63].

Les résultats de ces mesures sont mentionnés dans l'annexe B. Les courbes des figures C.II.19-21 traduisent l'effet de la température sur les taux de décoloration des deux colorants.

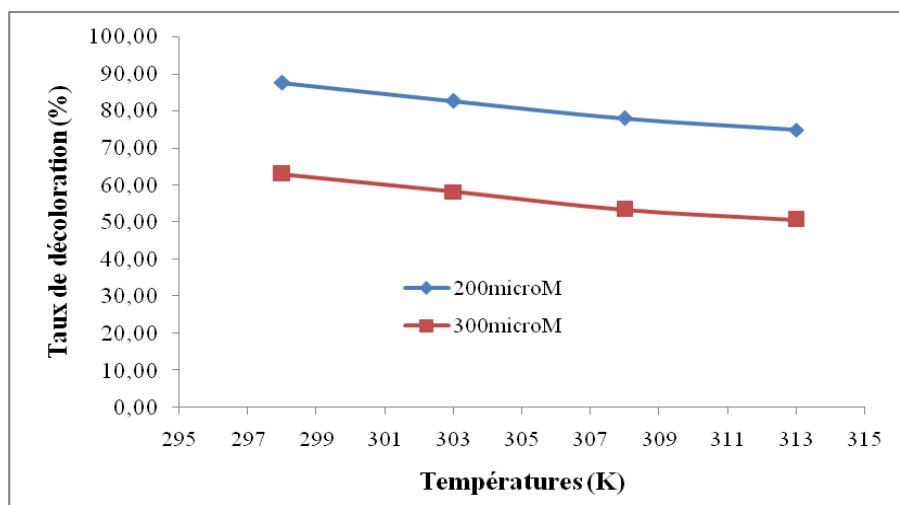


Figure C.II.19: Effet de la température sur l'adsorption de RB5 par le charbon actif à base de Marc de raisin.

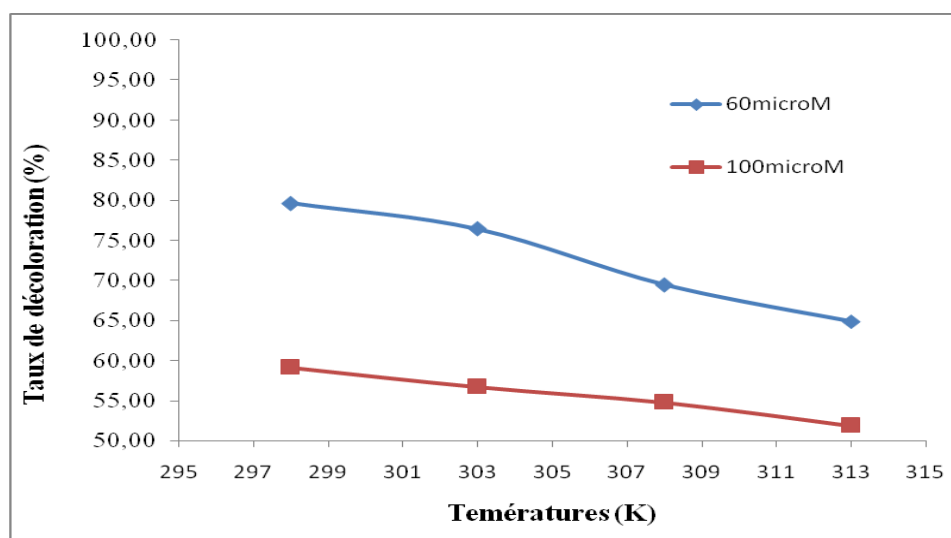


Figure C.II.20 : Effet de la température sur l'adsorption de RB5 par le TiO₂-Anatase.

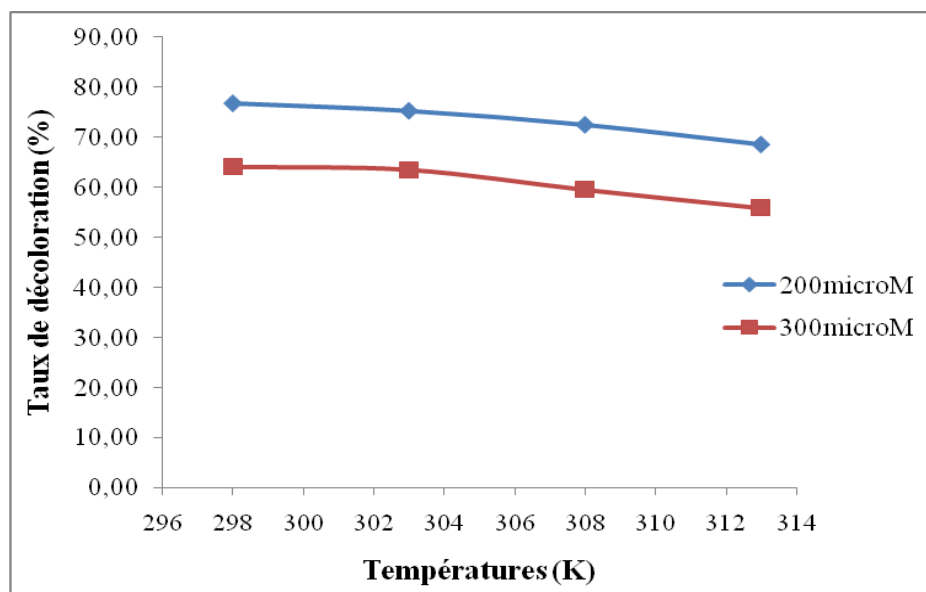


Figure C.II.21 : Effet de la température sur l'adsorption de RB5 par l'hybride CAP-TiO₂.

On peut déduire à partir des figures que l'excitation thermique de la réaction d'adsorption n'a pas amélioré les capacités d'adsorption pour tous les adsorbants. En effet, lorsque la température augmente on assiste à une diminution de capacité d'élimination pour tous les systèmes. La même stratégie a été appliquée sur le colorant AO7, dont les résultats sont illustrés sur les figures C.II.22-24.

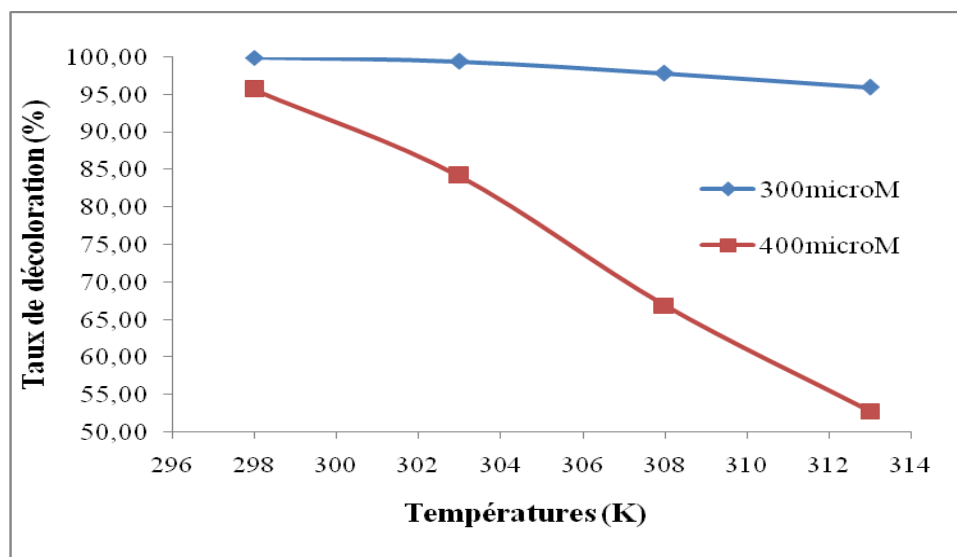


Figure C.II.22: Effet de la température sur l'adsorption de l'AO7 par le charbon actif à base de Marc de raisin.

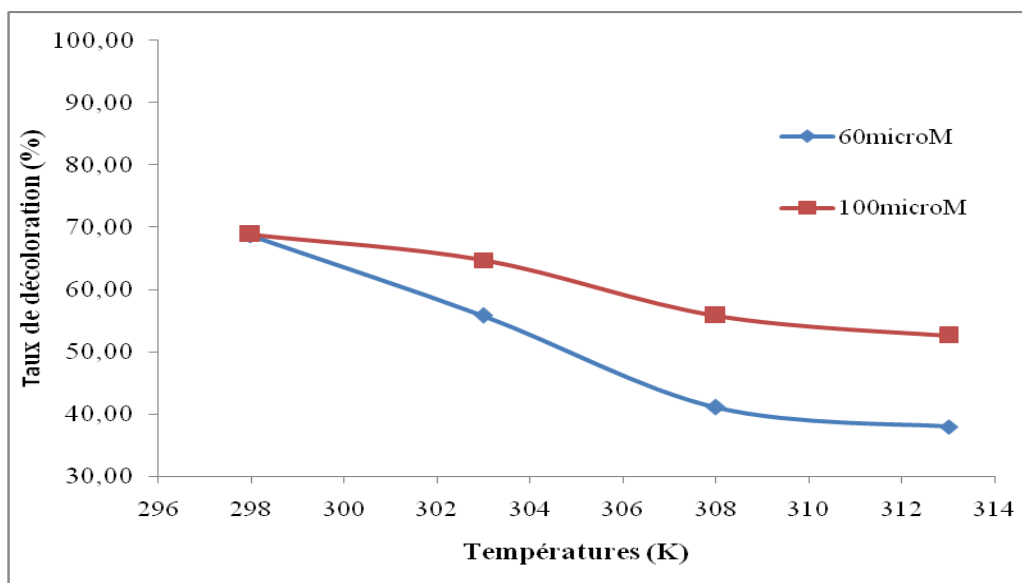


Figure C.II.23: Effet de la température sur l'adsorption de l'AO7 par le TiO₂-Anatase.

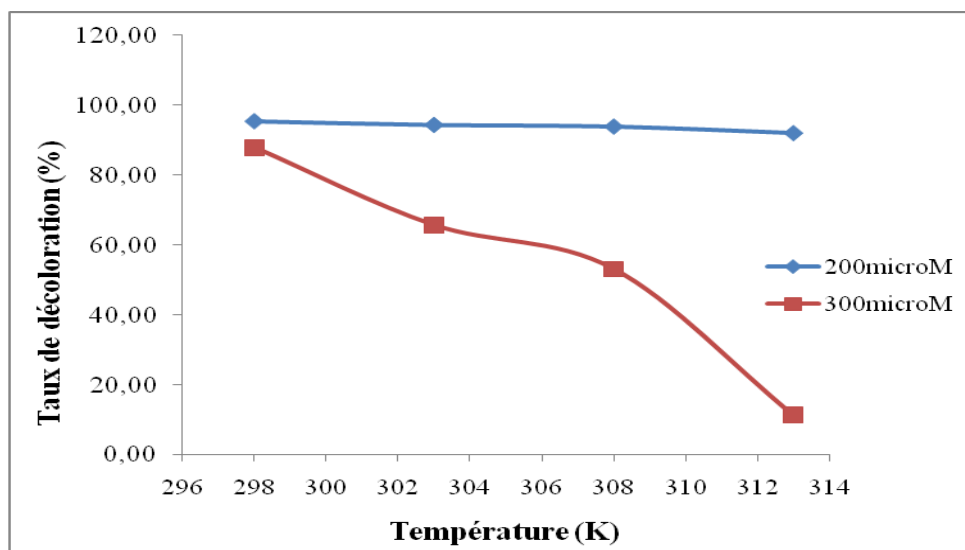


Figure C.II.24 : Effet de la température sur l'adsorption de l'AO7 par l'hybride CAP-TiO₂.

Les mêmes résultats ont été obtenus pour l'Acide Orange 7. Les courbes indiquent que les taux d'élimination diminuent avec l'augmentation de la température.

PARTIE C : Applications adsorptives et photocatalytiques

Chapitre II : Adsorption des colorants synthétiques par des charbons modifiés.

La diminution du taux d'élimination et la capacité d'adsorption avec l'augmentation de la température est due au relevé de l'étape de désorption dans le mécanisme de l'adsorption indiquant que le processus est exothermique. Il est connu que, la diminution de la capacité d'adsorption avec l'augmentation de la température est principalement due à l'affaiblissement des forces adsorptives entre les sites actifs du matériau et les molécules du colorant [64]. Pour un mécanisme conventionnel du système de physisorption, l'élévation de la température augmente habituellement la vitesse de l'équilibre d'adsorption, mais baisse la capacité d'adsorption à l'équilibre [65].

Pour confirmer ces résultats, on a calculé les paramètres thermodynamiques (ΔG° , ΔH° et ΔS°) liées au processus d'adsorption et le coefficient de distribution K_d . Les figures C.II.25-30 montrent la variation de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ afin d'en tirer les paramètres thermodynamiques à partir de l'origine et de la pente.

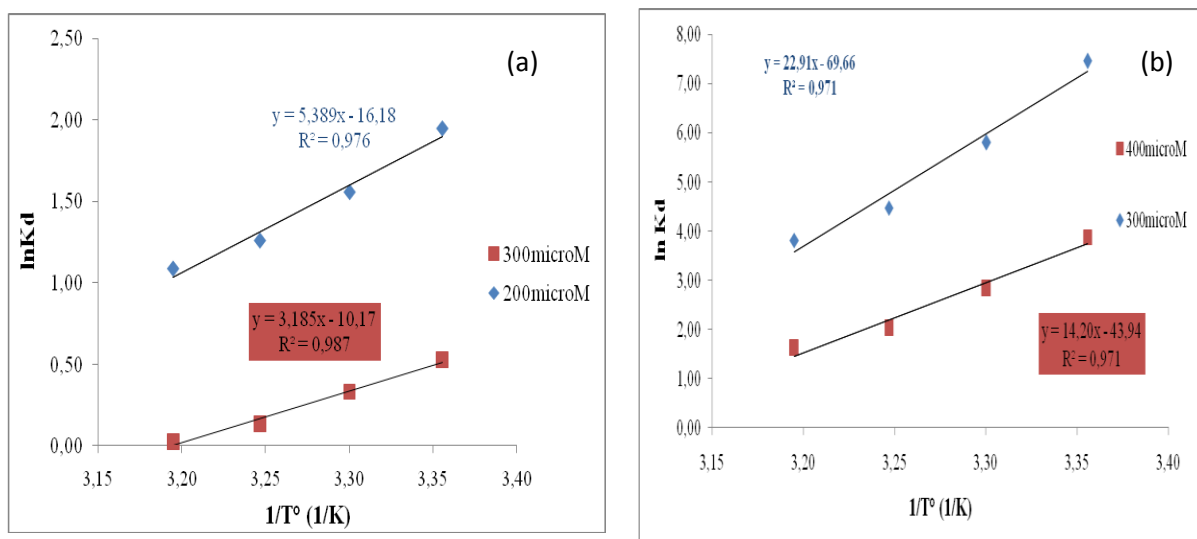


Figure C.II.25 : Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption du RB5 (a) et AO7 (b) par le charbon actif à base de Marc de Raisins.

PARTIE C : Applications adsorptives et photocatalytiques
Chapitre II : Adsorption des colorants synthétiques par des charbons modifiés.

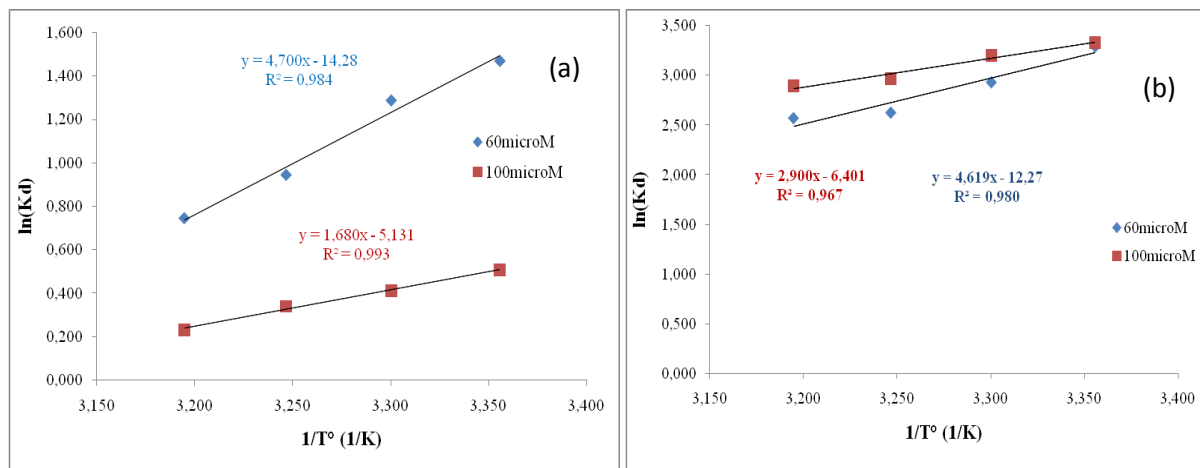


Figure C.II.26: Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption du RB5 (a) et AO7 (b) par le TiO₂-Anatase.

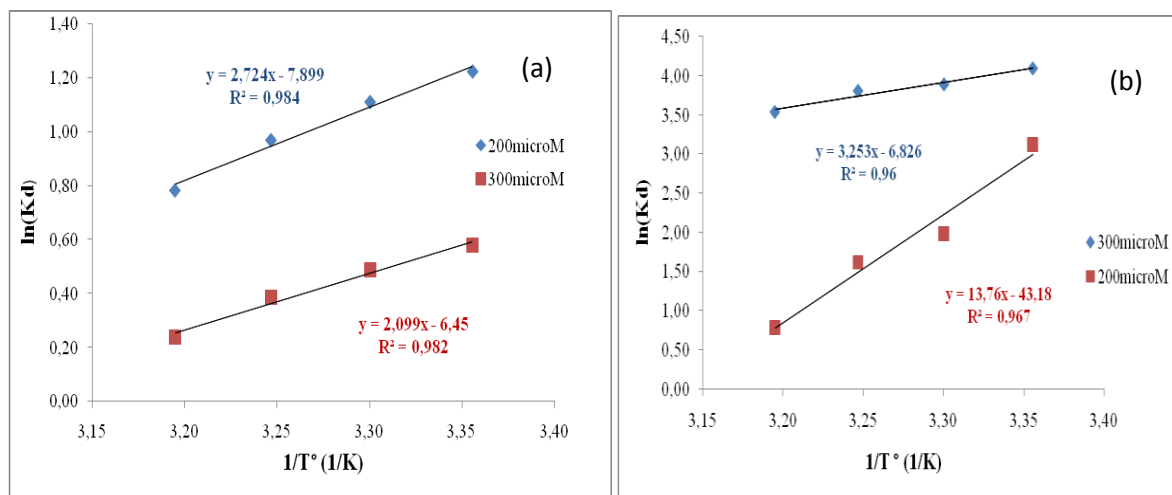


Figure C.II.27 : Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption du RB5 (a) et AO7 (b) par l'hybride CAP-TiO₂.

Les paramètres thermodynamiques les plus pertinents sont par la suite calculés et résumés dans le tableau C.II.4 et 5.

PARTIE C : Applications adsorptives et photocatalytiques
Chapitre II : Adsorption des colorants synthétiques par des charbons modifiés.

Tableau C.II.4. Paramètres thermodynamiques d'adsorption du Réactif Noir 5 par les trois systèmes étudiés.

Adsorbant	Concentration (μM)	ΔG° (KJ/mol)				ΔH° (KJ/mol)	ΔS° (KJ/mol K $^\circ$)
		T=298K	T=303K	T=308K	T=315K		
CAP	200	-4.826	-3.922	-3.224	-2.827	-0.054	-0.13
	300	-1.305	-0.832	-0.342	-0.063	-0.026	-0.085
TiO₂- Anatase	60	-3.642	-3.244	-2.418	-1.937	-0.039	-0.119
	100	-1.258	-1.040	-0.871	-0.603	-0.014	-0.042
Hybride CAP-TiO₂	200	-3.032	-2.798	-2.482	-2.038	-0.023	-0.017
	300	-1.435	-1.229	-0.989	-0.618	-0.017	-0.053

Tableau C.II.5. Paramètres thermodynamiques d'adsorption de l'Acide Orange 7 par les trois matériaux étudiés.

Adsorbant	Concentration (μM)	ΔG° (KJ/mol)				ΔH° (KJ/mol)	ΔS° (KJ/mol K $^\circ$)
		T=298K	T=303K	T=308K	T=315K		
CAP	300	-18.484	-14.604	-11.453	-9.933	-0.19	-0.579
	400	-9.595	-7.130	-5.180	-4.188	-0.118	-0.365
TiO₂- Anatase	60	-8.156	-7.386	-6.725	-6.692	-0.038	-0.102
	100	-8.252	-8.058	-7.59	-7.523	-0.024	-0.053
Hybride CAP-TiO₂	200	-10.128	-9.784	-9.738	-9.194	-0.114	-0.358
	300	-7.725	-4.993	-4.143	-2.039	-0.101	-0.256

PARTIE C : Applications adsorptives et photocatalytiques

Chapitre II : Adsorption des colorants synthétiques par des charbons modifiés.

Ces résultats montrent que le processus d'adsorption sur les différents adsorbants se fait avec des réactions spontanées et favorables ($\Delta G^\circ < 0$). Les valeurs de ΔH négatives, le critère le plus important durant l'adsorption, montrent que les réactions sont exothermiques [66-71].

Les valeurs de la chaleur d'adsorption obtenues pour nos échantillons confirment que les interactions avec les colorants sont de nature physique pour tous les matériaux et donc une adsorption physique ($\Delta H < 50 \text{ KJ/mol}$) [72].

La valeur négative de l'entropie confirme bien que les atomes perdent des degrés de liberté durant le processus d'adsorption [73].

C.II.6. Isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales d'adsorption dans la conception de nouveaux adsorbants ; il est donc indispensable dans notre étude de le déterminer.

Il existe de nombreux modèles théoriques qui ont été développés pour décrire les isothermes d'adsorption. Cependant, nous nous intéressons aux modèles de Langmuir et Freundlich, car ils sont les plus simples et plus répandus. Ces isothermes d'adsorption peuvent être obtenues par la représentation graphique de $Q_e = f(C_e)$, Q_e étant la quantité du substrat adsorbée par g d'adsorbant et C_e : la concentration à l'équilibre.

L'exploitation de la formule $Q_e = f(C_e)$ sous sa forme linéaire de Freundlich et également celle de Langmuir nous a permis de déduire les principaux paramètres caractérisant chaque modèle.

Nous allons aussi recourir l'équation de Redlich-Peterson, un modèle mathématique à trois paramètres qui prend en considération les propriétés de surface de matériau ainsi que l'équation BET. Ces paramètres sont ajustés par régression non linéaire.

Les résultats d'adsorption du réactif Noir 5 et l'Acide Orange 7 sont tabulés dans l'annexe B, et représentés graphiquement sur les figures C.II.28-31.

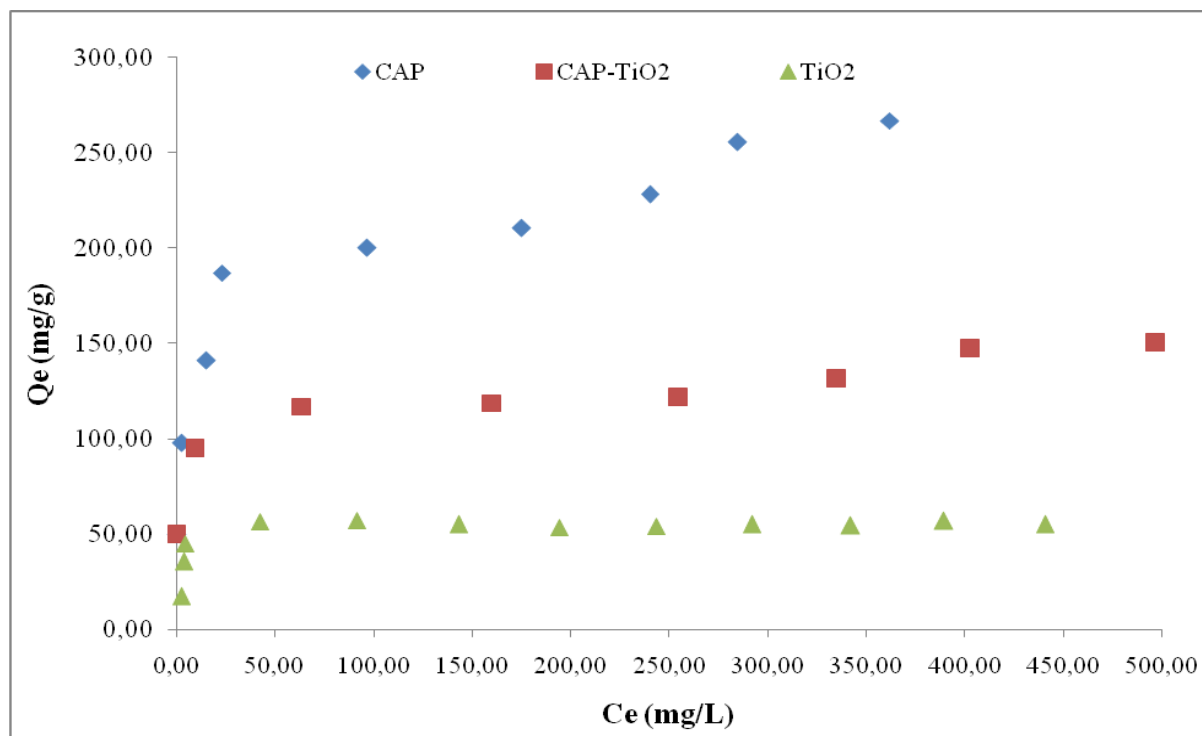


Figure C.II.28 : Isothermes d'adsorption du Réactif Noir 5 sur Le charbon actif à base de Marc de Raisin, TiO_2 -Anatase et l'hybride.

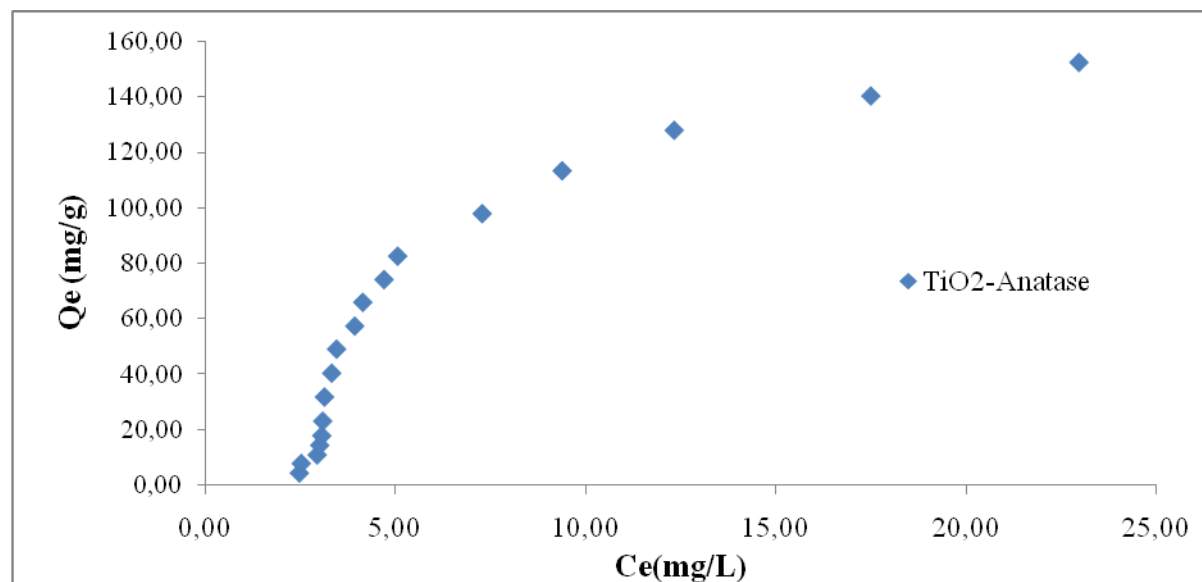


Figure C.II.29 : Isothermes d'adsorption de l'Acide Orange 7 par le TiO_2 -Anatase.

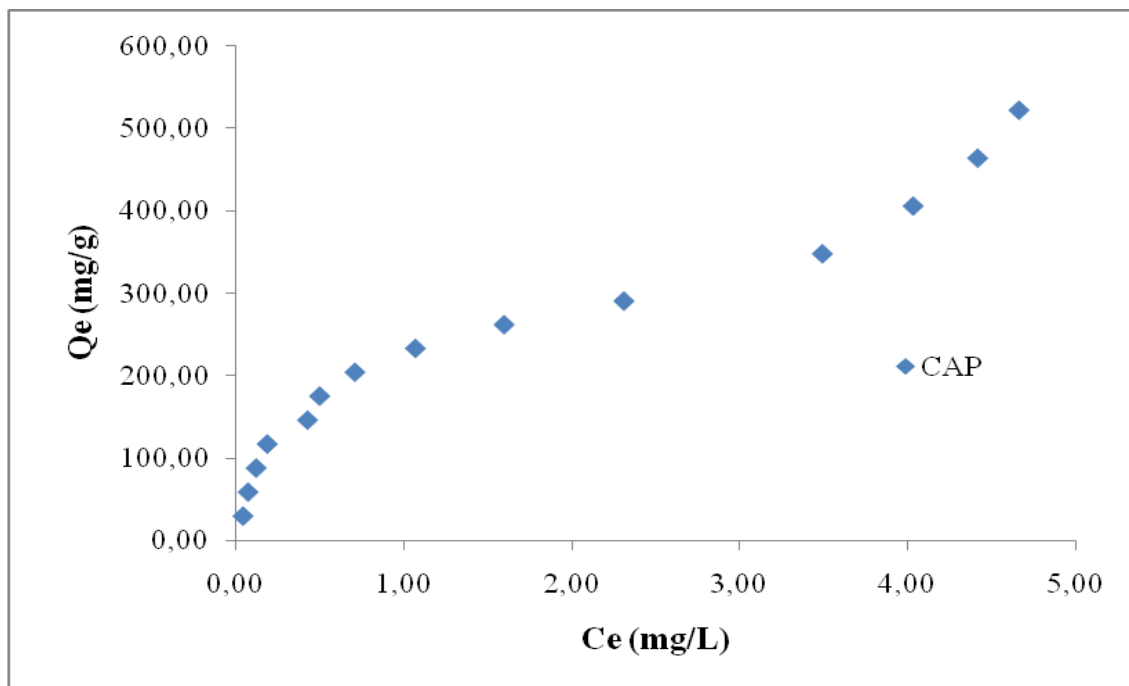


Figure C.II.30 : Isothermes d'adsorption de l'Acide Orange 7 sur Le charbon actif à base de Marc de Raisin.

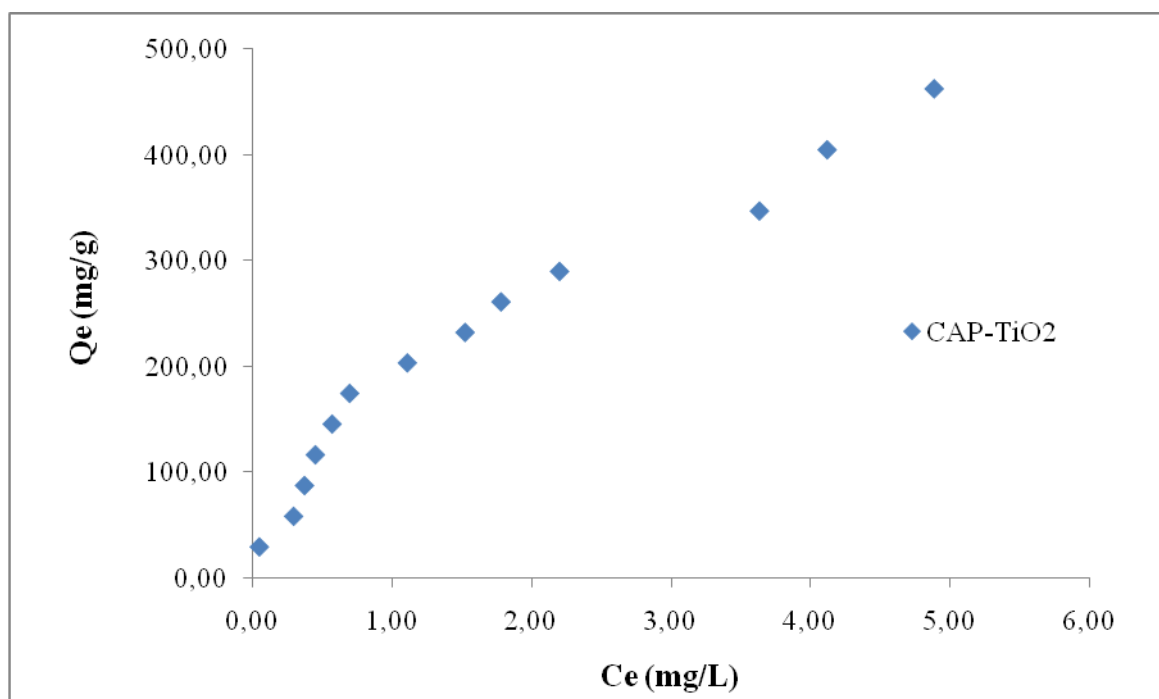


Figure C.II.31 : Isothermes d'adsorption de l'Acide Orange 7 sur l'hybride.

PARTIE C : Applications adsorptives et photocatalytiques

Chapitre II : Adsorption des colorants synthétiques par des charbons modifiés.

La figure C.II.29 représente les isothermes d'adsorption du Réactif Noir 5 par les différents systèmes étudiés, ils montrent que tous les adsorbants étudiés ont presque un comportement similaire [74-76].

- Un premier domaine, pour les plus faibles concentrations en solution, dans lequel la quantité adsorbée du RB5 augmente en fonction de la concentration à l'équilibre,
- Ensuite, un palier pour lequel la quantité adsorbée est constante quelle que soit la concentration dans le liquide,
- La présence d'un palier montrant la capacité limite d'adsorption des supports étudiés.

Les figures montrent que cette capacité d'adsorption du colorant RB5 dépend fortement de la nature du matériau utilisé.

Selon la classification de l'IUPAC, ces isothermes sont de type I. Ce type d'isotherme est généralement obtenu dans le cas d'adsorbants microporeux (comme les charbons actifs) avec une saturation progressive des sites d'adsorption.

Les figures C.II.30-32 représentent l'isotherme d'adsorption de l'Acide Orange 7 par les particules d'anatase, charbon actif à base de Marc de Raisin et l'hybride. L'isotherme d'adsorption de ces deux derniers présente une allure de type II, caractéristique de l'adsorption sur des surfaces non microporeuses ou d'une combinaison d'un type I (micropores) avec un type II pur (surface externe) [77]. L'isotherme de type II pure représente l'adsorption en multicouche des molécules. Cependant au début : variation de type I, phénomène similaire au précédent c'est à dire édification d'une couche mono moléculaire puis édification d'une couche et avant quel soit complète, on observe des couches poly moléculaire dont l'édification fait remonter l'isotherme.

Pour les isothermes de type I, on a appliqué les deux modèles de Langmuir, Freundlich et celui de Redlich-Peterson. Pour le type II on a appliqué l'isotherme de B.E.T.

II.6.1. Modèle de LANGMUIR et FREUNDLICH :

Les paramètres de ces modèles ainsi que les coefficients de corrélation sont résumés dans les tableaux C.II.6-8 et représentés graphiquement sur les figures C.II.32-34.

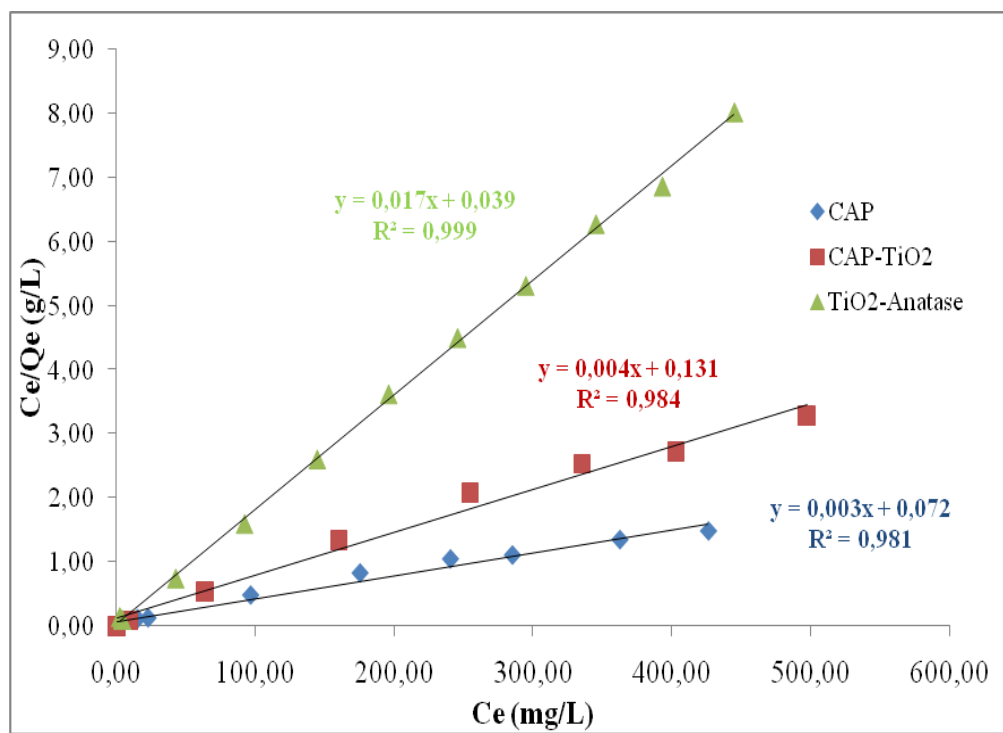


Figure C.II.32: Isothermes de Langmuir linéarisées pour l'adsorption du Réactif Noir 5 sur les trois supports étudiés.

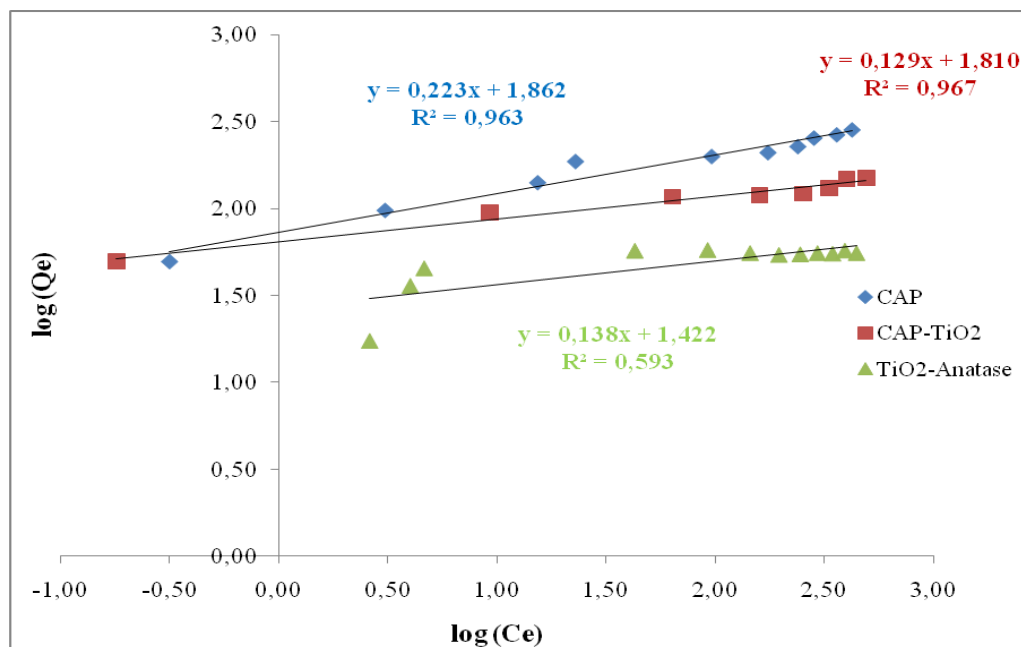


Figure C.II.33: Isothermes de Freundlich linéarisées pour l'adsorption du Réactif Noir 5 sur les trois supports étudiés.

PARTIE C : Applications adsorptives et photocatalytiques
Chapitre II : Adsorption des colorants synthétiques par des charbons modifiés.

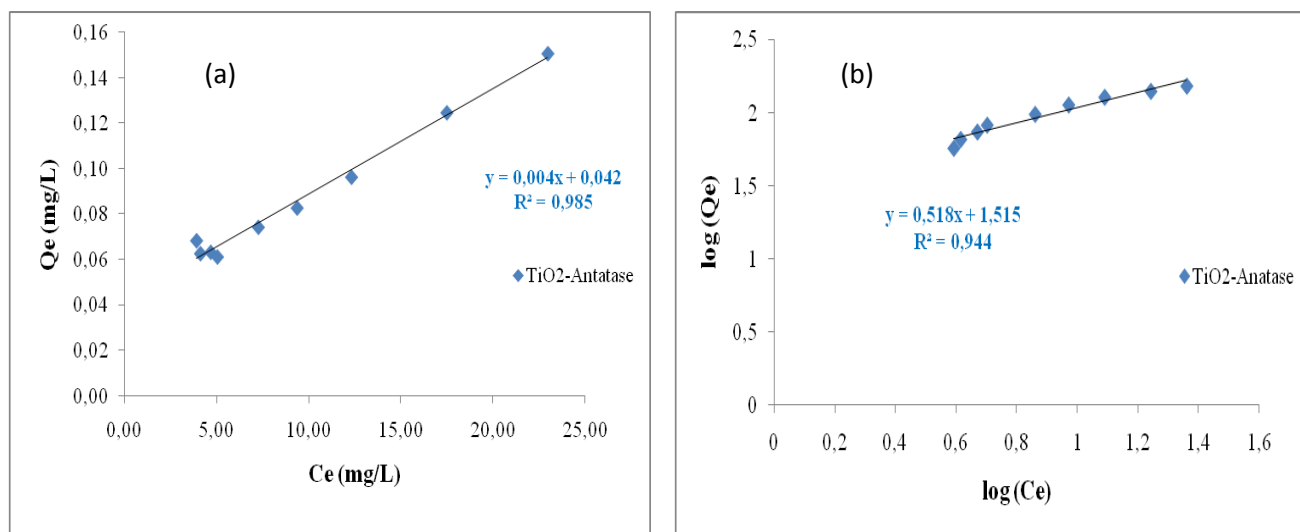


Figure C.II.34: Isothermes de Langmuir (a) et de Freundlich (b) linéarisées pour l'adsorption de l'Acide Orange 7 sur les particules de TiO₂-Anatase.

L'adaptation du modèle de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption de RB5 par tous les systèmes est représentée sur les figures C.II.33-35 avec des coefficients de corrélation satisfaisants. Les résultats d'adsorption ont été traités à l'aide de la relation de Langmuir linéaire avec ces constantes K_L (L/mg) et b (mg/g) obtenues à partir des pentes et ordonnées à l'origine sur les figures ainsi que pour la relation linéaire de Freundlich linéaire avec ces constantes K_F et n . Le tableau C.II.6 et 7 récapitule l'ensemble des caractéristiques des isothermes étudiées.

Tableau C.II.6 : Constantes de Langmuir pour l'adsorption du Réactif Noir 5 par les trois matériaux étudiés.

Système	Equation de Langmuir	b (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	E (%)
Charbon actif à base de Marc de raisin	$Y=0,003x+0,072$	333	0.04	0,98	4.68
TiO ₂ -Anatase	$Y=0,017x+0,039$	59	0.43	0,99	3.12
Hybride	$Y=0,004x+0,131$	250	0.03	0,98	4.87

PARTIE C : Applications adsorptives et photocatalytiques
Chapitre II : Adsorption des colorants synthétiques par des charbons modifiés.

Tableau C.II.7 : Constantes de Freundlich pour l'adsorption du Réactif Noir 5 par les trois matériaux étudiés.

Système	Equation de Freundlich	n	K _F	R ²	E (%)
Charbon actif à base de Marc de raisin	Y=0,223x+1.862	4.48	72.78	0,96	7.18
TiO ₂ -Anatase	Y=0,138x+1.422	7.24	26.42	0,59	12.54
Hybride	Y=0,129x+1.81	7.75	64.57	0,96	8.05

Tableau C.II.8 : Constante de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption de l'Acide Orange 7 par le TiO₂-Anatase.

Equation de Langmuir	b (mg/g)	K _L (L/mg)	R ²	E (%)
Y=0,004x+0.042	250	0.095	0.98	5.62
Equation de Freundlich	n	K _F	R ²	R ²
Y=0,518x+1.515	2	32.73	0.94	9,94

La linéarité des droites des figures C.II.33 avec un coefficient de régression $R^2 > 0.98$ montre que tous les systèmes étudiés suivent le modèle de Langmuir. La pente et l'ordonnée à l'origine déterminent la capacité maximale d'adsorption b ainsi que la constante K_L pour les divers adsorbants étudiés.

Ces résultats montrent les valeurs de la capacité d'adsorption du Réactif Noir 5 obtenues pour les divers adsorbants utilisés dans cette étude. Une valeur de 59 mg/g de réactif Noir 5 a été obtenue pour les particules d'anatase ce qui est encourageant et stimulant pour l'amélioration de la capacité globale d'adsorption pour cette substance. L'activation chimique par l'acide phosphorique appliqué au Marc de Raisins augmente largement la capacité

PARTIE C : Applications adsorptives et photocatalytiques

Chapitre II : Adsorption des colorants synthétiques par des charbons modifiés.

d'adsorption et a permis d'obtenir une valeur de 333 mg/g. Pour l'hybride on constate une capacité d'adsorption de 250 mg/g, une valeur qui se situe entre les deux capacités d'adsorption des supports utilisés pour la synthèse de l'hybride. La combinaison du charbon actif et les particules d'anatase nous a permis d'augmenter la capacité d'adsorption qui se traduit par la création de sites supplémentaires expliquant cette amélioration.

Nous pouvons dire que la forte adsorption du Réactif Noir 5 sur le charbon actif à base de Marc de raisin activé chimiquement par l'acide phosphorique est due probablement à la présence d'une porosité accrue, les pores étant caractérisés par le pouvoir décolorant vis-à-vis des pigments colorés tels que le Réactif Noir 5. Donc, notre charbon actif produit au laboratoire présente une excellente affinité pour ce colorant. Cette grande capacité vis-à-vis de la surface complexe du charbon actif peut être expliquée aussi par une sorte d'échange ionique entre l'adsorbant et l'adsorbat.

Les équations des droites obtenues pour le modèle de Freundlich avec des coefficients de corrélations bas indiquent que ce dernier n'est pas tout à fait l'isotherme qui traduirait le type d'adsorption du Réactif Noir 5. La valeur de n qui est plus grande que l'unité indique que le RB5 est favorablement adsorbé par les trois matériaux étudiés. La valeur de K_F diminue de manière significative avec la diminution de la surface spécifique.

Si on se réfère au modèle de Langmuir, l'adsorption semble être de type monomoléculaire, la surface étant saturée lors du remplissage de la monocouche. Il y aurait donc de faibles interactions à la surface du support car le nombre de couches adsorbées ne peut croître librement. Ces résultats sont en concordance avec les résultats de l'étude thermodynamique. Cependant, cette dernière n'est pas suffisante pour l'étude de l'adsorption, il serait donc impératif d'étudier l'aspect cinétique de cette réaction.

Comme peut être vu dans les tableaux C.II.6-8, les valeurs d'erreurs obtenues pour le modèle de Langmuir sont inférieures à celles obtenues pour le modèle de Freundlich, pour l'adsorption du Réactif Noir 5, les valeurs d'erreur sont inférieures à 5 pour le modèle de Langmuir, et supérieures à 10 pour le modèle de Freundlich. Ceci dit que le modèle de Langmuir représente mieux l'adsorption du RB5 que le modèle de Freundlich ou les valeurs de R^2 sont plus élevées.

II.6.2. Modèle de Redlich-Peterson :

L'ajustement des paramètres K_{RP} , β et a_{RP} , par régression non linéaire, nous a permis de déterminer les isothermes théoriques et de les comparer à l'expérience.

Les figures C.II.35-36 montrent une bonne corrélation entre les données expérimentales et celles obtenues à travers le modèle de Redlich-Peterson pour les systèmes RB5-CAP, TiO₂, hybride et RB5-CAP, TiO₂, hybride. Les valeurs de ces 3 paramètres sont rapportées dans le tableau C.II.9.

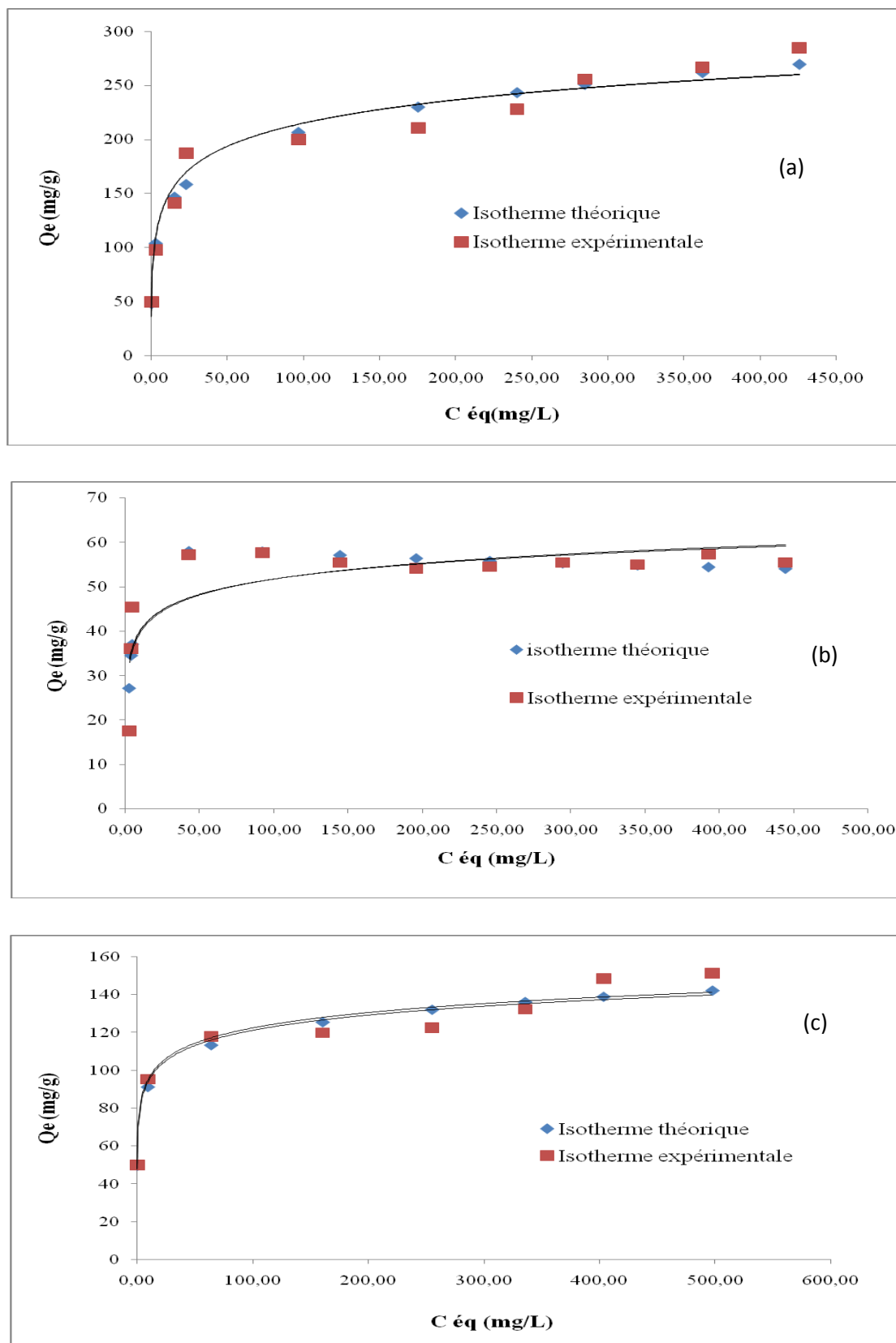


Figure C.II.35 : Isothermes expérimentales et théoriques d'après le modèle de Redlich-Peterson du RB5 par le CAP (a), TiO₂ (b) et hybride (c).

PARTIE C : Applications adsorptives et photocatalytiques
Chapitre II : Adsorption des colorants synthétiques par des charbons modifiés.

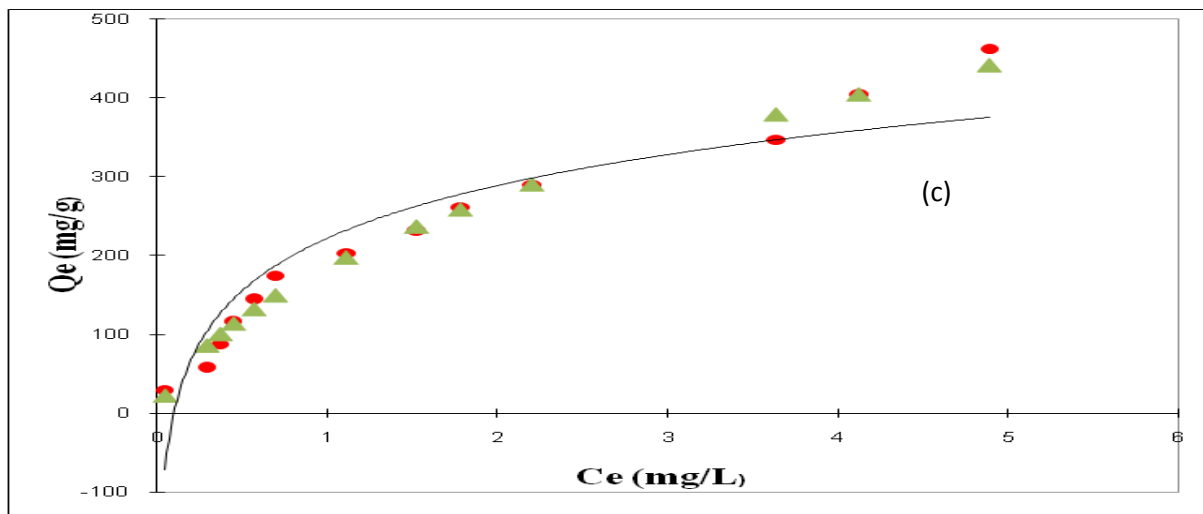
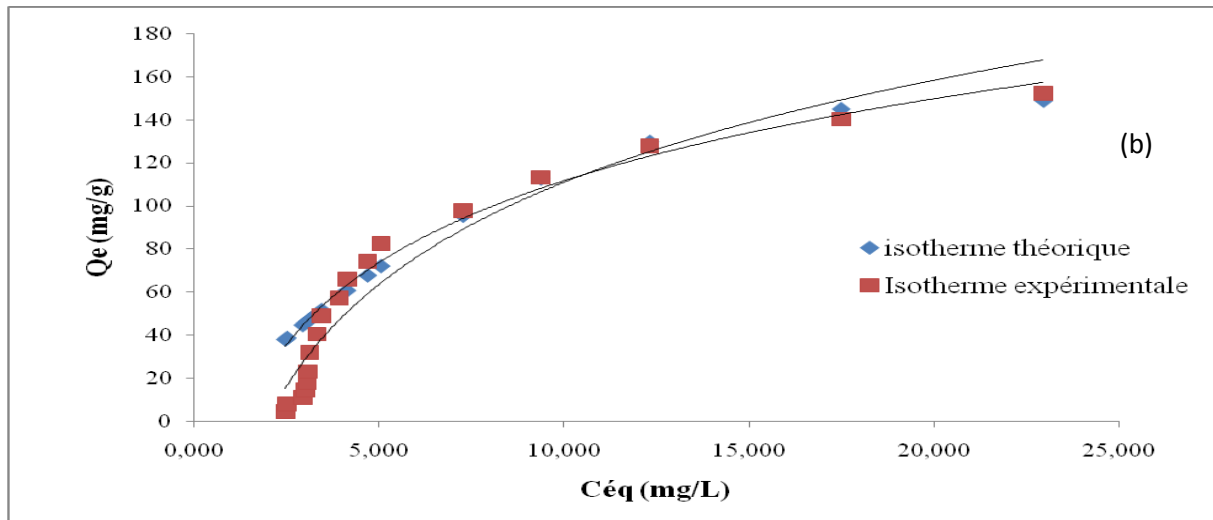
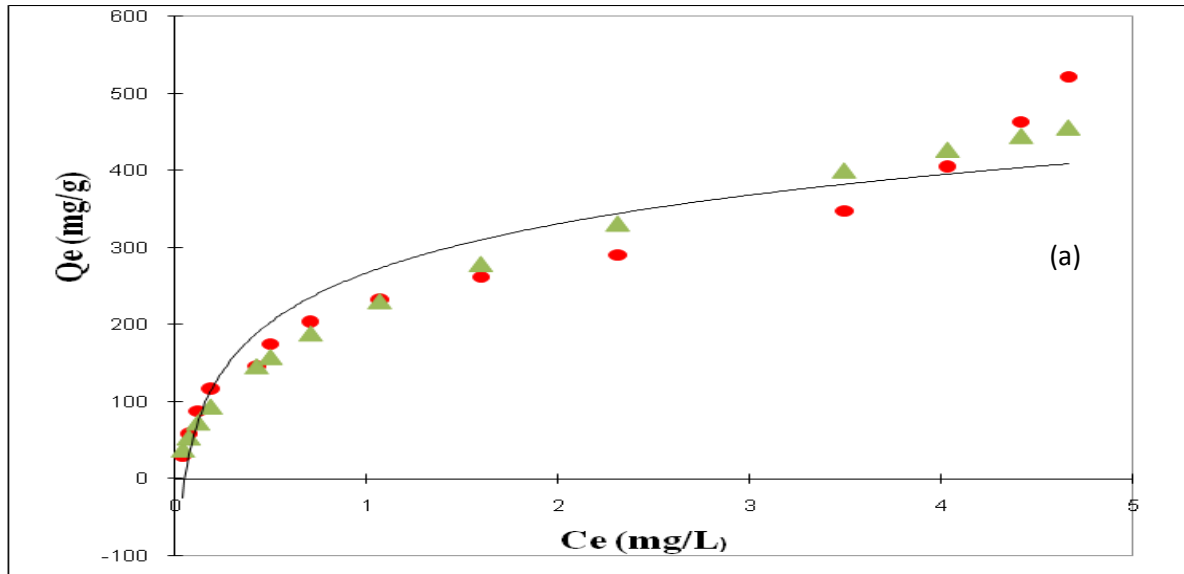


Figure C.II.36 : Isothermes expérimentales et théoriques d'après le modèle de Redlich-Peterson de l'AO7 par le CAP (a), TiO₂ (b) et hybride (c).

Tableau C.II.9 : Paramètres estimés par régression non linéaire (modèle de Redlich-Peterson).

Système	K_{RP} (L/g)	β	a_{RP} (mg/L)	R^2	E(%)
CAP-RB5	1661.66	0.823	4.588	0.97	5.6
TiO₂-RB5	16.24	1.064	0.202	0.97	8.2
Hybride-RB5	424.53	0.890	23.152	0.97	4.5
CAP-AO7	2244.68	0.586	2.649	0.98	10.2
TiO₂-AO7	15.84	1.691	0.0072	0.97	9.7
Hybride-AO7	677.44	0.576	9.032	0.96	10.7

L'équation de Redlich-Peterson décrit très convenablement l'adsorption de Réactif Noir 5 et Acide Orange 7 par les trois matériaux étudiés. Les valeurs de E sont $\leq 10.7\%$ et $R^2 \geq 0,98$. Un bon accord entre des isothermes expérimentales et le modèle de Redlich-Peterson a été trouvé. Les valeurs de K_{RP} diminuent avec la surface spécifique d'adsorption selon la séquence: charbon actif à base de Marc de raisin > Hybride CAP-TiO₂ > TiO₂-Anatase c'est-à-dire selon la séquence d'affinité. Le paramètre β est compris entre 0 et 1, pour le charbon actif et l'hybride, contrairement pour les particules d'anatase TiO₂. Ceci indique une adsorption favorable hétérogène énergétiquement. Le facteur d'hétérogénéité, β dépend des propriétés de surface, du degré de cristallinité et de la distribution des sites actifs.

II.6.3. Modèle de BET :

Le modèle d'adsorption multicouche de BET (« Brunauer-Emmett-Teller ») peut être utilisé pour simuler les données d'adsorption en phase liquide selon l'équation A.II.7.

Les isothermes de BET pour l'adsorption de l'AO7 sont représentées graphiquement sur la figure **C.II.37**

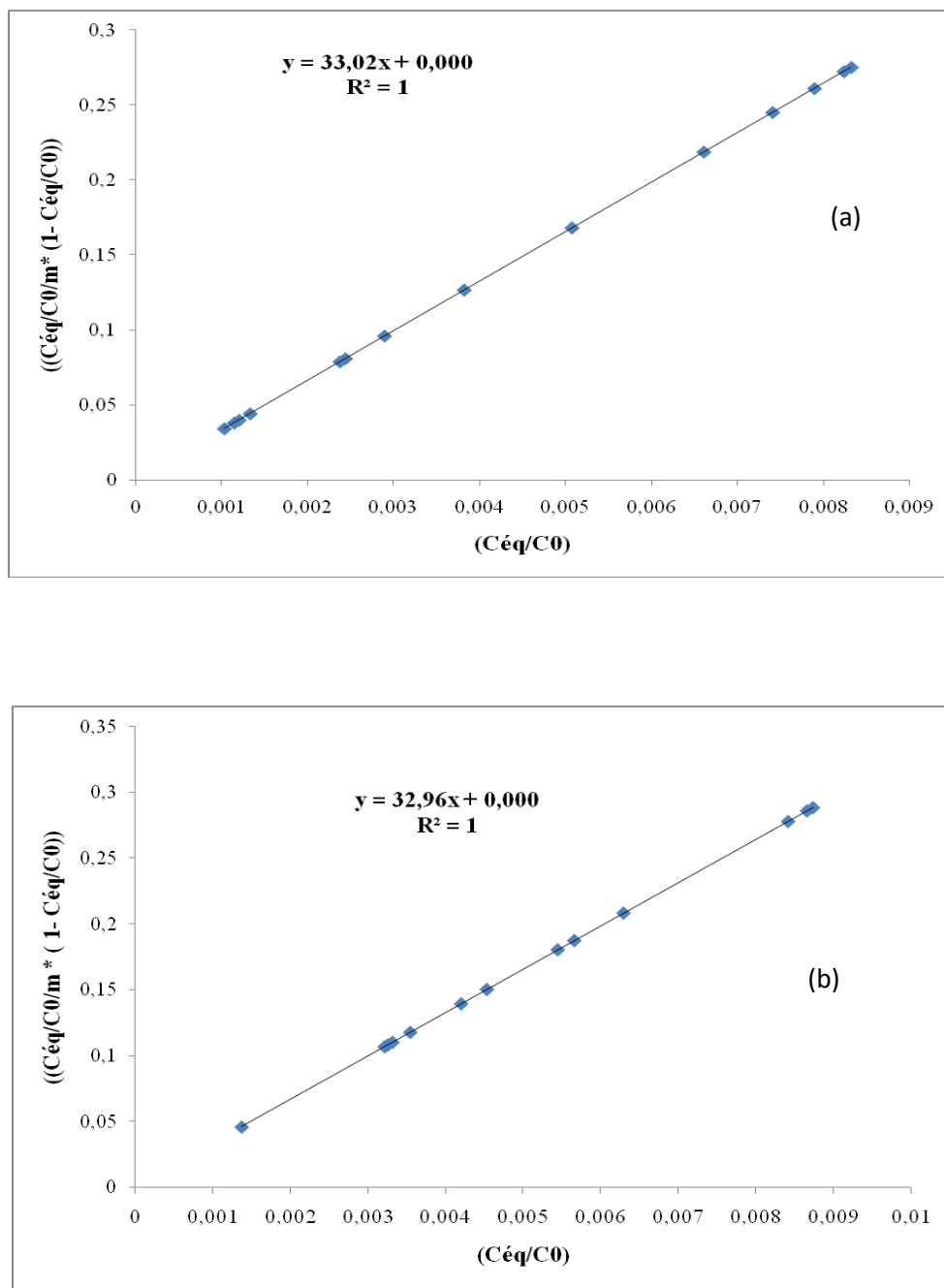


Figure C.II.37 : Isotherme BET pour l'adsorption de l'AO7 par le charbon actif à base de Marc de raisin (a) et l'hybride CAP-TiO₂ (b).

Des valeurs négatives des constantes d'isotherme BET indiquent l'insuffisance de ce modèle d'isotherme pour expliquer le processus d'adsorption, puisque cette constante est indicative de l'énergie de liaison de surface. Des valeurs positives attestent de la concordance du modèle avec le phénomène d'adsorption. Dans notre cas, Q et K tendent vers l'infini ce qui veut dire que le colorant AO7 s'adsorbe complètement sur la surface des deux adsorbants charbon actif à base de marc de raisin et l'hybride CAP-TiO₂ suivant une couche monomoléculaire indiquant qu'il y a forte liaisons entre l'adsorbant et l'adsorbat.

C.II.7. Ordre cinétique de l'adsorption

Les cinétiques d'adsorption peuvent être gouvernées par plusieurs phénomènes dans les matériaux adsorbants : le transfert de matière externe, le transfert de matière interne macroporeux, le transfert de matière interne microporeux et, enfin, le phénomène de d'adsorption physique. L'importance des phénomènes de transfert externe et interne macroporeux est directement liée à la taille des particules. Le transfert externe dépend de la surface externe de l'adsorbant, le transfert interne microporeux dépend, quant à lui, de la porosité et de la taille des particules [78-94].

La cinétique d'adsorption du RB5 et AO7 a été étudiée en appliquant les modèles de Lagergren (pseudo-premier et pseudo-deuxième ordre) et le modèle de diffusion intraparticulaire. Les représentations graphiques de ces modèles cinétiques sont illustrées sur les figures, et les résultats de cinétique de toutes les substances étudiées, sont regroupés sous forme tabulaire pour des raisons de clarté de ce travail dans l'annexe B. L'ensemble des paramètres cinétiques déterminés à partir des droites des figures C.II.38-43 sont rassemblés dans les tableaux C.II.10 et 11.

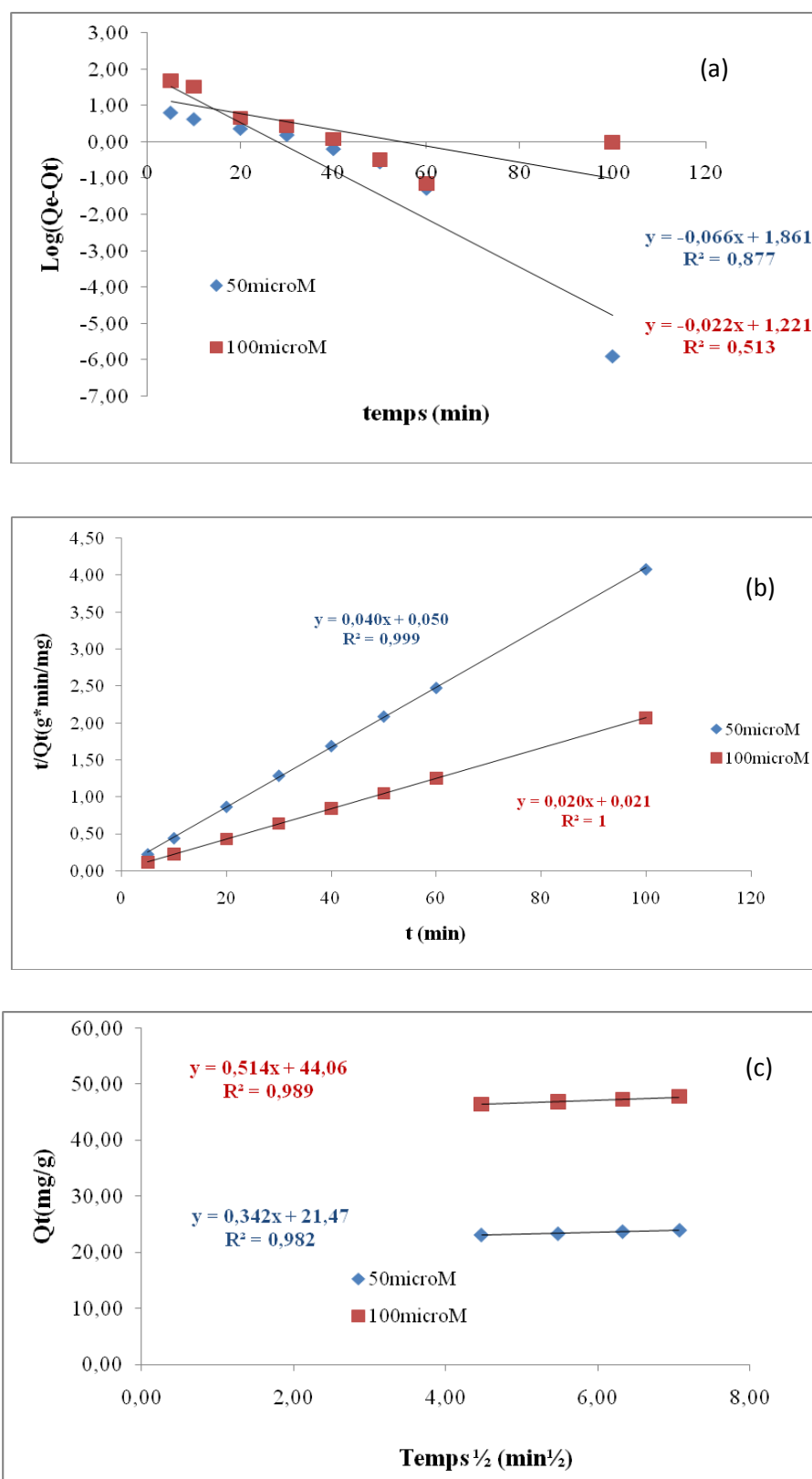


Figure C.II.38: Tracé de la forme linéaire du modèle du pseudo 1^{er} ordre (a), pseudo 2^{ème} ordre (b) et diffusion intraparticulaire (c) pour l'adsorption de RB5 par le CAP.

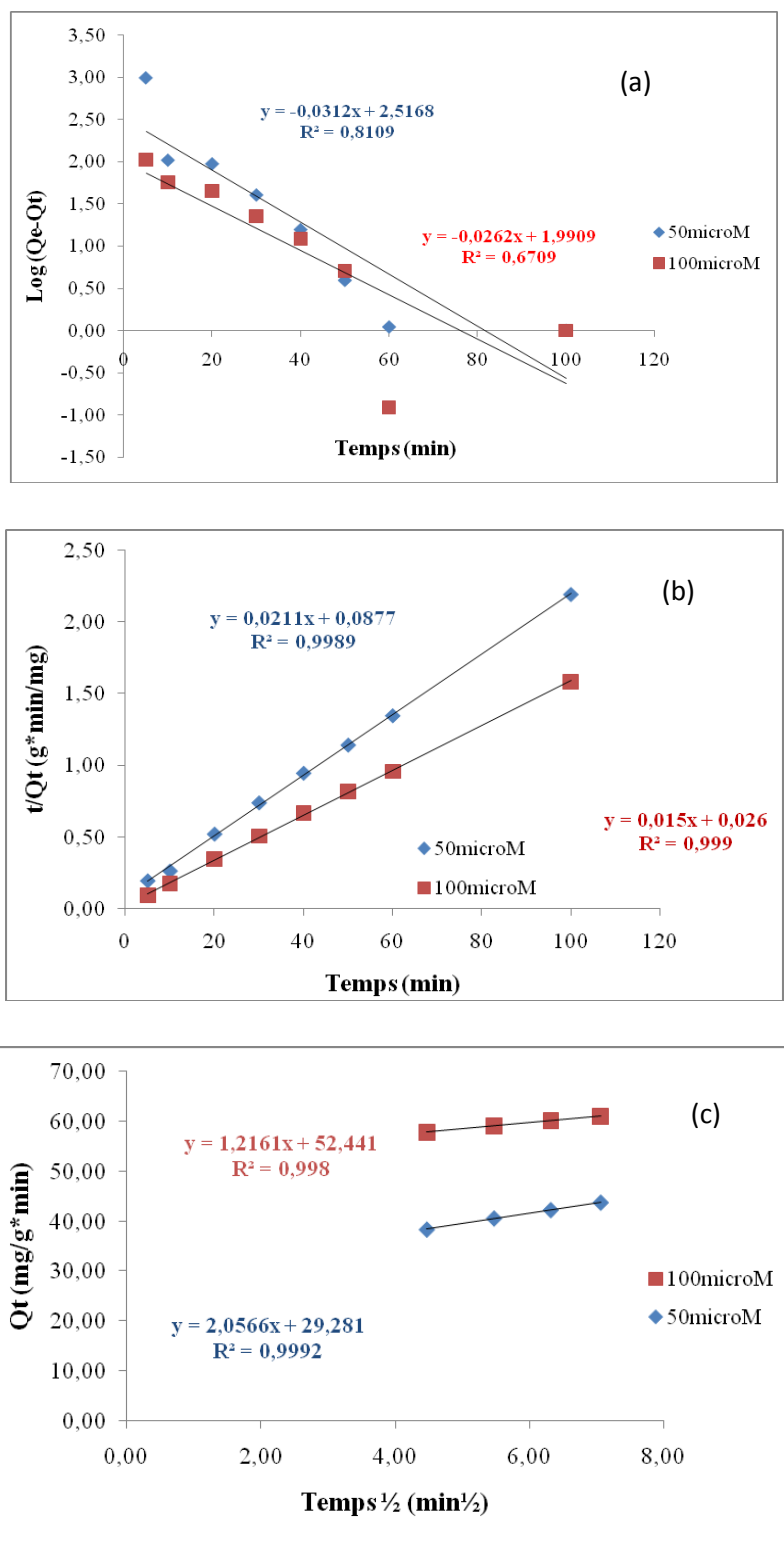


Figure C.II.39: Tracé de la forme linéaire du modèle du pseudo 1^{er} ordre (a), pseudo 2^{ème} ordre (b) et diffusion intraparticulaire (c) pour l'adsorption de RB5 par le TiO₂-Anatase.

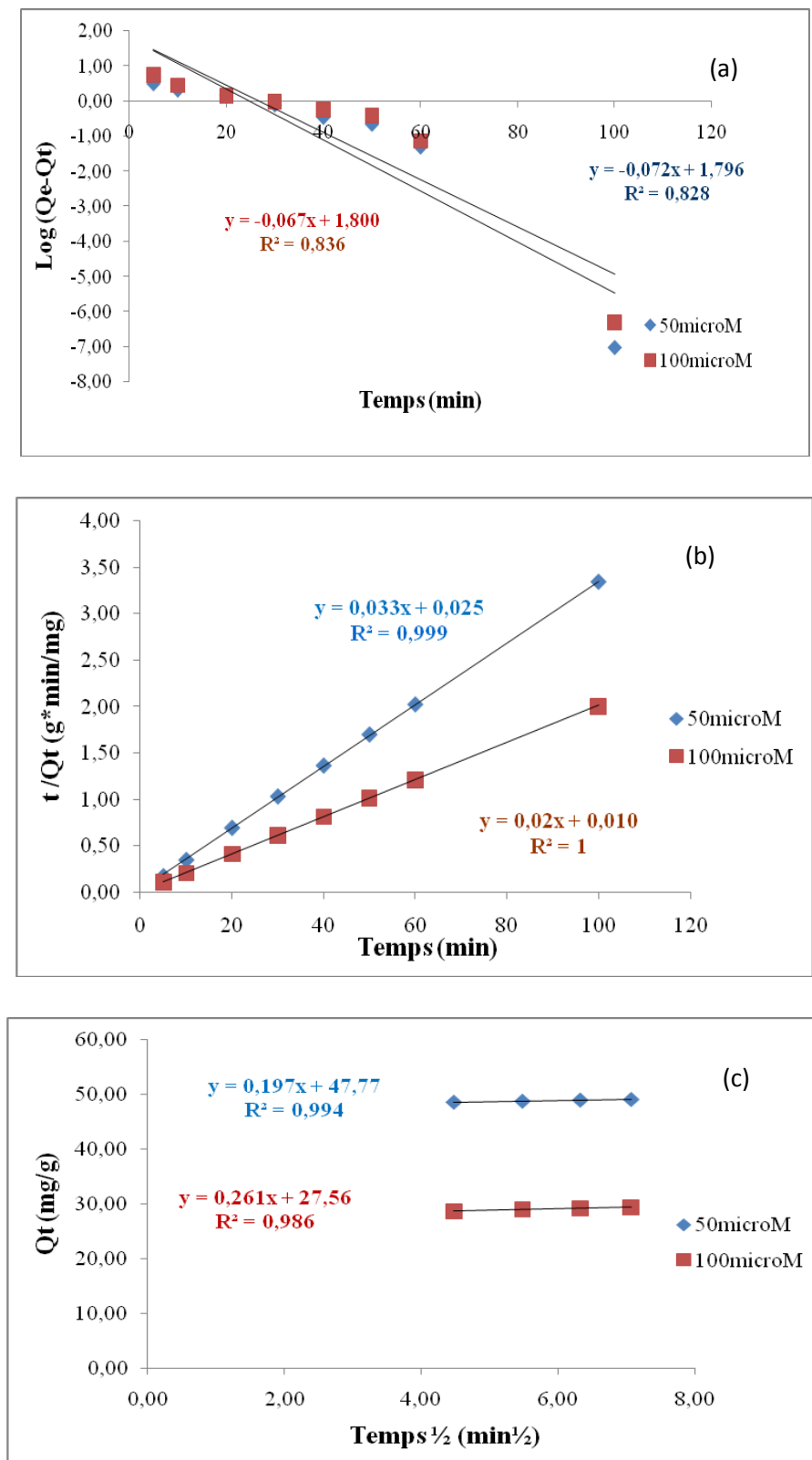


Figure C.II.40: Tracé de la forme linéaire du modèle du pseudo 1^{er} ordre (a), pseudo 2^{ème} ordre (b) et diffusion intraparticulaire (c) pour l'adsorption de RB5 par l'hybride.

PARTIE C : Applications adsorptives et photocatalytiques
Chapitre II : Adsorption des colorants synthétiques par des charbons modifiés.

Tableau C.II.10 : Résultats de cinétique d'adsorption du Réactif Noir 5 par les trois systèmes étudiés.

Système		Charbon actif		TiO ₂ -Anatase		Hybride	
C₀ (mg/L)		50	100	50	100	50	100
Q_{exp} (mg/g)		24.48	48.36	45.59	63.06	29.91	49.82
Pseudo 1^{er} ordre	Q_{e(calc)} (mg/g)	72.61	16.16	12.38	7.33	6.02	9.05
	K₁	0.152	0.05	0.072	0.06	0.165	0.154
	R²	0.88	0.51	0.81	0.67	0.82	0.83
Pseudo 2^{ème} ordre	Q_{e(calc)} (mg/g)	25	50	47.39	63.69	30	50
	K₂ (g/mg.min)	0.032	0.019	0.005	0.009	0.044	0.04
	h (mg/g.min)	20	47.5	11.22	36.50	8.20	15.3
	R²	0.99	1	0.99	0.99	0.99	1
Diffusion intraparticulaire	K_{init} (mg/g.min^{1/2})	0.342	0.514	2.05	1.21	0.179	0.261
	C	21.47	44.05	29.81	51.44	47.77	21.58
	R²	0.99	0.98	0.99	0.99	0.99	0.98

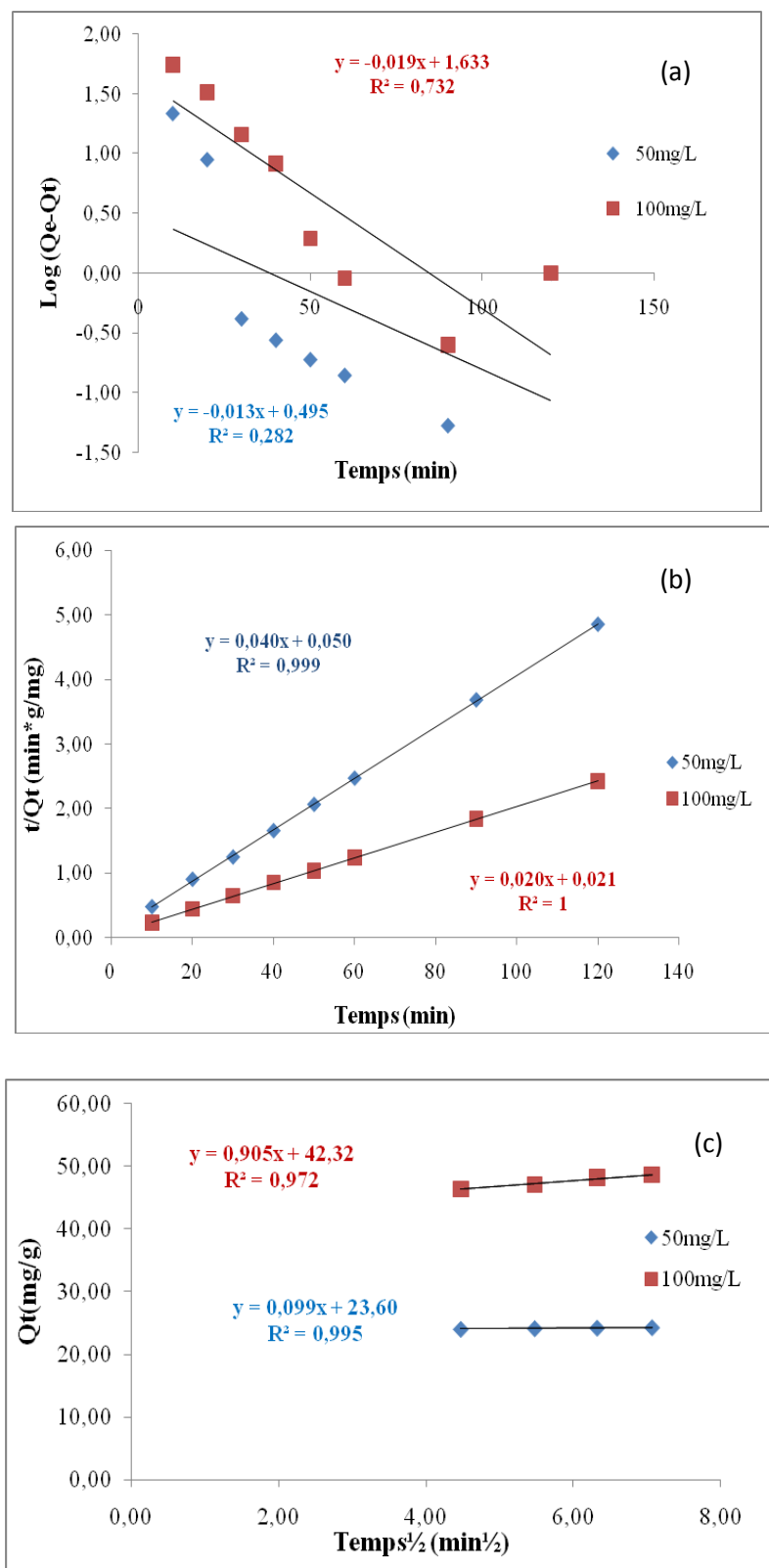


Figure C.II.41: Tracé de la forme linéaire du modèle du pseudo 1^{er} ordre (a), pseudo 2^{ème} ordre (b) et diffusion intraparticulaire (c) pour l'adsorption de l'AO7 par le CAP.

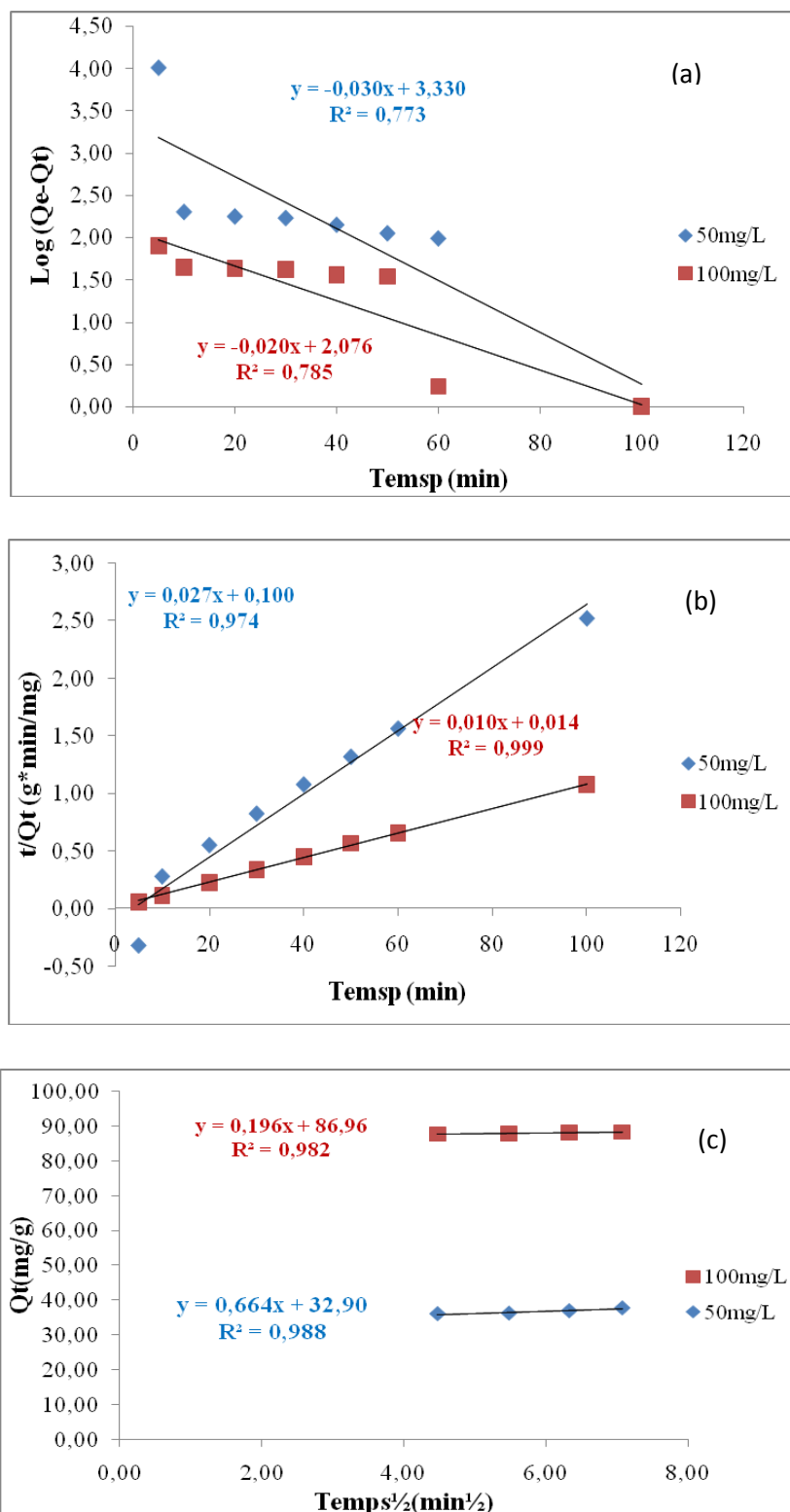


Figure C.II.42: Tracé de la forme linéaire du modèle du pseudo 1^{er} ordre (a), pseudo 2^{ème} ordre (b) et diffusion intraparticulaire (c) pour l'adsorption de l'AO7 par le TiO₂-Anatase.

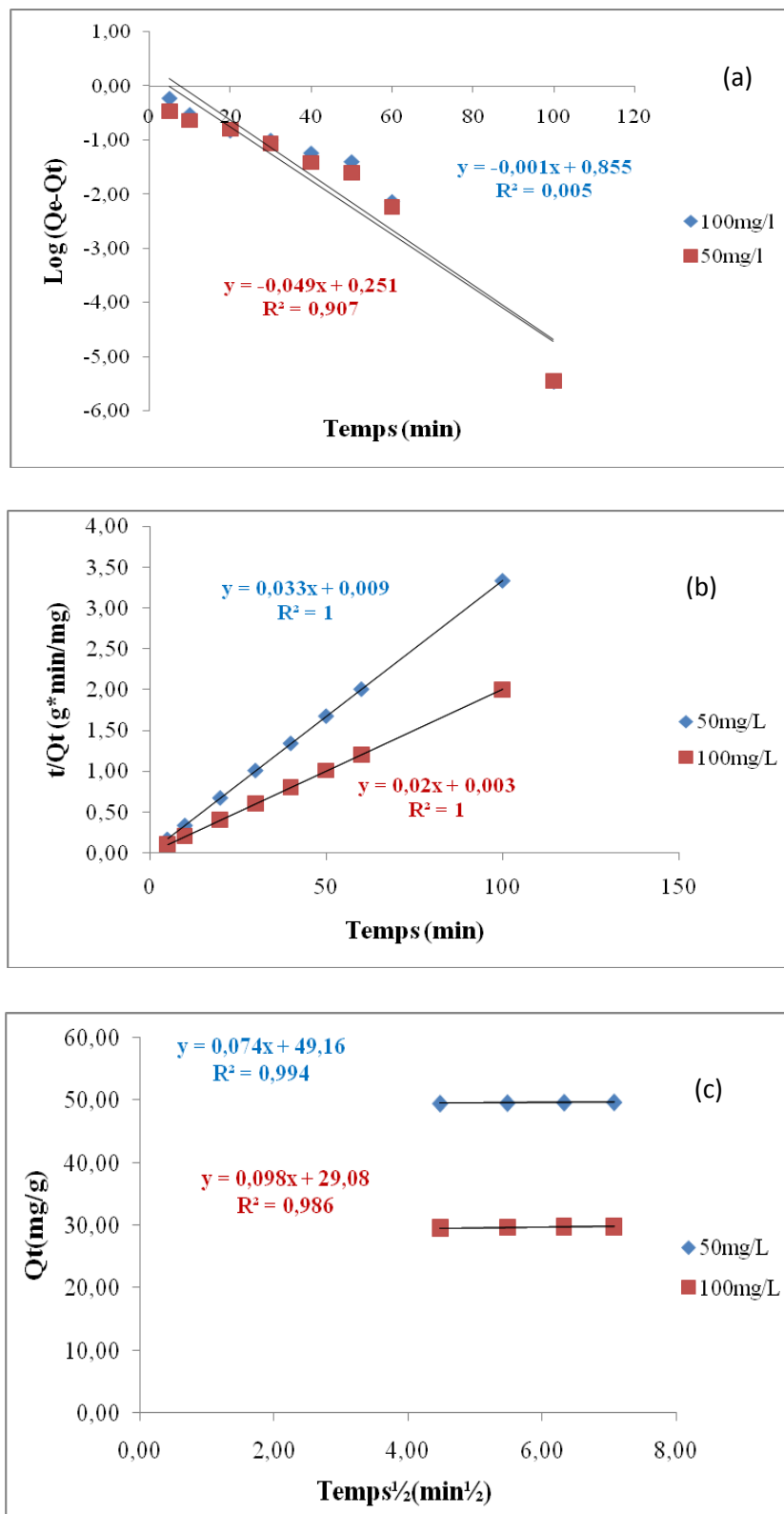


Figure C.II.43: Tracé de la forme linéaire du modèle du pseudo 1^{er} ordre (a), pseudo 2^{ème} ordre (b) et diffusion intraparticulaire (c) pour l'adsorption de l'AO7 par l'hybride.

PARTIE C : Applications adsorptives et photocatalytiques
Chapitre II : Adsorption des colorants synthétiques par des charbons modifiés.

Tableau C.II.11: Résultats de cinétique d'adsorption de l'Acide Orange 7 par les trois systèmes étudiés.

Système		Charbon actif		TiO ₂ -Anatase		Hybride	
C₀ (mg/L)		50	100	50	100	50	100
Q_{exp} (mg/g)		24.73	49.60	39.57	93	29.97	49.93
Pseudo 1^{er} ordre	Q_{e(calc)} (mg/g)	5.11	1.64	0.3	1.02	1.22	20.40
	K₁	0.043	0.02	7.66	4.78	0.002	0.75
	R²	0.73	0.51	0.77	0.78	0.82	0.90
Pseudo 2^{ème} ordre	Q_{e(calc)} (mg/g)	25	50	37.03	100	30.3	50
	K₂ (g/mg.min)	0.032	0.019	0.007	0.0009	0.12	0.03
	h (mg/g.min)	20	47.5	9.58	9	110	56.25
	R²	0.99	1	0.97	0.99	1	1
Diffusion intraparticulaire	K_{init} (mg/g.min^{1/2})	0.099	0.905	0.664	0.196	0.074	0.098
	C	23.60	42.32	32.90	86.96	49.16	29.08
	R²	0.99	0.97	0.99	0.98	0.99	0.98

PARTIE C : Applications adsorptives et photocatalytiques
Chapitre II : Adsorption des colorants synthétiques par des charbons modifiés.

L'ajustement linéaire de $\log(q_e - q_t)$ ne convient pas au vu des coefficients de corrélation bas et aux valeurs très différentes de $Q_e(\text{calc})$ et $Q_e(\text{exp})$. Par contre le tracé de t/Q_t en fonction de t donne une bonne droite avec un coefficient de régression $R^2 > 0,98$, confirmant l'adaptation de cette équation sur la cinétique du Réactif Noir 5 et Acide Orange 7 pour tous les systèmes étudiés. Les valeurs de Q_e calculées avec l'équation de pseudo-premier ordre sont aussi largement différentes de celles obtenues expérimentalement, ce qui confirme que le modèle de premier ordre n'obéit pas cette cinétique. Au contraire, des valeurs de Q_e calculées selon l'équation de pseudo-deuxième ordre sont assez proches des résultats expérimentaux. Cela révèle une étape limitante du processus d'adsorption, et que le mécanisme d'adsorption caractérisé par le transfert de masse à la surface de l'adsorbant [95,96].

L'équation de diffusion intraparticulaire a été aussi appliquée aux résultats expérimentaux. Nous avons tracé Q_t en fonction de $t^{1/2}$ pour deux différentes concentrations de chaque colorant. Nous avons observé qu'il y a trois étapes. Au début de l'adsorption il y a une région linéaire qui représente le recouvrement rapide de la surface, suit une deuxième étape linéaire qui représente la diffusion dans les pores, et finalement une région linéaire horizontale qui représente l'équilibre d'adsorption. Les paramètres K_{int} et C sont déterminés à partir de la deuxième étape linéaire. Le paramètre C est proportionnel à l'épaisseur de la couche limite [97,98].

C.II.8. Conclusion

Dans cette partie nous avons étudié la rétention de deux colorants textiles (Réactif Noir 5 et Acide Orange 7), en régime statique, sur le charbon actif à base de Marc de raisins activé chimiquement par l'acide phosphorique, les particules d'anatase et l'hybride synthétisé à partir de ces deux derniers. L'influence de certains paramètres (temps, dose, pH, T°, isotherme) sur la rétention des adsorbats a été vérifiée et discutée.

Cette étude montre que les matériaux préparés peuvent éliminer des colorants des solutions aqueuses. Les résultats expérimentaux ont montré que :

- Le taux d'adsorption dépend du pH de la solution ; il est plus important pour les colorants anioniques à pH faibles ;
- L'élévation de la température diminue la quantité adsorbée. Cependant, on propose une physisorption pour l'adsorption de ces deux colorants ;
- Les isothermes d'adsorption sont de types : I dans le cas du Réactif Noir 5 et II dans le cas de l'Acide Orange 7 ;
- La cinétique d'adsorption des colorants anioniques pourrait être considérée comme du pseudo deuxième ordre ;
- Le Marc de raisin montre un grand potentiel pour l'élimination des colorants anioniques, puisque aucun équipement coûteux n'est exigé et vu l'abondance de ce matériau qui peut contribuer à la dépollution des eaux usées ;
- Les matériaux tels utilisés retiennent les colorants azoïques sans auto-régénération. Un transfert de pollution est opéré d'une phase liquide vers une autre solide. Il serait judicieux d'exploiter le côté photosensibles de nos matériaux afin de dégrader in-situ les dits composés et éventuellement régénérer le charbon actif.

Chapitre III : Dégradation photocatalytique des colorants

C.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.

La photocatalyse en milieu hétérogène dédiée au traitement des eaux a été étudiée pour la première fois dans le laboratoire SAE2M. 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 des deux colorants en présence des trois matériaux séparés.

C.III.2. Photolyse directe des colorants

Dans la perspective de montrer qu'aucune dégradation photochimique ne se produit lors de la dégradation photocatalytique des colorants, nous avons effectué une étude préliminaire pour vérifier si ces colorants ne subiraient pas de dégradation sous irradiation directe en absence de photocatalyseur.

Pour cet effet, des solutions de chaque colorant de concentration de 60 μ M et de volume de 100 mL sont soumises à une irradiation par la lampe UV dans les mêmes conditions opératoires préconisées pour la photocatalyse. Les courbes de la figure C.III.1-2 donnent l'évolution de la concentration résiduelle de différents colorants 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. Pour l'Acide Orange 7, nous pouvons

PARTIE C : Applications adsorptives et photocatalytiques
CHAPITRE III : Dégradation photocatalytique des colorants

dire que la diminution est inférieure à 10% pendant 3 heures du temps. Les résultats complets sont tabulés dans l'annexe C.

Il n'y a donc pas de dégradation significative des colorants par photolyse pendant toute la durée du test.

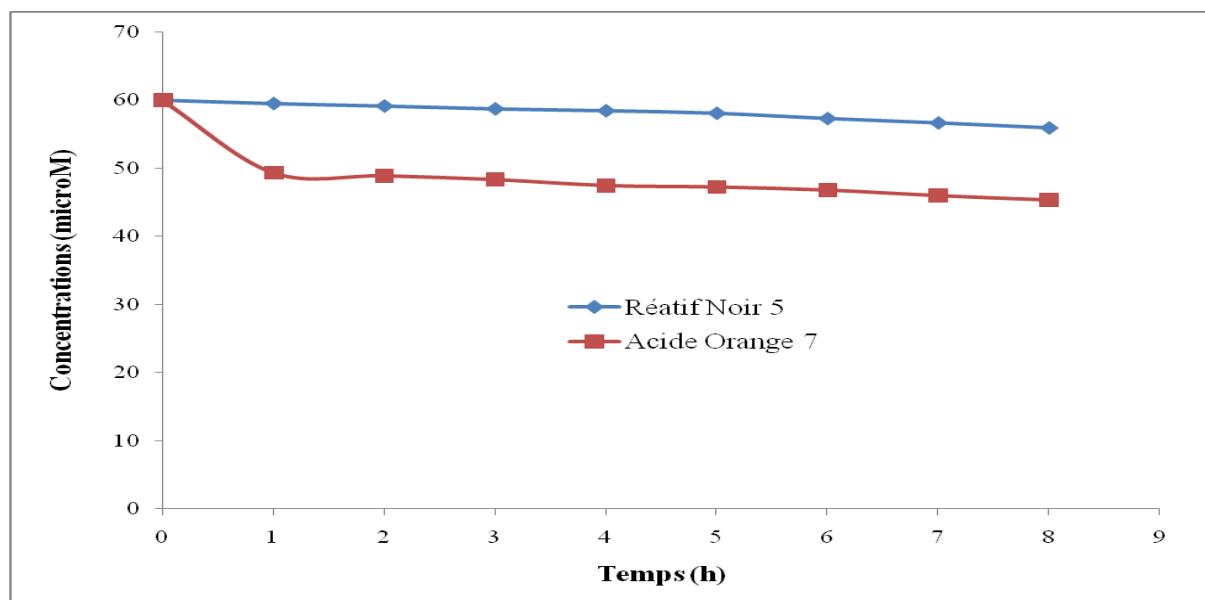


Figure C.III.1 : Cinétiques de photolyse directe des deux colorants.

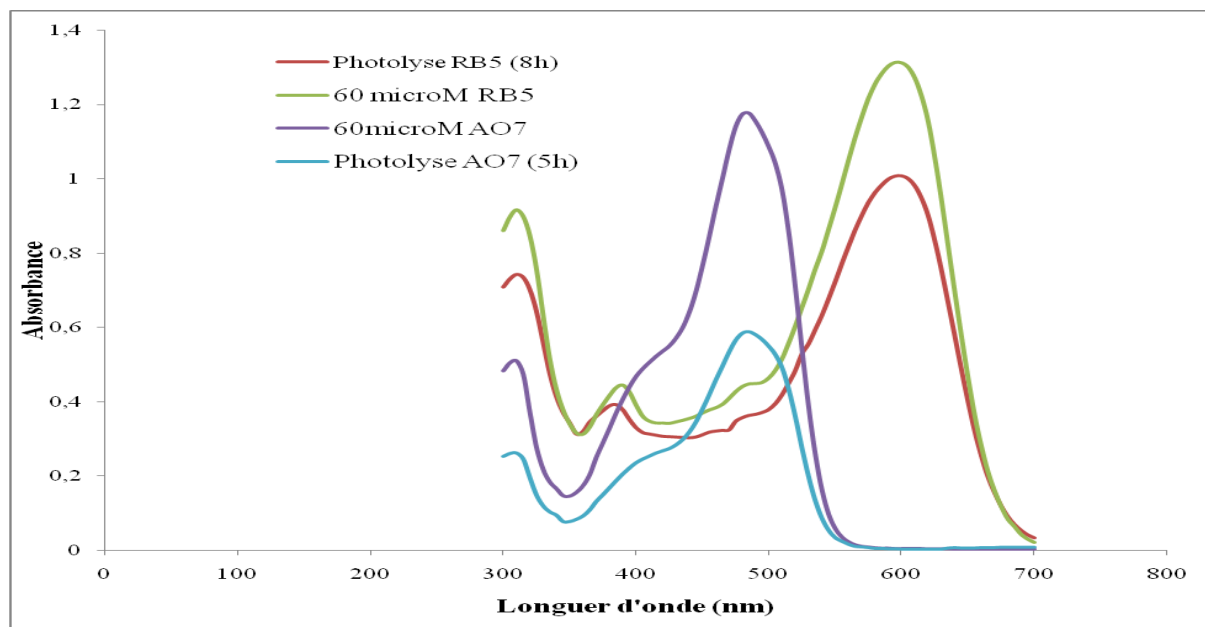


Figure C.III.2 : Evolution spectrale des deux colorants RB5 et AO7.

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

La suspension aqueuse (60µM en chaque colorant) 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 des autres matériaux, CAP et hybride, 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 C.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. Les résultats complets sont tabulés dans l'annexe C.

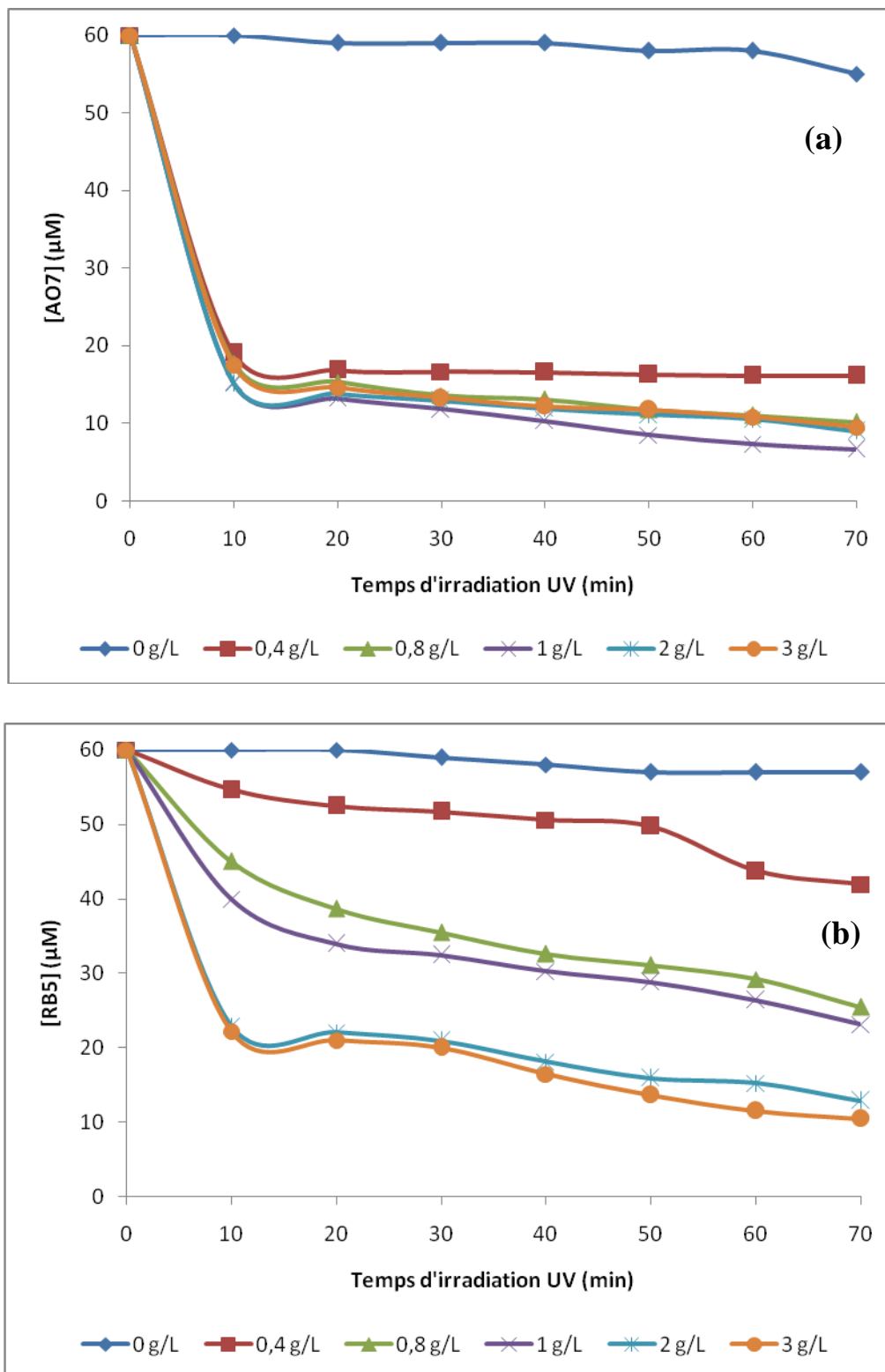


Figure C.III.3 : Optimisation de la dose de TiO₂-anatase : (a) AO7 et (b) RB5.

PARTIE C : Applications adsorptives et photocatalytiques

CHAPITRE III : Dégradation photocatalytique des colorants

Pour l'AO7, 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 TiO_2 ; cependant, une augmentation supplémentaire de 1 à 2 g L^{-1} conduit à une diminution des taux en question. Beaucoup d'auteurs [99-102] 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 TiO_2 , l'agrégation des particules diminue la surface de contact entre la solution et le TiO_2 , ce qui réduit le nombre de sites actifs à la surface. En conséquence, la lumière UV s'infiltré difficilement à cause de l'opacité de la solution à traiter [103-105].

Une autre tendance est observée pour le RB5, puisque les taux d'élimination continuent d'augmenter dans l'intervalle de doses appliquées pour cette étude. Il se pourrait qu'une augmentation au-delà de 3 g L^{-1} reproduise la même tendance. Cependant et à ce stade, il ne serait pas intéressant d'appliquer de fortes doses en photocatalyseurs pour des raisons économiques. En effet, la concentration initiale chute de 30,0 ; 57,5 ; 61,5 ; 78,5 et 82,5%, respectivement pour les doses de 0,4 ; 0,8 ; 1,0 ; 2,0 et 3,0 g L^{-1} . Là aussi, la photolyse directe du colorant azoïque entraîne une élimination de seulement 5%.

Les résultats obtenus sont en accord avec ceux publiés dans la littérature :

- L'augmentation de la masse de photocatalyseur au-delà de la valeur relative à l'absorption totale de la lumière tend à diminuer le volume irradié, en masquant une partie de la surface photosensible, diminuant donc l'activité photocatalytique.
- L'augmentation de la concentration pour TiO_2 au-delà de 1 g/L favorise l'agglomération des particules, qui provoque une diminution considérable de sa surface spécifique, par suite, une réduction des sites actifs offerts à la réaction photocatalytique.

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 TiO_2 .

C.III.4. Aspect cinétique de la photodégradation des deux colorants :

III.4.1. Cinétiques de dégradation :

La détermination des cinétiques de réaction ainsi que l'influence de certains paramètres physico-chimiques sur ces cinétiques est une étape importante pour la conception et l'optimisation des systèmes industriels. L'étude des cinétiques de réaction photocatalytique des colorants en fonction de la concentration initiale a été réalisée en faisant varier les concentrations initiales en colorants de 20 à 100 μM à pH initial. Les figures C.III.4-6 rapportent les cinétiques de dégradation de chaque colorant avec le temps. Les résultats complets sont tabulés dans l'annexe C.

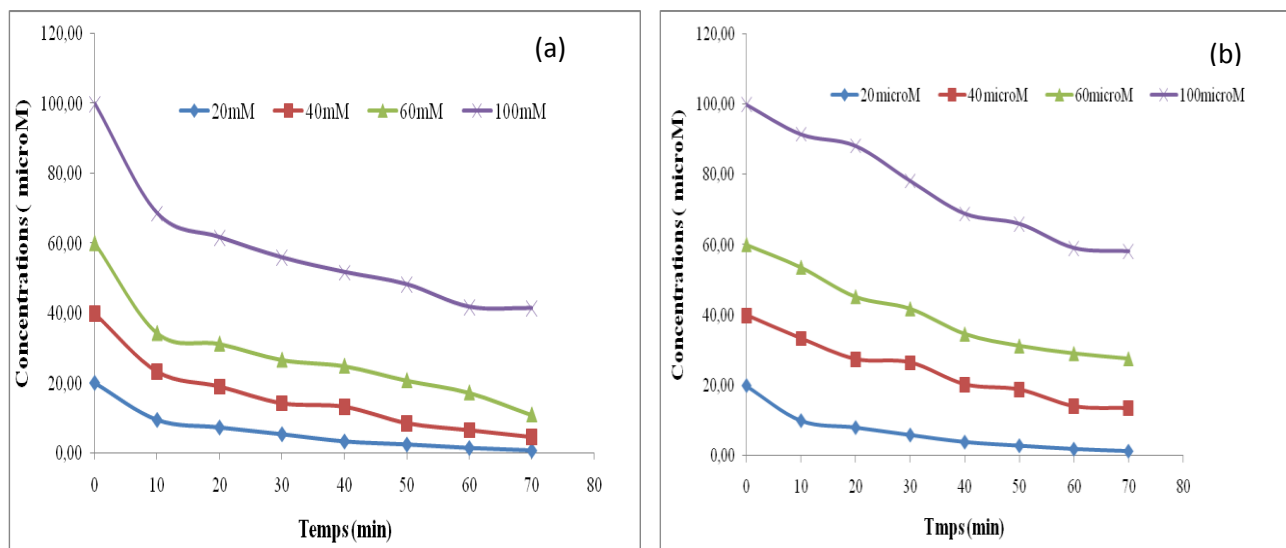


Figure C.III.4 : Cinétiques de dégradation de RB5 (a) et AO7 (b) par le TiO_2 -Anatase à différentes concentrations.

PARTIE C : Applications adsorptives et photocatalytiques
CHAPITRE III : Dégradation photocatalytique des colorants

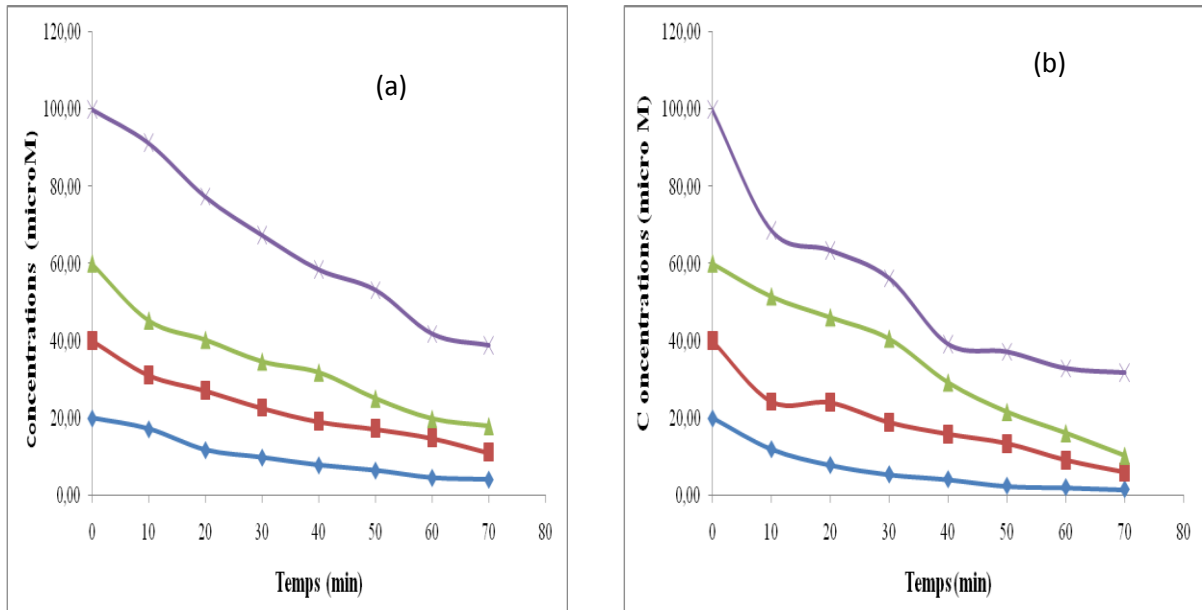


Figure C.III.5 : Cinétiques de dégradation de RB5 (a) et AO7 (b) par le charbon actif à base de Marc de raisin à différentes concentrations.

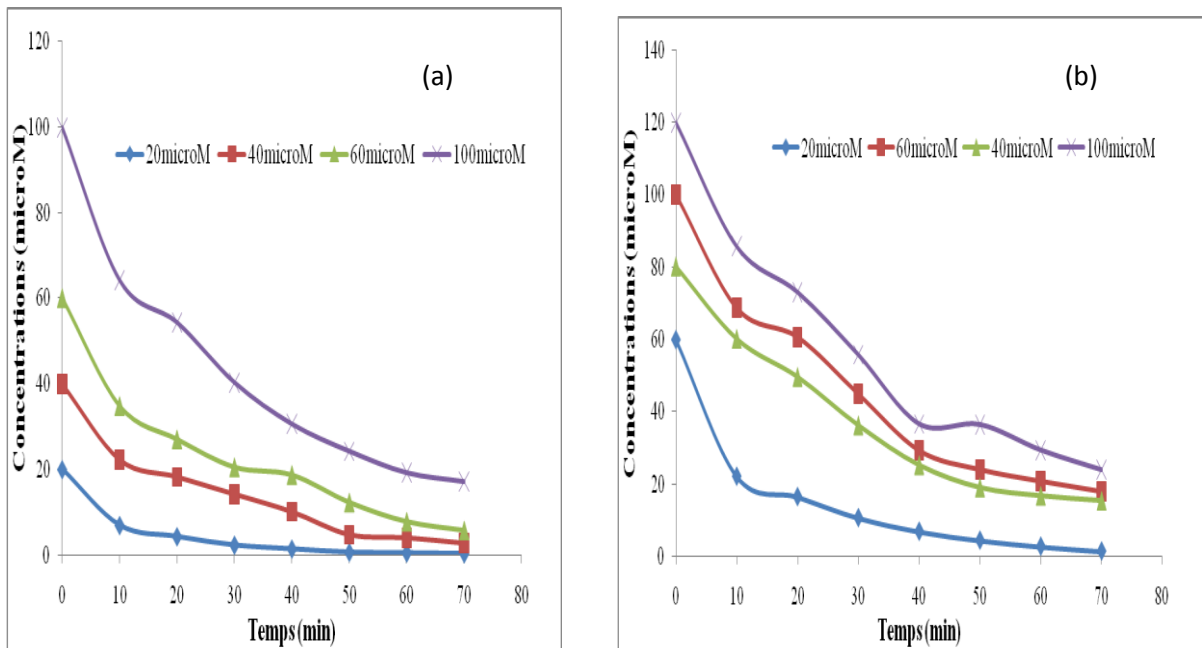


Figure C.III.6 : Cinétiques de dégradation de RB5 (a) et AO7 (b) par l'hybride CAP-TiO₂ à différentes concentrations.

PARTIE C : Applications adsorptives et photocatalytiques
CHAPITRE III : Dégradation photocatalytique des colorants

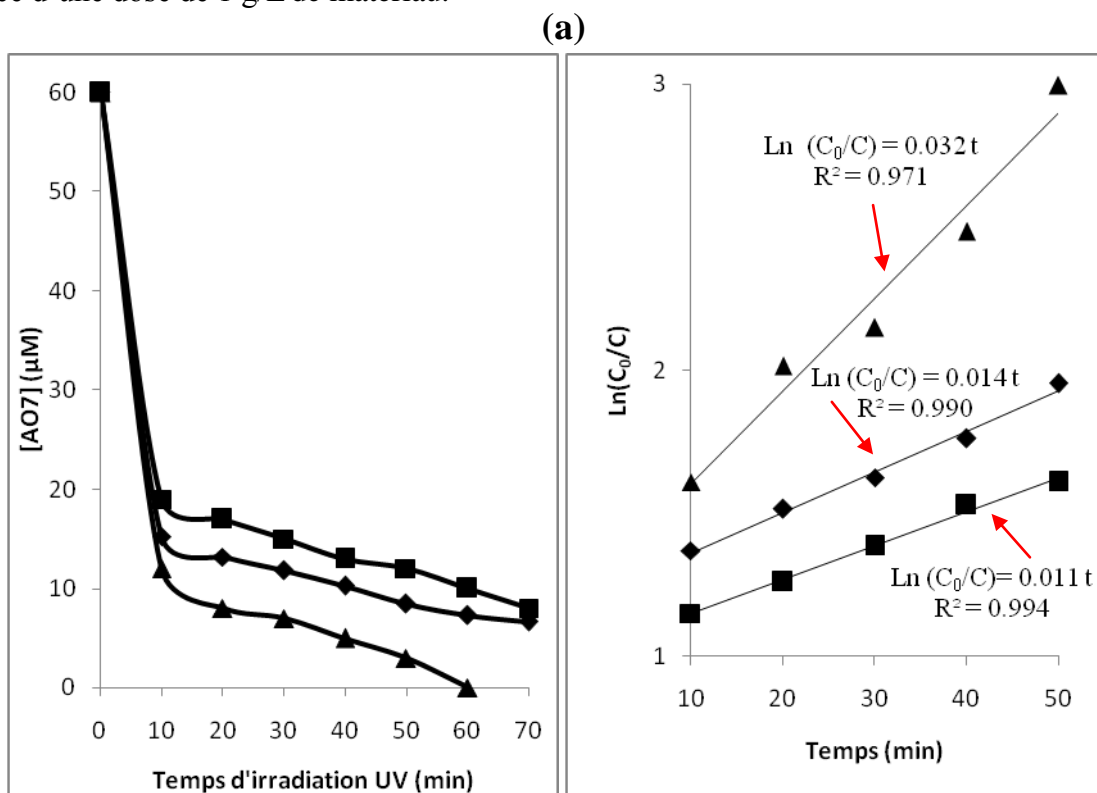
Les figures montrent que l'irradiation des solutions par une source UV provoque l'élimination totale en présence d'un des trois matériaux. Cependant, chacun de ces derniers a possédés un mécanisme d'élimination approprié. Le temps nécessaire pour la décoloration est fonction de la concentration initiale. En outre, plus la concentration initiale du colorant est importante, plus le temps nécessaire à sa disparition est long. Un temps assez long permet la production de plus de radicaux hydroxyles ainsi que leur diffusion en solution.

La photocatalyse est donc une méthode adaptée à la dégradation des polluants en très faible concentration en solution aqueuse

III.4.2. Ordre cinétique de dégradation photocatalytique des deux colorants

Pour décrire les cinétiques de dégradation de ce colorant, nous nous sommes inspirés des résultats relatés dans la littérature. Dans la plupart des cas, la cinétique de la photodégradation de nombreuses molécules organiques, est décrite étant celle des réactions d'ordre un.

La figure C.III.7 illustre la variation instantanée de la concentration des colorants en présence d'une dose de 1 g/L de matériau.



(b)

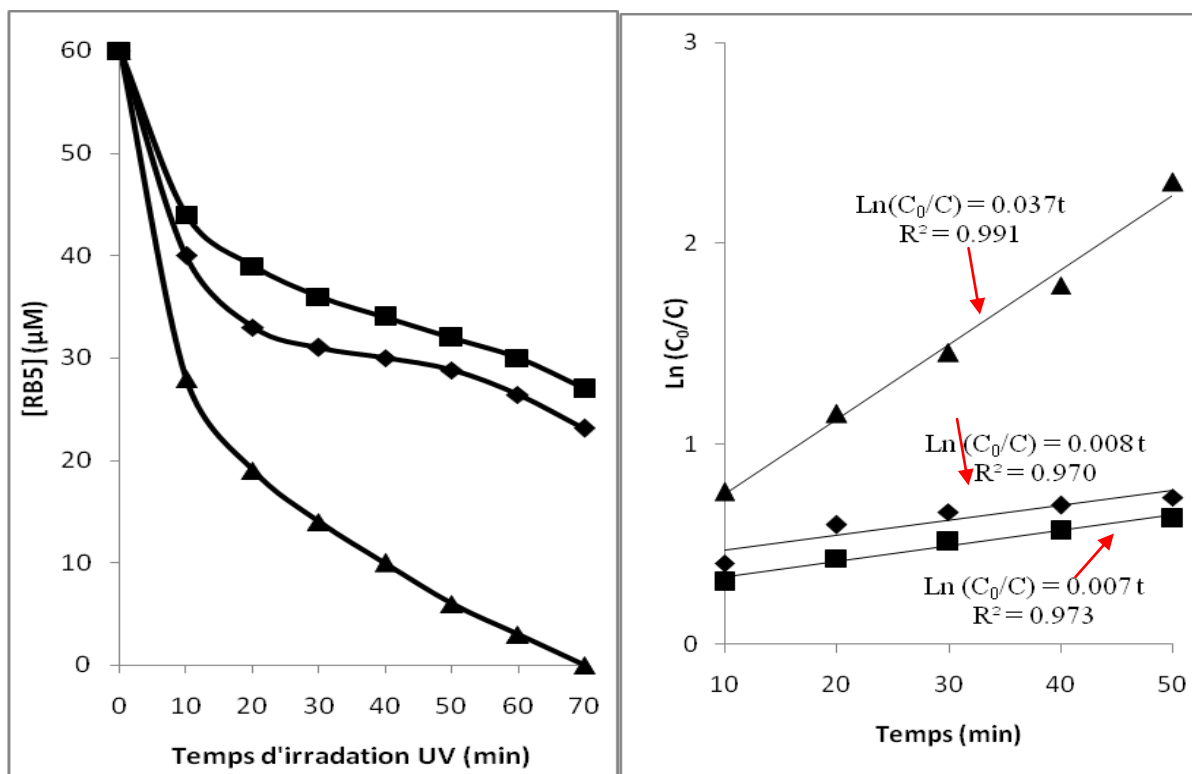


Figure C.III.7 : Cinétique d'élimination du colorant par photocatalyse : (a) AO7 et (b) RB5.

■ : TiO₂-anatase, ◆ : CAP, ▲ : système hybride.

Les résultats présentés par ces figures confirment l'efficacité du système hybride par rapport aux autres matériaux : l'AO7 et le RB5 sont totalement éliminés au bout de 60 et 70 min, respectivement. L'activité photocatalytique majeur du composite CAP imprégné au TiO₂-anatase est due à génération des OH radicalaires en solution et à la formation des trous positifs (h⁺) sur la surface de TiO₂ par les rayons UV. Ces trous oxydants possèdent un potentiel redox du même ordre que les radicaux hydroxyles (2,8 Volts/ENH) [109-111]. Les profils de concentrations sont la somme de deux étapes comprises respectivement dans les intervalles [0, 10 min] et] 10, 50 min].

La loi cinétique du premier ordre a été appliquée sur les profils instantanés dans un intervalle de linéarité compris entre 10 et 50 minutes. La loi en question s'écrit comme suit :

$$r = -\frac{dC}{dt} = k \times C \times [^{\bullet}\text{OH}] \quad (\text{Éq C.III.1})$$

PARTIE C : Applications adsorptives et photocatalytiques
CHAPITRE III : Dégradation photocatalytique des colorants

Les OH radicalaires étant en excès par rapport à la concentration du colorant, il est possible de mettre : $k_{app} = k \times [^{\bullet}\text{OH}]$. Nous assistons alors à une dégénérescence de l'ordre et loi de vitesse devient plus proche d'une loi cinétique de pseudo-premier ordre. L'équation (C.III.1) est réécrite comme suit :

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_{app} \times C \quad (\text{Éq C.III.2})$$

Où

- r : Vitesse de dégradation photocatalytique (mg/L*min)
- K_{app} : Constante apparente de dégradation (min^{-1})
- C : Concentration en solution du colorant (mg /L)
- t : Temps d'irradiation (min)

L'intégration de l'équation (C.III.2) donne:

$$\text{Ln} \frac{C_0}{C} = k_{app} \times t \quad (\text{Éq C.III.3})$$

La pente de la droite $\text{Ln} (C_0/C)$ en fonction de t donne k_{app} comme pente.

Dans la fourchette temporelle [0, 10 min] les vitesses initiales ont été calculées à partir des pentes des segments reliant les deux extrémités de cet intervalle selon l'équation suivante :

$$r_0 = \frac{C_{10} - C_0}{t_{=10} - t_{=0}} \quad (\text{Éq C.III.4})$$

Avec ;

C : concentration du colorant, t : temps, $[^{\bullet}\text{OH}]$: concentration des OH radicalaires, k : constante de vitesse, k_{app} : constante de vitesse apparente.

PARTIE C : Applications adsorptives et photocatalytiques
CHAPITRE III : Dégradation photocatalytique des colorants

Les constantes cinétiques des deux étapes sont reportées sur le tableau C.III.1 :

Tableau C.III.1. Constantes cinétiques de l'élimination des colorants.

	Hybride		CAP		TiO ₂ -anatase	
	r ₀ (μmol/L*min)	k _{app} (min ⁻¹)	r ₀ (μmol/L*min)	k _{app} (min ⁻¹)	r ₀ (μmol/L* min)	k _{app} (min ⁻¹)
AO7	5,0	0,032	4,5	0,014	4,0	0,011
RB5	3,2	0,037	2,0	0,008	1,5	0,007

La séquence d'efficacité déduite des taux de décoloration reste inchangée par rapport à la cinétique d'élimination, soit : hybride > CAP > TiO₂-anatase. D'une façon générale, l'AO7 se prête mieux au traitement photocatalytique que le RB5. Ceci était prévisible si l'on tient compte de la structure chimique de ce dernier, qui renferme plus d'aromaticité que l'AO7. Les espèces radicalaires à fort potentiel d'oxydation, occupées à attaquer les noyaux benzéniques, mettent plus de temps à rompre le chromophore -N=N- [112]

III.4.3. Effet de la concentration initiale sur la vitesse de dégradation :

En photocatalyse, la dégradation est fortement influencé par la concentration initiale, le processus est favorable aux faibles concentrations, c'est ce qui apparait sur les figures C.III.8-10. En ce qui concerne les colorants, des résultats semblables ont été rapportés pour l'oxydation photocatalytique du Méthyle Orange (MO), la Rhodamine 6G [113], le direct bleu 53 [114], le Réactif black 5 [115] et le Reactive Red 198 [116].

L'influence de la concentration initiale est due aux raisons suivantes :

1. Quand la concentration en colorant augmente la quantité de colorant adsorbée sur la surface extérieure du catalyseur augmente, ce qui a pour effet de diminuer son activité catalytique.
2. L'augmentation de la concentration en colorant diminue également la longueur du chemin du champ photonique traversant la solution colorée.

PARTIE C : Applications adsorptives et photocatalytiques
CHAPITRE III : Dégradation photocatalytique des colorants

3. A des concentrations élevées, les molécules du colorant peuvent absorber une quantité significative de lumière à la place du catalyseur, réduisant ainsi la production de paires h^+/e^- [117,118].

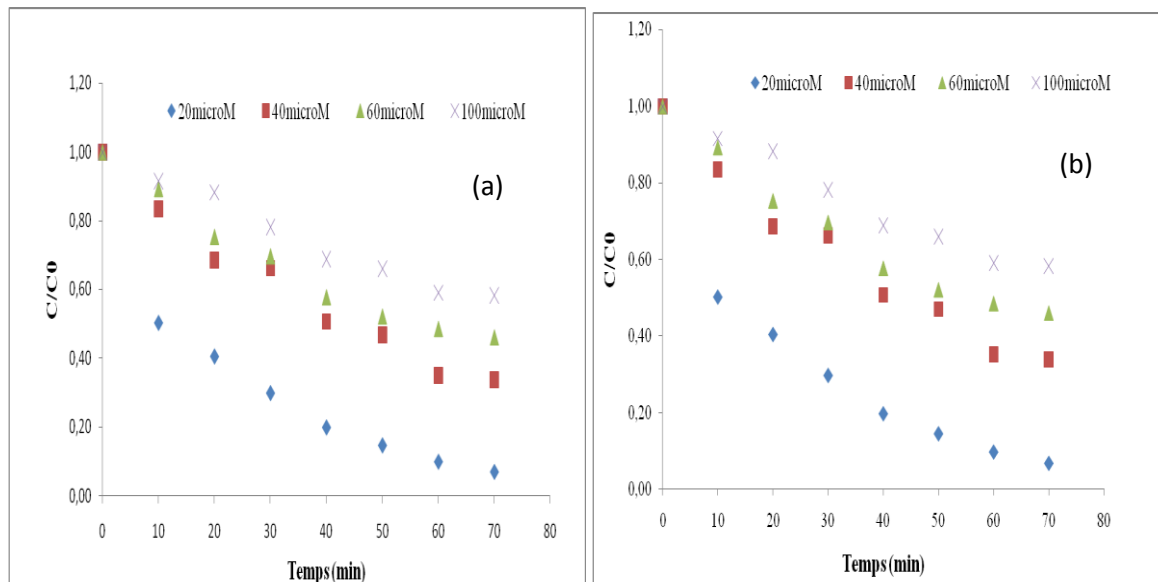


Figure C.III.8 : Influence de la concentration initiale des colorants sur la dégradation photocatalytique de RB5 (a) et AO7 (b) en présence de TiO₂-Anatase.

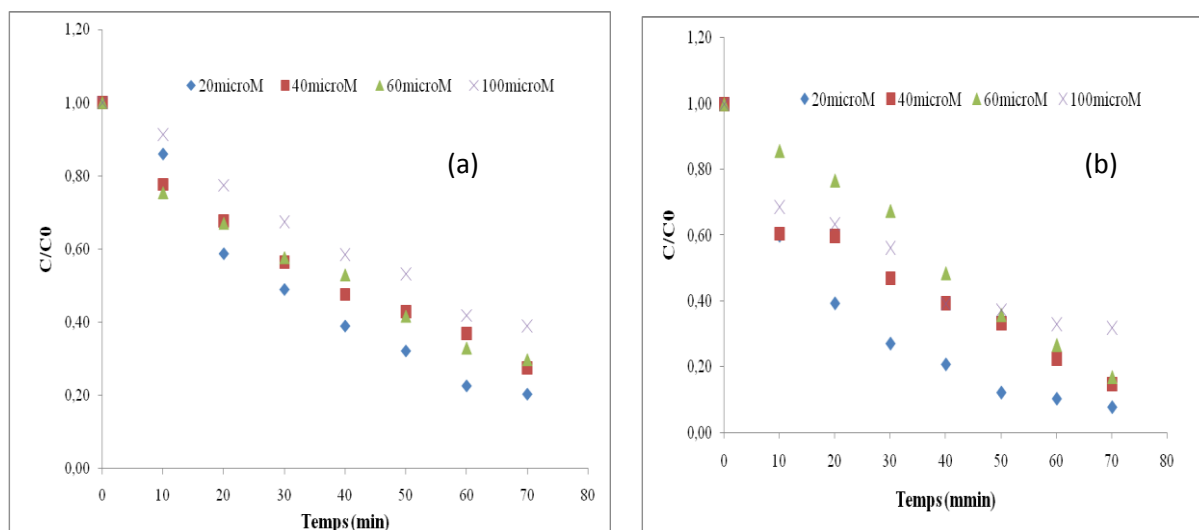


Figure C.III.9 : Influence de la concentration initiale des colorants sur la dégradation photocatalytique de RB5 (a) et AO7 (b) en présence de CAP.

PARTIE C : Applications adsorptives et photocatalytiques
CHAPITRE III : Dégradation photocatalytique des colorants

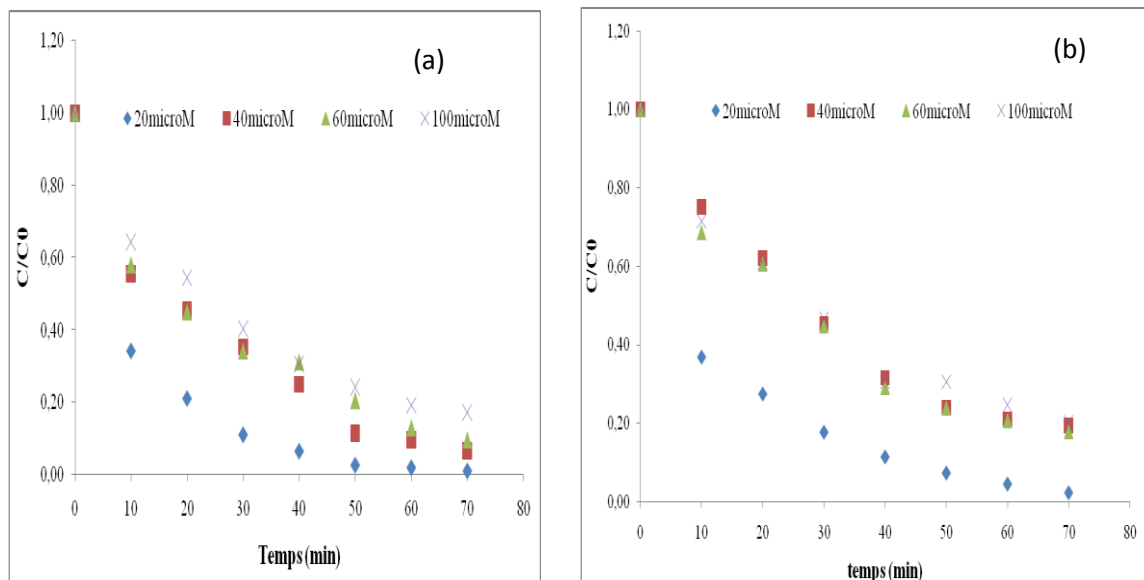


Figure C.III.10 : Influence de la concentration initiale des colorants sur la dégradation photocatalytique de RB5 (a) et AO7 (b) en présence de CAP-TiO₂.

Le modèle cinétique présenté est global et sa formulation mathématique ne tient pas compte de la dose du catalyseur. C'est pour cette raison que nous nous sommes proposé d'ajuster la photocatalyse des deux colorants par le modèle de Langmuir-Hinshelwood (L-H). Ce dernier est largement appliqué en photocatalyse hétérogène et prend en considération la majorité des phénomènes présents dans l'aspect catalytique de la réaction étudiée. En effet, pour une faible concentration en polluant, l'expression de la vitesse de photodégradation des polluants organiques suit la loi de Langmuir-Hinshelwood (L-H). Quatre cas sont alors possibles [119,120] :

- la réaction a lieu entre deux substances adsorbées : le radical et le polluant ;
- la réaction se produit entre un radical en solution et le polluant adsorbé ;
- la réaction se produit entre un radical de la surface et le polluant en solution ;
- la réaction se produit entre les deux espèces en solution.

Pour les études cinétiques seulement, il n'est pas possible de déterminer si le processus a lieu à la surface du catalyseur ou en solution. Bien que l'isotherme de L-H a été rapidement utilisée dans la modélisation, il est généralement admis que la constante de vitesse et son ordre sont apparents. Ils servent à décrire la vitesse de dégradation.

PARTIE C : Applications adsorptives et photocatalytiques
CHAPITRE III : Dégradation photocatalytique des colorants

Dans le traitement des données à partir du modèle de L-H, il est admis que les réactions se produisent à la surface du catalyseur. Dans le modèle L-H la vitesse de réaction est proportionnelle à la surface de recouvrement θ . En conséquence r_0 (mg/L*min) qui est la vitesse initiale de décoloration peut s'écrire sous la forme suivante :

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_r \theta_x = \frac{k_r K_{ads} C}{1 + K_{ads} C} \quad (\text{Éq C.III.5})$$

Avec :

k_r : constante de vitesse de la réaction (mg/L*min),

K_{ads} : constante d'adsorption du réactant (L/mg),

C : concentration du colorant au temps t (mg/L),

L'expression de l'équation (II.5) peut s'écrire sous la forme linéaire suivante :

$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{k_r K_{ad} C_e} + \frac{1}{k_r} \quad (\text{Éq C.III.6})$$

Le tracé de $1/r_0$ en fonction de $1/C_e$ donnerait les valeurs des constantes du modèle L-H à partir de la pente et l'ordonnée à l'origine.

L'application de ce modèle appelle à l'étude de l'effet de la concentration initiale du polluant sur l'activité photocatalytique. La figure C.III.11 présente la variation de la concentration du colorant en présence de la dose optimale de l'hybride (1 g/L) en fonction du temps. Pour chaque concentration, la vitesse initiale r_0 est soigneusement calculée, son inverse ($1/r_0$) est tracée en fonction de l'inverse de la concentration résiduelle à l'équilibre ($1/C_e$). Cette tendance est illustrée par la figure C.III.12.

PARTIE C : Applications adsorptives et photocatalytiques
 CHAPITRE III : Dégradation photocatalytique des colorants

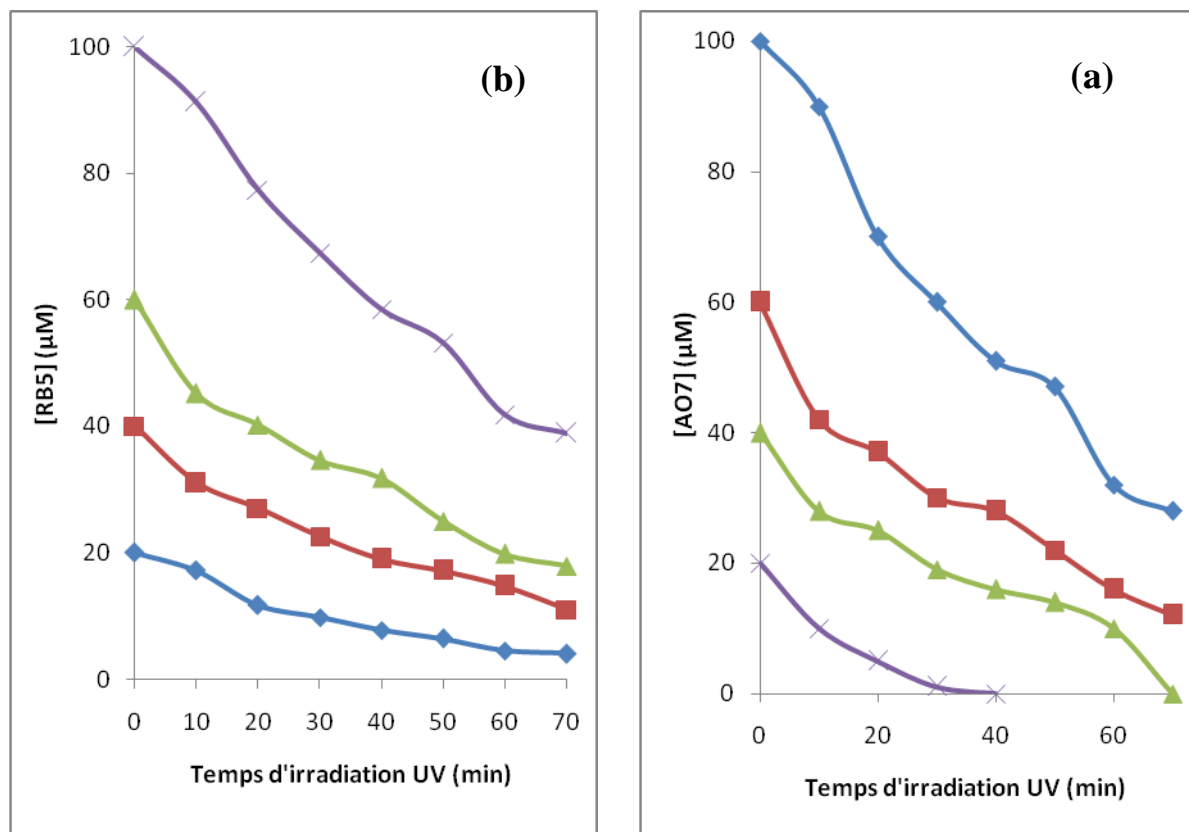


Figure C.III.11 : Effet de la concentration initial en fonction du temps : (a) AO7 et (b) RB5 en présence de 1 g L⁻¹ de l'hybride.

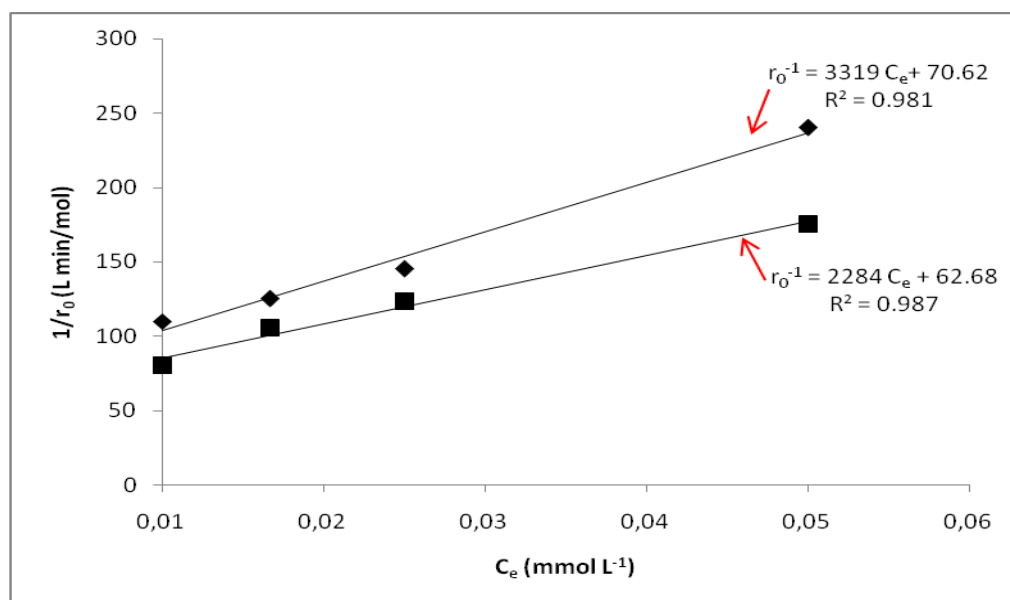


Figure C.III.12 : Cinétique d'élimination selon le modèle L-H RB5 en présence de 1 g L⁻¹ de l'hybride : ■ : AO7 et ♦ : RB5.

PARTIE C : Applications adsorptives et photocatalytiques
CHAPITRE III : Dégradation photocatalytique des colorants

L'efficacité du traitement photocatalytique diminue face à une solution de colorant plus concentrée. Ceci est peu être expliqué par les arguments suivants [121] :

- (i) l'insuffisance des HO^\bullet générés par système hybride devant l'augmentation du nombre de molécules de colorants à traiter ;
- (ii) les radicaux OH produits à la surface de TiO_2 -anatase incorporé dans le CAP sont réduits à cause des molécules de colorants qui occupent les sites actifs de l'hybride ;
- (iii) la forte concentration de la solution à traiter empêche une majeure partie d'UV de pénétrer les particules de TiO_2 -anatase (auto écran).

On constate que les courbes de la figure C.III.12 sont linéaires avec un coefficient de corrélation égale proche de l'unité, représentant un bon ajustement linéaire. Donc, la photo élimination des colorants en présence de l'hybride est en accord avec la théorie de Langmuir-Hinshelwood.

Les constantes du modèle L-H sont calculées pour les trois matériaux sont regroupées dans le tableau C.III.2 :

Tableau C.III.2. Constantes cinétiques selon le modèle L-H pour les trois systèmes.

Matériau	k_r (mg/L min)		K_{ad} (L/mg)		R^2	
	AO7	RB5	AO7	RB5	AO7	RB5
Hybride (CAP- TiO_2 -anatase)	2,56	2,09	0,018	0,014	0,98	0,98
CAP	1,21	1,04	0,028	0,020	0,98	0,98
TiO_2 -anatase	1,01	0,81	0,031	0,016	0,98	0,98

Tous les matériaux présentent une activité photocatalytique en accord avec le modèle de Langmuir- Hinshelwood. D'après les constantes cinétiques calculées, il apparait clairement que l'adsorption est une importante étape du procédé catalytique.

C.III.5. 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 des colorants 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 C.III.13-15.

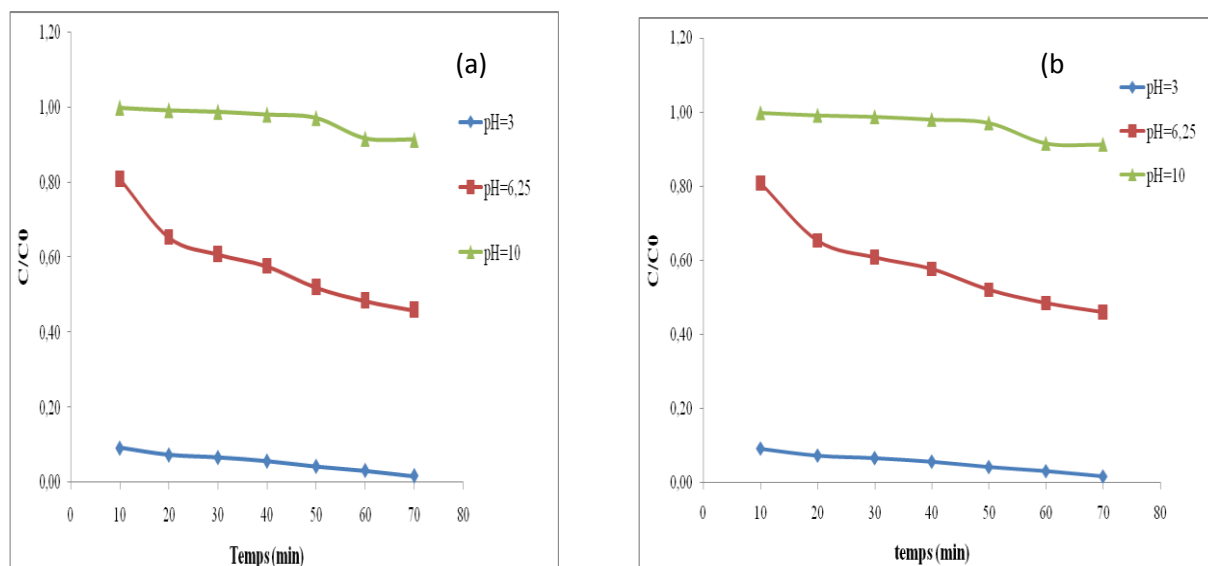


Figure C.III.13 : Effet du pH sur la photodégradation de RB5 (a) et AO7 (b) par le TiO₂-Anatase.

PARTIE C : Applications adsorptives et photocatalytiques
 CHAPITRE III : Dégradation photocatalytique des colorants

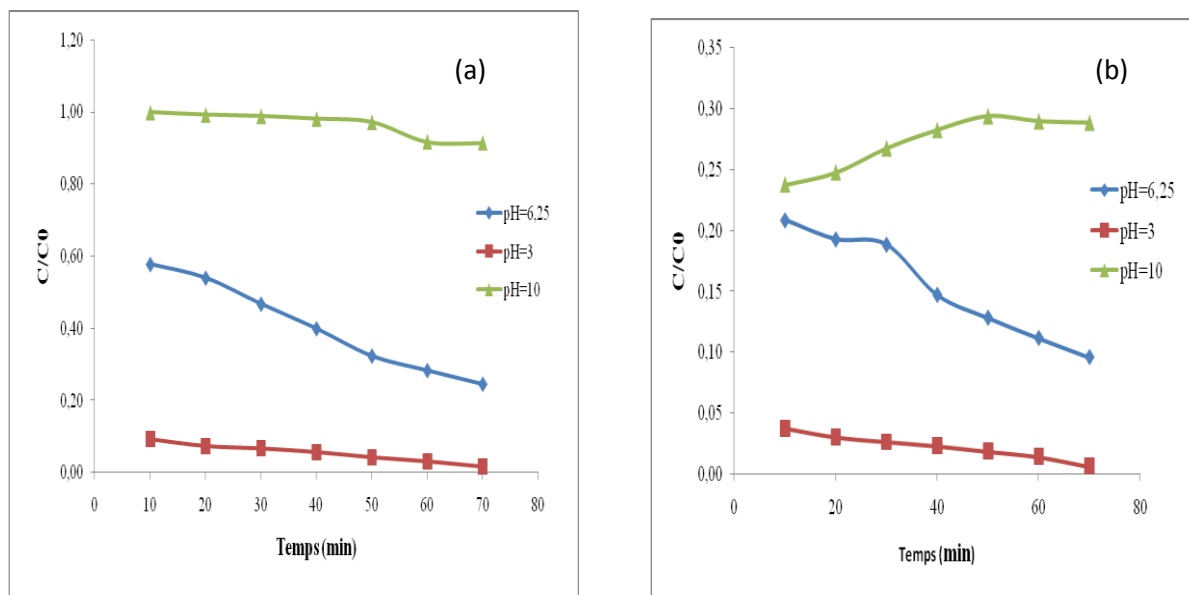


Figure C.III.14 : Effet du pH sur la photodégradation de RB5 (a) et AO7 (b) par le CAP.

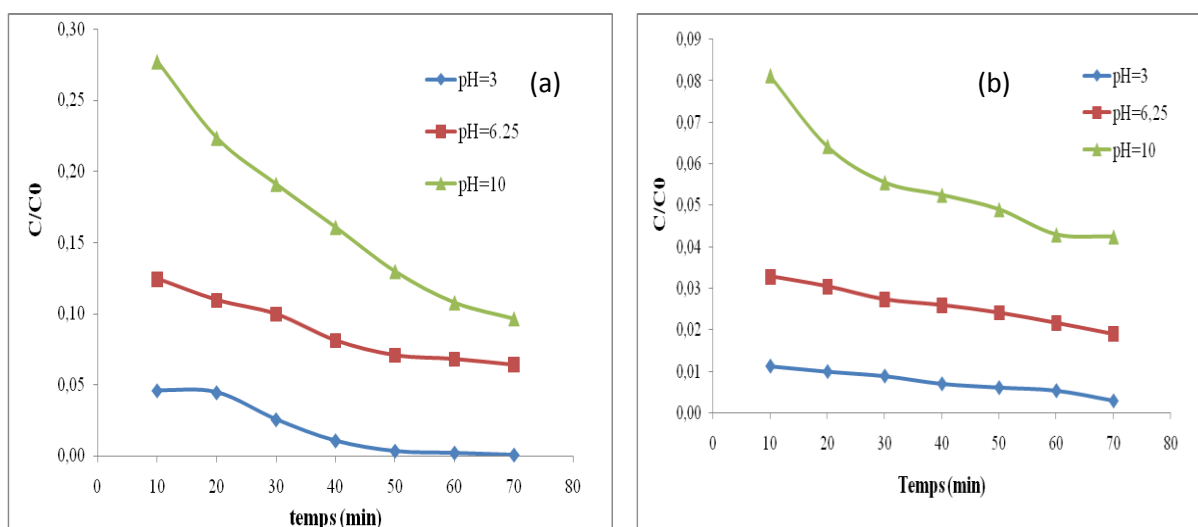


Figure C.III.15 : Effet du pH sur la photodégradation de RB5 (a) et AO7 (b) par l'hybride CAP-TiO₂.

PARTIE C : Applications adsorptives et photocatalytiques

CHAPITRE III : Dégradation photocatalytique des colorants

Les figures C.III.13-15 indiquent que le pH joue un rôle important dans la cinétique de dégradation des colorants. Pour les colorants RB5 et AO7, les résultats obtenus dans les conditions opératoires présentées ci-dessus indiquent que la dégradation de ces colorants par radicaux hydroxyles, générés par réaction photocatalytique assistée, progresse plus rapidement dans les milieux acides. Ces courbes ont les mêmes allures de celles observées lors de l'adsorption de ces colorants sur les matériaux étudiés. Ce résultat conforte l'idée que l'étape de l'adsorption est étroitement liée à l'activité photocatalytique observée [122,123].

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 [125,126].

C.III.6. 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 C.III.16. 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.

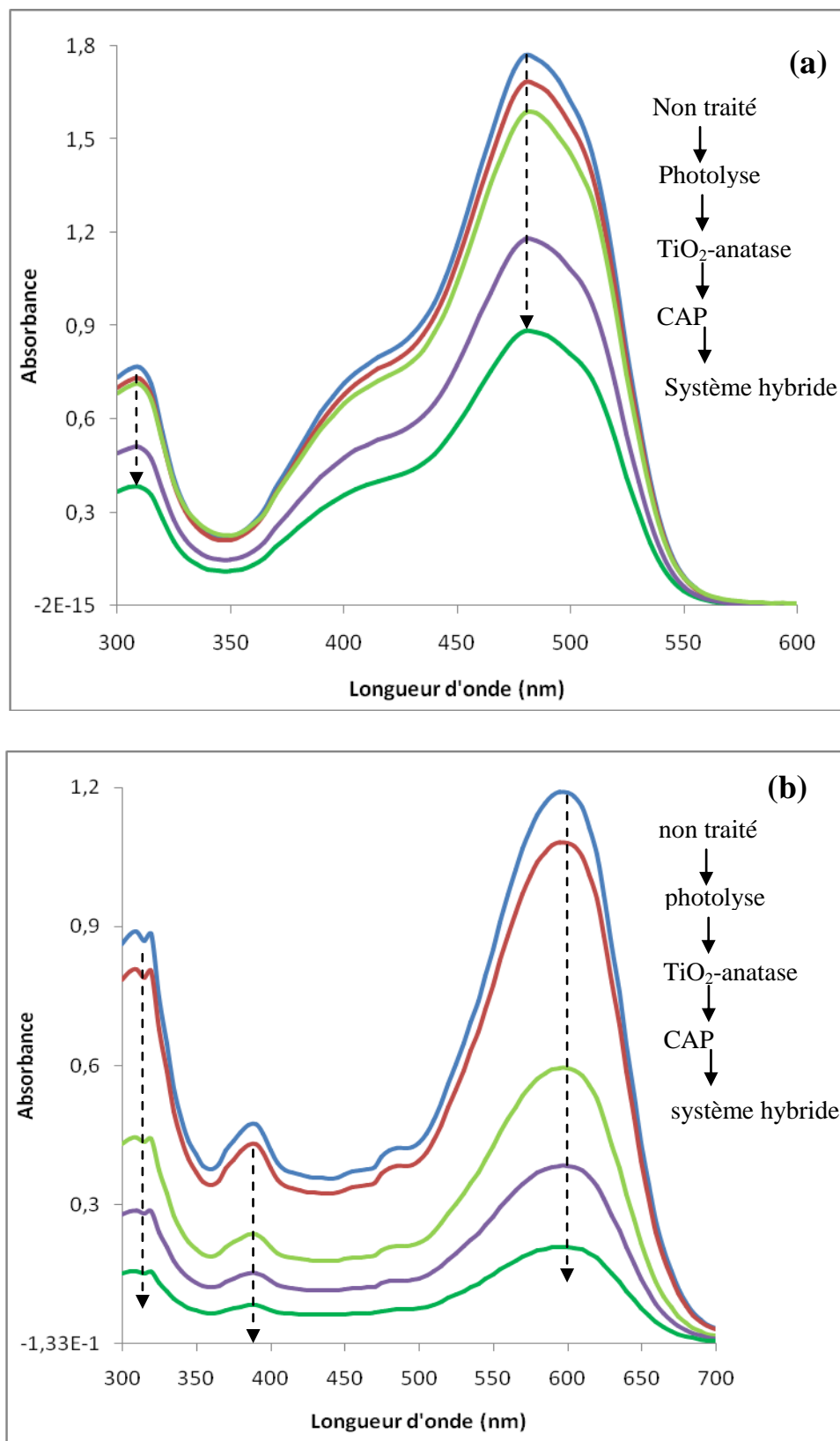


Figure C.III.16 : Spectres UV/visibles des colorants traités par photocatalyse : (a) AO7 et (b) RB5.

PARTIE C : Applications adsorptives et photocatalytiques

CHAPITRE III : Dégradation photocatalytique des colorants

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'AO7 et l'RB5, et/ou l'ouverture de ces cycle mais dans un stade très avancé de la dégradation [106,107].

Il n'y a aucune nouvelle bande qui apparaît durant les traitements photocatalytiques appliqués aux deux colorants. Ceci prouve que les sous produits de dégradations formés disparaissent assez rapidement dans le temps. Pour le prouver, des techniques d'analyses avancées doivent être réalisées telles que la GC-MS ou la LC-MS pour établir un mécanisme de dégradation approprié.

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 [108].

Quantitativement, il serait intéressant d'allonger le temps de traitement afin d'arriver à une dégradation totale des colorants et de chercher la loi cinétique qui gouverne le phénomène étudié.

C.III.7. 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.

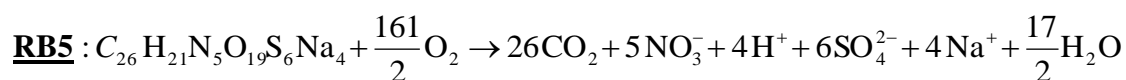
a) Mesure de la demande chimique en oxygène

Cette mesure est effectuée sur les échantillons prélevés au cours de l'irradiation de la solution aqueuse du colorant (RB5 ou AO7 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 C.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'AO7 et de l'RB5 donnerait les réactions bilans suivantes :



(Éq C.III.7)



(Éq C.III.8)

En faisant le bilan de ces réactions, nous obtenons les valeurs prévues par la stœchiométrie des réactions que nous reportons sur le tableau C.III.3.

PARTIE C : Applications adsorptives et photocatalytiques
CHAPITRE III : Dégradation photocatalytique des colorants

Tableau C.III.3. Valeurs théoriques calculées à partir de la réaction de minéralisation.

Espèce	DCO (mg O ₂ L ⁻¹)		SO ₄ ²⁻ (mg L ⁻¹)		NO ₃ ⁻ (mg L ⁻¹)	
	AO7	RB5	AO7	RB5	AO7	RB5
Colorant (C ₀ = 100 μM)	AO7	RB5	AO7	RB5	AO7	RB5
Valeur attendue	134,4	158,4	9,8	57,6	12,4	32,0

Il faut noter que les espèces en questions ont été choisies en fonction des possibilités techniques que nous possédons dans notre laboratoire.

Les figures C.III.17-18 exprime la variation de la DCO en fonction du temps de traitement présence des matériaux dans une dose optimale de 1 g/L.

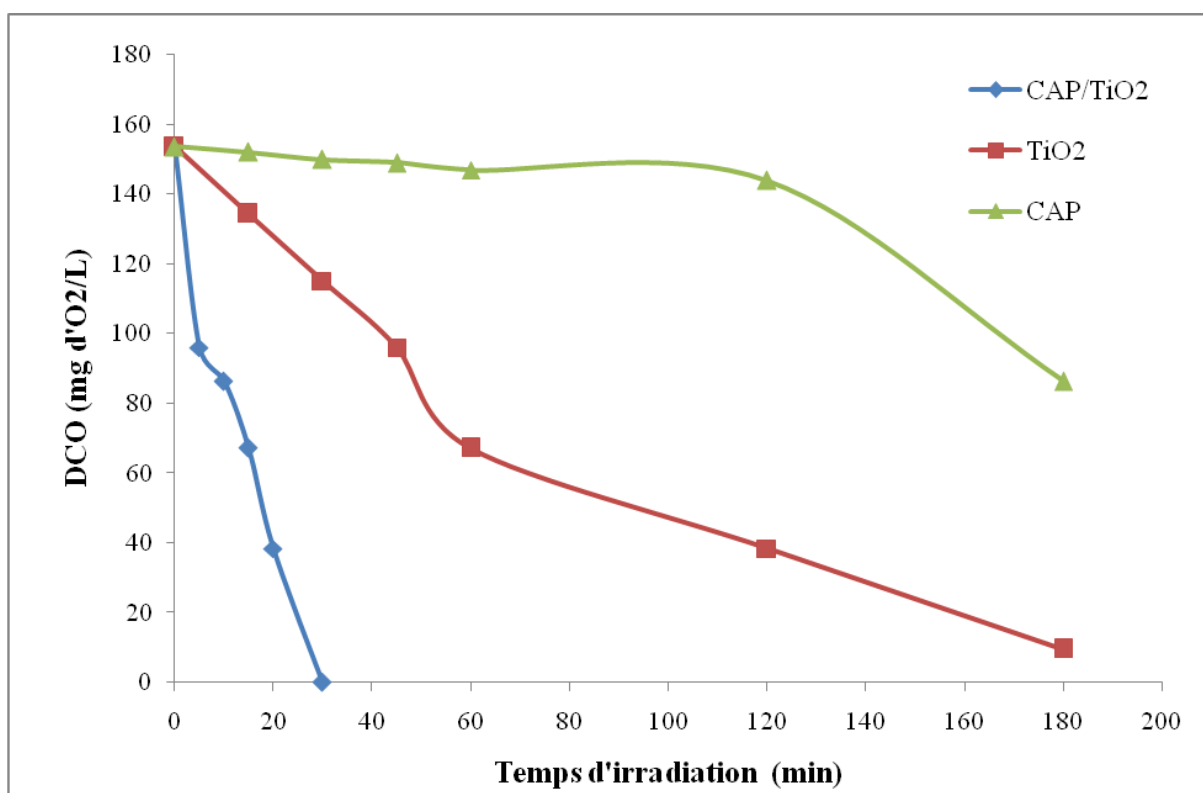


Figure C.III.17 : Evolution de la demande chimique en oxygène avec le temps d'irradiation pour la dégradation de l'Acide Orange 7 par les trois matériaux étudiés.

PARTIE C : Applications adsorptives et photocatalytiques
 CHAPITRE III : Dégradation photocatalytique des colorants

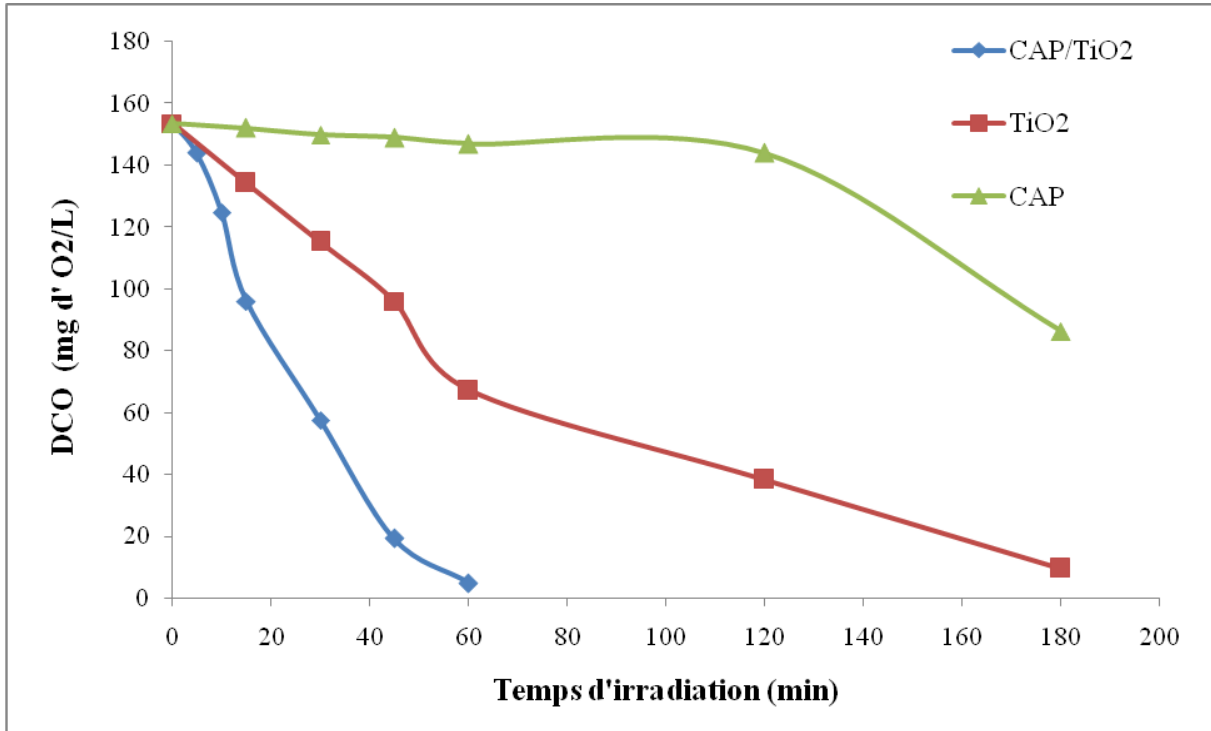


Figure C.III.18 : Evolution de la demande chimique en oxygène avec le temps d'irradiation pour la dégradation du Réactif Noir 5 par les trois matériaux étudiés.

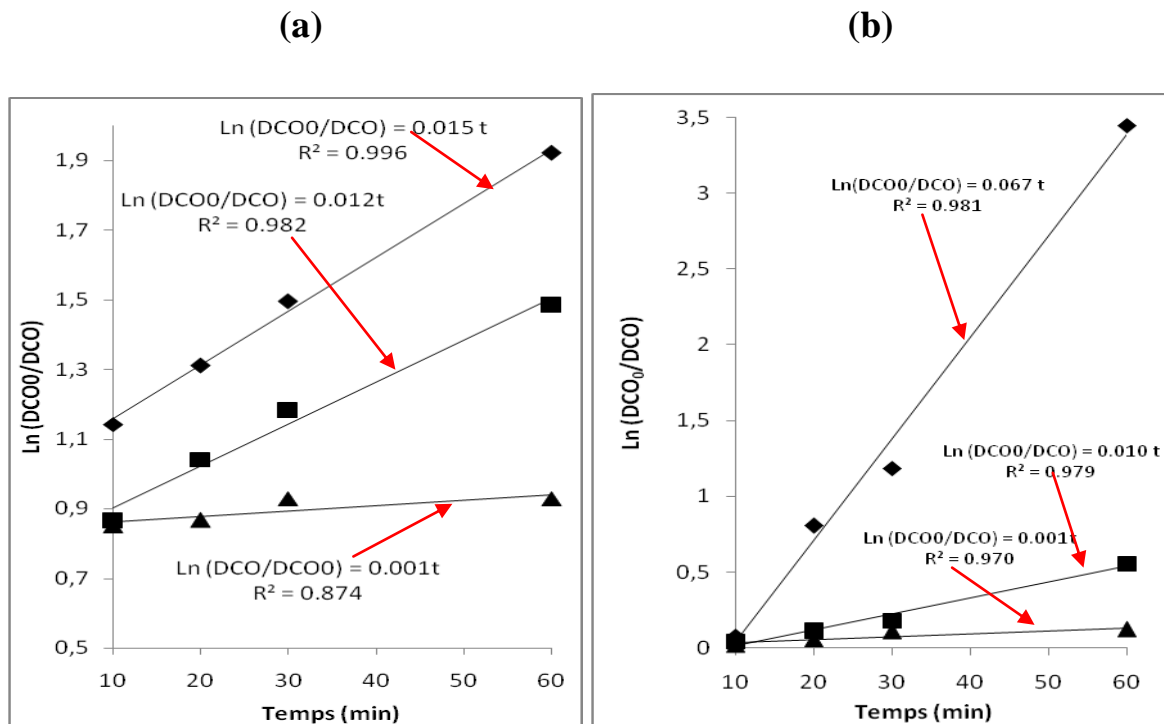


Figure C.III.19 : Cinétique de dégradation suivie par DCO : (a) AO7 et (b) RB5. ♦ : hybride, ■ : TiO₂-anatase et ▲ : CAP.

PARTIE C : Applications adsorptives et photocatalytiques

CHAPITRE III : Dégradation photocatalytique des colorants

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 C.III.17 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 veulent 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%.

Il est important de remarquer que la demande chimique en oxygène décroît d'une façon plus lente que la décoloration des solutions. La cinétique d'abattement de la demande chimique en oxygène a une formule plus au moins linéaire en fonction du temps d'irradiation. Ce résultat s'expliquerait par le fait que les colorants ne sont pas directement minéralisés, mais transformés en produits intermédiaires. Ces derniers s'adsorbent sur les mêmes sites que les molécules mères. Ceci expliquant en partie le ralentissement de la cinétique de minéralisation [128-131].

La présence des photocatalyseurs a amélioré la dégradation par UV des deux colorants. Le traitement photocatalytique est meilleur en présence de l'hybride suivi par le TiO₂-anatase et enfin le charbon actif. La chaîne d'efficacité est différente à celle observée pour la décoloration. Ceci est expliqué par le fait que le charbon n'est photosensible et que sa contribution en terme de dégradation et de minéralisation est relativement faible. Le peu de dégradation que nous avons observée lors du traitement en présence du CAP est attribuée à la photolyse simple. Des auteurs ont signalés que les composés aromatiques subsistent aux traitements par POAs à cause de l'épuisement des OH radicalaires générés in-situ.

PARTIE C : Applications adsorptives et photocatalytiques
CHAPITRE III : Dégradation photocatalytique des colorants

Les cinétiques de dégradation suivent loi de pseudo-premier ordre :

- AO7 : les constantes de vitesse sont de 0,015 ; 0,012 et 0,0010 min⁻¹ respectivement pour les matériaux hybride, TiO₂-anatase et CAP.
- RB5 : les constantes de vitesse sont de 0,067 ; 0,010 et 0,001 min⁻¹ pour l'hybride, TiO₂-anatase et CAP, respectivement.

Pour l'AO7, les vitesses initiales de dégradation sont égale à 1,17 ; 0,67 ; 0,033 mg O₂ L⁻¹ min⁻¹ respectivement pour les matériaux hybride, TiO₂-anatase et CAP. Pour le RB5, ces vitesses prennent les valeurs 4,00 ; 2,50 et 0,65 mg O₂ L⁻¹ min⁻¹.

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. Lors d'une oxydation, ils sont portés à un degré d'oxydation plus élevé. L'apparition des ions sulfate lors du traitement (Figure C.III.20), est une autre preuve de minéralisation. L'attaque de $-\text{SO}_3^-$ par $\cdot\text{OH}$ selon le mécanisme suivant [132] :

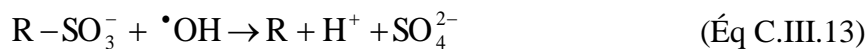
(i) Hydrolyse photo assistée :



(ii) Photoactivation du catalyseur :



(iii) Attaque par les $\cdot\text{OH}$:



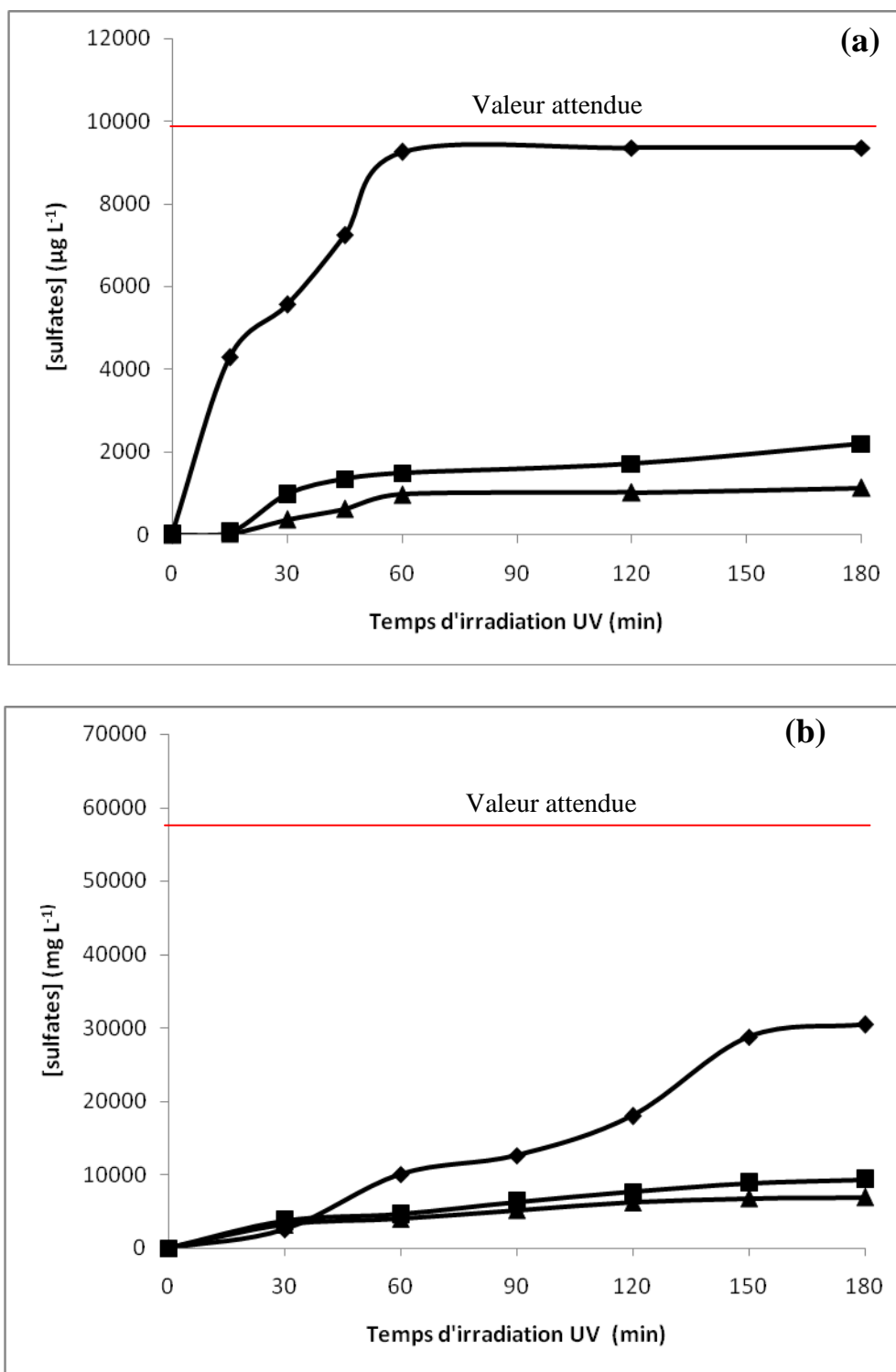


Figure C.III.20. Libération des sulfates : (a) AO7 et (b) RB5. ♦ : hybride, ■ : TiO₂-anatase et ▲ : CAP.

PARTIE C : Applications adsorptives et photocatalytiques

CHAPITRE III : Dégradation photocatalytique des colorants

Pour l'AO7, les résultats indiquent la formation de 94% de sulfates lors de la photocatalyse de la solution (100 μM) en présence de 1 g L^{-1} de l'hybride. La concentration attendue, dans le cas d'une minéralisation totale est de 9,8 mg L^{-1} . Le fait que le RB5 se prête plus difficilement à la dégradation, peu d'ions sulfate sont minéralisés : 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. Dans le cas de notre étude, nous pouvons attribuer cet écart entre la valeur attendue et celle trouvée à ce phénomène d'adsorption favorisé par l'acidité du milieu avec un pH de 2,1 au bout de 180 min.

c) Mesure de la concentration des nitrates :

Une autre preuve de la minéralisation des colorants étudiés, c'est la formation des ions nitrate en solution. En effet, les procédés photocatalytiques sont génératrices de cette espèce ionique du fait que les colorants à dégrader sont azoïques. Avant l'irradiation UV, l'azote total est organique et après irradiation il fait la somme des espèces : NH_4^+ , NO_3^- et N_2 . Dans ce cas l'ion nitrate peut être lié, c'est-à-dire adsorbé sur la surface du semi-conducteur, ou encore libre en solution [133-135]. La figure C.III.21 exprime les concentrations de nitrate obtenues en fin de traitement (180 min) en présence des matériaux.

Nous constatons que les ions Nitrate photo-produits par la réaction de dégradation des colorants sont relativement négligeables par rapport aux ions sulfates. Ceci peut être expliqué comme suit :

- (i) l'orientation de la molécule au moment du traitement ;
- (ii) l'effet tautomère qui favorise la recombinaison de la fonction azoïque ;
- (iii) adsorption forte des ions nitrate sur la surface du photocatalyseur favorisée par un pH acide ;
- (iv) coexistence des trois phénomènes (i), (ii) et (iii).

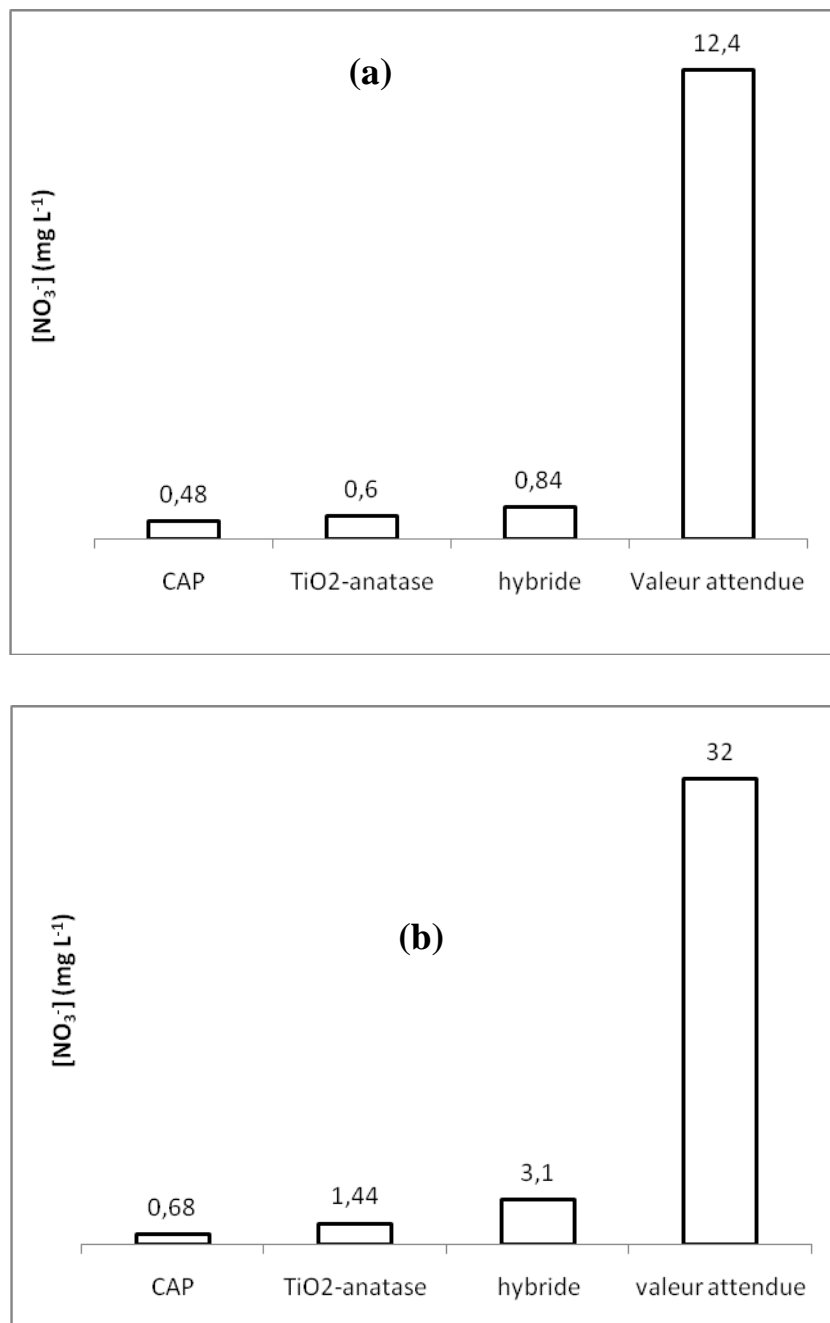


Figure C.III.21 : Libération des nitrates : (a) AO7 et (b) RB5.

C.III.8.Suivi de la conductivité

La conductivité χ est mesurée pour suivre la diffusion des espèces ioniques vers la solution traitée, son évolution permet également d'étudier le phénomène de dégradation. C'est dans ce contexte, que nous avons effectué la mesure de la conductivité en fonction du temps de traitement.

Tableau C.III.4 : Evolution de χ des solutions de RB5 traitées par les différents matériaux.

Réactif Black 5						
TiO₂-Anatase						
t (min)	0 (Témoin)	30	45	60	120	180
χ ($\mu\text{s}/\text{Cm}$)	90	100.6	118.4	123.5	135.5	155.3
Charbon actif à base de Marc de Raisin						
t (min)	0 (Témoin)	30	45	60	120	180
χ ($\mu\text{s}/\text{Cm}$)	90	90.2	101	105.23	108.54	115.78
Hybride CAP-TiO₂						
t (min)	0 (Témoin)	10	15	30	45	60
χ ($\mu\text{s}/\text{Cm}$)	90	140.23	188.45	225.25	240.78	268.23

Tableau C.III.5 : Evolution de χ des solutions de l'AO7 traitées par les différents matériaux

Acide Orange 7						
TiO₂-Anatase						
t (min)	0 (Témoin)	30	45	60	120	180
χ ($\mu\text{S}/\text{Cm}$)	80	93.6	111.4	113.5	115.5	135.3
Charbon actif à base de Marc de Raisin						
t (min)	0 (Témoin)	30	45	60	120	180
χ ($\mu\text{S}/\text{Cm}$)	80	88.2	97.23	101.53	105.54	111.68
Hybride CAP-TiO₂						
t (min)	0 (Témoin)	5	10	15	20	30
χ ($\mu\text{S}/\text{Cm}$)	80	100.23	118.45	125.25	150.78	168.23

Nous constatons une augmentation de la conductivité des solutions traitées par les différents matériaux étudiés. En effet, les solutions de RB5 en présence du matériau hybride CAP-TiO₂ traitées respectivement pendant 10, 15, 30,45 et 60 minutes ont présenté une augmentation importante de leurs conductivités respectives au cours du phénomène de dégradation. Après 1 heure, la conductivité passe de 90 à 268 $\mu\text{S}/\text{cm}$, tandis que pour le TiO₂-Anatase après 3 heures de traitement passe de 90 à 155.3 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Pour l'AO7 la conductivité passe de 80 à 168.23 $\mu\text{S}/\text{cm}$ en présence du matériau hybride, par contre après 3 heures de traitement et en présence du TiO₂-Anatase passe de 90 à 135.3 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Ce qui prouve que le processus d'oxydation se poursuit et la dégradation du colorant conduit à une minéralisation de la molécule.

C.III.9.Mécanisme de dégradation de RB5 et AO7 par le photocatalyseur hybride

La dégradation du colorant RB5 et AO7 est plus efficace en présence de l'hybride (CAP+TiO₂) que celui de TiO₂ pur. Cette activité photocatalytique accrue du CAP imprégné par TiO₂ pourrait être liée à une synergie entre les deux matériaux soient le charbon et l'oxyde de titane. Dans ce sens, un mécanisme proposé pour la dégradation photocatalytique de RB5 et AO7 est montré dans la figure C.III.22. En effet, le photocatalyseur hybride devrait être capable d'oxyder les espèces en solution par quatre mécanismes simultanés:

(1) Le CAP agit non seulement comme un support pour les particules de TiO₂ fines, mais aussi agit comme un absorbant physique qui attire des photons incidents. D'autre part, une autre fraction de substrats adsorbés sur le CAP et ne présentant pas de contact avec des nanoparticules de TiO₂, subit une dégradation par attaque d'espèces réactives générées sur la surface du photocatalyseur TiO₂ en migrant sur la surface du charbon. Tel que rapporté [126-137], les espèces réactives de l'oxygène peuvent diffuser sur des distances de sous-millimètre à partir de la surface de l'oxyde de titane, de sorte que certaines espèces réactives de l'oxygène peuvent atteindre le composé cible situé sur la surface du charbon, où la majeure partie du substrat reste adsorbée.

(2) Le CAP possédant une très grande surface spécifique et une porosité assez développée présenterait des caractéristiques adsorptives actives. Ainsi les molécules organiques ont tendance à s'adsorber avant le transfert vers le centre de dégradation de TiO₂. Il est à signaler que la réaction d'adsorption à la surface du catalyseur est une étape importante dans le processus photocatalytique.

(3) L'oxydation directe sur le semi-conducteur (TiO₂) par les trous photo-induits présents dans la surface externe ont beaucoup plus de chance de recevoir la lumière. Le mécanisme de la photocatalyse implique la élévation d'un électron (e⁻) à partir de la bande de valence (VB) dans la bande de conduction (CB) de TiO₂, en créant un trou (h⁺) dans la VB:

$TiO_2 + hv \rightarrow e_{cb}^- + h_{vb}^+$ (4) L'oxydation du colorant dans la solution par des attaques successives par le radical hydroxyle comme suit: $h_{vb}^+ + H_2O \rightarrow OH\cdot + H^+$.

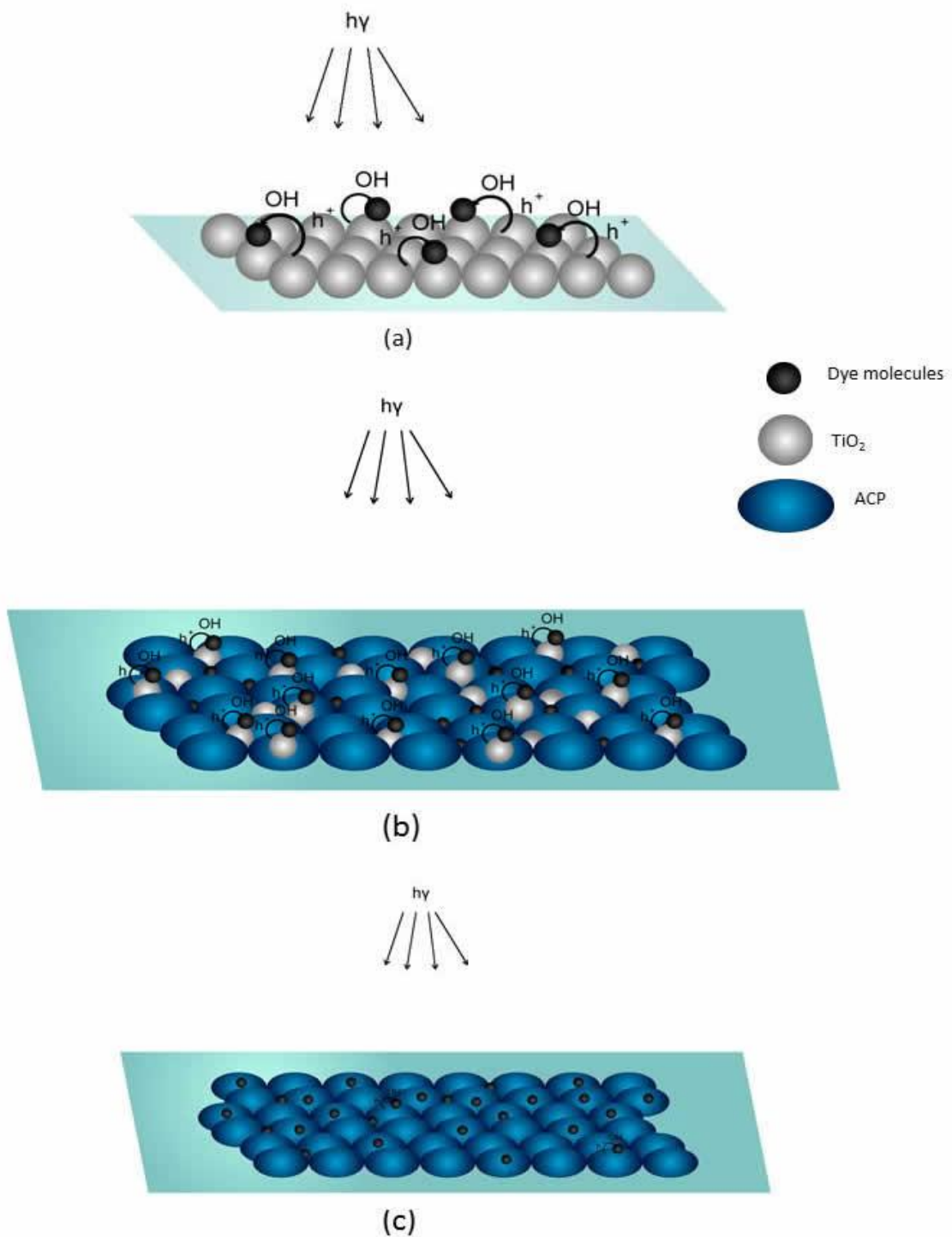


Figure C.III.22. Illustration schématique de la dégradation par (a) Anatase-TiO₂, (b) hybride et (c) ACP.

C.III.10. Conclusion :

Les résultats présentés dans ce chapitre, ont montré que la décoloration des solutions aqueuses des colorants azoïques, liée à la dégradation de la molécule initiale de colorant, était possible par procédé photocatalytique.

La cinétique de dégradation suit le modèle de Langmuir-Hinshelwood, les constantes de l'équation de Langmuir-Hinshelwood déterminées avec les vitesses initiales sont valables pour toutes les concentrations mesurées au cours du temps.

Les analyses de DCO faites sur les colorants, ont démontré que la solution pouvait être minéralisée. Cette diminution du taux de DCO est due à l'action des radicaux combinés à l'oxygène sur la molécule initiale. On peut affirmer que la décoloration de la solution est due à la disparition des groupes chromophores des molécules de colorant.

L'effet photocatalytique de l'hybride est meilleur que celui de TiO₂-anatase. Bien que le CAP élimine en grande partie les molécules de colorant, il ne fait que transférer cette pollution d'un milieu liquide à un autre solide. Le nouveau matériau possède la capacité de s'auto-régénérer en présence d'une excitation photolytique, et peut être utilisé comme adsorbant en absence de cette dernière.

En conclusion, les résultats exposés dans cette partie ont démontré d'une part, que les colorants azoïques pouvaient être dégradés et minéralisés par le procédé photocatalytique pour de larges gammes de concentrations en substrat, et d'autre part que les performances du procédé photocatalytique pouvaient être optimisées par variation des paramètres expérimentaux dont les principaux étant le pH et la concentration initiale du colorant.

Références Bibliographiques

- [1] S. Sirianuntapiboon, P. Srisornsak, *Bioresource Technol.* 98 (2007) 1057-1066.
- [2] P.V. Messina, P.C. Schulz, *J. Colloid Interf. Sci.* 299 (2006) 305-320.
- [3] J. Yener, T. Kopac, G. Dogu, T. Dogu, *J. Colloid Interf. Sci.* 294 (2006) 255-264.
- [4] Md. Z. Alam, *Biotechnology* 3(2) (2004) 200-204.
- [5] S.J. Allen, G. Mckay, J.F. Porter, *J. Colloid Interf. Sci.* 280 (2004) 322-333.
- [6] K. Kadirvely, M. Kavipriya, C. Karthika, M. Radhika, N. Vennilamani, S. Pattabhi, *Bioresource Technol.* 87(1) (2003) 129-132.
- [7] M. Dogan, M. Alkan, *Chemosphere* 50 (2003) 517-528.
- [8] G. Annadurai, R.S. Juang, D.J. Lee, *J. Hazard. Mater.* B92 (2002) 263-274.
- [9] H.C. Chu, K.M. Chen, *Process Biochem.* 37 (2002) 595-600.
- [10] D. Ghosh, G. Bhattacharyya, *Appl. Clay. Sci.* 20 (2002) 295-300.
- [11] S.L. Macro, J.A. Peres, *Dyes Pigm.* 71 (2006) 236-244.
- [12] A. Aguedach, S. Brosillon, J. Morvan, L. El Kbir, *Appl. Catal. B: Environ.* 57 (2005) 55–62.
- [13] C. Bradu, L. Frunza, N. Mihalche, S.M. Avramescu, M. Neata, I. Udreaa, *Appl. Catal. B: Environ.* 96 (2010) 548–556.
- [14] N. Honarvar; Micronucleus assay in bone marrow cells of the mouse with Orange 4 (C.I. 15510), RCC-CCR Test report, No. 741302, Roßdorf/Germany, September, 2003
- [15] H.E. Wollny, Skin permeability in vitro absorption through porcine ear skin with D&C Orange 4; RCC Project No. 681903; Test Report, Rossdorf, January, 24, 2003
- [16] N. Honarvar et al. In vitro dermal absorption through porcine ear skin with SC Clear +0.5% D&C Orange 4 (Lot AJ 3559); RCC-CCR, D-Rossdorf. Study number 860802. 6 July 2005
- [17] A. Röder, W. Völkner, Quantification of D&C Orange 4 (Lot AJ 3559) Implementation of an Analytical Method for a Skin Dermal Absorption Assay. RCC-CCR, D-Rossdorf, Study number 860801. 12 July 2005
- [18] R. Fautz, A. Fuchs, H. Van der Walle, V. Henny, L. K. Smits; *Contact dermatitis* 2002, 46, 319-324
- [19] W. Forster and H. Zeitlin, *Anal. Chim. Acta* 45, 343. (1966).

- [20] K.M.Kifuani, W.M.Mukana, D.P.Ndelo, F.Nsuadi. et S.Mubo. Caractérisation des charbons de Bagasse, Ntola et Lifaki obtenus après imprégnation des sciures végétales dans l'acide phosphorique et activation thermique. Rev. Cong. Sci. Nuc.18, ½, 135 – 144. (2002).
- [21] J.Avom, J. Ketcha, M.R.L.Matip et P.Gertmain. Adsorption isotherme de l'acide acétique par des charbons d'origine végétale. African Journal of Science and Technology, 2, 2, 1 – 7. (2001).
- [22] 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).
- [23] 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).
- [24] 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).
- [25] 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).
- [26] F.A. Batzias, D.K. Sidoras, Simulation of methylene blue adsorption by salts-treated beech sawdust in batch and fixed-bed systems. Journal of Hazardous Materials 149 (2007) 8–17.
- [27] 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.
- [28] 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
- [29] S.Gao, S.Tonada, I. Abe, M Kitagawa, J.Matruba, J Tanso 1994,163,138.
- [30] 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

naturelles (S.O.N). Thèse de doctorat. Université Abdelmalek Essaadi., Tanger (Maroc), 2006.

[31] S.Sener. Use of solid wastes of the soda ash plant as an adsorbent for the removal of anionic dyes: Equilibrium and kinetic studies. *Chemical Engineering Journal* 138 (2008) 207–214.

[32] S.Karago, T.Tay, S.Ucar, M.Erdem. Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption. *Bioresource Technology* 99 (2008) 6214–6222.

[33] E.Tertre. « Adsorption de Cs^+ , Ni^{2+} ET des lanthanides sur une kaolinite et une smectite jusqu'à 150°C: étude expérimentale et modélisation », Thèse de doctorat université de Toulouse, 2005.

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

[35] J.Acemioglu, J. *Colloid Interface Sce.*274 (2004) 371-379.

[36] P. K Malik, *Dyes pigments* 56 (2003) 239-249.

[37] P.E.P. Barrett, L.G. Joyer, P.P. Halenda, *J.Am. Chem. Soc.*73 (1951) 373-380.

[38] Y.S.HO, G. Mc Kay, *Chem. Eng.J.*70 (1998) 115-124.

[39] Y.S.HO, G. Mc Kay, *Process Biochem.*34 (1999) 451-465.

[40] W. J. Weber Jr, J. C. Morris, J. Saint, *Eng Div. Am Soc Civil Eng* (1963).

[41] Acemioglu, J. *Colloid Interface Sce.*274 (2004) 371-379.

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

[43] AFNOR, ' la qualité de l'eau, tome III', NFT 90-040, 1999.

[44] J.RODIER, 'Analyse des eaux de l'eau. Eaux naturelles. Eaux résiduares. Eaux de mer', 7ème Ed., 1996,pp : 42, Dunod, PARIS.

[45] G.McKay, M.S.Otterburn, and J.A.Aga, Fuller's earth and fired clay as adsorbents for dyestuffs *Water, Air, Soil Pollution.* 24, 307 (1985).

- [46] A.El Nemr, A.Ola, A.El-Sikaily, and A.Khaled, Removal of direct blue-86 from aqueous solution by new activated carbon developed from orange peel .*Journal of Hazardous Materials*.161, 102.(2009).
- [47] H.Hinderso, S.Ismadji, F.Wicaksana, Mudjijati, and N.Indraswati, Adsorption of Benzene and Toluene from Aqueous Solution onto Granular Activated Carbon. *Journal of Chemical Engineering Data*, 46: 788-791. (2001).
- [48] F.Stoekli, M.V.L.Ramon, and C.M.Castilla, Adsorption of Phenolic Compounds from Aqueous Solutions by Activated Carbons. Described by the Dubinin-Astakhov Equation. *Langmuir*, 17, 3301-3306. (2001).
- [49] I.A.W. Tan, A.L. Ahmad, B.H. Hameed .Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Hazardous Materials* 154 (2008) 337–346.
- [50] W.L.Du, Z.R.Xu, X.Y. Han, Y. L.Xu, Z.G.Miao. Preparation, characterization and adsorption properties of chitosan nanoparticles for eosin Y as a model anionic dye. *Journal of Hazardous Materials* 153 (2008) 152–156.
- [51] D.M. Di Toro, J.D. Mahony, P.R. Kirchgraben, A.L. O’byne, L.R. Pascal, D.C. Piccirilli, *Environ. Sci. Technol.* 20 (1986) 55-61.
- [52] S.J. Serverston, S. Banerjei, *Environ. Sci. Technol.* 27 (1993) 1690-1692.
- [53] P.L. Van Hoff, A.W. Andreus, in: R.A. Baker, (Ed). *Organic substances and sediments in water: Processes and analytical*, Lewis, Michigan, 2 (1991) p. 149.
- [54] A. Safa Özcan and Adnan Özcan. Adsorption of acid dyes from aqueous solution onto acid-activated bentonite. *Journal of colloid and interface Science* 27639-46. (2004).
- [55] Jain, R. and Shrivastava, M. Adsorptive studies of hazardous dye Tropaeoline 000 from an aqueous phase on to coconut-husk .*Journal of Hazardous Materials*. **158**: 549. (2008)
- [56] M. M. Mohamed, Acid dye removal: comparison of surfactant-modified mesoporous FSM-16 with activated carbon derived from rice husk, *J. Colloid Interface Sci.* 272(2004).
- [57] S.Ozcan, and A.Ozcan, Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite. *Journal of Colloid and Interface Science*. **276**, 39-46. (2004).

- [58] A.Khenifi, Z.Bouberka, F.Sekrane, M.Kameche, and Z.Derriche, Adsorption study of an industrial dye by an organic clay .Adsorption. 13,149.(2007).
- [59] Z.Bouberka, A.Khenifi, N.Benderdouche, and Z.Zoubir,. Adsorption of Supranol Yellow 4 GL from aqueous solution by surfactant-treated aluminum/chromium-intercalated bentonite .Journal of Hazardous Materials. V162 P378-385. (2009)
- [60] K.G. Bhattacharyya, A. Sharma, Kinetics and thermodynamics of methylene blue adsorption on neem (*Azadirachta indica*) leaf powder, *Dyes Pigm.* 65 51-59. (2005)
- [61] M. M. Mohamed, Acid dye removal: comparison of surfactant-modified mesoporous FSM-16 with activated carbon derived from rice husk, *J. Colloid Interface Sci.* 272(2004).
- [62] S.Ozcan, and A.Ozcan, Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite. *Journal of Colloid and Interface Science.* **276**, 39-46. (2004).
- [63] Z. Al-qodah, *Water. Res.* 34(17) (2000) 4295-4303.
- [64] K.K. Panday, G. Prasad, V.N. Singh, *Water Air Soil Pollut.* 27 (1986) 287–296.
- [65] Y.S. Ho, T.H. Chiang, Y.M. Hsueh, *Process Biochem.* 40(1) (2005) 119-124
- [66] B.H.Hameed, A.A. Ahmad, N. Aziz. Isotherms, kinetics and thermodynamics of acid dye adsorption on activated palm ash *Dyes Pigments.* 133, 195-203. (2007)
- [67] R.Cheng, Z.Jiang, S.Ou, Y.Li and B.Xiang. Investigation of acid black 1 adsorption onto amino-polysaccharides.*Chemistry and Materials Science* Volume 62, Number 1, 69-77, DOI: 10.1007/s00289-008-1005-8(2009)
- [68] M.K. Purkait, A. Maiti, S. DasGupta, S. De. Removal of congo red using activated carbon and its regeneration. *Journal of Hazardous Materials.*V; 147;p287-295;(2006).
- [69] A.R. Cestari, E.F.S. Vieira, A.G.P. dos Santos, J.A. Mota, V.P. de Almeida,Adsorption of anionic dyes on chitosan beads. 1. The influence of the chemical structures of dyes and temperature on the adsorption kinetics, *J. Colloid Interf. Sci.* 280; 380–386. (2004).
- [70] V. Gomez-serrano ;Activité de l'acide phosphorique, preparatrion of activated carbons by phosphoric acid chemical activation.Study of microporosity and fractal dimension ; *Journal ESEVIER Materials Letters* 59 ;846– 853 .(2005).

- [71] L.S. Chan, W.H. Cheung, G. McKay Adsorption of acid dyes by bamboo derived activated carbon Journal ESEVIER. Desalination 218 (2008) 304–312.
- [72] P. CHINGOMBE, B. SAHA, R. J. WAKEMAN, « Effect of surface modification of an engineered activated carbon on the sorption of 2,4-diclorophenoxy acetic acid and benazolin from water, J. Colloid Interf. Sci. 297, 2006, 434-442
- [73] B.H. Hameed, A.L. Ahmad, K.N.A. Latiff. Adsorption of basic dye (methylene blue) onto activated carbon prepared from rattan sawdust. Dyes Pigments, 75, 143–149. (2007).
- [74] B.BESTANI, « Amélioration du pouvoir d'adsorption d'un plante saharienne en vue de l'élimination de substances organiques et inorganiques », thèse de doctorat, 2005.
- [75] B.H. Hameed, A.T.M. Din, A.L. Ahmad. Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: kinetics and equilibrium studies. *J. Hazard. Mater*, 141, 819–825. (2007).
- [76] A.A. Ahmad, B.H. Hameed, N. Aziz. Adsorption of direct dye on palm ash: Kinetic and equilibrium modelling. *J. Hazard. Mater*, 141, 70–76. (2007).
- [77] M.C. Ncibi, B. Mahjoub, M. Seffen. Kinetic and equilibrium studies of methylene blue biosorption by *Posidonia oceanica* (L.) fibres. *J. Hazard. Mater*, B139, 280–285. (2007).
- [78] K.G. Bhattacharyya, A. Sharma, Kinetics and thermodynamics of methylene blue adsorption on neem (*Azadirachta indica*) leaf powder, *Dyes Pigm.* 65 51-59. (2005)
- [79] M. M. Mohamed, Acid dye removal: comparison of surfactant-modified mesoporous FSM-16 with activated carbon derived from rice husk, *J. Colloid Interface Sci.* 272(2004).
- [80] S.Ozcan, and A.Ozcan, Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite. *Journal of Colloid and Interface Science.* 276, 39-46. (2004).
- [81] Martin R.J. and Iwugo K.O. Selection criteria for commercial activated carbons in wastewater treatment. *Publ. Hlth Engr*, 982, 16, 73 – 82.
- [82] D.Duong, Adsorption Analysts: Equilibria and Kinetics. Series on chemical engineering Imperial College, London, (1998)
- [83] Y.S.Ho. and G.McKay, Sorption of dyes and copper ions onto biosorbents *Process Biochemistry.* 38, 1047-1061. (2003)

- [84] Y.S.Ho, and G.McKay, Pseudo second-order model for sorption processe. *Process Biochem* 34, 451–465. (1999).
- [85] M.S.El-Geundi, Colour removal from textile effluents by adsorption techniques. *Water research.* 25, 271. (1991).
- [86] C.Ming-Shen, H.Pang-Yen, and L.Hsing-Ya. Adsorption of anionic dyes in acid solutions using chemically cross-linked chitosan beads .*Dyes and Pigments.* **60**, 69-84. (2004).
- [87] Y.Bulut, and H.Aydın, Adsorption of acid dyes in aqueous solutions by shells of bittim (*Pistacia khinjuk* Stocks). *Desalination.* 196, 259. (2006)
- [88] F.E. Okieimen, and F.Orhororo, Binding Cadmium and Copper Ions with Chemically Modified Cellulosic Materials. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 24, 319(1986).
- [89] G.Mckay, and V.G.Poots, Kinetics and diffusion processes in colour removal from effluent using wood as an adsorbent. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 30, 279. (1980).
- [90] G.Mckay, and V.J.Poots, *J. Journal. Colloid Interface Sci.* 29, 16. (2006).
- [91] A.Rodríguez, , J.García, G.Ovejero, M.Mestanza, Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbon from aqueous solutions: Equilibrium and kinetics *Journal of Hazardous Materials.* 172, Pages 1311–1320. (2009).
- [92] X.S.Wang, N.Zhu, , B.Yin, Preparation of sludge-based activated carbon and its application in dye wastewater treatment *Journal of Hazardous Materials.* 153, 22-27. (2008)
- [93] A.A.Ahmad, B.H.Hameed, and N.R.Aziz,. Adsorption of direct dye on palm ash: Kinetic and equilibrium modeling *Journal of Hazardous Materials.* 141, 70-76. **(2007)**
- [94] L.B.McCarty, Activated charcoal for pesticide deactivation University of Florida Cooperative Extension Service ([http//edis.ifas.ufl.edu/Body WG065](http://edis.ifas.ufl.edu/Body WG065)). (2002).
- [95] G. McKay, Y.S. Ho. The sorption of lead (II) on peat. *Water Res*, 33, 578–584. (1999).
- [96] G. McKay, Y.S. Ho. Pseudo second-order model for sorption processes. *Process. Biochem*, 34, 451–465. (1999).
- [97] G. McKay, Y.S. Ho. The sorption of lead (II) on peat. *Water Res*, 33, 578–584. (1999).
- [98] G. McKay, Y.S. Ho. Pseudo second-order model for sorption processes. *Process. Biochem*, 34, 451–465. (1999).

- [99] B. TORCK, « Catalyse acido-basique », Technique de l'ingénieur, J 1200.
- [100] H. LE ROUX, L. GLASSER, « Transferable potentials for Ti-O system », Journal of Materials Chemistry, **1997**, 7(5), 843-851.
- [101] P. ANTOINE, « Potodégradation des molécules organiques par le TiO₂ supporté sur de la fibre de verre »Thèse de doctorat.
- [102] 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.
- [103] 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.
- [104] S. BOUAFIA-CERGUI, « Photocatalyse solaire : une solution émergente pour la dépollution des eaux », centre de développement des énergies renouvelables, Algérienne, 2005.
- [105] 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.
- [106] K. RAJESHWAR, « Photoelectrochemistry and the environment », Journal of Applied Electrochemistry, **1995**, 25 (12), 1067-1082.
- [107] S. C. AMETA, R. AMETA, J. VARDIA, Z. ALI, « Photocatalysis: a frontier of photochemistry », Journal of India Chemistry Society, 1999, 76, 281-287.
- [108] 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.
- [109] 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.
- [110] D. DIONYSIOU, M. SUIDAN, E. BEKOU, I. BAUDIN, J. LAINE, « Effect of ionic strength and hydrogen peroxide on the photocatalytic degradation of 4-chlorobenzoic acid in water », Applied Catalysis B : Environmental, 2000, 26, 153-171.
- [111] J. CUNNINGHAM, G. AL-SAYYED, P. SEDLAK, J. CAFFREY, « Aerobic and anaerobic TiO₂-photocatalysed purifications of waters containing organic pollutants », Catalysis Today, 1999, 53, 145-158.

- [112] M.H.HABIBI, A.HASSANZADEH, S.MAHDAMI, «The effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of three azo dyes in aqueous TiO₂ suspension». *Journal of photochemistry*, 172, 89, (2005)
- [113] S.K.Kansal , M.Singh, D.Sud , "Studies on photodegradation of two commercial dyes in aqueous phase using different photocatalysts", *J. Hazardous Materials*, (2006).
- [114] N.Sobana , M.Swaminathan , "Combination effect of ZnO and activated carbon for solar assisted photocatalytic degradation of Direct Blue 53", *Solar Energy Materials & Solar Cells* (2006).
- [115] C.Tang C, V.Che , "The photocatalytic degradation of reactive black 5 using TiO₂/UV in an annular photoreactor" , *J. Water Research* 38, 2775–2781, (2004).
- [116] N.M.Mahmoodi, M.Arami, L.Yousefi , G.Kamaladin, D.Faramaz, "Decolorization and mineralization of textile dyes at solution bulk by heterogeneous nanophotocatalysis using immobilized nanoparticles of titanium dioxide", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 290, 125–131, (2006).
- [117] M.H.Habibi , N.Talebian , Jong-Ha Choi, "The effect of annealing on photocatalytic properties of nanostructured titanium dioxide thin films", *J. Dyes and Pigments* 73, 103e110, (2007).
- [118] I.K.Konstantinou, T.A.Albanis, "TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations A review " , *Applied Catalysis B: Environmental* 49, 1–14, (2004).
- [119] C. GUILLARD, « Etude cinétique de la dégradation d'un composé modèle, le phénol. Conception et caractérisation d'un réacteur photocatalytique pilote», Directrice de Recherches au CNRSIRCELYON, UMR CNRS 5256, Université Claude Bernard Lyon 1, 2 av. Albert Einstein – France.
- [120] A.P.TOOR, A. VERMA, C.K.JOTSHI, P.K.BAJPAI, V. SINGH, «Photocatalytic degradation of direct Yellow 12 dye using UV/TiO₂ in a Shallow pond Slurry reactor.». *Dyes and pigments*. 2006, 68, 53.
- [121] J.FERNANDEZ, J.KIWI, J.FREER, C.LIZAMA, H.D.MANSILLA, «Orange II photocatalysis on immobilised TiO₂ Effect of the pH an H₂O». *Applied catalysis B: Environmental*, 48, 205, (2004)
- [122] S.Hung-Yee, C.Ming-Chin, "Decolorization and mineralization of a phthalocyanine dye C.I. Direct Blue 199 using UV/H₂O₂ process", *J. Hazardous Materials B* 125, 96–101. (2005).

- [123] E.Jacques, E. Moser, "PHOTOCHIMIE I ", Ecole polytechnique fédérale de Lausanne section de chimie et de génie chimique, (2005).
- [124] A.K.Jain, V.K.Gupta, A.Bhatnagar, A.Suhas, " Utilization of industrial waste products as adsorbents for the removal of accepted 14", J. Hazardous Materials B101, 31–42, (2003).
- [125] M.O.Kankou, "Vulnérabilité des eaux et des sols de la rive droite du fleuve Sénégal en Mauritanie – Etude en laboratoire du comportement de deux pesticides ", thèse de doctorat; Université de limoges discipline : chimie et microbiologie de l'eau, (2004).
- [126] M.Karkmaz, E.Puzenat, C.Guillard, J.M.Herrmann, "Photocatalytic degradation of the alimentary azo dye amaranth Mineralization of the azo group to nitrogen", Applied Catalysis B: Environmental 51, 183–194, (2004).
- [127] S.Kenfack, "Helio-photo-fenton enhancement of the biodegradability of biorecalcitrant wastewater:physico-chemical and technical aspects", thèse doctorat, (2006).
- [128] X.Li, Y. Huang, J.F. Chen, X. Tao, Journal of catalysis communications 20 (2012) 94-98.
- [129] Z. Zainal, C.Y. Lee, M.Z. Hussein, A. Kassim, N.A.Yusof, Journal of Hazardous materials 146 (2007) 73-80.
- [130] H.Lachheb, R.Puzenat, A. Houas, M.Ksibi, Applied Catalysis B : Enviromental 39 (2002) 75-90.
- [131] W.Baran, E.Adamek, A.MAKOWSKI, Journal of chemical engineering (2008).
- [132] STYLIDI, M. ; KONDARIDES, D.I. ; VERYKIOS, X.E. «Visible light- induced photocatalytic degradation of Acid Orange 7 in aqueous TiO₂ suspension». Applied Catalysis B : Environmental, 47, 189 (2004).
- [133] M.H.HABIBI, A. HASSANZADEH, S. MAHDAVI, «The effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of three azo dyes in aqueous TiO₂ suspension ». Journal of photochemistry., 172, 89 (2005).
- [134] R.COMPARELLI, E. FANIZZIA, P.D.COZZOLI, G.MASCOLO, «Photocatalyc degradation of azo dyes by organic-capped anatase TiO₂ nanocrystals immobilized onto substates ». Applied Catalysis B : Environmental., 55, 81 (2005).
- [135] M.Karkmaz, E.Puzena, C.Guillard, J.M.Herrmann, 2004. Photocatalytic degradation of the alimentary azo dye amaranth Mineralization of the azo group to nitrogen. Appl. Catal. B: Environ. 51, 183–194.

CONCLUSION GÉNÉRALE

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

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

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

Cette étude, qui s'inscrit dans le cadre général de la dépollution de l'eau, a pour but d'étudier deux techniques d'épuration, le premier est un procédé conventionnel et l'autre est un procédé d'oxydation avancé. Dans le premier cas, il s'agit de la valorisation d'un déchet alimentaire type marc de raisins en le traitant chimiquement par de l'acide phosphorique selon un protocole approprié. Le deuxième consiste à imprégner le même matériau par du TiO_2 -anatase, photocatalyseur de choix, pour obtenir une forme hybride conciliant les propriétés adsorptives et photocatalytiques. La synergie entre les deux propriétés a été démontrée grâce à une démarche expérimentale rigoureuse largement maîtrisée au sein du laboratoire SEA2M.

L'élaboration de l'hybride (charbon- TiO_2) a été guidée et optimisée grâce à la disponibilité de techniques d'analyses avancées ; il s'agit entre autre de : la Diffraction par les rayons X, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la porosité-BET, microscopie électronique à balayage (MEB). Les résultats de cette première partie de notre étude montrent que le TiO_2 -anatase est bien présent dans la matrice du charbon actif. L'hybride ainsi élaboré présente déjà les caractéristiques attendues. La méthode d'activation adaptée a permis d'obtenir une surface spécifique de $1168 \text{ m}^2/\text{g}$ pour le charbon préparé. L'imprégnation de ce dernier par TiO_2 -anatase a réduit cette surface spécifique à $915 \text{ m}^2/\text{g}$, surface relativement importante si on la compare avec celles connues pour les photocatalyseurs.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Les trois matériaux en question ont été testés sur deux colorants azoïques, le RB5 et l'AO7, dispersés séparément en phase aqueuse :

1) Adsorption :

- L'élévation de la température diminue la quantité adsorbée. Cependant, on propose une physisorption pour l'adsorption de ces deux colorants ;
- Les isothermes d'adsorption sont de types : I dans le cas du Réactif Noir 5 et II dans le cas de l'Acide Orange 7 ;
- La cinétique d'adsorption des colorants anioniques pourrait être considérée comme du pseudo deuxième ordre ;
- Le CAP et l'hybride montrent un grand potentiel pour l'élimination des colorants.
- L'efficacité du traitement suit la séquence : CAP > CAP-TiO₂-anatase > TiO₂-anatase.

2) Photocatalyse hétérogène

L'activité photocatalytique a été vérifiée par spectroscopie UVv/visible, demande chimique en Oxygène (DCO) et par la libération des ions nitrate et sulfate. Cette démarche analytique a été suffisante pour classer les matériaux selon l'échelle d'efficacité suivante : hybride > TiO₂-anatase > CAP.

Quelque soit le matériau utilisé, le procédé suit parfaitement le modèle cinétique de Langmuir- Hinshelwood (L-H). Les paramètres cinétiques déduits de ce modèle montrent que la cinétique de dégradation est plus significative que la cinétique d'adsorption.

Nous pensons que la dégradation des deux colorants suit les mécanismes suivants :

- TiO₂-anatase : adsorption-dégradation sur la surface -désorption;
- CAP : adsorption -dégradation mineure due principalement à la photolyse ;
- Hybride : adsorption par le CAP-dégradation par TiO₂ dans les pores de CAP - désorption

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

ANNEXE A

Tableau 1. Adsorption Data (Charbon actif à base de marc de Raisin activé chimiquement par l'acide phosphorique).

#	Relative pressure	Volume adsorbed	Relative pressure	Amount adsorbed	#	Relative pressure	Volume adsorbed	Relative pressure	Amount adsorbed
		cm ³ /g	bar	mmol/g			cm ³ /g	bar	mmol/g
1	0	0	0,0000	0,00	45	0,02857477	214,9385	0,0144	9,09
2	0,00414921	184,22	0,0041	8,23	46	0,97051674	390,7188	0,0286	9,60
3	0,00485066	186,5884	0,0049	8,33	47	0,98042574	395,3658	0,9804	17,66
4	0,01037921	198,3894	0,0104	8,86	48	0,99047164	400,7466	0,9905	17,90
5	0,01436783	203,563	0,0144	9,09	49	0,95941065	392,4513	0,9594	17,53
6	0,02857477	214,9385	0,0286	9,60	50	0,94245942	387,9307	0,9425	17,33
7	0,04343628	222,3097	0,0434	9,93	51	0,92347909	383,3678	0,9235	17,12
8	0,05588342	226,9797	0,0559	10,14	52	0,91931261	382,3104	0,9193	17,08
9	0,06009134	228,3849	0,0601	10,20	53	0,91250152	380,6568	0,9125	17,00
10	0,0805291	234,0148	0,0805	10,45	54	0,90565401	378,9743	0,9057	16,93
11	0,1007093	238,4572	0,1007	10,65	55	0,89081849	375,7208	0,8908	16,78
12	0,14081638	245,7085	0,1408	10,97	56	0,87178347	371,6299	0,8718	16,60
13	0,1822325	251,7618	0,1822	11,24	57	0,85278626	367,426	0,8528	16,41
14	0,20209204	254,5329	0,2021	11,37	58	0,83665132	363,7396	0,8367	16,25
15	0,25135754	260,8674	0,2514	11,65	59	0,82013568	360,0533	0,8201	16,08
16	0,27775102	264,1162	0,2778	11,80	60	0,80021382	355,5828	0,8002	15,88
17	0,30283963	267,1079	0,3028	11,93	61	0,77021327	348,8589	0,7702	15,58
18	0,35011086	272,5654	0,3501	12,17	62	0,74020088	342,1915	0,7402	15,28
19	0,3751862	275,4686	0,3752	12,30	63	0,70011181	333,5483	0,7001	14,90
20	0,40037906	278,3201	0,4004	12,43	64	0,65013916	323,4593	0,6501	14,45
21	0,42780064	281,4047	0,4278	12,57	65	0,60014365	314,1965	0,6001	14,03
22	0,45534371	284,5348	0,4553	12,71	66	0,55018113	305,8222	0,5502	13,66
23	0,50008698	289,7397	0,5001	12,94	67	0,50023178	298,1887	0,5002	13,32
24	0,55021595	296,0373	0,5502	13,22	68	0,4527577	285,1491	0,4528	12,74
25	0,60028191	302,9491	0,6003	13,53	69	0,42475242	279,7343	0,4248	12,49
26	0,65032078	310,7189	0,6503	13,88	70	0,40071796	276,15	0,4007	12,33
27	0,70028522	319,5341	0,7003	14,27	71	0,37549787	273,0333	0,3755	12,19
28	0,7503194	329,6217	0,7503	14,72	72	0,35043069	270,2311	0,3504	12,07
29	0,77567928	335,2794	0,7757	14,97	73	0,32539957	267,3843	0,3254	11,94
30	0,80051786	341,0337	0,8005	15,23	74	0,3002388	264,522	0,3002	11,81
31	0,82037245	345,932	0,8204	15,45	75	0,27524174	261,6452	0,2752	11,69
32	0,84051641	351,0245	0,8405	15,68	76	0,2502521	258,7165	0,2503	11,56
33	0,86538259	357,6004	0,8654	15,97	77	0,2252499	255,7226	0,2252	11,42
34	0,89046517	364,465	0,8905	16,28	78	0,20037984	252,4701	0,2004	11,28
35	0,90545563	368,7702	0,9055	16,47	79	0,17521293	249,1538	0,1752	11,13
36	0,92048129	373,1463	0,9205	16,67	80	0,15042513	245,5942	0,1504	10,97
37	0,94034517	379,3085	0,9403	16,94	81	0,12536188	241,5039		10,79
38	0,95540306	384,553	0,9554	17,18	82	0,10026554	236,7992		10,58
39	0,96059487	386,5664	0,9606	17,27					
40	0	0	0,9705	17,45					
41	0,00414921	184,22	0,0000	0,00					
42	0,00485066	186,5884	0,0041	8,23					
43	0,01037921	198,3894	0,0049	8,33					

ANNEXE A

Tableau 2. Adsorption Data (Hybride CAP+TiO₂).

#	Relative pressure	Volume adsorbed cm ³ /g	Relative pressure bar	Amount adsorbed mmol/g	#	Relative pressure	Volume adsorbed cm ³ /g	Relative pressure bar	Amount adsorbed mmol/
1	0	0	0,0000	0,00	46	0,04805096	218,1711	0,0481	9,74
2	0,00498894	182,1336	0,0050	8,13	47	0,99019108	393,0102	0,9902	17,55
3	0,01014856	192,8784	0,0101	8,61	48	0,95991761	383,8107	0,9599	17,14
4	0,01472902	198,6668	0,0147	8,87	49	0,94256431	378,6115	0,9426	16,91
5	0,03338878	211,937	0,0334	9,47	50	0,92349894	373,5157	0,9235	16,68
6	0,04805096	218,1711	0,0481	9,74	51	0,91922878	372,3123	0,9192	16,63
7	0,05638599	220,994	0,0564	9,87	52	0,91198797	370,4914	0,9120	16,55
8	0,06017221	222,1791	0,0602	9,92	53	0,90521198	368,8075	0,9052	16,47
9	0,07988397	227,2567	0,0799	10,15	54	0,89045933	365,4387	0,8905	16,32
10	0,10084171	231,549	0,1008	10,34	55	0,87129981	361,2217	0,8713	16,13
11	0,14084028	238,1525	0,1408	10,64	56	0,85232134	356,977	0,8523	15,94
12	0,18249687	243,6541	0,1825	10,88	57	0,8361419	353,363	0,8361	15,78
13	0,20263367	246,136	0,2026	10,99	58	0,82011868	349,7903	0,8201	15,62
14	0,2516475	251,7157	0,2516	11,24	59	0,80013442	345,342	0,8001	15,42
15	0,27799876	254,5905	0,2780	11,37	60	0,77010821	338,7504	0,7701	15,13
16	0,30313269	257,2368	0,3031	11,49	61	0,7402729	332,0535	0,7403	14,83
17	0,35018557	262,0493	0,3502	11,70	62	0,7000047	323,1726	0,7000	14,43
18	0,37532793	264,665	0,3753	11,82	63	0,65025354	312,125	0,6503	13,94
19	0,4005257	267,2429	0,4005	11,94	64	0,59964093	302,0881	0,5996	13,49
20	0,42798385	270,0121	0,4280	12,06	65	0,55002055	293,7611	0,5500	13,12
21	0,4554658	272,8374	0,4555	12,19	66	0,50043072	286,5595	0,5004	12,80
22	0,50025858	277,5997	0,5003	12,40	67	0,45315258	274,257	0,4532	12,25
23	0,55045389	283,4152	0,5505	12,66	68	0,42440963	269,0538	0,4244	12,02
24	0,60046652	289,9635	0,6005	12,95	69	0,40080556	265,8083	0,4008	11,87
25	0,65049771	297,5631	0,6505	13,29	70	0,37538466	263,0034	0,3754	11,75
26	0,70041361	306,6121	0,7004	13,69	71	0,35046708	260,4868	0,3505	11,63
27	0,75050595	317,4231	0,7505	14,18	72	0,32544905	257,9017	0,3254	11,52
28	0,77567186	323,4657	0,7757	14,45	73	0,30023037	255,3212	0,3002	11,40
29	0,80040267	329,4542	0,8004	14,71	74	0,27530602	252,7787	0,2753	11,29
30	0,82016874	334,3517	0,8202	14,93	75	0,25035171	250,1926	0,2504	11,17
31	0,84015405	339,3868	0,8402	15,16	76	0,2253211	247,4826	0,2253	11,05
32	0,86506751	345,97	0,8651	15,45	77	0,20032738	244,5433	0,2003	10,92
33	0,89015094	352,8808	0,8902	15,76	78	0,1751907	241,5409	0,1752	10,79
34	0,90508341	357,3746	0,9051	15,96	79	0,15037015	238,2598	0,1504	10,64
35	0,92018695	362,1035	0,9202	16,17	80	0,12534309	234,5039	0,1253	10,47
36	0,94008587	368,6627	0,9401	16,47	81	0,10038392	230,1443	0,1004	10,28
37	0,95496371	374,2874	0,9550	16,72	82	0,99019108	393,0102	0,9902	17,55
38	0,96024294	376,7374	0,9602	16,83					
39	0,97048292	381,348	0,9705	17,03					
40	0,97970318	386,4272	0,9797	17,26					
41	0	0	0,0000	0,00					
42	0,00498894	182,1336	0,0050	8,13					
43	0,01014856	192,8784	0,0101	8,61					
44	0,01472902	198,6668	0,0147	8,87					
45	0,03338878	211,937	0,0334	9,47					

ANNEXE A

Tableau 3. Adsorption Data (Anatase TiO₂).

#	Relative pressure	Volume adsorbed	Relative pressure	Amount adsorbed	#	Relative pressure	Volume adsorbed	Relative pressure	Amount adsorbed
		cm ³ /g	bar	mmol/g			cm ³ /g	bar	mmol/g
1	0	0	0,0000	0,00	46	0,04433905	26,7095	0,0443	1,19
2	0,00523658	21,8279	0,0052	0,97	47	0,98838167	199,2185	0,9884	8,90
3	0,01088413	23,4086	0,0109	1,05	48	0,96578812	180,9885	0,9658	8,08
4	0,01689702	24,3793	0,0169	1,09	49	0,94766092	166,8129	0,9477	7,45
5	0,02986064	25,692	0,0299	1,15	50	0,92683506	155,3134	0,9268	6,94
6	0,04433905	26,7095	0,0443	1,19	51	0,9197896	151,8349	0,9198	6,78
7	0,057332	27,4631	0,0573	1,23	52	0,91045489	148,1891	0,9105	6,62
8	0,05967576	27,5915	0,0597	1,23	53	0,90410505	145,7488	0,9041	6,51
9	0,08020708	28,5911	0,0802	1,28	54	0,88819452	140,9534	0,8882	6,30
10	0,10015623	29,4368	0,1002	1,31	55	0,87019292	135,9961	0,8702	6,07
11	0,14012863	30,9724	0,1401	1,38	56	0,85061156	131,1213	0,8506	5,86
12	0,18024266	32,4539	0,1802	1,45	57	0,83469406	127,4213	0,8347	5,69
13	0,2001531	33,1557	0,2002	1,48	58	0,81846974	123,9203	0,8185	5,53
14	0,25018984	34,906	0,2502	1,56	59	0,7984956	119,913	0,7985	5,36
15	0,27530339	35,7887	0,2753	1,60	60	0,76860407	114,1929	0,7686	5,10
16	0,30026449	36,685	0,3003	1,64	61	0,73933255	107,3928	0,7393	4,80
17	0,34944068	38,4294	0,3494	1,72	62	0,7008263	93,5142	0,7008	4,18
18	0,37453386	39,394	0,3745	1,76	63	0,65035183	69,8018	0,6504	3,12
19	0,3995695	40,39	0,3996	1,80	64	0,59829602	53,9724	0,5983	2,41
20	0,42695137	41,563	0,4270	1,86	65	0,54961194	47,1984	0,5496	2,11
21	0,45443522	42,8525	0,4544	1,91	66	0,48254913	42,1715	0,4825	1,88
22	0,49890217	45,2277	0,4989	2,02	67	0,43120065	39,507	0,4312	1,76
23	0,54876616	48,7009	0,5488	2,18	68	0,4053248	38,3827	0,4053	1,71
24	0,5986171	53,5014	0,5986	2,39	69	0,38022204	37,3888	0,3802	1,67
25	0,64815991	60,5392	0,6482	2,70	70	0,35649814	36,5473	0,3565	1,63
26	0,69738353	71,7951	0,6974	3,21	71	0,33144065	35,682	0,3314	1,59
27	0,74687887	90,0777	0,7469	4,02	72	0,30648321	34,8395	0,3065	1,56
28	0,77564738	102,7389	0,7756	4,59	73	0,28139974	34,0184	0,2814	1,52
29	0,79958733	111,9376	0,7996	5,00	74	0,25640578	33,2072	0,2564	1,48
30	0,81803809	117,1626	0,8180	5,23	75	0,23140051	32,3961	0,2314	1,45
31	0,83713859	121,5139	0,8371	5,43	76	0,2063709	31,5852	0,2064	1,41
32	0,86449844	127,2532	0,8645	5,68	77	0,18139398	30,6464	0,1814	1,37
33	0,88914875	133,454	0,8891	5,96	78	0,15637407	29,8387	0,1564	1,33
34	0,90494678	138,3011	0,9049	6,18	79	0,13130277	28,9349	0,1313	1,29
35	0,91982455	143,6289	0,9198	6,41	80	0,10718684	27,986	0,1072	1,25
36	0,93930314	152,2049	0,9393	6,80	81	0,08596434	27,1008	0,9884	8,90
37	0,95428477	160,9583	0,9543	7,19	82	0,98838167	199,2185	0,9658	8,08
38	0,9600188	165,2987	0,9600	7,38					
39	0,96967125	173,3863	0,9697	7,74					
40	0,97849782	183,333	0,9785	8,19					
41	0	0	0,0000	0,00					
42	0,00523658	21,8279	0,0052	0,97					
43	0,01088413	23,4086	0,0109	1,05					
44	0,01689702	24,3793	0,0169	1,09					
45	0,02986064	25,692	0,0299	1,15					

ANNEXE A

Tableau 4: Charbon actif à base de Marc de raisins activé chimiquement par H₃PO₄.

2Theta values, calculated and observed relative intensities of unassigned peaks

2Theta	d-spacing	FWHM	Icalc.	Iobs.	2Theta	d-spacing	FWHM	Icalc.	Iobs.
3.048	28.95952	0.115	0	1000	35.817	2.50509	0.115	0	9
5.866	15.05340	0.115	0	2	38.783	2.32003	0.115	0	2
6.229	14.17822	0.077	0	7	40.316	2.23527	0.153	0	3
10.012	8.82734	0.077	0	2	40.997	2.19970	0.115	0	1
10.245	8.62708	0.077	0	3	41.473	2.17556	0.115	0	2
10.810	8.17789	0.153	0	3	42.869	2.17556	0.115	0	3
11.804	7.49092	0.115	0	4	43.547	2.10791	0.115	0	6
12.272	7.20628	0.077	0	4	43.800	2.07662	0.115	0	4
12.659	6.98707	0.077	0	2	44.525	2.06523	0.094	0	4
15.971	5.54499	0.077	0	2	45.757	1.98132	0.115	0	3
17.239	5.13972	0.115	0	3	47.011	1.93135	0.094	0	3
17.474	5.07109	0.077	0	1	47.543	1.91098	0.115	0	1
20.729	4.28165	0.115	0	22	48.451	1.87728	0.094	0	2
22.011	4.03508	0.077	0	3	50.060	1.82065	0.153	0	10
22.408	3.96438	0.115	0	7	50.760	1.79715	0.153	0	2
23.107	3.84601	0.115	0	9	51.970	1.75813	0.115	0	1
23.414	3.79637	0.153	0	5	54.857	1.67224	0.115	0	6
23.741	3.74478	0.115	0	3	55.436	1.65614	0.153	0	3
25.082	3.54746	0.077	0	2	55.827	1.64544	0.115	0	2
25.753	3.45653	0.115	0	6	58.514	1.57613	0.094	0	1
26.659	3.34109	0.153	0	216	59.347	1.55598	0.140	0	1
27.716	3.21608	0.115	0	5	59.947	1.54167	0.140	0	9
28.632	3.11525	0.115	0	3	60.739	1.52362	0.094	0	2
29.606	3.01492	0.077	0	1	64.209	1.44938	0.094	0	2
29.891	2.98681	0.153	0	3	64.940	1.43482	0.140	0	3
31.257	2.85929	0.115	0	1	65.459	1.42470	0.094	0	1
31.572	2.83155	0.077	0	2	67.770	1.38163	0.140	0	6
31.927	2.80087	0.153	0	3	68.218	1.37366	0.153	0	3

ANNEXE A

Tableau 5: Hybride (CAP+TiO₂)

2Theta values, calculated and observed relative intensities of unassigned peaks

2Theta	d-spacing	FWHM	Icalc.	Iobs.	2Theta	d-spacing	FWHM	Icalc.	Iobs.
3.037	29.07235	0.077	0	1000	32.313	2.76821	0.115	0	1000
4.344	20.32480	0.077	0	3	32.811	2.72733	0.077	0	3
5.130	17.21140	0.077	0	5	34.064	2.62982	0.115	0	5
7.074	12.48672	0.077	0	2	34.367	2.60736	0.154	0	2
7.469	11.82669	0.115	0	5	36.045	2.48971	0.154	0	5
8.337	10.59657	0.115	0	3	36.630	2.45133	0.077	0	3
9.645	9.16259	0.077	0	2	39.473	2.28106	0.077	0	2
10.344	8.54535	0.115	0	4	40.692	2.21548	0.094	0	4
11.166	7.91775	0.154	0	1	41.350	2.18171	0.154	0	1
11.414	7.74636	0.115	0	4	43.701	2.06967	0.115	0	4
11.670	7.57696	0.077	0	3	44.730	2.02443	0.115	0	3
12.055	7.33566	0.077	0	3	45.184	2.00513	0.094	0	3
13.713	6.45224	0.115	0	4	45.756	1.98139	0.094	0	4
15.339	5.77175	0.115	0	5	46.735	1.94212	0.115	0	1
17.131	5.17195	0.077	0	1	50.106	1.81907	0.115	0	12
17.526	5.05632	0.115	0	3	51.262	1.78072	0.115	0	1
18.685	4.74507	0.115	0	4	51.636	1.76872	0.115	0	1
18.973	4.67377	0.115	0	3	53.158	1.72160	0.115	0	2
19.505	4.54732	0.154	0	4	54.290	1.68834	0.115	0	5
20.890	4.24892	0.115	0	6	54.876	1.67171	0.094	0	15
21.312	4.16572	0.077	0	2	55.074	1.66615	0.115	0	17
22.788	3.89920	0.115	0	3	55.713	1.64856	0.094	0	4
23.677	3.75467	0.115	0	2	56.189	1.63571	0.115	0	1
24.147	3.68276	0.154	0	3	56.578	1.62539	0.154	0	2
26.684	3.33803	0.115	0	191	57.152	1.61040	0.094	0	2
27.411	3.25119	0.154	0	15	57.709	1.59620	0.094	0	1
27.941	3.19062	0.077	0	2	59.849	1.54413	0.140	0	33
30.237	2.95342	0.077	0	2	60.796	1.52232	0.140	0	3

ANNEXE A

Tableau 6: TiO₂-Anatase

2Theta values, calculated and observed relative intensities of unassigned peaks

2Theta	d-spacing	FWHM	Icalc.	Iobs.	2Theta	d-spacing	FWHM	Icalc.	Iobs.
4.576	19.29518	0.077	0	1	33.992	2.63523	0.115	0	25
5.943	14.86012	0.154	0	118	36.249	2.47619	0.154	0	761
6.184	14.28021	0.077	0	33	38.721	2.32361	0.077	0	34
7.402	11.93397	0.154	0	133	40.215	2.24064	0.077	0	40
7.928	11.14303	0.077	0	114	40.498	2.22565	0.115	0	21
8.361	10.56717	0.115	0	40	42.365	2.13178	0.094	0	30
9.194	9.61117	0.154	0	113	43.684	2.07043	0.094	0	62
10.578	8.35686	0.077	0	41	43.970	2.05763	0.115	0	55
10.999	8.03794	0.115	0	184	44.515	2.03368	0.154	0	76
12.139	7.28497	0.154	0	98	45.116	2.00800	0.154	0	50
13.837	6.39485	0.115	0	76	45.643	1.98601	0.115	0	54
14.364	6.16134	0.077	0	133	46.698	1.94359	0.115	0	54
15.414	5.74385	0.077	0	68	50.085	1.81979	0.154	0	41
16.650	5.32029	0.115	0	82	50.819	1.79521	0.115	0	52
17.203	5.15041	0.154	0	78	51.145	1.78454	0.094	0	53
17.917	4.94683	0.077	0	76	51.933	1.75930	0.115	0	82
18.272	4.85137	0.115	0	74	52.401	1.74468	0.154	0	63
18.798	4.71673	0.115	0	129	52.684	1.73598	0.154	0	63
21.067	4.21373	0.115	0	75	53.763	1.70364	0.115	0	664
21.651	4.10126	0.077	0	45	54.471	1.68315	0.154	0	1000
21.893	4.05655	0.077	0	62	56.469	1.62827	0.098	0	69
22.388	3.96794	0.115	0	93	56.789	1.61992	0.094	0	172
29.264	3.04936	0.115	0	60	57.695	1.59654	0.154	0	37
29.649	3.01068	0.154	0	81	60.895	1.52008	0.154	0	100
31.370	2.84931	0.115	0	52	62.604	1.48263	0.140	0	363
32.088	2.78717	0.115	0	60	64.427	1.44501	0.140	0	34
32.629	2.74220	0.154	0	70	66.944	1.39666	0.140	0	75
33.699	2.65747	0.115	0	140	67.977	1.37792	0.140	0	61

ANNEXE A

Tableau 7. Valeurs obtenues pour l'établissement de la courbe d'étalonnage du bleu de Méthylène
 $\lambda_{\max}=665\text{nm}$.

Echantillons	1	2	3	4	5	6	7	8
Concentration (mg/L)	0	1	2	3	4	5	6	7
Absorbance	0.00	0.160	0.360	0.500	0.680	0.840	1.040	1.160

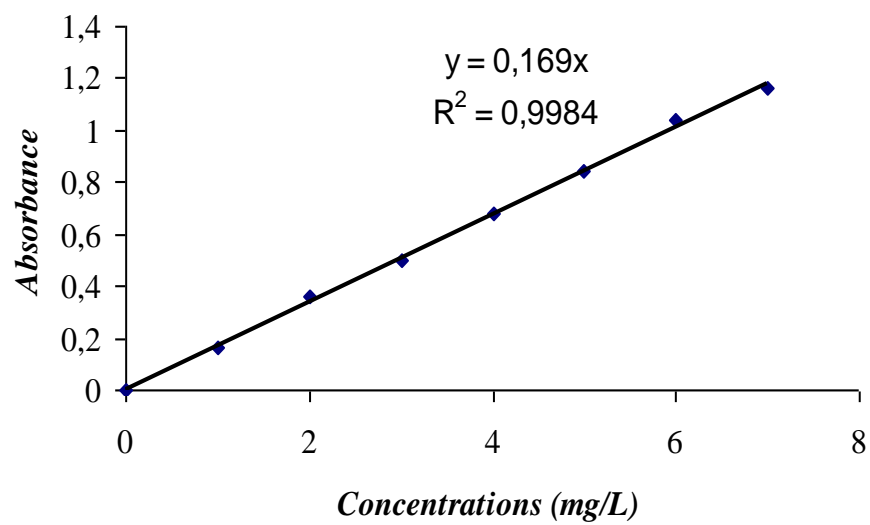


Figure 1. Courbe d'étalonnage du bleu de Méthylène.

ANNEXE A

Tableau 8. Résultats des isothermes d'adsorption du bleu de Méthylène par les trois matériaux étudiés.

Charbon actif à base de Marc de raisin			TiO ₂ -Anatase			Hybride CAP+TiO ₂		
C ₀ (mg/L)	C _{eq} (mg/L)	Q _e (mg/g)	C ₀ (mg/L)	C _{eq} (mg/L)	Q _e (mg/g)	C ₀ (mg/L)	C _{eq} (mg/L)	Q _e (mg/g)
100	0,034	24,992	100	48,981	12,755	100	0,006	24,999
200	0,844	49,789	200	139,298	15,176	200	0,068	49,983
300	0,997	74,751	300	249,151	12,712	300	0,362	74,909
400	2,803	99,299	400	385,051	3,737	400	41,959	89,510
500	15,459	121,135	500	466,591	8,352	500	129,672	92,582
600	26,501	143,375	600	496,602	25,849	600	202,718	99,320
700	62,854	159,287	700	516,421	45,895	700	248,301	112,925
800	68,290	182,928	800	558,890	60,277	800	279,445	130,139

Tableau 9 : Valeurs de pH_{initial} et pH_{final} pour les trois matériaux étudiés (pH_{pcz})

Charbon actif à base de Marc de raisin		TiO ₂ -Anatase		Hybride CAP+TiO ₂	
pH _{initial}	pH _{final}	pH _{initial}	pH _{final}	pH _{initial}	pH _{final}
2,32	2,83	2,01	2,67	2,5	2,98
3,35	4,42	3,48	5,78	4,15	4,82
5,07	6,24	6,33	6,63	6,33	6,94
7,05	6,4	7,84	7,03	7,33	6,97
9,52	7,11	9,86	9,12	8,96	7,34
10,86	7,89	11,75	11,07	11,2	8,24

ANNEXE B

Tableau 1 : Résultats du balayage spectrophotométrique du RB5 dans l'UV-VIS.

λ (nm)	Absorbance	λ (nm)	Absorbance	λ (nm)	Absorbance
300	0,29	430	0,114	565	0,377
305	0,302	435	0,115	570	0,396
310	0,309	440	0,115	575	0,413
325	0,302	445	0,116	580	0,426
320	0,285	450	0,121	585	0,436
325	0,253	455	0,127	590	0,443
330	0,213	460	0,128	595	0,446
335	0,17	465	0,128	600	0,445
340	0,146	470	0,134	605	0,44
345	0,123	475	0,142	610	0,43
350	0,109	480	0,146	615	0,412
355	0,101	485	0,148	620	0,388
360	0,099	490	0,149	625	0,354
365	0,106	495	0,15	630	0,315
370	0,112	500	0,154	635	0,275
375	0,13	505	0,161	640	0,234
380	0,139	510	0,172	645	0,192
385	0,145	515	0,186	650	0,154
390	0,147	520	0,202	655	0,12
395	0,14	525	0,222	660	0,093
400	0,128	530	0,235	675	0,07
405	0,119	535	0,253	680	0,053
410	0,114	540	0,273	685	0,039
415	0,113	545	0,293	690	0,027
420	0,114	550	0,313	695	0,019
425	0,113	560	0,334	700	0,013

ANNEXE B

Tableau 2 : Résultats du balayage spectrophotométrique de l'AO7 dans l'UV-VIS.

λ (nm)	Absorbance	λ (nm)	Absorbance	λ (nm)	Absorbance
300	0,253	430	0,284	565	0,0113
305	0,261	435	0,298	570	0,01
310	0,262	440	0,318	575	0,008
325	0,246	445	0,345	580	0,006
320	0,196	450	0,38	585	0,006
325	0,149	455	0,418	590	0,005
330	0,12	460	0,458	595	0,005
335	0,104	465	0,495	600	0,004
340	0,095	470	0,533	605	0,004
345	0,078	475	0,565	610	0,004
350	0,078	480	0,584	615	0,004
355	0,084	485	0,588	620	0,004
360	0,093	490	0,58	625	0,004
365	0,109	495	0,567	630	0,004
370	0,132	500	0,549	635	0,007
375	0,15	505	0,526	640	0,008
380	0,169	510	0,491	645	0,007
385	0,188	515	0,433	650	0,007
390	0,206	520	0,359	655	0,007
395	0,222	525	0,275	660	0,008
400	0,236	530	0,198	675	0,008
405	0,246	535	0,134	680	0,008
410	0,254	540	0,087	685	0,009
415	0,262	545	0,055	690	0,009
420	0,268	550	0,035	695	0,009
425	0,274	560	0,025	700	0,009

ANNEXE B

Tableau 3 : Valeurs obtenues pour l'établissement de la courbe d'étalonnage du RB5 et AO7 à 595 nm et 485nm respectivement

Réactif Noir 5											
Echantillons	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Concentration (mg/L)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Absorbance	0	0.021	0.041	0.062	0.089	0.118	0.143	0.165	0.179	0.199	0.224
Acide Orange 7											
Echantillons	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Concentration (mg/L)	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20
Absorbance	0	0.129	0.22	0.313	0.456	0.592	0.734	0.845	0.91	1.011	1.037

ANNEXE B

Tableau 4 : Etude du temps d'équilibre sur l'adsorption du RB5 par charbon actif à base de Marc de Raisin.

C ₀ =20 µM									
Temps (min)	10	20	30	40	50	100	120	180	240
Charbon actif à base de marc de Raisin									
C _{éq} (mg/L)	5.99	3.20	3.02	2.66	2.57	1.80	1.08	0.59	0.14
(Abs ₀ -Abs _t)/Abs ₀ (%)	62.11	79.77	80.91	83.19	83.76	88.60	93.16	96.30	99.15
C ₀ =40 µM									
C _{éq} (mg/L)	0.535	0.461	0.393	0.349	0.273	0.171	0.139	0.101	0.076
(Abs ₀ -Abs _t)/Abs ₀ (%)	36.31	45.12	53.21	58.45	67.50	79.64	83.45	87.98	90.95
C ₀ =60 µM									
C _{éq} (mg/L)	37.43	35.95	34.32	31.62	30.27	16.44	14.05	13.51	11.71
(Abs ₀ -Abs _t)/Abs ₀ (%)	35.48	38.04	40.84	45.50	47.83	71.66	75.78	76.71	79.81
C ₀ =100 µM									
C _{éq} (mg/L)	90.09	77.93	74.16	71.48	70.59	55.40	45.57	45.03	44.19
(Abs ₀ -Abs _t)/Abs ₀ (%)	9.91	22.07	25.23	27.93	28.83	44.14	54.05	54.59	55.45

Tableau 5 : Etude du temps d'équilibre sur l'adsorption du RB5 par le TiO₂-Anatase.

C ₀ =20 µM									
Temps (min)	10	20	30	40	50	100	120	180	240
Charbon actif à base de marc de Raisin									
C _{éq} (mg/L)	19.73	19.37	19.14	18.87	18.42	18.10	17.97	17.79	
(Abs ₀ -Abs _t)/Abs ₀ (%)	6.21	7.92	8.99	10.27	12.42	13.92	14.56	15.42	
C ₀ =40 µM									
C _{éq} (mg/L)	40.36	40.15	39.55	38.69	38.06	37.39	37.30	36.89	
(Abs ₀ -Abs _t)/Abs ₀ (%)	5.29	6.03	7.18	9.20	10.68	12.26	12.47	13.42	
C ₀ =60 µM									
C _{éq} (mg/L)	59.91	59.01	58.56	57.66	56.31	54.95	54.05	53.60	
(Abs ₀ -Abs _t)/Abs ₀ (%)	1.64	3.28	4.92	6.56	9.02	10.00	10.33	11.48	
C ₀ =100 µM									
C _{éq} (mg/L)	99.10	98.65	98.20	95.85	95.95	94.59	93.24	91.89	
(Abs ₀ -Abs _t)/Abs ₀ (%)	0.49	1.47	2.45	3.43	4.41	7.84	8.18	8.82	

ANNEXE B

Tableau 6 : Etude du temps d'équilibre sur l'adsorption du RB5 par l'hybride (CAP+TiO₂).

C ₀ =20 µM									
Temps (min)	10	20	30	40	50	100	120	180	240
Charbon actif à base de marc de Raisin									
C _{éq} (mg/L)	14.05	12.64	11.41	7.68	6.86	5.45	5.14	4.50	
(Abs ₀ -Abs _t)/Abs ₀ (%)	33.83	40.47	46.25	63.81	67.67	74.30	75.80	78.80	
C ₀ =40 µM									
C _{éq} (mg/L)	32.32	29.32	27.68	26.27	25.00	22.73	22.00	20.27	
(Abs ₀ -Abs _t)/Abs ₀ (%)	24.84	31.82	35.62	38.90	41.86	47.15	48.84	52.85	
C ₀ =60 µM									
C _{éq} (mg/L)	45.05	43.18	42.59	41.32	40.68	34.86	33.86	31.73	
(Abs ₀ -Abs _t)/Abs ₀ (%)	18.77	22.13	23.20	25.49	26.64	37.13	38.93	42.79	
C ₀ =100 µM									
C _{éq} (mg/L)	80.91	75.91	73.59	71.95	70.86	68.27	67.45	64.73	
(Abs ₀ -Abs _t)/Abs ₀ (%)	12.66	18.06	20.56	22.33	23.50	26.30	27.18	30.13	

Tableau 7 : Etude du temps d'équilibre sur l'adsorption de l'AO7 par charbon actif à base de Marc de Raisin.

C ₀ =20 µM									
Temps (min)	10	20	30	40	50	100	120	180	240
Charbon actif à base de marc de Raisin									
C _{éq} (mg/L)	1.06	0.96	0.77	0.65	0.58	0.50	0.41	0.36	
(Abs ₀ -Abs _t)/Abs ₀ (%)	85.71	87.10	89.63	91.24	92.17	93.32	94.47	95.16	
C ₀ =40 µM									
C _{éq} (mg/L)	2.21	1.99	1.90	1.85	1.75	1.56	1.41	1.36	
(Abs ₀ -Abs _t)/Abs ₀ (%)	84.93	86.45	87.03	87.38	88.08	89.37	90.42	90.77	
C ₀ =60 µM									
C _{éq} (mg/L)	3.36	3.22	2.95	2.85	2.69	2.50	2.30	2.21	
(Abs ₀ -Abs _t)/Abs ₀ (%)	82.70	83.41	84.82	85.35	86.14	87.11	88.17	88.61	
C ₀ =100 µM									
C _{éq} (mg/L)	4.85	4.51	4.39	4.20	3.91	3.67	3.34	3.12	
(Abs ₀ -Abs _t)/Abs ₀ (%)	84.55	85.64	86.03	86.63	87.55	88.32	89.36	90.07	

ANNEXE B

Tableau 8 : Etude du temps d'équilibre sur l'adsorption de l'AO7 par le TiO₂-Anatase.

C ₀ =20 µM									
Temps (min)	10	20	30	40	50	60	100	120	180
Charbon actif à base de marc de Raisin									
C _{éq} (mg/L)	8.35	8.18	7.89	7.67	7.22	7.17	6.86	6.81	6.69
(Abs ₀ -Abs _t)/Abs ₀ (%)	1.42	3.44	6.88	9.51	14.78	15.39	19.028	16.64	21.05
C ₀ =40 µM									
C _{éq} (mg/L)	14.48	14.41	14.08	14.03	13.81	13.59	13.04	12.97	12.80
(Abs ₀ -Abs _t)/Abs ₀ (%)	1.40	1.87	4.09	4.44	5.96	7.48	11.22	11.68	12.85
C ₀ =60 µM									
C _{éq} (mg/L)	23.50	22.47	22.13	21.44	20.93	20.41	19.73	19.04	15.78
(Abs ₀ -Abs _t)/Abs ₀ (%)	0.35	0.71	1.41	1.59	2.12	3.09	4.77	5.21	6.35
C ₀ =100 µM									
C _{éq} (mg/L)	48.71	46.83	45.80	36.88	32.25	30.53	32.42	31.22	29.85
(Abs ₀ -Abs _t)/Abs ₀ (%)	0.98	1.37	1.75	2.08	2.51	3.60	4.70	5.13	5.57

Tableau 9 : Etude du temps d'équilibre sur l'adsorption de l'AO7 par l'hybride (CAP+TiO₂).

C ₀ =20 µM									
Temps (min)	10	20	30	40	50	100	120	180	
Charbon actif à base de marc de Raisin									
C _{éq} (mg/L)	3.58	3.05	2.42	2.21	1.99	1.90	1.65	1.44	
(Abs ₀ -Abs _t)/Abs ₀ (%)	51.84	58.99	67.51	70.28	73.27	74	42	77.88	
C ₀ =40 µM									
C _{éq} (mg/L)	3.98	3.19	2.85	2.68	2.44	2.32	1.66	1.51	
(Abs ₀ -Abs _t)/Abs ₀ (%)	72.90	78.27	80.61	81.78	83.41	84.23	88.67	89.72	
C ₀ =60 µM									
C _{éq} (mg/L)	4.31	3.34	3.17	2.90	2.49	2.23	2.14	1.96	
(Abs ₀ -Abs _t)/Abs ₀ (%)	77.85	82.79	83.67	85.08	87.20	88.53	88.97	89.94	
C ₀ =100 µM									
C _{éq} (mg/L)	13.38	9.52	7.22	5.71	3.45	3.24	2.74	2.42	
(Abs ₀ -Abs _t)/Abs ₀ (%)	57.40	69.69	77.01	81.81	89.02	89.68	91.26	92.30	

ANNEXE B

Tableau 10: Etude de l'effet de la dose sur l'adsorption du RB5 par le charbon actif à base de Marc de Raisin.

Dose (g/L)	0.4	0.6	0.8	1	1.2	2	3	4
$C_0=60 \mu\text{M}$								
C_{eq} (mg/L)	36.44	32.30	26.22	24.01	21.67	16.62	13.60	12.88
$(\text{Abs}_0-\text{Abs}_t)/\text{Abs}_0$ (%)	37.19	44.33	54.81	58.62	62.66	71.35	76.55	77.80
$C_0=100 \mu\text{M}$								
C_{eq} (mg/L)	72.16	66.17	58.87	52.84	44.14	25.45	23.33	22.30
$(\text{Abs}_0-\text{Abs}_t)/\text{Abs}_0$ (%)	19.90	26.55	34.65	41.35	51.00	71.75	74.10	75.52

Tableau 11: Etude de l'effet de la dose sur l'adsorption du RB5 par le TiO_2 -Anatase.

Dose (g/L)	0.4	0.6	0.8	1	1.2	2	3	4
$C_0=60 \mu\text{M}$								
C_{eq} (mg/L)	40.36	40.04	39.55	38.69	38.06	37.39	37.30	36.89
$(\text{Abs}_0-\text{Abs}_t)/\text{Abs}_0$ (%)	5.29	6.03	7.19	9.20	10.68	12.62	12.47	13.43
$C_0=100 \mu\text{M}$								
C_{eq} (mg/L)	99.10	98.65	98.20	96.85	95.95	94.59	93.24	91.89
$(\text{Abs}_0-\text{Abs}_t)/\text{Abs}_0$ (%)	0.49	1.47	2.45	3.43	4.41	7.84	8.01	8.82

Tableau 12: Etude de l'effet de la dose sur l'adsorption du RB5 par l'hybride (CAP+ TiO_2).

Dose (g/L)	0.4	0.6	0.8	1	1.2	2	3	4
$C_0=60 \mu\text{M}$								
C_{eq} (mg/L)	42.64	41.50	40.32	39.18	32.91	29.09	28.14	26.73
$(\text{Abs}_0-\text{Abs}_t)/\text{Abs}_0$ (%)	23.11	25.16	27.30	29.34	40.66	47.54	49.26	51.81
$C_0=100 \mu\text{M}$								
C_{eq} (mg/L)	78.82	75.86	72.68	65.59	54.09	44.64	42.95	39.32
$(\text{Abs}_0-\text{Abs}_t)/\text{Abs}_0$ (%)	15.00	18.19	21.62	29.26	41.67	51.86	53.68	57.60

ANNEXE B

Tableau 13: Etude de l'effet de la dose sur l'adsorption de l'AO7 par le charbon actif à base de Marc de Raisin.

Dose (g/L)	0.4	0.6	0.8	1	1.2	2	3	4
$C_0=60 \mu\text{M}$								
$C_{\text{éq}}$ (mg/L)	1.10	0.99	0.91	0.74	0.67	0.55	0.48	0.41
$(\text{Abs}_0-\text{Abs}_t)/\text{Abs}_0$ (%)	94.35	94.88	95.32	96.20	95.56	97.18	97.53	97.88
$C_0=100 \mu\text{M}$								
$C_{\text{éq}}$ (mg/L)	1.68	1.48	1.22	1.03	0.86	0.53	0.45	0.38
$(\text{Abs}_0-\text{Abs}_t)/\text{Abs}_0$ (%)	94.65	95.31	96.12	96.72	97.27	98.31	98.58	98.80

Tableau 14: Etude de l'effet de la dose sur l'adsorption de l'AO7 par le TiO_2 -Anatase.

Dose (g/L)	0.4	0.6	0.8	1	1.2	2	3	4
$C_0=60 \mu\text{M}$								
$C_{\text{éq}}$ (mg/L)	19.30	19.09	18.44	18.34	18.40	18.51	18.61	
$(\text{Abs}_0-\text{Abs}_t)/\text{Abs}_0$ (%)	0.70	1.77	5.12	5.65	5.30	4.77	4.24	
$C_0=100 \mu\text{M}$								
$C_{\text{éq}}$ (mg/L)	50.43	47.86	37.39	36.02	38.77	40.14	42.54	
$(\text{Abs}_0-\text{Abs}_t)/\text{Abs}_0$ (%)	0.55	1.09	4.32	4.01	3.55	3.33	2.79	

Tableau 15: Etude de l'effet de la dose sur l'adsorption de l'AO7 par l'hybride (CAP+ TiO_2).

Dose (g/L)	0.4	0.6	0.8	1	1.2	2	3	4
$C_0=60 \mu\text{M}$								
$C_{\text{éq}}$ (mg/L)	5.97	5.35	2.49	1.84	1.34	1.03	0.96	0.96
$(\text{Abs}_0-\text{Abs}_t)/\text{Abs}_0$ (%)	69.29	72.46	87.20	90.56	93.12	94.70	95.06	95.06
$C_0=100 \mu\text{M}$								
$C_{\text{éq}}$ (mg/L)	7.15	6.59	4.29	3.43	2.49	1.85	1.29	1.11
$(\text{Abs}_0-\text{Abs}_t)/\text{Abs}_0$ (%)	77.23	79.03	86.35	89.08	92.08	94.10	95.90	96.45

ANNEXE B

Tableau 16: Influence de pH de la solution initiale sur l'adsorption du RB5 par le charbon actif à base de Marc de Raisin.

pH	2	4	6	7	8	10	12	
$C_0=60 \mu\text{M}$								
$C_{\text{éq}}$ (mg/L)	1.50	7.18	18.64	22.45	22.00	14.73	6.86	
$(\text{Abs}_0-\text{Abs}_t)/\text{Abs}_0$ (%)	97.30	87.05	66.39	59.51	60.33	73.44	87.62	
$C_0=100 \mu\text{M}$								
$C_{\text{éq}}$ (mg/L)	3.32	8.09	20.18	24.018	23.32	18.09	7.68	
$(\text{Abs}_0-\text{Abs}_t)/\text{Abs}_0$ (%)	96.42	91.27	78.24	73.92	74.85	80.49	91.72	

Tableau 17: Influence de pH de la solution initiale sur l'adsorption du RB5 par le TiO_2 -Anatase.

pH	2	4	6	7	8	10	12	
$C_0=60 \mu\text{M}$								
$C_{\text{éq}}$ (mg/L)	8.11	44.69	52.34	54.23	54.37	54.64	54.82	
$(\text{Abs}_0-\text{Abs}_t)/\text{Abs}_0$ (%)	85.25	18.70	4.75	1.31	1.06	0.57	0.25	
$C_0=100 \mu\text{M}$								
$C_{\text{éq}}$ (mg/L)	42.21	70.76	86.40	88.69	89.69	89.91	90.09	
$(\text{Abs}_0-\text{Abs}_t)/\text{Abs}_0$ (%)	54.07	23.09	5.98	3.48	2.40	2.16	1.96	

Tableau 18: Influence de pH de la solution initiale sur l'adsorption du RB5 par l'hybride (CAP+ TiO_2).

pH	2	4	6	7	8	10	12	
$C_0=60 \mu\text{M}$								
$C_{\text{éq}}$ (mg/L)	0.91	10.86	12.27	19.27	18.36	13.23	11.18	
$(\text{Abs}_0-\text{Abs}_t)/\text{Abs}_0$ (%)	98.36	80.41	77.87	65.25	66.89	76.15	79.84	
$C_0=100 \mu\text{M}$								
$C_{\text{éq}}$ (mg/L)	4.05	7.00	15.50	23.27	22.23	21.23	19.91	
$(\text{Abs}_0-\text{Abs}_t)/\text{Abs}_0$ (%)	95.64	92.45	83.28	74.90	76.03	77.11	78.53	

ANNEXE B

Tableau 19: Influence de pH de la solution initiale sur l'adsorption de l'AO7 par le charbon actif à base de Marc de Raisin.

pH	2	4	6	7	8	10	12	
$C_0=60 \mu\text{M}$								
C_{eq} (mg/L)	0.15	0.46	0.63	1.68	1.34	1.11	0.93	
$(\text{Abs}_0-\text{Abs}_t)/\text{Abs}_0$ (%)	99.21	97.62	96.73	91.35	93.12	94.26	95.23	
$C_0=100 \mu\text{M}$								
C_{eq} (mg/L)	0.27	0.53	0.70	1.92	1.63	1.15	1.49	
$(\text{Abs}_0-\text{Abs}_t)/\text{Abs}_0$ (%)	99.22	98.48	97.99	94.51	95.34	96.72	95.74	

Tableau 20: Influence de pH de la solution initiale sur l'adsorption de l'AO7 par le TiO_2 -Anatase.

pH	2	4	6	7	8	10	12	
$C_0=60 \mu\text{M}$								
C_{eq} (mg/L)	5.41	40.18	47.84	49.73	49.87	50.14	50.32	
$(\text{Abs}_0-\text{Abs}_t)/\text{Abs}_0$ (%)	89.41	21.27	6.27	2.56	2.30	1.77	1.41	
$C_0=100 \mu\text{M}$								
C_{eq} (mg/L)	42.21	70.68	77.39	79.69	80.68	80.90	81.08	
$(\text{Abs}_0-\text{Abs}_t)/\text{Abs}_0$ (%)	48.83	14.31	6.171	3.39	2.19	1.91	1.69	

Tableau 21: Influence de pH de la solution initiale sur l'adsorption de l'AO7 par l'hybride (CAP+ TiO_2).

pH	2	4	6	7	8	10	12	
$C_0=60 \mu\text{M}$								
C_{eq} (mg/L)	0.34	0.67	1.49	3.84	3.50	3.28	2.50	
$(\text{Abs}_0-\text{Abs}_t)/\text{Abs}_0$ (%)	98.23	96.56	92.32	80.23	81.99	83.14	87.11	
$C_0=100 \mu\text{M}$								
C_{eq} (mg/L)	1.36	1.68	1.84	7.07	6.67	4.22	3.88	
$(\text{Abs}_0-\text{Abs}_t)/\text{Abs}_0$ (%)	95.69	94.65	94.16	77.50	78.75	86.56	87.66	

ANNEXE B

Tableau 22 : Résultats de l'effet de la température sur l'adsorption du RB5 par le charbon actif à base de Marc de Raisin.

Température (°K)		298	303	308	315
$T^{-1} 10^{+3} (K^{-1})$		3.36	3.30	3.25	3.20
$C_0=200 \mu\text{M}$	Céq (mg/L)	24.75	34.53	43.87	50.04
	Taux d'élimination (%)	87.52	82.59	77.89	74.77
	$\text{Ln}K_d$	1.95	1.56	1.26	1.09
$C_0=300 \mu\text{M}$	Céq (mg/L)	110.45	124.43	138.85	146.97
	Taux d'élimination (%)	62.88	58.18	53.33	50.61
	$\text{Ln}K_d$	0.53	0.33	0.13	0.02

Tableau 23 : Résultats de l'effet de la température sur l'adsorption du RB5 par TiO_2 -Anatase.

Température (°K)		298	303	308	315
$T^{-1} 10^{+3} (K^{-1})$		3.36	3.30	3.25	3.20
$C_0=60 \mu\text{M}$	Céq (mg/L)	11.12	12.87	16.66	19.17
	Taux d'élimination (%)	79.59	76.39	69.43	64.84
	$\text{Ln}K_d$	1.47	1.29	0.94	0.74
$C_0=100 \mu\text{M}$	Céq (mg/L)	37.57	39.82	41.58	44.23
	Taux d'élimination (%)	59.12	56.67	54.75	51.86
	$\text{Ln}K_d$	0.51	0.41	0.34	0.23

Tableau 24 : Résultats de l'effet de la température sur l'adsorption du RB5 par l'hybride (CAP+ TiO_2).

Température (°K)		298	303	308	315
$T^{-1} 10^{+3} (K^{-1})$		3.36	3.30	3.25	3.19
$C_0=200 \mu\text{M}$	Céq (mg/L)	45.45	49.55	55.00	62.73
	Taux d'élimination (%)	77.27	75.23	72.50	68.64
	$\text{Ln}K_d$	1.22	1.11	0.97	0.78
$C_0=300 \mu\text{M}$	Céq (mg/L)	107.73	114.09	121.36	132.27
	Taux d'élimination (%)	64.09	61.97	59.55	55.91
	$\text{Ln}K_d$	0.58	0.49	0.39	0.24

ANNEXE B

Tableau 25 : Résultats de l'effet de la température sur l'adsorption de l'AO7 par le charbon actif à base de Marc de Raisin.

Température (°K)		298	303	308	315
$T^{-1} 10^{+3} (K^{-1})$		TiO ₂	Anatase.	TiO ₂	Anatase.
C ₀ =300 μM	Céq (mg/L)	0.33	1.72	6.40	12.20
	Taux d'élimination (%)	99.89	99.43	97.87	95.93
	LnK _d	7.46	5.80	4.47	3.82
C ₀ =400 μM	Céq (mg/L)	17.32	47.34	99.31	141.68
	Taux d'élimination (%)	95.67	84.22	66.90	52.77
	LnK _d	3.87	2.83	2.02	1.61

Tableau 26 : Résultats de l'effet de la température sur l'adsorption de l'AO7 par TiO₂-Anatase.

Température (°K)		298	303	308	315
$T^{-1} 10^{+3} (K^{-1})$		3.36	3.30	3.25	3.20
C ₀ =60 μM	Céq (mg/L)	6.09	8.59	11.46	12.06
	Taux d'élimination (%)	68.67	55.78	41.04	37.95
	LnK _d	3.29	2.93	2.63	2.57
C ₀ =100 μM	Céq (mg/L)	9.78	11.10	13.89	14.89
	Taux d'élimination (%)	68.87	64.66	55.76	52.59
	LnK _d	3.33	3.20	2.96	2.89

Tableau 27 : Résultats de l'effet de la température sur l'adsorption de l'AO7 par l'hybride (CAP+TiO₂).

Température (°K)		298	303	308	315
$T^{-1} 10^{+3} (K^{-1})$		3.36	3.30	3.25	3.19
C ₀ =200 μM	Céq (mg/L)	9.35	11.42	12.37	16.09
	Taux d'élimination (%)	95.33	94.29	93.82	91.96
	LnK _d	4.09	3.88	3.80	3.53
C ₀ =300 μM	Céq (mg/L)	36.02	102.92	140.65	266.55
	Taux d'élimination (%)	87.99	65.69	53.12	11.15
	LnK _d	3.12	1.98	1.62	0.78

ANNEXE B

Tableau 28 : Résultats des isothermes d'adsorption du RB5 par trois matériaux étudiés.

Charbon actif à base de Marc de raisin			TiO ₂ -Anatase			Hybride CAP+TiO ₂		
C ₀ (mg/L)	C _{eq} (mg/L)	Q _e (mg/g)	C ₀ (mg/L)	C _{eq} (mg/L)	Q _e (mg/g)	C ₀ (mg/L)	C _{eq} (mg/L)	Q _e (mg/g)
100	0.32	49.43	20	2.61	17.39	100	0.18	49.91
200	3.09	97.65	40	4.01	35.99	200	9.36	95.32
300	15.45	141.11	50	4.64	45.36	300	64.09	117.95
400	23.05	186.94	100	42.84	57.16	400	160.45	119.77
500	96.82	199.94	150	92.34	57.66	500	255.00	122.50
600	175.45	210.54	200	114.59	55.41	600	335.45	132.27
700	240.45	227.89	250	195.95	54.05	700	403.18	148.41
800	285.00	255.39	300	245.50	54.50	800	497.27	151.36
900	362.27	266.66	350	294.59	55.41	-	-	-
1000	425.91	284.70	400	345.05	54.95	-	-	-
-	-	-	450	392.79	57.21	-	-	-
-	-	-	500	444.59	55.41	-	-	-

ANNEXE B

Tableau 29 : Résultats des isothermes d'adsorption de l'AO7 par trois matériaux étudiés.

Charbon actif à base de Marc de raisin			TiO ₂ -Anatase			Hybride CAP+TiO ₂		
C ₀ (mg/L)	C _{eq} (mg/L)	Q _e (mg/g)	C ₀ (mg/L)	C _{eq} (mg/L)	Q _e (mg/g)	C ₀ (mg/L)	C _{eq} (mg/L)	Q _e (mg/g)
35	0.04	29.13	20	2.47	4.54	35	0.04	29.13
70	0.07	58.27	30	2.52	7.99	70	0.29	58.08
105	0.12	87.40	40	2.94	11.08	105	0.37	87.20
140	0.19	116.51	50	3.00	14.51	140	0.45	116.29
175	0.43	145.48	60	3.06	17.96	175	0.57	145.36
210	0.50	174.58	75	3.08	23.19	210	0.70	174.42
245	0.71	203.57	100	3.13	31.90	245	1.11	203.24
280	1.07	232.44	125	3.32	40.47	280	1.52	232.06
315	1.60	261.17	150	3.45	49.10	315	1.78	261.01
350	2.31	289.74	175	3.92	57.38	350	2.20	289.83
420	3.49	347.08	200	4.13	65.93	420	3.64	346.96
490	4.03	404.97	225	4.69	74.13	490	4.12	404.90
560	4.42	462.98	250	5.05	82.53	560	4.89	462.59
630	4.67	521.11	300	7.27	97.83	-	-	-
-	-	-	350	9.37	113.24	-	-	-
-	-	-	400	12.32	127.81	-	-	-
-	-	-	450	17.45	140.62	-	-	-
-	-	-	500	22.96	152.21	-	-	-

ANNEXE B

Tableau 30: Cinétique d'adsorption du RB5 par le charbon actif à base de Marc de raisin.

Temps (min)	5	10	20	30	40	50	60	100
$t^{1/2}$ (min ^{1/2})	2,24	3.16	4.47	5.48	6.32	7.07	7.75	10.00
C₀=50μM								
C _{éq} (mg/L)	5.50	4.77	3.91	3.45	2.68	2.18	1.59	1.05
Q _t (mg/g)	22.25	22.61	23.05	23.27	23.66	23.91	24.20	24.48
Ln (Q _{exp} -Q _t)	0.8	0.62	0.36	0.19	-0.20	-0.56	-1.29	-5.90
t/Q _t (g *min/mg)	0.22	0.44	0.87	1.29	1.69	2.09	2.48	4.09
C₀= 100μM								
C _{éq} (mg/L)	14.18	12.50	7.18	6.36	5.45	4.50	3.91	3.27
Q _t (mg/g)	42.91	43.75	46.41	46.82	47.27	47.75	48.05	48.36
Ln (Q _{exp} -Q _t)	1.70	1.53	0.67	0.44	0.09	-0.49	-1.15	0.00
t/Q _t (g *min/mg)	0.12	0.23	0.43	0.64	0.85	1.05	1.25	2.07

Tableau 31: Cinétique d'adsorption du RB5 par le TiO₂-Anatase.

Temps (min)	5	10	20	30	40	50	60	100
$t^{1/2}$ (min ^{1/2})	2,24	3.16	4.47	5.48	6.32	7.07	7.75	10.00
C₀=50μM								
C _{éq} (mg/L)	24.23	11.89	11.58	9.37	7.70	6.22	5.45	4.41
Q _t (mg/g)	25.77	38.11	38.42	40.63	42.30	43.78	44.55	45.59
Ln (Q _{exp} -Q _t)	2.99	2.01	1.97	1.60	1.19	0.59	0.04	0.00
t/Q _t (g *min/mg)	0.19	0.26	0.52	0.74	0.95	1.14	1.35	2.19
C₀= 100μM								
C _{éq} (mg/L)	44.50	42.70	42.16	40.81	39.91	38.96	37.34	36.94
Q _t (mg/g)	55.50	57.30	57.84	59.19	60.09	61.04	62.66	63.06
Ln (Q _{exp} -Q _t)	2.02	1.75	1.65	1.35	1.09	0.71	-0.91	0.00
t/Q _t (g *min/mg)	0.09	0.17	0.35	0.51	0.67	0.82	0.96	1.59

ANNEXE B

Tableau 32: Cinétique d'adsorption du RB5 par l'hybride CAP+TiO₂.

Temps (min)	5	10	20	30	40	50	60	100
$t^{1/2}$ (min ^{1/2})	2,24	3.16	4.47	5.48	6.32	7.07	7.75	10.00
C₀=60μM								
C _{éq} (mg/L)	4.59	3.50	2.68	2.32	1.91	1.68	1.00	0.36
Q _t (mg/g)	47.70	48.25	48.66	48.84	49.05	49.16	49.50	49.82
Ln (Q _{exp} -Q _t)	0.75	0.45	0.15	-0.02	-0.26	-0.41	-1.14	-6.31
t/Q _t (g *min/mg)	0.10	0.21	0.41	0.61	0.82	1.02	1.21	2.01
C₀= 100μM								
C _{éq} (mg/L)	3.50	2.95	2.55	2.00	1.45	1.23	0.73	0.18
Q _t (mg/g)	28.25	28.52	28.73	29.00	29.27	29.39	29.64	29.91
Ln (Q _{exp} -Q _t)	0.51	0.33	0.17	-0.09	-0.45	-0.65	-1.30	-7.00
t/Q _t (g *min/mg)	0.18	0.35	0.70	1.03	1.37	1.70	2.02	3.34

Tableau 33: Cinétique d'adsorption de l'AO7 par le charbon actif à base de Marc de raisin.

Temps (min)	10	20	30	40	50	60	90	120
$t^{1/2}$ (min ^{1/2})	3.16	4.47	5.48	6.32	7.07	7.75	9.49	10.95
C₀=50μM								
C _{éq} (mg/L)	8.15	5.71	1.90	1.68	1.51	1.39	1.10	0.53
Q _t (mg/g)	20.93	22.14	24.05	24.16	24.25	24.31	24.45	24.73
Ln (Q _{exp} -Q _t)	1.34	0.95	-0.38	-0.56	-0.72	-0.86	-1.28	0.00
t/Q _t (g *min/mg)	0.48	0.90	1.25	1.66	2.06	2.47	3.68	4.85
C₀= 100μM								
C _{éq} (mg/L)	12.21	9.86	7.17	5.80	3.48	2.73	1.90	0.81
Q _t (mg/g)	43.89	45.07	46.42	47.10	48.26	48.64	49.05	49.60
Ln (Q _{exp} -Q _t)	1.74	1.51	1.16	0.91	0.29	-0.04	-0.60	0.00
t/Q _t (g *min/mg)	0.23	0.44	0.65	0.85	1.04	1.23	1.83	2.42

ANNEXE B

Tableau 34: Cinétique d'adsorption de l'AO7 par le TiO₂-Anatase.

Temps (min)	5	10	20	30	40	50	60	100
$t^{1/2}$ (min ^{1/2})	2,24	3.16	4.47	5.48	6.32	7.07	7.75	10.00
C₀=50μM								
C _{éq} (mg/L)	15.64	14.43	13.91	13.74	13.02	12.20	11.73	10.43
Q _t (mg/g)	15.64	35.57	36.09	36.26	36.98	37.80	38.27	39.57
Ln (Q _{exp} -Q _t)	4.01	2.30	2.25	2.23	2.15	2.05	1.99	0.00
t/Q _t (g *min/mg)	-0.32	0.28	0.55	0.83	1.08	1.32	1.57	2.53
C₀= 100μM								
C _{éq} (mg/L)	13.70	12.18	12.11	12.06	11.73	11.65	8.27	7.00
Q _t (mg/g)	86.30	87.82	87.89	87.94	88.27	88.35	91.73	93.00
Ln (Q _{exp} -Q _t)	1.90	1.64	1.63	1.62	1.55	1.54	0.24	0.00
t/Q _t (g *min/mg)	0.06	0.11	0.23	0.34	0.45	0.57	0.65	1.08

Tableau 35: Cinétique d'adsorption de l'AO7 par l'hybride CAP+TiO₂.

Temps (min)	5	10	20	30	40	50	60	100
$t^{1/2}$ (min ^{1/2})	2,24	3.16	4.47	5.48	6.32	7.07	7.75	10.00
C₀=60μM								
C _{éq} (mg/L)	1.32	1.11	0.96	0.75	0.55	0.46	0.27	0.07
Q _t (mg/g)	29.34	29.44	29.52	29.62	29.73	29.77	29.86	29.97
Ln (Q _{exp} -Q _t)	-0.46	-0.64	-0.80	-1.06	-1.41	-1.60	-2.23	-5.45
t/Q _t (g *min/mg)	0.17	0.34	0.68	1.01	1.35	1.68	2.01	3.34
C₀= 100μM								
C _{éq} (mg/L)	1.73	1.32	1.01	0.87	0.72	0.63	0.38	0.14
Q _t (mg/g)	49.13	49.34	49.49	49.56	46.64	49.68	49.81	49.93
Ln (Q _{exp} -Q _t)	-0.23	-0.53	-0.83	-1.00	-1.24	-1.40	-2.13	-5.46
t/Q _t (g *min/mg)	0.10	0.20	0.40	0.61	0.81	1.01	1.20	2.00

ANNEXE C

Tableau 1. Photolyse direct du RB5 et AO7 ($C_0=60\mu\text{M}$).

Réactif Noir 5									
Temps (h)	0	1	2	3	4	5	6	7	8
$C_{\text{éq}}$ (mg/L)	60	59.50	59.14	58.73	58.45	58.09	57.32	56.68	55.95
Acide Orange 7									
$C_{\text{éq}}$ (mg/L)	60	49.36	48.91	48.36	47.49	47.27	46.82	46.00	45.36

Tableau 2. Etude de la dose du photocatalyseur TiO_2 sur la photodégradation du RB5 ($C_0=60\mu\text{M}$).

Temps (min)	10	20	30	40	50	60	70
Dose=0.4g/L							
$C_{\text{éq}}$ (mg/L)	59.05	57.21	55.32	48.24	48.11	47.52	47.25
$(\text{Abs}_0-\text{Abs}_t)/\text{Abs}_0$ (%)	4.38	7.37	10.43	21.88	22.10	23.049	23.48
Dose=0.8g/L							
$C_{\text{éq}}$ (mg/L)	49.46	41.17	40.54	38.78	36.94	34.09	31.82
$(\text{Abs}_0-\text{Abs}_t)/\text{Abs}_0$ (%)	19.97	33.38	34.40	38.78	40.23	45.34	48.98
Dose=1 g/L							
$C_{\text{éq}}$ (mg/L)	41.80	32.75	26.62	26.35	25.36	23.56	22.03
$(\text{Abs}_0-\text{Abs}_t)/\text{Abs}_0$ (%)	32.31	46.97	56.89	57.33	58.94	61.85	64.33
Dose=2 g/L							
$C_{\text{éq}}$ (mg/L)	47.07	37.21	33.96	29.82	27.88	26.04	23.51
$(\text{Abs}_0-\text{Abs}_t)/\text{Abs}_0$ (%)	23.78	39.75	45.00	51.71	54.85	57.84	61.93
Dose=3 g/L							
$C_{\text{éq}}$ (mg/L)	49.64	39.19	36.49	34.59	31.22	29.05	27.57
$(\text{Abs}_0-\text{Abs}_t)/\text{Abs}_0$ (%)	19.62	36.54	40.92	43.98	49.02	52.95	55.36

ANNEXE C

Tableau 3. Etude de la dose du photocatalyseur TiO₂ sur la photodégradation de l'AO7 (C₀=60μM).

Temps (min)	10	20	30	40	50	60	70
Dose=0.4g/L							
C _{éq} (mg/L)	19.06	16.86	16.64	16.55	16.31	16.14	16.11
(Abs ₀ -Abs _t)/Abs ₀ (%)	1.94	13.24	14.39	14.83	16.06	16.95	17.12
Dose=0.8g/L							
C _{éq} (mg/L)	17.80	15.32	13.60	13.07	11.78	11.01	10.14
(Abs ₀ -Abs _t)/Abs ₀ (%)	8.38	21.18	30.01	32.74	39.36	43.34	47.84
Dose=1 g/L							
C _{éq} (mg/L)	15.25	13.19	11.82	10.29	8.49	7.32	6.67
(Abs ₀ -Abs _t)/Abs ₀ (%)	21.54	32.13	39.19	47.04	56.31	62.31	65.67
Dose=2 g/L							
C _{éq} (mg/L)	15.16	13.79	12.95	11.89	11.10	10.53	8.97
(Abs ₀ -Abs _t)/Abs ₀ (%)	21.98	29.04	33.36	38.83	42.89	45.81	53.84
Dose=3 g/L							
C _{éq} (mg/L)	17.55	14.63	13.26	12.18	11.77	10.84	9.52
(Abs ₀ -Abs _t)/Abs ₀ (%)	9.71	24.71	31.77	37.33	39.45	44.22	51.02

ANNEXE C

Tableau 4. Effet de la concentration sur la cinétique de dégradation de RB5 par le TiO₂.

Temps (min)	10	20	30	40	50	60	70
$C_0=20\mu\text{M}$							
$C_{\text{éq}}$ (mg/L)	10.05	8.09	5.95	3.95	2.91	1.95	1.36
$(\text{Abs}_0-\text{Abs}_t)/\text{Abs}_0$ (%)	52.68	61.88	71.95	81.37	86.30	90.79	93.58
$C_0=40\mu\text{M}$							
$C_{\text{éq}}$ (mg/L)	33.36	27.45	26.50	20.27	18.77	14.05	13.50
$(\text{Abs}_0-\text{Abs}_t)/\text{Abs}_0$ (%)	22.41	36.15	38.37	52.85	56.34	67.34	68.60
$C_0=60\mu\text{M}$							
$C_{\text{éq}}$ (mg/L)	53.55	45.18	41.77	34.59	31.22	29.05	27.57
$(\text{Abs}_0-\text{Abs}_t)/\text{Abs}_0$ (%)	14.01	27.45	32.95	43.94	48.98	52.95	55.33
$C_0=100\mu\text{M}$							
$C_{\text{éq}}$ (mg/L)	91.50	88.18	78.18	68.82	65.91	59.01	58.11
$(\text{Abs}_0-\text{Abs}_t)/\text{Abs}_0$ (%)	2.75	6.28	16.91	26.86	29.95	36.71	37.68

Tableau 5. Effet de la concentration sur la cinétique de dégradation de RB5 par le CAP.

Temps (min)	10	20	30	40	50	60	70
$C_0=20\mu\text{M}$							
$C_{\text{éq}}$ (mg/L)	17.18	11.73	9.77	7.77	6.41	4.50	4.05
$(\text{Abs}_0-\text{Abs}_t)/\text{Abs}_0$ (%)	19.06	44.75	53.96	63.38	69.81	78.80	80.94
$C_0=40\mu\text{M}$							
$C_{\text{éq}}$ (mg/L)	31.05	27.05	22.55	19.05	17.14	14.77	11.00
$(\text{Abs}_0-\text{Abs}_t)/\text{Abs}_0$ (%)	27.80	37.10	47.57	55.71	60.15	65.64	74.42
$C_0=60\mu\text{M}$							
$C_{\text{éq}}$ (mg/L)	45.23	40.23	34.59	31.77	25.00	19.77	17.86
$(\text{Abs}_0-\text{Abs}_t)/\text{Abs}_0$ (%)	63.17	64.62	66.37	70.90	74.47	75.57	79.36
$C_0=100\mu\text{M}$							
$C_{\text{éq}}$ (mg/L)	91.27	77.36	67.41	58.50	53.23	41.86	38.91
$(\text{Abs}_0-\text{Abs}_t)/\text{Abs}_0$ (%)	2.90	17.70	28.29	37.77	43.38	55.46	58.61

ANNEXE C

Tableau 6. Effet de la concentration sur la cinétique de dégradation de RB5 par le CAP-TiO₂.

Temps (min)	10	20	30	40	50	60	70
$C_0=20\mu\text{M}$							
$C_{\text{éq}}$ (mg/L)	6.86	4.23	2.23	1.32	0.55	0.41	0.23
$(\text{Abs}_0-\text{Abs}_t)/\text{Abs}_0$ (%)	67.67	80.09	89.51	93.79	97.43	98.07	98.93
$C_0=40\mu\text{M}$							
$C_{\text{éq}}$ (mg/L)	22.23	18.23	14.18	10.05	4.68	3.95	2.68
$(\text{Abs}_0-\text{Abs}_t)/\text{Abs}_0$ (%)	48.31	57.61	67.02	76.64	89.11	90.80	93.76
$C_0=60\mu\text{M}$							
$C_{\text{éq}}$ (mg/L)	34.82	27.05	20.55	18.73	12.32	7.82	5.77
$(\text{Abs}_0-\text{Abs}_t)/\text{Abs}_0$ (%)	44.13	56.50	67.03	69.95	80.23	87.45	90.74
$C_0=100\mu\text{M}$							
$C_{\text{éq}}$ (mg/L)	64.27	54.41	40.36	30.64	24.27	19.23	17.14
$(\text{Abs}_0-\text{Abs}_t)/\text{Abs}_0$ (%)	31.62	42.12	57.06	67.41	74.18	79.55	81.77

Tableau 7. Effet de la concentration sur la cinétique de dégradation de l'AO7 par le CAP.

Temps (min)	10	20	30	40	50	60	70
$C_0=20\mu\text{M}$							
$C_{\text{éq}}$ (mg/L)	11.97	7.86	5.40	4.13	2.42	2.04	1.53
$(\text{Abs}_0-\text{Abs}_t)/\text{Abs}_0$ (%)	0.46	1.93	32.55	48.63	69.81	74.52	80.94
$C_0=40\mu\text{M}$							
$C_{\text{éq}}$ (mg/L)	24.20	23.93	18.80	15.76	13.33	9.01	5.87
$(\text{Abs}_0-\text{Abs}_t)/\text{Abs}_0$ (%)	12.23	17.86	24.12	38.20	44.50	55.55	63.85
$C_0=60\mu\text{M}$							
$C_{\text{éq}}$ (mg/L)	51.46	46.05	40.50	29.14	21.53	16.04	10.17
$(\text{Abs}_0-\text{Abs}_t)/\text{Abs}_0$ (%)	63.17	64.62	66.37	70.90	74.47	75.57	79.36
$C_0=100\mu\text{M}$							
$C_{\text{éq}}$ (mg/L)	68.75	63.50	56.31	39.23	37.24	32.95	31.84
$(\text{Abs}_0-\text{Abs}_t)/\text{Abs}_0$ (%)	10.25	12.23	20.54	25.65	31.31	35.00	40.12

ANNEXE C

Tableau 8. Effet de la concentration sur la cinétique de dégradation de l'AO7 par le TiO₂.

Temps (min)	10	20	30	40	50	60	70
C₀=20μM							
C _{éq} (mg/L)	9.47	7.31	5.39	3.33	2.45	1.46	0.72
(Abs ₀ -Abs _t)/Abs ₀ (%)	4.20	8.78	32.76	58.46	69.38	81.80	91.01
C₀=40μM							
C _{éq} (mg/L)	23.34	19.07	14.29	13.28	8.56	6.54	4.58
(Abs ₀ -Abs _t)/Abs ₀ (%)	4.87	7.55	11.95	18.18	47.25	59.73	71.78
C₀=60μM							
C _{éq} (mg/L)	34.31	31.25	26.67	24.91	20.79	17.31	10.96
(Abs ₀ -Abs _t)/Abs ₀ (%)	6.86	10.47	20.13	27.56	30.00	33.12	43.60
C₀=100μM							
C _{éq} (mg/L)	68.61	61.73	55.93	51.75	48.23	41.78	41.41
(Abs ₀ -Abs _t)/Abs ₀ (%)	1.18	5.30	7.36	10.12	16.62	17.68	35.85

Tableau 9. Effet de la concentration sur la cinétique de dégradation de l'AO7 par le CAP-TiO₂

Temps (min)	10	20	30	40	50	60	70
C₀=20μM							
C _{éq} (mg/L)	12.14	16.50	10.67	6.88	4.43	2.73	1.41
(Abs ₀ -Abs _t)/Abs ₀ (%)	17.47	19.66	23.32	37.60	40.55	63.36	81.11
C₀=40μM							
C _{éq} (mg/L)	30.03	29.57	36.19	25.20	19.02	16.74	15.39
(Abs ₀ -Abs _t)/Abs ₀ (%)	15.55	13.25	20.12	29.66	36.36	40.58	65.02
C₀=60μM							
C _{éq} (mg/L)	58.61	50.58	44.80	29.17	23.86	20.65	17.79
(Abs ₀ -Abs _t)/Abs ₀ (%)	8.45	9.12	14.12	20.22	24.13	30.23	44.44
C₀=100μM							
C _{éq} (mg/L)	85.76	73.16	55.83	36.74	36.59	29.52	24.05
(Abs ₀ -Abs _t)/Abs ₀ (%)	4.44	7.78	10.89	15.22	17.72	21.21	23.43

ANNEXE C

Tableau 10. Effet du pH sur la photodégradation de RB5 par le TiO₂. (C₀=60μM)

Temps (min)	10	20	30	40	50	60	70
pH=3							
C _{éq} (mg/L)	5.54	4.41	4.01	3.42	2.57	1.89	1.04
(Abs ₀ -Abs _t)/Abs ₀ (%)	89.72	91.81	92.56	93.65	95.24	96.46	98.08
pH=6.25							
C _{éq} (mg/L)	48.56	39.19	36.49	34.59	31.22	29.05	27.57
(Abs ₀ -Abs _t)/Abs ₀ (%)	19.62	36.54	40.92	43.98	49.45	52.95	55.36
pH=10							
C _{éq} (mg/L)	59.91	59.50	59.28	58.83	58.29	55.00	54.82
(Abs ₀ -Abs _t)/Abs ₀ (%)	2.99	3.65	4.01	4.74	5.62	10.94	11.23

Tableau 11. Effet de la concentration sur la cinétique de dégradation de RB5 par le CAP. (C₀=60μM)

Temps (min)	10	20	30	40	50	60	70
pH=3							
C _{éq} (mg/L)	5.54	4.41	4.01	3.42	2.57	1.89	1.04
(Abs ₀ -Abs _t)/Abs ₀ (%)	89.72	91.81	92.56	93.65	95.24	96.46	98.08
pH=6.25							
C _{éq} (mg/L)	34.68	32.41	28.09	24.00	19.45	17.05	14.77
(Abs ₀ -Abs _t)/Abs ₀ (%)	44.35	47.99	54.92	61.49	68.78	72.65	76.29
pH=10							
C _{éq} (mg/L)	59.91	59.50	59.28	58.83	58.29	55.00	54.82
(Abs ₀ -Abs _t)/Abs ₀ (%)	2.99	3.65	4.01	4.74	5.62	10.94	11.23

ANNEXE C

Tableau 12. Effet du pH sur la photodégradation de RB5 par le CAP-TiO₂. (C₀=60μM)

Temps (min)	10	20	30	40	50	60	70
pH=3							
C _{éq} (mg/L)	4.59	4.45	2.54	1.04	0.32	0.18	0.04
(Abs ₀ -Abs _t)/Abs ₀ (%)	95.12	95.26	97.29	98.89	99.66	99.81	99.95
pH=6.25							
C _{éq} (mg/L)	16.64	13.41	11.45	9.64	7.77	6.45	5.77
(Abs ₀ -Abs _t)/Abs ₀ (%)	73.30	78.48	81.62	84.54	87.53	89.64	90.74
pH=10							
C _{éq} (mg/L)	12.43	10.95	9.95	8.11	7.07	6.80	6.40
(Abs ₀ -Abs _t)/Abs ₀ (%)	86.65	88.25	89.31	91.30	92.41	92.71	93.13

Tableau 13. Effet de la concentration sur la cinétique de dégradation de l'AO7 par le TiO₂. (C₀=60μM)

Temps (min)	10	20	30	40	50	60	70
pH=3							
C _{éq} (mg/L)	17.14	14.61	10.65	8.32	6.66	5.76	5.11
(Abs ₀ -Abs _t)/Abs ₀ (%)	11.83	24.80	45.19	57.19	65.75	70.34	73.70
pH=6.25							
C _{éq} (mg/L)	17.39	16.33	15.20	12.52	12.18	11.34	10.75
(Abs ₀ -Abs _t)/Abs ₀ (%)	10.50	15.98	21.80	35.57	37.33	41.66	44.66
pH=10							
C _{éq} (mg/L)	19.37	19.06	18.51	17.53	17.43	17.26	16.38
(Abs ₀ -Abs _t)/Abs ₀ (%)	0.35	1.94	4.77	9.80	10.33	11.21	15.71

ANNEXE C

Tableau 14. Effet du pH sur la photodégradation de l'AO7 par le CAP. ($C_0=60\mu\text{M}$)

Temps (min)	10	20	30	40	50	60	70
pH=3							
$C_{\text{éq}}$ (mg/L)	2.25	1.81	1.58	1.38	1.11	0.85	0.38
$(\text{Abs}_0-\text{Abs}_t)/\text{Abs}_0$ (%)	91.32	89.12	87.33	88.09	90.15	90.38	95.10
pH=6.25							
$C_{\text{éq}}$ (mg/L)	12.51	11.57	11.30	8.83	7.70	6.70	5.75
$(\text{Abs}_0-\text{Abs}_t)/\text{Abs}_0$ (%)	51.64	40.12	9.65	23.65	31.89	24.15	25.25
pH=10							
$C_{\text{éq}}$ (mg/L)	14.25	14.85	16.04	16.94	17.62	17.38	17.30
$(\text{Abs}_0-\text{Abs}_t)/\text{Abs}_0$ (%)	44.93	42.60	38.00	34.50	31.87	32.82	33.11

Tableau 15. Effet de la concentration sur la cinétique de dégradation de l'AO7 par le CAP-TiO₂. ($C_0=60\mu\text{M}$)

Temps (min)	10	20	30	40	50	60	70
pH=3							
$C_{\text{éq}}$ (mg/L)	3.39	3.00	2.67	2.11	1.83	1.61	0.87
$(\text{Abs}_0-\text{Abs}_t)/\text{Abs}_0$ (%)	90.43	91.54	92.46	94.05	94.38	95.45	97.53
pH=6.25							
$C_{\text{éq}}$ (mg/L)	9.86	9.14	8.20	7.79	7.24	6.50	5.69
$(\text{Abs}_0-\text{Abs}_t)/\text{Abs}_0$ (%)	73.30	78.48	81.62	84.54	87.53	89.64	90.74
pH=10							
$C_{\text{éq}}$ (mg/L)	24.37	19.26	16.66	15.75	14.70	12.88	12.73
$(\text{Abs}_0-\text{Abs}_t)/\text{Abs}_0$ (%)	31.29	45.70	53.05	55.61	58.61	63.68	64.12

ANNEXE C

Tableau 16. Résultats de la photodégradation de RB5 par les trois matériaux étudiés. ($C_0=100\mu\text{M}$)

TiO ₂						
Temps (min)	15	30	45	60	120	180
DCO	134.4	115.2	96	67.2	38.4	9.6
Taux de dégradation %	12.50	25.00	37.50	56.25	75.00	93.75
CAP						
Temps (min)	15	30	45	60	120	180
DCO	-	-	-	153.6	144	86.4
Taux de dégradation %	-	-	-	0.00	6.25	43.75
CAP-TiO ₂						
Temps (min)	5	10	15	30	45	60
DCO	144	124.8	96	57.6	19.2	4.8
Taux de dégradation %	6.25	18.75	37.5	62.5	87.5	96.88

Tableau 17. Résultats de la photodégradation de l'AO7 par les trois matériaux étudiés. ($C_0=100\mu\text{M}$)

TiO ₂						
Temps (min)	15	30	45	60	120	180
DCO	124.8	115.2	105.6	96	86.4	9.6
Taux de dégradation %	7.00	14.16	21.31	28.46	35.62	92.85
CAP						
Temps (min)	15	30	45	60	120	180
DCO	-	-	-	134.4	124.8	76.8
Taux de dégradation %	-	-	-	0.00	7.14	42.85
CAP-TiO ₂						
Temps (min)	5	10	15	20	30	
DCO	96	86.4	67.2	38.4	0.00	
Taux de dégradation %	28.57	35.71	50.00	71.43	100	

ANNEXE C

Tableau 18. Résultats de la minéralisation de RB5 par les trois matériaux étudiés. ($C_0=100\mu\text{M}$)

TiO ₂						
Temps (min)	15	30	45	60	120	180
[Sulfates] ($\mu\text{g/L}$)	3700.00	4577.78	6322.22	7633.33	8822.22	9322.22
[Nitrates] (mg/L)	0.12	0.34	0.43	0.51	0.55	1.44
CAP						
Temps (min)	15	30	45	60	120	180
[Sulfates] ($\mu\text{g/L}$)	222.22	2566.67	3311.11	4122.22	4844.44	5188.88
[Nitrates] (mg/L)	0.19	0.29	0.35	0.42	0.43	0.48
CAP-TiO ₂						
Temps (min)	5	10	15	30	45	60
[Sulfates] ($\mu\text{g/L}$)	4288.88	5555.55	7244.44	9255.56	9355.55	9766.66
[Nitrates] (mg/L)	0.4	0.5	0.67	0.76	0.82	3.1

Tableau 19. Résultats de la minéralisation de l'AO7 par les trois matériaux étudiés. ($C_0=100\mu\text{M}$)

TiO ₂						
Temps (min)	15	30	45	60	120	180
[Sulfates] ($\mu\text{g/L}$)	44.44	966.67	1344.44	1488.89	1711.11	2200
[Nitrates] (mg/L)	0.25	0.31	0.38	0.45	0.52	0.6
CAP						
Temps (min)	15	30	45	60	120	180
[Sulfates] ($\mu\text{g/L}$)	22.22	355.55	622.22	966.67	1022.22	1122.222
[Nitrates] (mg/L)	0.19	0.29	0.35	0.42	0.43	0.48
CAP-TiO ₂						
Temps (min)	5	10	15	20	30	
[Sulfates] ($\mu\text{g/L}$)	9766.66	18532	28997	30765	32887	
[Nitrates] (mg/L)	0.4	0.5	0.67	0.75	0.84	

1. Publication dans des revues internationales

The use of TiO_2 immobilized into grape marc-based activated carbon for RB-5 Azo dye photocatalytic degradation.

Hanane Belayachi, Benaouda Bestani, Nouredine Bendredouche, Mostefa Belhakem.

Laboratoire de Structure, Elaboration et Application des Matériaux Moléculaires (SEA2M), Faculté des Sciences et de la Technologie (FST), BP 188, Université Abdelhamid Benbadis, Mostaganem, Algeria.

ABSTRACT

Abstract Titanium dioxide (TiO_2) in the mineral form of Anatase has been used as a coating agent by impregnation on powdered grape marc-based activated carbon (GMAC) prepared previously by chemical activation. The prepared material (TiO_2/GMAC) acting as a photocatalyst composite was investigated in the removal of reactive black 5 dye (RB5) from aqueous solutions. GMAC and the TiO_2/GMAC were characterized by BET surface area, Scanning electron microscopy, DRX and IRTF. Enhancement of the rate of RB5 dye degradation by the composite photocatalyst GMAC/TiO_2 compared to the GMAC was observed.

Model equations, namely Langmuir, Freundlich and Redlich–Petersen isotherms were used to satisfactorily predict the adsorption of RB5 dye onto the prepared composite. Langmuir–Hinshelwood pseudo first order rate model was applied to the investigation of degradation kinetics. Synergistic effect of the combined material was observed on the surface and inside the pores. COD decrease and, sulfate and nitrate ions release confirm RB5 dye degradation. This novel approach of impregnation process gave the hybrid more homogeneity and stability to better adsorb large molecules such as dyes from industrial effluents.

2. Communications dans des actes de congrès et internationaux

- Photocatalytic activity of composite photocatalyst nano-TiO₂ immobilized on activated grape seeds for degradation of reactive black 5 from aqueous solutions.

H. BELAYACHI, M. BELHAKEM.

7th Black Sea Basin Conference on Analytical Chemistry, 10-14 September 2013, Trabzone, TURKEY.

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

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

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

REMERCIEMENTS

Je commence par remercier DIEU d'avoir eu la bonté de m'entourer de personnes formidables qui ont, chacune à leur façon, et ce, à différentes étapes de mon cheminement, contribué, d'une manière ou d'une autre, à la réalisation de cette thèse de doctorat.

La présente étude n'aurait pas été possible sans le bienveillant soutien de ces personnes. Et je ne suis pas non plus capable de dire dans les mots qui conviennent, le rôle qu'elles ont pu jouer à mes côtés pour en arriver là. Cependant, je voudrais les prier d'accueillir ici tous mes sentiments de gratitude qui viennent du fond de mon cœur, en acceptant mes remerciements.

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

C'est à ce double titre que je tiens à exprimer ma gratitude à Monsieur le Professeur Mostefa BELHAKEM ; d'abord pour la bienveillance dont il a fait preuve en m'accueillant au sein de ce laboratoire dont il est directeur, mais également pour l'honneur qu'il me fait d'avoir bien voulu diriger ma thèse.

Je le remercie infiniment pour avoir assuré la responsabilité scientifique et les conditions favorables à la réalisation de ce travail dans les délais accordés, pour sa gentillesse sa détermination et sa patience, pour les conseils et l'aide qu'il m'a apporté aux cours de ce travail sans lesquels je n'aurais pu mener à bien ce travail, de m'avoir bien écouté, orienté et la liberté de manœuvre qu'il m'a accordé.

Mes sincères remerciements vont aussi à Monsieur le Professeur Abdelhamid GHOMARI, Professeur à l'université de Mostaganem, pour avoir accepté de juger ce travail et d'en présider le jury de soutenance. Qu'il soit assuré de ma profonde gratitude.

Je suis très sensible à l'honneur que me fait Monsieur Abdelkader BENGUEDECHE, Professeur à l'université d'Oran, en acceptant d'examiner ce travail et de siéger à ce jury. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma sincère reconnaissance.

REMERCIEMENTS

Je suis très honorée par la présence de Monsieur le Professeur Mohamed HADJEL, de l'université d'Oran. Qu'il trouve ici mes sincères remerciements pour avoir accepté d'être examinateur de cette thèse.

Un grand merci tout particulier à Monsieur Amine KHELIFA, Professeur à l'université de Mostaganem pour son suivi, pour ses conseils, ses remarques, ses généreux secours au cours de certains de mes moments difficiles ont été d'une très grande qualité, et d'un immense réconfort tout en y gardant un œil avisé et critique. Qu'il trouve ici l'expression de ma respectueuse gratitude pour avoir manifesté de l'intérêt pour ce travail en me faisant l'honneur de le juger. Monsieur j'ai largement profité de votre rigueur et compétence scientifique, de votre inépuisable patience, générosité, qualités scientifiques, humaines et culturelles.

Je suis très reconnaissante à Monsieur le Professeur Noureddine BENDERDOUCHE, Professeur à l'université de Mostaganem, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail, pour la confiance qu'il m'a témoignée et pour m'avoir enseigné en graduation et en post-graduation pour son accompagnement tout au long de ma formation, sa disponibilité, la clarté de ses explications. Je le remercie sincèrement de m'avoir initié au domaine de l'adsorption et de m'avoir fait bénéficier de son expérience.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Monsieur Benouda BESTANI, Professeur à l'université de Mostaganem, de m'avoir suivi dans mes études, encadré dans mon ingéniorat ainsi que mon magister. Je tiens également à lui remercier pour avoir suivi cette thèse avec intérêt, je lui suis également reconnaissante pour le temps conséquent qu'il m'a accordé, ses qualités pédagogiques et scientifiques, sa franchise et sa sympathie. Son aide dans la réalisation de ce travail a été considérable et promotrice.

Je souhaite remercier madame Haféda HENTIT, Maître de conférences à l'université de Mostaganem. Sans sa précieuse contribution, une partie des travaux présentés ici n'aurait pas été possible.

J'adresse aussi mes chaleureux remerciements aux doctorants et au personnel de notre laboratoire, leur amabilité et l'enthousiasme avec lequel ils m'ont toujours accueilli. Ils ont su être une deuxième famille pour moi, durant toutes ces années, on n'a pas juste appris la

REMERCIEMENTS

science mais d'autres sens plus précieux de fraternité, amitié, complicité, sacrifices, générosité, et se partager les moments durs avant les meilleurs.

En particulier, je tiens à remercier madame Fadéla BELHAKEM et Madame Sarra BOURAHLA ces deux collègues sont rapidement devenus de véritables amis : vous avez toujours été là pour moi pendant toutes ces années, d'un point de vue tant personnel que professionnel. On a partagé nos vies, en étant ensemble jour après jour, on a surtout plaisanté et profité de nombreux bons moments. Vous avez supporté mes élans de mauvaise humeur et vous m'avez aidée lors des mauvais tours joués par la vie. Vous avez été les garants de l'excellente ambiance qui régnait dans notre bureau que notre amitié dure plus et plus.

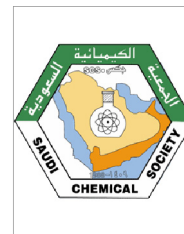
Je remercie Mademoiselle Halima DELALI, Madame Souhila BENDANIA pour l'amitié qu'ils ont su me témoigner en rendant ces années de thèse très agréables.

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



King Saud University
Arabian Journal of Chemistry

www.ksu.edu.sa
www.sciencedirect.com



ORIGINAL ARTICLE

The use of TiO₂ immobilized into grape marc-based activated carbon for RB-5 Azo dye photocatalytic degradation

Hanane Belayachi, Benaouda Bestani *, Nouredine Benderdouche, Mostefa Belhakem

Laboratoire de Structure, Elaboration et Application des Matériaux Moléculaires (SEA2M), Faculté des Sciences et de la Technologie (FST), BP 188, Université Abdelhamid Benbadis, Mostaganem, Algeria

Received 29 November 2014; accepted 30 June 2015

KEYWORDS

Activated carbon;
Anatase;
Impregnation;
Photocatalysis;
RB-5 dye;
Regeneration

Abstract Titanium dioxide (TiO₂) in the mineral form of Anatase has been used as a coating agent by impregnation on powdered grape marc-based activated carbon (GMAC) prepared previously by chemical activation. The prepared material (TiO₂/GMAC) acting as a photocatalyst composite was investigated in the removal of reactive black 5 dye (RB5) from aqueous solutions. GMAC and the TiO₂/GMAC were characterized by BET surface area, Scanning electron microscopy, DRX and IRTF. Enhancement of the rate of RB5 dye degradation by the composite photocatalyst GMAC/TiO₂ compared to the GMAC was observed.

Model equations, namely Langmuir, Freundlich and Redlich–Peterson isotherms were used to satisfactorily predict the adsorption of RB5 dye onto the prepared composite. Langmuir–Hinshelwood pseudo first order rate model was applied to the investigation of degradation kinetics. Synergistic effect of the combined material was observed on the surface and inside the pores. COD decrease and, sulfate and nitrate ions release confirm RB5 dye degradation. This novel approach of impregnation process gave the hybrid more homogeneity and stability to better adsorb large molecules such as dyes from industrial effluents.

© 2015 The Authors. Production and hosting by Elsevier B.V. on behalf of King Saud University. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

1. Introduction

Powdered activated carbon (PAC) obtained from different lignocellulosic wastes is a porous material generally used for wastewater treatment containing persistent organic pollutants compared to other adsorbents (Leary and Westwood, 2011; Aksu, 2005; Dias et al., 2007). The fact that these toxic substances are trapped in the pores, does not make this process clean, since it is an ordinary pollution transfer from a liquid

* Corresponding author. Tel.: +213 5 52 32 94 07.

E-mail address: bestanib@yahoo.fr (B. Bestani).

Peer review under responsibility of King Saud University.



Production and hosting by Elsevier

<http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.06.040>

1878-5352 © 2015 The Authors. Production and hosting by Elsevier B.V. on behalf of King Saud University.

This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

Please cite this article in press as: Belayachi, H. et al., The use of TiO₂ immobilized into grape marc-based activated carbon for RB-5 Azo dye photocatalytic degradation. Arabian Journal of Chemistry (2015), <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.06.040>

to a solid phase. The idea to degrade the molecules adsorbed in the pores of PAC, and consequently regenerating the PAC, is therefore an attractive way to remedy this problem.

In this context, the modification of activated carbons by photo-catalysts nano-structured such as titanium oxide (TiO_2) has been performed by various authors (Torimoto et al., 1997; Ao et al., 2008; Xu et al., 2010; Huang et al., 2011; Cordero et al., 2007). The photocatalyst TiO_2 with anatase structure coupled with carbon can be classified into the following three types on the basis of the state of carbon: (1) TiO_2 loading on the surface of PAC using titanium tetraisopropoxide or by the hydrolytic precipitation of tetraisopropyl orthotitanate (Arana et al., 2001); (2) TiO_2 -coated PAC through hydrolytic precipitation of TiO_2 from tetrabutylorthotitanate followed by heat treatment (Li et al., 2006); and (3) carbon doping in TiO_2 structure (Tryba et al., 2003, 2004) such as photocatalysts preparation where TiO_2 particles were placed onto the surface of poly(vinyl butyral) through the hydrolysis of tetraisopropyl orthotitanate with carbon precursor and subsequent carbonization to different final temperatures between 700 and 900 °C also prepared photocatalyst TiO_2 -mounted PAC through hydrolytic precipitation of TiO_2 from tetraisopropyl orthotitanate, followed by heat treatment at 650–900 °C for 1 h under nitrogen flow (Tryba et al., 2003). These methods are able to degrade strongly organic pollutants in aqueous media. However, they are limited for: (i) the relative high cost of the process; (ii) and the complexity of the modification (synthesis).

In this work, we have chosen to impregnate grape marc-based activated carbon particles with an Anatase TiO_2 semiconductor by a simple process and appropriate for application in industrial scale. In our humble knowledge, this impregnated hybrid (GMAC + Anatase- TiO_2) has never been studied before for organics removal. To illustrate its high photocatalytic proprieties and demonstrate the synergistic effects between GMAC and Anatase- TiO_2 , some tests are realized on the removal of Reactive Black 5 (RB5) dye from aqueous solution.

2. Experimental

2.1. Materials

The nanopowdered TiO_2 from Sigma–Aldrich (99.7% on a trace metal basis; 25 nm particle size and surface area of $220 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), used in this study as received, was mainly

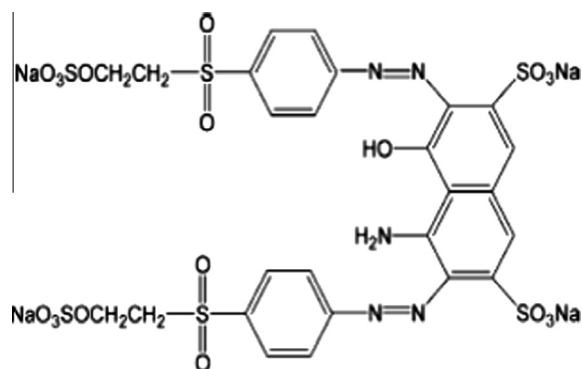


Figure 1 RB5 chemical structure.

Anatase phase. Grape marc as raw material provided from Sidi M'Hamed Benali cavern (Relizane-Algeria) was used as precursor for activated carbon preparation; Absolute ethanol was produced in France (PROLABO). All other chemical reagents used were of analytical grade.

A 10^3 mg/L stock solution of the adsorbate was prepared by dissolving the required amount of the Reactive Black (RB 5) dye from sigma–Aldrich in distilled water. Successive dilutions were used to obtain working solutions of the desired concentrations. Fig. 1 shows the chemical structure of the RB5 Azo dye and some important of its characteristics are listed in Table 1.

2.2. Activated carbon preparation

In a typical experiment, grape marc was washed several times with distilled water and dried at 100 °C overnight, then grinded using Crosschop Vierzen grinder, and sieved to obtain particle diameter lower than 140 μm . Firstly, the resulting material was then impregnated in diluted phosphoric acid solution (40%) and heated at 170 °C for 2 h, filtered off and then dried overnight at 110 °C. Secondly, the chemically activated material was subjected to heat in a muffle furnace at 600 °C for 3 h at heating rate of 10 C min^{-1} . Finally, the obtained material was washed with 0.1 N hydrochloric acid solution, followed by repeated washing with laboratory-produced hot distilled water until the filtrate was free from phosphate ions as shown by conductivity measurements and lead acetate tests. The prepared activated carbon was dried at 100 °C for 24 h, and then ground and sieved to obtain a particle size of $< 71 \mu\text{m}$ before adsorption tests. This material was noted as grape marc-based activated carbon (GMAC).

2.3. Composite photocatalyst preparation

The composite GMAC/ TiO_2 was prepared by agitating 1.0 g of GMAC in 10 mL of H_3PO_4 (1 M) for 24 h in which 0.1 g of TiO_2 was added representing 10% ration. The mixture was mechanically stirred at room temperature for 8 h and then filtered by centrifugation. The solid fraction was then washed with distilled water until neutral pH. A closed-loop washing for 2 h using ethanol and drying at 105C were performed on the obtained hybrid. The white layer appearance on GMAC surface means that the composite catalyst preparation is completed.

2.4. Samples characterizations

The FTIR spectra of the microparticles were determined using the pressed-disk method with potassium bromide on an

Table 1 Chemical structure and characteristics of RB-5.

Name	Reactive Black 5 (diazo)
Synonyms	Remazol Black B
Empirical formula	$\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{Na}_4\text{O}_{19}\text{S}_6$
Class	Anionic
Molecular weight (g mol^{-1})	991.82
Dye content (%)	55
λ_{max} (nm)	595

irprestige-21 Shimadzu FTIR spectrometer. The X-ray diffraction was done using an Empyrean diffractometer. The SEM photomicrograph of the microparticles was taken using a FEI quanta 200 scanning electron microscopy. The surface area and macropore surface area were respectively estimated by BET and *t*-plot method. The pore size distribution was determined by BJH method. The dye concentration was measured using an UV/visible spectrophotometer Shimadzu. Sulfate and nitrate ions were determined using colorimetric methods and the degradation was estimated by the analysis of the chemical oxygen demand (COD) according to the AFNOR NFT 90-040 and NFT 90-101 standard procedures respectively.

2.5. Adsorption isotherms

Adsorption isotherm tests were performed by mixing in flasks 50 mL of RB5 dye solutions with known initial concentration ranging from 100 to 1000 mg L⁻¹ separately onto a known amount of GMAC/TiO₂ (2 g/L), GMAC (2 g/L) and Anatase-TiO₂ (1 g/L) via batch mode under magnetic stirring at pH 2 and constant temperature (25 °C) until the predefined equilibrium time is reached. The pH was adjusted using dilute HCl solution. Once the adsorption process has occurred, the resulting solution in each flask was centrifuged at 4000 rpm and the supernatant was analyzed using a UV-Vis 1240 Shimadzu spectrophotometer at wavelength value of 595 nm. Experiments were repeated in triplicate and the average values were reported ($\pm 3\%$ error was obtained). The retained concentrations in the adsorbent phase (q_t) were calculated using the following equation:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{W_a} \quad (1)$$

where C_0 is the initial dye concentration and C_t the dye concentration (mg L⁻¹) at equilibrium time, V the volume of solution (L) and W_a the adsorbent weight (g).

2.6. Photocatalysis

Samples photoactivity was tested for RB5 dye degradation from aqueous solutions under UV irradiation using UV lamp (60 W) at 365 nm. Experiments were conducted within a black box plated by mirrors to guarantee both complete irradiation with UV light and isolation in darkness. Measurements of RB5 degradation under UV irradiation without photocatalyst were carried out. Dye decolorization % was determined as follows:

$$\text{Dye decolorization rate (\%)} = \left(1 - \frac{C_{dye,t}}{C_{dye,0}}\right) 100 \quad (2)$$

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

3. Results and discussion

3.1. Characterization

3.1.1. Porosity of the prepared samples

Adsorbents surface area (by BET method) and pore volume (by BJH analysis) are two important characteristics that can

be obtained from physisorption isotherms. Fig. 2 shows the adsorption–desorption (2a) isotherms of N₂ at 77 K and pore size distribution (2b) characteristics of grape marc-based activated carbon and the hybrid obtained from BET–BJH analysis indicating that GMAC and GMAC-TiO₂ have a surface areas of 1168 and 914 m² g⁻¹ and total pore volumes of 0.680 and 0.609 cm³ g⁻¹ respectively. These decreases in both surface area and pore volume are mainly due to the Anatase-TiO₂ particles incorporation in the GMAC micropores (5%) and mesopores (22%) volumes indicating the proportionality of the GMAC content of the catalyst in agreement with the one from the surface area measurements as shown in Table 2.

The same observation was reported by Wang et al. (2009), when studying the immobilization of TiO₂ on active carbon. In other case, the TiO₂ particles can block the activated carbon particles pores, thus reducing its pore fraction (Liu et al., 2007).

In this study, the hybrid material exhibits larger surface area and pore volume to which its adsorption activity is linked, giving then a higher photocatalytic activity.

3.1.2. Fourier transform infrared spectroscopy

Functional groups were determined using FTIR spectra measurements for both GMAC and hybrid using KBr disk. The surface structure transformation of the prepared samples is due to the appearance of new functional groups induced by H₃PO₄ activation on the raw material, and by TiO₂ on the hybrid. Analysis of the measured IR spectra of the GMAC and the Hybrid gives the following information:

- The band at 3410 cm⁻¹ associated with the γ O–H stretching vibration and indicates the presence of hydroxyl (OH⁻) group and chemisorbed water.

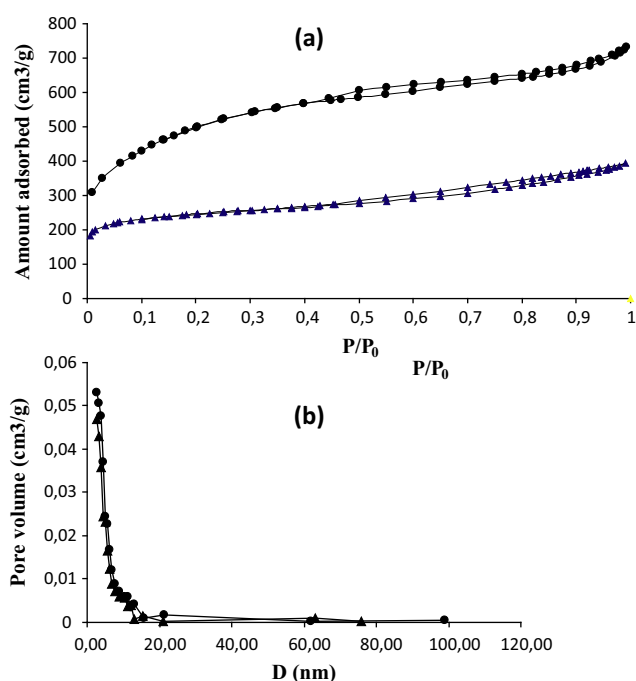


Figure 2 (a) N₂ adsorption–desorption isotherms, (b) Pore size distributions of the (▲) hybrid and (●) GMAC.

Table 2 Summary of the BET–BJH analysis.

	A_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	A_{externe} (t -plot) ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V_{total} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	V_{meso} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	V_{micro} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Mean pore diameter D_p (nm)
GMAC	1168	725	0.710	0.406	0.304	9.9
Hybrid	914	218	0.609	0.320	0.289	9.4
Anatase-TiO ₂	117	103	0.309	0.304	0.005	10.1

- The band at 1724 cm^{-1} associated with the $\gamma\text{C}=\text{O}$ stretching vibration of the carbonyl group and may indicate the presence of carboxylic acid or ester.
- The band at 1564 cm^{-1} associated with the $\gamma\text{C}=\text{C}$ stretching vibration and may indicate the presence of aromatic ring.
- The band at 1020 cm^{-1} associated with the $\gamma\text{C}-\text{O}$ stretching vibration and may indicate the presence of phenols, epoxide structures, aromatic ethers, and lactone groups.
- The band at 867 cm^{-1} associated with the $\gamma \text{Ti}-\text{O}-\text{C}$ vibration and indicates a weak conjugation between Ti–O bonds and PAC.
- The band at $500\text{--}700 \text{ cm}^{-1}$ associated with the Ti–O stretching vibration, which is caused by the presence of TiO₂ (Bradu et al., 2010; Styliidi et al., 2004; Xu et al., 2011).

Also FTIR spectra obtained from hybrid photocatalyst samples collected after 15 and 60 min of irradiation times are shown in Fig. 3.

3.1.3. Scanning Electron Microscopy (SEM)

SEM micrographs of GMAC and hybrid samples are illustrated in Fig. 4. It can be clearly seen that the surface of GMAC is very clean due to the simultaneous activation (chemical pyrolysis at $600 \text{ }^\circ\text{C}$). After impregnation process, the major part of fine Anatase particles is deposited inside the GMAC pores and the other covers its surface, making the photocatalytic process favorable, independently of the location of the Anatase-TiO₂ since the latter is light-derived and can receive the UV lights in order to photodegrade the pollutant (Xu et al., 2010).

3.1.4. Crystal structure

In order to investigate the GMAC phase structure changes X-ray diffraction was performed before and after impregnation with Anatase-TiO₂.

Fig. 5 shows the XRD patterns of neat GMAC support, pure Anatase-TiO₂ and hybrid powders. A peak at 26.62 was characteristic of graphite crystallite of GMAC. The characteristic diffraction peaks of Anatase-TiO₂ at 25.49 and 38.10 were clearly observed at values of (2θ) indicating the presence of Anatase-TiO₂ phase in the hybrid (Huang et al., 2011; Barka et al., 2008).

3.2. Adsorption isotherms

Adsorption tests in dark conditions were carried out in order to evaluate the equilibrium constants of the dye adsorption on the three materials such as GMAC, hybrid and Anatase-TiO₂.

Isotherm models namely Langmuir, Freundlich and Redlich–Peterson were used to analyse the adsorption

equilibrium data. The Langmuir model is one of the most widely used isotherm equations for modeling the adsorption equilibrium and is valid for monolayer sorption onto a surface with a finite number of binding sites which are homogeneously distributed over the adsorbent surface (Aksu, 2005) and having the same affinity for the adsorption of a single molecular layer in which there is no interaction between adsorbed molecules. The mathematical description of this model is

$$\frac{C_{eq}}{q_e} = \frac{1}{kb} + \frac{1}{b} C_{eq} \quad (3)$$

where q_e (mg L^{-1}) is the adsorption density, C_{eq} (mg L^{-1}) the concentration of adsorbate in solution at equilibrium, b (mg g^{-1}) the adsorption capacity corresponding to complete monolayer coverage, and k (L mg^{-1}) the Langmuir constant related to the energy of adsorption. The linear behavior of C_{eq}/q_e versus C_{eq} yields to the Langmuir constants b and k .

The Freundlich isotherm model is an empirical equation to describe heterogeneous systems suggesting that binding sites are not equivalent and/or independent (Bestani et al., 2008). This model is represented by the following form:

$$q_e = K_F \times C_{eq}^{1/n} \quad (4)$$

where K_F and n are the Freundlich constants related to the adsorption capacity and adsorption intensity of the sorbent respectively.

The three parameter Redlich–Peterson equation has been proposed to improve the fit by the Langmuir or Freundlich model is given by Eq. (5). These parameters have a linear dependence on concentration in the numerator and an exponential function in the denominator:

$$q_{eq} = \frac{K_{RP} C_{eq} M}{1 + (K_{RP} C_{eq})^\beta} \quad (5)$$

where q_{eq} is the amount adsorbed at equilibrium, C_{eq} is the equilibrium solution concentration, K_{RP} is the equilibrium constant, β is the heterogeneity factor, and M is the maximum amount adsorbed.

Related adsorption parameters reported in Table 3, were calculated using nonlinear regression method. The R^2 coefficient is calculated as an indicator of fitting with the experimental data to the proposed models.

Fig. 6 represents the variation of the maximal adsorption capacity versus the concentration of RB5 dye. All three materials show L-type isotherm according to the Giles classification, corresponding then to a monolayer formation of dye on adsorbent surface. As expected, the Langmuir isotherm equation best fits the equilibrium sorption data of RB5 dye with R^2 values closer to unity compared to the two used models. The maximum adsorption capacities of the three adsorbents were evaluated using Langmuir model. The grape marc based activated carbon yielded the highest uptake of

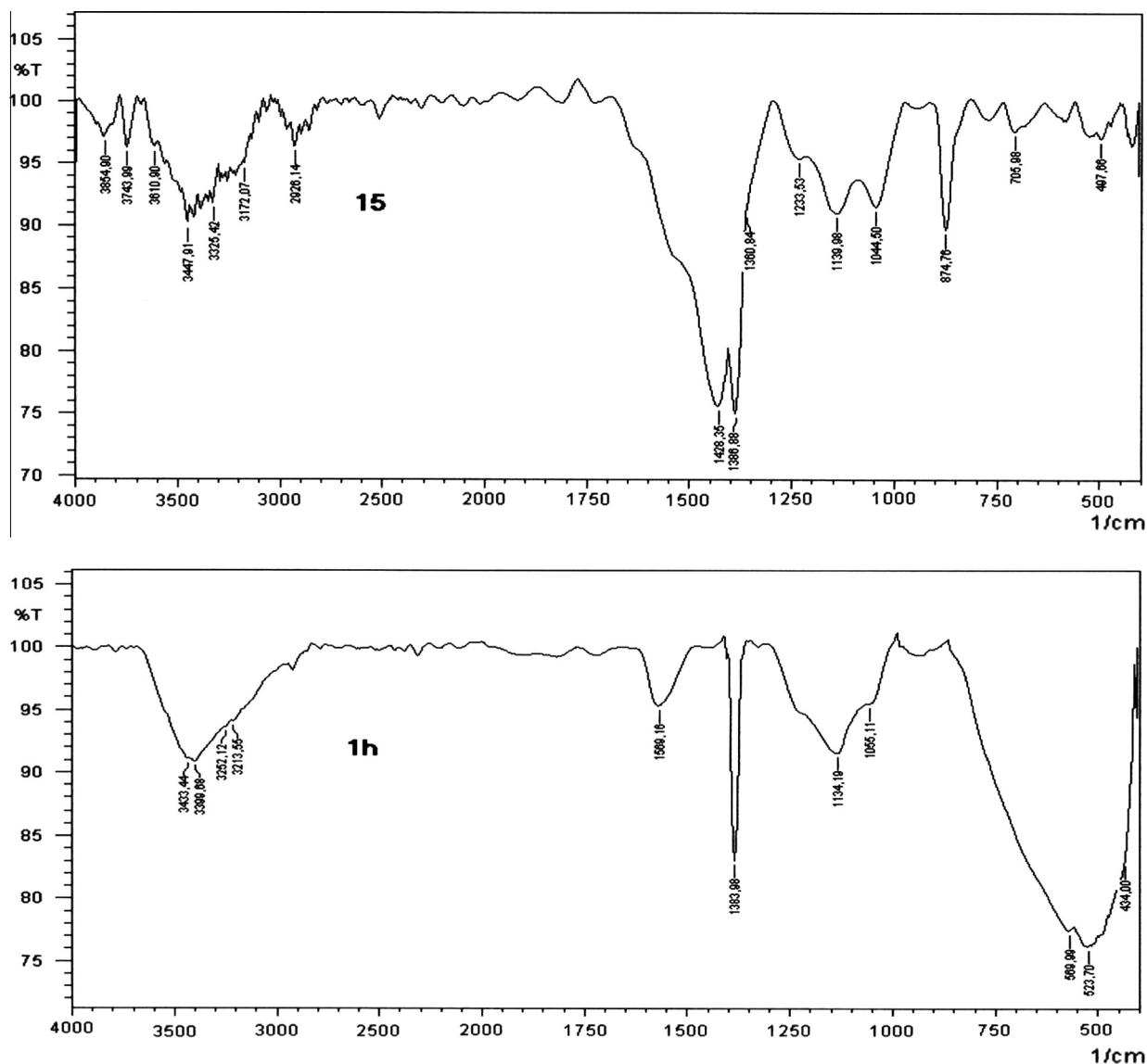


Figure 3 FTIR spectra obtained from hybrid photocatalyst samples collected after 15 and 60 min of irradiation

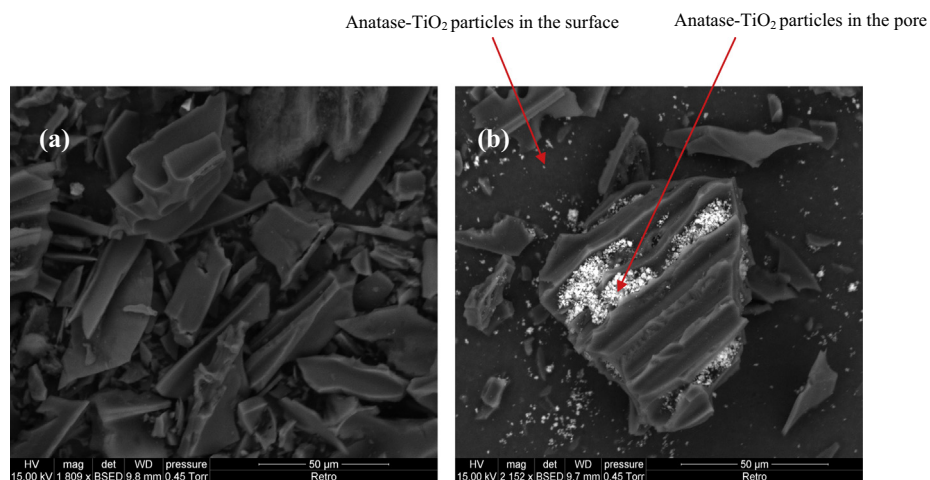


Figure 4 SEM images of (a) GMAC and (b) Hybrid.

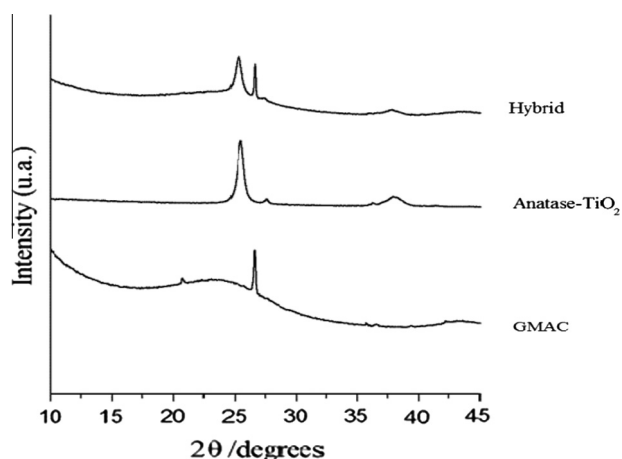


Figure 5 X-ray diffraction patterns of: neat GMAC, Anatase-TiO₂ and GMAC deposited with TiO₂ films.

322 mg g⁻¹ for Reactive Black 5 dye, whereas the hybrid photocatalyst attained 250 mg g⁻¹ while Anatase-TiO₂ gave value of 56 mg g⁻¹.

Lower value of 19.54 mg g⁻¹ was reported in the literature for the RB5 adsorption onto activated carbon felt, 19.54 mg g⁻¹ for RB5 (Donnaperna et al., 2008). Hence, activated carbon prepared from grape marc and used in this study exhibited a high uptake potential toward this pollutant, while the hybrid adsorption capacity is slightly smaller but still remains a good adsorbent with a high adsorption capacity compared to the nontreated grape marc. This can be explained by the viability of the hybrid adsorption surface area and average pore size, which allows adsorption of large molecules.

The Freundlich constants, K_F and n indicate the adsorption capacity and adsorption intensity, respectively. Higher the value of the exponent n , the higher will be the affinity and the heterogeneity of the adsorbent sites (Kurniawan et al., 2012; Srivastava et al., 2006). From Table 3, measured values of K_F showed easy uptake of reactive black 5 with high adsorptive capacity of each sorbent and significant difference in sorption capacities between the three sorbents due to the specific surface area and pore size. The obtained values of n indicated a high absorbability of the dye for all materials.

Redlich–Peterson constant K_{RP} indicates that the adsorption capacity of all three systems increased with increasing surface area. The exponent β , for both systems GMAC and hybrid was lower than unity except for Anatase-TiO₂ (1063). It should be noted that β normally lying between 0 and 1, indicated a favorable adsorption. Thus, the both isotherm models, Freundlich and Redlich–Peterson lead to the same conclusion (Marouf et al., 2006).

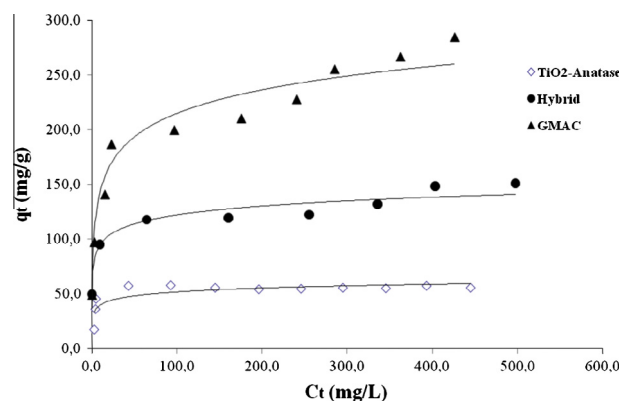


Figure 6 Adsorption isotherms for RB5 onto GMAC, hybrid and Anatase-TiO₂ at pH = 2, solid dose = 2, 2 and 1 g L⁻¹ respectively, and contact time = 100 min.

3.3. Photocatalytic activity

The photocatalytic studies were carried out at the same conditions and at the same parameters such as adsorption pH, ambient temperature and a maximum dose of 2 g L⁻¹ to avoid suspension opacity to UV lights in case of an excess dose > 2 g L⁻¹.

3.3.1. Initial dye concentration effect

The percentage removal of RB5 from aqueous solution by hybrid photocatalyst versus UV light irradiation time plot in dark condition after saturation is shown in Fig. 7. The degradation under UV irradiation without photocatalyst was about (5.86%), a negligible value compared to the one obtained using the photocatalyst. As shown in Fig. 7, the increase in the initial dye concentration gradually from 20 to 100 μmol L⁻¹ leads to a decrease in decolorization from 98.93% to 81.77% for a treatment time of 60 min. Removal rate decreases with increasing dye concentration due to increasing amount of dye adsorbed on the surface of the photocatalyst which will inhibit the activity of the OH radicals and prevent irradiation of the media (Karkmaz et al., 2004; Garcia et al., 2007). The same results were found for the decolorization of the azo dye RB5 by Fenton and photo-Fenton oxidation and conclude that increase in dye concentration increases the number of dye molecules and not OH[•] radical concentration and so the removal rate decreases (Lucas and Peres, 2006).

3.3.2. Photodegradation kinetics of reactive black 5

The initial dye concentration can affect its degradation rate, since the kinetic rate constant decreases with the concentration (Da and Faria, 2003). The degradation experiments by UV

Table 3 Langmuir, Freundlich and Redlich–Peterson parameters for the removal of RB5 by the prepared samples.

	Langmuir-model			Freundlich-model			Redlich–Peterson-model		
	b (mg g ⁻¹)	K_L (L mg ⁻¹)	R^2	K_F (mg g ⁻¹)	n	R^2	K_{RP} (L g ⁻¹)	β	R^2
Hybrid	250	0.012	0.98	7.75	65	0.97	34.81	0.89	0.95
GMAC	333	0.04	0.98	7.24	72.77	0.96	79.81	0.79	0.97
Anatase-TiO ₂	56	0.45	0.99	4.48	26.42	0.59	0.22	1.06	0.89

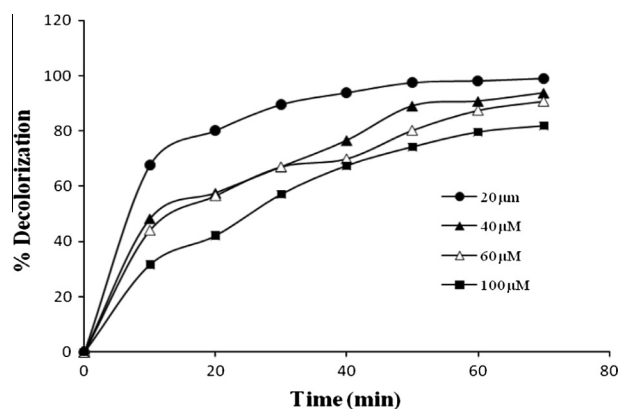


Figure 7 Effect of initial RB5 concentration in the presence of 2 g L⁻¹ of hybrid.

irradiation of Reactive Black 5 in aqueous solutions follow the pseudo-first-order kinetics with respect to the dye concentration in the bulk solution (C) according to the following equation:

$$\frac{-dC}{dt} = k_{app}C \quad (6)$$

Integration of this equation (with the same restriction of $C = C_0$ at $t = 0$, with C_0 being the initial concentration in the bulk solution after dark adsorption and t the reaction time) will lead to the expected relation:

$$\ln(C/C_0) = k_{app}t \quad (7)$$

where k_{app} is the apparent pseudo-first-order rate constant. A plot of $\ln(C/C_0)$ versus t for all the experiments with different initial bulk concentration of RB5 is shown in Fig. 8. The values of k_{app} can be obtained directly from the regression analysis of the linear curve in the plot.

The dye photo-oxidation kinetics was analyzed using the Langmuir–Hinshelwood model (L–H) (Aguedach et al., 2005; Matos et al., 2010) given by Eq. (8). Generally, the discoloration rate is represented by the following kinetics equation:

$$r = k_{app}C = k_c \left(\frac{K_c C}{1 + K_c C} \right) \quad (8)$$

where k_c represents the kinetics constant, K_c represents the adsorption constant and C the dye concentration in the solution. The relationship between k_{app} and C can be expressed as a linear equation:

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{k_{app}} = \frac{1}{k_c K_c} + \frac{C}{k_c} \quad (9)$$

The values of the adsorption equilibrium constant K_c and the kinetic constant k_c were obtained by linear regression of the points calculated by Eq. (9). In Table 4 are shown the kinetic constants for the RB5 according to L–H model.

It was evident that the degradation rate on hybrid photocatalyst was faster than that of GMAC and Anatase-TiO₂ as shown in Fig. 8 and the obtained k_{app} data are shown in Table 4. It can be seen that the hybrid shows the highest k_{app} value in the investigated three samples.

This reveals that hybrid photocatalyst can enhance the photoactivity under UV light. As discussed above, hybrid

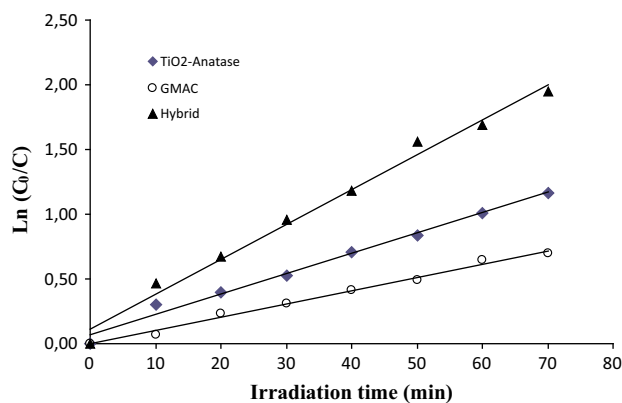


Figure 8 Kinetics of RB 5 photodegradation (linear transform $\ln(C_0/C)$ versus t) in photocatalytic experiments using hybrid, GMAC and Anatase-TiO₂.

photocatalyst can improve the photoactivity, which is in agreement with some previous works (Peralta-Hernandez et al., 2007; Xu et al., 2010; Wang et al., 2009).

According to the constants k_c and K_c , we might suppose that the GMAC acts as a physical absorbent absorbs some incident photons but better adsorbs RB5 molecules due to its high surface area. On the other hand, the less active sites of the Anatase oxidize the RB5 molecules and can be degraded more easily (representative potential photocatalyst) (Garcia et al., 2007) and consequently release active surface in favor of other molecules more quickly. Therefore, the hybrid photocatalyst exhibited a much faster photocatalytic rate and better performance making the activated carbon and Anatase-TiO₂ complementary.

3.3.3. Study of absorption spectra

The decolorization of RB5 dye from aqueous solutions (100 μmol/L) is studied by measuring their UV–visible spectra before and after UV lamp treatments. Fig. 9 illustrates the UV–Visible spectra of RB5 dye treated during 45 min. This time was chosen to see clearly the variation of spectra in which the RB5 UV–Vis spectrum is characterized by an important band in the visible region. Due to the presence of azo function, maximum absorbance was obtained at 600 nm. Another band attributed to the benzene cycles substituted by SO₃⁻ groups is localized in the UV region at 385 nm. Significant diminutions of the absorbance in both the visible and UV spectrum regions were observed due to the photocatalytic treatments in the following order: Hybrid < GMAC < Anatase-TiO₂ from which three different mechanisms of dye removal associated to each material can be mentioned as follows:

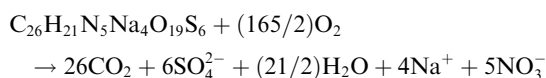
Table 4 Kinetic constants for the three systems.

Samples	k_{app} (min ⁻¹)	R^2	K_c (L mg ⁻¹)	k_c (mg L ⁻¹ min ⁻¹)	R^2
Hybrid	0.024	0.99	0.014	2.088	0.99
Anatase-TiO ₂	0.018	0.99	0.02	1.04	0.99
GMAC	0.01	0.99	0.016	0.807	0.99

- Anatase-TiO₂: Adsorption–desorption–degradation on the surface.
- GMAC: Adsorption with little degradation due to the photolysis.
- Hybrid: Adsorption by GMAC, degradation by TiO₂ and desorption.

3.3.4. Chemical oxygen demand measurements (COD)

The degradation was followed by COD determination, which reflects the degree of mineralization. Complete oxidation of RB5 may be written as follows:



In order to check the accuracy of the analytical method used in this study, the calculated theoretical value of COD (158.4 mg_{O₂} L⁻¹) was compared with the experimental value (153.6 mg_{O₂} L⁻¹). The COD values of 100 μmol L⁻¹ RB5 solutions exposed to UV light decrease with increasing exposition time as shown in Fig. 10a, thus, confirming the oxidation of dye molecules. For hybrid photocatalyst, 60 min exposition to UV light was amply sufficient to abate COD from 158.4 to 4.8 mg L⁻¹ of O₂ corresponding to 98% of degradation.

Fig. 10a. shows a slow decreasing phase until 10 min (18.75%), followed by a sharp decrease between 10 and 30 min, when the COD values go from 124.8 to 57.6 mg/L of O₂ corresponding to a 62.5% dye degradation. The overall pollutant concentration is halved within less than 30 min and COD values far below the standard regulation norm (120 mg L⁻¹ of O₂). After 30 min exposition, it is clear that the dye is almost completely degraded.

For Anatase-TiO₂, the kinetics of COD removal depicted in Fig. 10a indicates a decrease of the COD from 153.8 to 115.2 mg L⁻¹ O₂ after 30 min of irradiation corresponding to 25% abatement. Finally, the degradation reaches values of 56.25% and 93.75% after exposition times of 1 h and 3 h respectively. However, 43.75% degradation was obtained using GMAC after irradiation time of 180 min. less degradation of dye molecules adsorption by GMAC was observed in comparison with previous results. On the other hand, pollutant degradation by the hybrid occurs after dye adsorption. Total elimination of RB5 dye from both solution and catalyst

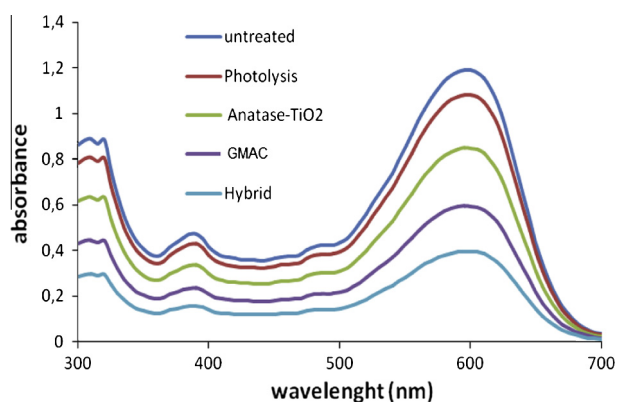


Figure 9 UV-Vis spectra of RB5 dye treated during 45 min with different materials.

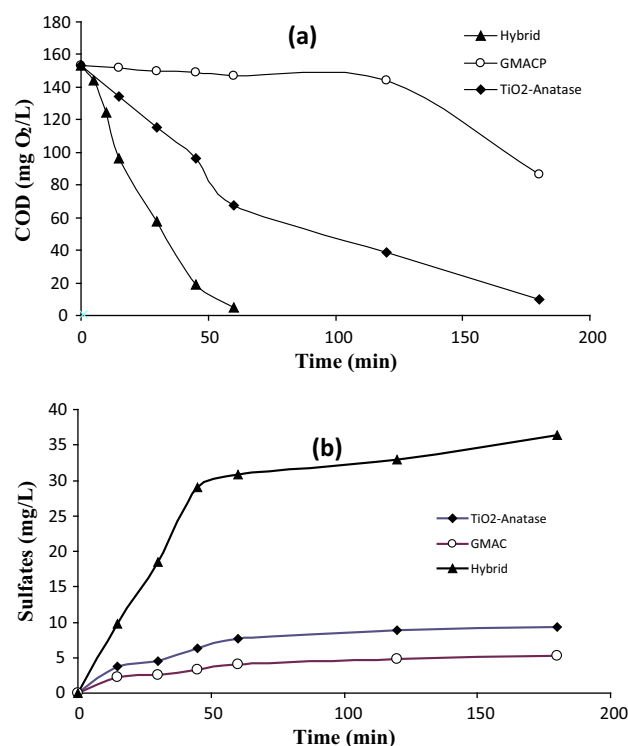


Figure 10 Photocatalytic activity kinetics at 1 g L⁻¹ with different materials: (a) COD, (b) sulfate ions release.

surface after 4 h with a mineralization degree >90% was noted by Bradu et al. (2010) using CuO/Al₂O₃ catalyst and taking longer time compared to our photocatalyst.

3.3.5. Mineralization study

Table 5 presents the final concentrations of the mineralized products in solution according to irradiation times and indicates the formation of inorganic species derived from some heteroatoms. Later these are present in azo dyes in the form of Nitrogen (azo groups) and sulfur (sulfur groups). It is clear that dyes containing sulfur atoms under sulfonate form could be mineralized into sulfate through the OH[•] radicals (Karkmaz et al., 2004) as follows:

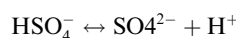
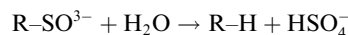
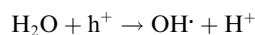
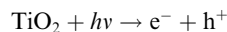
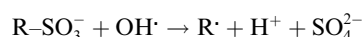


Photo-induced activated species should be involved, such as OH[•] radicals or photo-induced holes h⁺. The attack by OH[•] radicals could generate spontaneously sulfate ions according to



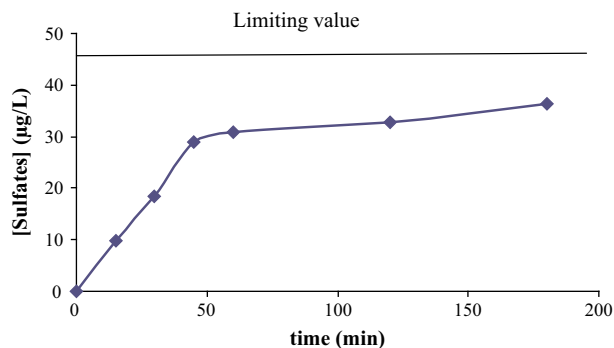
Then, OH[•] attack is



The appearance of sulfate ions during the photocatalytic treatment is a consequence of mineralization as shown in Fig. 10b. After 180 min of treatment, the release of sulfate ions was of 30.44, 9.3 and 4.5 mg L⁻¹ respectively for hybrid, Anatase-TiO₂ and GMAC samples.

Table 5 Hybrid systems: treatment times effect on mineralized products with final concentration in solution.

Treatment time (min)	[NO ₃ ⁻] (mg L ⁻¹)	[SO ₄ ²⁻] (mg L ⁻¹)	COD (mg of O ₂ L ⁻¹)	Degradation rate (%)
0	0.00	0.00	153.60	0.00
5	0.40	2.51	144.00	6.25
10	0.50	10.04	124.80	18.75
15	0.67	12.61	96.00	37.50
30	0.76	18.64	57.60	62.50
45	0.82	28.75	19.20	87.50
60	1.11	30.44	4.80	98.00

**Figure 11** Kinetics of sulfate ions' appearance for hybrid photocatalyst.

Using the oxidation reaction (Fig. 11), the limiting value of sulfate concentration calculated from mineralization reaction is 57.6 mg L^{-1} . In this work we found a value of 30.44 mg L^{-1} (Fig. 11), thus indicating that only 63% of sulfate ions are present in the solution. It should be noticed that a part of the anions formed in the process may still be adsorbed onto the surface of hybrid photocatalyst.

The formation of NO₃⁻ ions should be expected, which is common product of photocatalytic processes. A part of the nitrogen can be released into the atmosphere and part of NO₃⁻ could be adsorbed on the surface of the photocatalyst (Garcia et al., 2007).

Before irradiation : $N_{\text{total}} = N_{\text{org}}$

After irradiation : $N_{\text{total}} = \text{NH}_4^+ + \text{NO}_3^-_{(\text{free})} + \text{NO}_3^-_{(\text{adsorbed})} + \text{N}_2$

4. Mechanism of RB5 degradation by the hybrid photocatalysts

Hybrid photocatalyst shows a better performance for RB5 degradation than pure TiO₂. The enhanced photocatalytic activity could be related to a synergistic effect of GMAC adsorption and TiO₂ photocatalysis.

The hybrid photocatalyst should be able to oxidize species in solution by four simultaneous mechanisms: (i) GMAC appears not only as a support for fine TiO₂ particles, but also as a physical adsorbent which can absorb some incident photons. On the other hand, another fraction of substrates adsorbed onto GMAC may undergo degradation by attack of reactive oxygen species that are generated on the surface of the Anatase-TiO₂ but migrate onto the carbon surface. As

reported (Tatsuma and Kubo, 2005, 2006, 2007; Park and Choi, 2004, 2005), the reactive oxygen species can diffuse over sub-millimeter distances from the surface of Anatase-TiO₂, so some reactive oxygen species could reach the target compound located on the surface of the carbon, where most of the substrate remains adsorbed; (ii) GMAC with very large surface area and well developed pore structure possessed large numbers of active adsorption sites; thus, organic molecules were adsorbed before transferring to the decomposition center of TiO₂ then GMAC concentrated RB5 around the loaded TiO₂ by adsorption with a large amount of molecules. An important step in the photocatalytic process is the adsorption of reacting substances onto the surface of the catalyst (Pecchi et al., 2001). GMAC substrates showed their merits in two aspects; (iii) Direct oxidation on the semiconductor (TiO₂) is by the photo-induced holes which are in the external surface and had much more chance to receive lights. The mechanism of photocatalysis involves the promotion of an electron (e⁻) from the valence band (VB) into the conduction band (CB) of the semiconducting oxide, creating a hole (h⁺) in the VB: $\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow e_{\text{cb}}^- + h_{\text{vb}}^+$; (iv) Oxidation of the dyestuff in the solution through successive attacks by the hydroxyl radical is as follows: $h_{\text{vb}}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}^\cdot + \text{H}^+$. In addition, as RB5 molecules were degraded by GMAC/TiO₂, their amount on the TiO₂ surface decreased, so that the adsorbed RB5 molecules were desorbed from GMAC, since RB5 molecules were liberated in by-products form. Therefore, the adsorption sites were released and GMAC was regenerated. Thus, the dye degradation was achieved through a synergistic mechanism of GMAC adsorption and TiO₂ photocatalysis.

5. Conclusion

Grape marc-based activated carbon-Anatase-TiO₂ photocatalyst was prepared by an original approach of impregnation process using chemical agent. The Anatase-TiO₂ was incorporated in the micropores of GMAC. The hybrid photocatalyst exhibited better photocatalytic performance than Anatase-TiO₂ for Reactive Black (RB5) azo dye degradation from aqueous solution. The pollutant can be degraded both in the mesopores and in the micropores of the GMAC, and then desorbed in the aqueous solution. In this context, the activated carbon can be simultaneously regenerated. The high activity was attributed to the synergistic effect of GMAC adsorbent and Anatase-TiO₂ photocatalyst.

Acknowledgment

The authors thank the National Research Program (PNR) for providing financial support.

References

- Aguedach, A., Brosillon, S., Morvan, J., El Kbir, L., 2005. Photocatalytic degradation of azo-dyes reactive black 5 and reactive yellow 145 in water over a newly deposited titanium dioxide. *Appl. Catal. B: Environ.* 57, 55–62.
- Aksu, Z., 2005. Application of biosorption for the removal of organic pollutants. A review. *Process. Biochem.* 40, 997–1026.
- Ao, Y., Xu, J., Fu, D., Shen, X.W., Yuan, C., 2008. Low temperature preparation of anatase TiO₂-coated activated carbon. *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects.* 312, 125–130.

- Arana, J., Renden, E.T., Rodriguez, J.M.D., Melian, J.A.H., Diaz, D.G., Pena, J.P., 2001. Highly concentrated phenolic wastewater treatment by the Photo-Fenton reaction, mechanism study by FTIR-ATR. *Chemosphere* 44, 1017–1023.
- Barka, N., Assabbane, A., Nouanah, N., Albourine, A., Ait-Ichou, Y., 2008. Degradation photocatalytique de deux colorants séparés et en mélange binaire par TiO₂-supporte. *Sci. Technol. A* 27 (8), 09–16.
- Bestani, B., Benderdouch, N., Benstaali, B., Belhakem, M., Addou, A., 2008. Methylene blue and iodine adsorption onto an activated desert plant. *Bioresour. Technol.* 99, 8441–8444.
- Bradu, C., Frunza, L., Mihalche, N., Avramescu, S.M., Neata, M., Udrea, I., 2010. Removal of Reactive Black 5 azo dye from aqueous solutions by catalytic oxidation using CuO/Al₂O₃ and NiO/Al₂O₃. *Appl. Catal. B: Environ.* 96, 548–556.
- Cordero, T., Chovelon, J., Duchamp, C., Ferronato, C., Matos, J., 2007. Surface nano-aggregation and photocatalytic activity of TiO₂ on H-type activated carbons. *Appl. Catal. B: Environ.* 73, 227–235.
- Da, S., Faria, C.G., 2003. Photochemical and photocatalytic degradation of an azo dye in aqueous solution by UV irradiation. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 155, 133–143.
- Dias, M., Alvim-Ferraz, M.C.M., Almeida, M.F., Rivera-Utrilla, J., Sanchez-Polo, M., 2007. Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment. A review. *J. Environ. Manage.* 85, 833–846.
- Donnaperna, L., Duclaux, L., Gadiou, R., 2008. Adsorption of Remazol Black B dye on Activated Carbon Felt. *Applied Science Innovations Pvt. Ltd., India.*
- Garcia, J.C., Oliveira, J.L., Silva, A.E.C., Oliveira, C.C., Nozaki, J.N.E., Souza, N.E., 2007. Comparative study of the degradation of real textile effluents by photocatalytic reaction involving UV/TiO₂/H₂O₂ and UV/Fe²⁺/H₂O₂ systems. *J. Hazard. Mater.* 147, 105–110.
- Huang, D., Miyamoto, Y., Ding, J., Gu, J., Zhu, S., Liu, Q., Fan, T., Guo, Q., Zhan, D., 2011. A new method to prepare high-surface-area N-TiO₂/activated carbon. *Mater. Lett.* 65, 326–328.
- Karkmaz, M., Puzenat, E., Guillard, C., Herrmann, J.M., 2004. Photocatalytic degradation of the alimentary azo dye amaranth Mineralization of the azo group to nitrogen. *Appl. Catal. B: Environ.* 51, 183–194.
- Kurniawan, A., Sutiono, H., Indraswati, N., Ismadji, S., 2012. Removal of basic dyes in binary system by adsorption using rarasaponin-bentonite: revisited of extended Langmuir model. *Chem. Eng. J.* 189–190, 264–274.
- Leary, L., Westwood, A., 2011. Carbonaceous nanomaterials for the enhancement of TiO₂ Photocatalysis. *Carbon* 49, 741–772.
- Li, Y., Li, X., Li, J., Yin, J., 2006. Photocatalytic degradation of methyl orange by TiO₂-coated activated carbon and kinetic study. *Water Res.* 40, 1119–1126.
- Liu, Y., Yang, S., Hong, J., Sun, C., 2007. Low-temperature preparation and microwave photocatalytic activity study of TiO₂-mounted activated carbon. *J. Hazard. Mater.* 142, 208–215.
- Lucas, M.S., Peres, J.A., 2006. Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation. *Dyes Pigm.* 71, 236–244.
- Marouf, R., Khelifa, N., Marouf-Khelifa, K., Schott, J., Khelifa, A., 2006. Removal of pentachlorophenol from aqueous solutions by dolomitic sorbents. *J. Colloid Interf. Sci.* 297, 45–53.
- Matos, J., Garcia, A., Zhao, L., Titirici, M.M., 2010. Solvothermal carbon-doped TiO₂ photocatalyst for the enhanced methylene blue degradation under visible light. *Appl. Catal. A* 390, 175–182.
- Park, J.S., Choi, W., 2005. Enhanced remote photocatalytic oxidation on surface-fluorinated TiO₂. *Chem. Lett.* 34, 1630–1631.
- Pecchi, G., Reyes, P., Sanhueza, P., Villasenor, J., 2001. Photocatalytic degradation of pentachlorophenol on TiO₂ sol-gel catalysts. *Chemosphere* 43, 141–146.
- Peralta-Hernandez, J.M., Manriquez, J., Meas-Vong, Y., Rodriguez, F.J., Chapman, T.W., Maldonado, M.I., Gomez, L.A., 2007. Photocatalytic properties of nano-structured TiO₂-carbon films obtained by means of electrophoretic deposition. *J. Hazard. Mater.* 147, 588–593.
- Srivastava, C., Mall, I.D., Mishra, I.M., 2006. Equilibrium modelling of single and binary adsorption of cadmium and nickel onto bagasse fly ash. *Chem. Eng. J.* 117, 79–91.
- Stylidi, M., Kondarides, D.I., Vekyrios, X.E., 2004. Visible light-induced photocatalytic degradation of Acid Orange 7 in aqueous TiO₂ suspensions. *Appl. Catal. B: Environ.* 47, 189–201.
- Tatsuma, T., Kubo, W., 2007. Photocatalytic lithography based on photocatalytic remote oxidation. *J. Photopolym. Sci. Technol.* 20, 83–86.
- Torimoto, T., Okawa, Y., Takeda, N., Yoneyama, H., 1997. Effect of activated carbon content in TiO₂-loaded activated carbon on photodegradation behaviors of dichloromethane. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 103, 153–157.
- Tryba, B., Morawski, A.W., Tsumura, T., Toyoda, M., Inagaki, M., 2004. Hybridization of adsorptivity with photocatalytic activity—carbon-coated anatase. *J. Photochem. Photobiol. A* 167, 127–135.
- Tryba, B., Tsumura, T., Morawski, A.W., Inagaki, M., 2003. Application of TiO₂-mounted activated carbon to the removal of phenol from water. *Appl. Catal. B* 41, 427–433.
- Wang, X., Liu, Y., Hu, Z., Chen, Y., Liu, W., Zhao, G., 2009. Degradation of methyl orange by composite photocatalysts nano-TiO₂ immobilized on activated carbons of different porosities. *J. Hazard. Mater.* 169, 1061–1067.
- Xu, J., Ao, Y., Chen, M., Fuk, D., Yuan, C., 2010. Photocatalytic activity of vanadium-doped titania-activated carbon composite film under visible light. *Thin Solid Films* 518, 4170–4174.
- Xu, S., Ng, J., Zhang, X., Bai, H., Delai-Sun, D., 2011. Adsorption and photocatalytic degradation of Acid Orange 7 over hydrothermally synthesized mesoporous TiO₂ nanotube. *Colloids Surf. A* 379, 169–175.

Dédicaces

Avec l'aide de Dieu tout puissant, j'ai pu achever ce modeste travail que je dédie :

A la mémoire de mon grand-père : je voulais que tu sois présent « HBJBJ » comme tu l'étais dans ma soutenance de magister, mais... je ne t'ai jamais oublié, j'espère que tu es fier de moi.

A ma grand-mère qui a comblé mon cœur de tendresse et ma vie de joie, je la remercie pour sa générosité qui est sans limite, merci « Mamy ».

Comment trouver les bons mots pour remercier dignement ceux sans qui je ne serais pas là aujourd'hui, ceux auprès de qui j'ai grandi, ceux qui ont vécu chaque étape déterminante de ma vie et qui ont bien souvent caché leur angoisse pour m'encourager, je voulais vous remercier, d'avoir fait de moi ce que je suis aujourd'hui et des valeurs que vous avez si bien su m'inculquer. C'est donc accompagné d'un vent de tendresse et d'affection que j'adresse mille merci à mon 'Papa' et ma 'Maman'. Merci à vous de m'avoir laissé la liberté de choisir, d'avoir toujours répondu présents quand j'avais besoin de quoique ce soit et surtout de vous être si bien occupés de vos enfants, j'espère que par ce travail je pourrais vous honorer.

A mon mari 'MOHAMMED', aujourd'hui j'ai envie de te dire un énorme 'merci', pour tout ce que tu me donnes, tout ce que tu m'apportes de bon depuis une année de mariage, pour ta présence à mes côtés, pour ton soutien, pour tes conseils, pour l'attention que tu me portes, pour ta grande gentillesse, pour ta générosité, pour ta compréhension, pour ton regard, pour ton sourire, pour ta bonne humeur, pour ta grande patience, pour ton écoute, pour la confiance que tu me portes, je voudrais tout simplement te remercier.

A ma belle mère qui est plutôt ma maman, j'ai tant à te dire pour te remercier, merci de m'avoir ouvert la porte de ta maison, et de m'avoir permis de faire partie de ta famille, merci d'avoir accepté mon amour pour ton fils unique adoré, merci pour tout ce temps que tu m'accordes, merci de subir tout le stress de ma vie, merci pour ta sagesse, tes conseils, ta justesse, ton amour, ton affection illimitée, merci pour tous les bons plats que tu me prépares, merci d'être une mère et non pas une belle mère.

A mon beau père, tu as su être mon deuxième papa, je te remercie de tout ce que tu as su me donner et m'apporter depuis que je te connais, je te remercie pour tous tes conseils pour réussir notre couple.

A ma sœur jumelle « Amel » avec qui j'ai partagé toute ma vie depuis la naissance jusqu'à ce jour et que Dieu nous garde toujours ensemble et unies.

A mes sœurs adorées ainsi que leurs maris et enfants, A mon frère.

A ma belle sœur 'NADJIBA' qui me comble d'amour et de bonté, son mari et ses enfants.....

A tous ceux qui me sont chers.....

A ceux qui m'ont tout donné sans rien en retour.....

*Hanane BELAYACHI-épouse
BELHAMISSI.*

RÉSUMÉ

Cette thèse 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 MEB, BET, DRX et IRTF.

Le marc de raisin considéré comme déchet végétal a été valorisé par voie thermochimique pour être utilisé dans l'adsorption de deux colorants azoïques en solution aqueuse. L'oxyde de titane dans sa phase anatase a été utilisé pour dégrader les mêmes colorants. Pour concilier les deux procédés, le traitement de ces molécules a été effectué en présence d'un matériau hybride synthétisé par imprégnation du charbon actif valorisé par du TiO₂-anatase.

Les deux molécules de colorants AO7 et RB5 ont fait l'objet de réactions en présence des trois matériaux pour vérifier leurs propriétés adsorptives et photocatalytiques.

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

ABSTRACT

This thesis falls within the general framework of the treatment of wastewater by conventional and emerging processes. Three nano-materials were utilized to develop the aim of this work. The three materials were characterized by SEM, BET, XRD and FTIR techniques.

The grape marc considered as a vegetal waste was valorized thermochemically to be used for the adsorption of two azo dyes in aqueous solution. The titanium oxide in its anatase phase was used to degrade the same dyes. To reconcile the two processes, treatment of these molecules was performed in the presence of a hybrid material synthesized by impregnating (coating) the activated carbon by TiO₂-anatase.

Both molecules AO7 and RB5 dyes were made in reactions in the presence of the three materials to verify their adsorptive and photocatalytic properties. The valorized materials and synthesized one have showed significant adsorption and heterogeneous photocatalysis capacities. This offers a great advantage for wastewater treatment since the hybrid material regenerates itself after contact with the pollutant. This feature applies only in the presence of a low cost energy source to guarantee the perpetuity of activated carbon.

المخلص

يرجع اهتمام الإنسان بنوعية الماء الذي يشربه إلى أكثر من خمسة آلاف عام . ونظرا للمعرفة المحدودة في تلك العصور بالأمراض ومسبباتها فقد كان الاهتمام محصور في لون المياه وطعمها ورائحتها فقط . وقد استخدمت لهذا الغرض - وبشكل محدود خلال فترات تاريخية متباعدة - بعض عمليات المعالجة مثل الغليان والترشيح والترسيب إضافة بعض الأملاح ثم شهد القرنان الثامن والتاسع عشر الميلاديان الكثير من المحاولات الجادة في دول أوربا وروسيا للنهوض بتقنية معالجة المياه حيث أنشئت لأول مرة في التاريخ محطات لمعالجة المياه على مستوى المدن.

تختلف عمليات المعالجة بحسب الغرض من استخدام المياه فمثلا المياه الشرب تركز كثير على تنقية المياه من الشوائب, المواد العالقة, و إعادة ضبط كمية الاملاح المعدنية او اجمالي المواد المذابة. بالمقابل تحتاج المياه الصناعية الى التخلص تماما من الاملاح تلك لحماية الخلايا من التاكسد.

الهدف من هذه الدراسة هو تنقية مياه الصناعات النسيجية التي تحتوي على ملونات كيميائية مركزة وذلك عن طريق عملية الادمصاص بواسطة فحم اصطناعي متكون بالاساس من نواة العنب.

تشمل عملية الادمصاص في هذه الدراسة على القضاء على ملونين كيميائيين هما متفاعل الاسود و برتقالي الميثيل في المحاليل البسيطة و عملية التفكك بواسطة ثاني اوكسيد التيتان .

كلمات الدالة الادمصاص, فحم اصطناعي, نواة العنب متفاعل الاسود و برتقالي

المثيل

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE ET PROBLEMATIQUE.....	01
Références bibliographiques.....	05

PARTIE A : Synthèse bibliographique

Chapitre I : Les colorants

A.I.1. Introduction.....	06
A.I.2. Historique.....	06
A.I.3. Définition.....	06
A.I.4. Utilisation des colorants.....	07
A.I.5. Classification des colorants.....	08
A.I.6. Colorants azoïques	08
1. Définition.....	08
2. Synthèse.....	09
3. Réactivité.....	09
4. Toxicité.....	09
A.I.7. Nécessité de traiter des effluents.....	10
1. Les dangers évidents.....	10
2. Dangers à long terme.....	11
3. Traitement des eaux contaminées.....	12
A.I.8. Conclusion.....	13

Chapitre II : Adsorption

A.II.2. Introduction	14
A.II.2. Modes d'adsorption.....	14
A.II.2.1. Adsorption physique.....	14
A.II.2.2. Adsorption chimique.....	14
A.II.3. Paramètres affectant l'adsorption.....	15
A.II.3.1. Caractérisation de la molécule.	15

Sommaire

a) Taille des molécules adsorbées.....	15
b) Solubilité.....	15
b) pKa	15
c) Polarité et polarisation de la molécule adsorbée.....	16
A.II.3.2. Structure de l'adsorbant.....	16
A.II.4. Différents types d'isothermes d'adsorption.....	17
A.II.4.1. Capacité d'adsorption.....	17
A.II.4.2. Concept d'isotherme d'adsorption.....	17
A.II.4.3. Classification des isothermes d'adsorption.....	18
a) Classe L.....	19
b) Classe S.....	19
c) Classe H.....	19
d) Classe C	19
A.II.4.4. Modèle d'isothermes les plus pertinents.....	20
a) Isotherme de Langmuir.....	20
b) Isotherme de Freundlich.....	21
c) Isotherme de Redlich-Peterson	21
d) Modèle de Brunner Emmett and Teller.....	22
A.II.5. Cinétique d'adsorption.....	24
A.II.6. Adsorption sur charbon actif.....	24
a) Généralités... ..	25
b) Principales applications... ..	25
c) Production et activation du charbon.....	26
d) Structure du charbon actif.....	26
e) Texture du charbon actif.....	27

Sommaire

f) Fonctions de surface.....	28
A.II.7. Conclusion.....	29
<u>Chapitre III : Les procédés d'Oxydation Avancées</u>	
A.III.1. Introduction.....	30
A.III.2. Les procédés d'oxydations avancées (POAs).....	30
A.III.3. La photocatalyse hétérogène.....	31
A.III.3.1. Catalyse.....	31
A.III.3.2. Dioxyde de titane.....	32
a) Caractérisation de l'oxyde de titane.....	32
b) Structure de l'oxyde de titane.....	34
c) Propriétés et applications.....	34
d) Photoactivité de l'oxyde de titane	35
A.III.3.3. Principe de la photocatalyse.....	37
A.III.3.4. Paramètres affectant le procédé photocatalytique.....	38
1. Influence des accepteurs d'électrons.....	38
2. Influence du pH.....	38
3. Influence de la concentration en catalyseur.....	39
4. Influence de la température.....	41
5. Influence de la cristallinité du catalyseur.....	41
6. Influence de la turbidité.....	42
A.III.3.5. Les réactions cinétiques.....	42
A.III.3.6. Applications spécifiques à la photocatalyse.....	43
A.III.3.7. Les avantages et les inconvénients de la photocatalyse.....	44
a) Les avantages de la photocatalyse.....	44
b) Les inconvénients de la photocatalyse.....	44

Sommaire

A.III.4. Conclusion.....	45
--------------------------	----

Chapitre IV : Matériaux hybrides

A.IV.1. Introduction.....	46
A.IV.2. Définition du matériau hybride.....	47
A.IV.3. Classement des matériaux hybrides.....	47
A.IV.4. Elaboration des matériaux hybrides.....	48
A.IV.4.1. Catalyseur fixé après synthèse.....	48
A.IV.4.2. Catalyseur généré in-situ.....	48
A.IV.5. Paramètres à prendre en compte.....	49
A.IV.6. Les matériaux carbonés comme catalyseur : le charbon actif.....	50
A.IV.7. Conclusion.....	52
Références bibliographiques.....	53

PARTIE B : Elaboration et Caractérisation

But de l'élaboration.....	66
---------------------------	----

Chapitre I : Techniques de caractérisation

B.I.1. Introduction.....	67
B.I.2. Description de différentes techniques de caractérisation.....	67
B.I.2.1. Diffraction par les rayons X (DRX).....	67
B.I.2.2. Microscopie électronique à balayage.....	69
B.I.2.3. Mesure de la surface spécifique par la méthode (BET) et porosimétrie.....	70
B.I.2.4. Analyse Infra Rouge à Transformé de Fourier (FTIR).....	76
B.I.2.5. Indice d'Iode.....	77
B.I.2.6. Indice de Bleu de Méthylène.....	79
B.I.2.7. Détermination de la surface accessible au Bleu de Méthylène.....	80
B.I.2.8. pH de Point de Charge Zéro (pH_{pcz}).....	81

Sommaire

Chapitre II : Elaboration et Caractérisation des Matériaux

B.II.1. Introduction.....	82
B.II.2. Synthèse des matériaux.....	82
B.II.2.1. Choix du photocatalyseur.....	82
B.II.2.2. Support.....	83
B.II.2.2.1. Paramètres à prendre en compte.....	83
B.II.2.2.2. Préparation du support adsorbant.....	84
B.II.3. Elaboration de l'hybride (CAP-TiO ₂ Anatase).....	85
B.II.4. Caractérisation des matériaux.....	87
B.II.4.1. Caractérisation structurale.....	87
B.II.4.1.1. Isotherme d'adsorption d'azote.....	87
B.II.4.2.2. Aire spécifique.....	88
B.II.4.2. Diffraction par rayons X.....	91
B.II.4.3. Caractéristiques micrographiques par MEB.....	93
B.II.4.4. Etudes des états de surface par IRTF.....	94
B.II.4.5. Indice d'iode.....	96
B.II.4.6. Détermination de l'indice de Bleu de Méthylène.....	97
B.II.4.7. Détermination de la surface accessible au Bleu de Méthylène.....	99
B.II.4.8. pH de point de charge zéro (pH _{pcz}).....	101
B.II.5. Conclusion.....	102
Références bibliographiques.....	103

PARTIE C : Applications adsorptives et photocatalytiques

But.....	109
----------	-----

Chapitre I : Matériels et Méthodes

C.I.1. Introduction.....	110
--------------------------	-----

Sommaire

C.I.2. Choix des molécules étudiées.....	110
C.I.3. Caractérisation physico-chimiques des deux colorants	110
C.I.4. Méthodologie expérimentale	111
C.I.4.1. Préparation des solutions aqueuses des colorants	112
C.I.4.2. Dosage par spectrophotométrie.....	112
C.I.4.2.1. Loi d'absorption	113
C.I.4.2.2. Loi de Beer-Lambert	113
C.I.4.2.3. Etalonnage des solutions.....	114
C.I.5. Procédure d'adsorption	116
C.I.5.1. Détermination du temps d'équilibre d'adsorption	116
C.I.5.2. Etude de la dose d'adsorbant.....	117
C.I.5.3. Etude de l'effet du pH.....	117
C.I.5.4. Etude de l'influence de la température sur le processus d'adsorption.....	118
C.I.5.5. Isothermes d'adsorption.....	120
C.I.5.6. Cinétique d'adsorption	121
C.I.6. Procédure de photodégradation.....	123
C.I.6.1. Dispositif d'irradiation.....	123
C.I.6.2. La photolyse.....	124
C.I.6.3. La photocatalyse	124
C.I.6.4. La demande chimique en oxygène (DCO).....	125
I.6.4.1. Préparation des solutions.....	125
I.6.4.2. Protocole d'analyse.....	126
I.6.4.3. Equations mises en jeu.....	126

Sommaire

C.I.6.4.4. Résultats et interprétation.....	126
C.I.6.4. Dosage des sulfates.....	127
C.I.6.4.1. Principe.....	127
C.I.6.4.2. Réactifs.....	127
C.I.6.4.3. Courbe d'étalonnage.....	127
C.I.6.4.4. Mesure.....	128
C.I.6.5. Dosage des nitrates.....	128
C.I.6.5.1. Réactifs.....	129
C.I.6.5.2. Courbe d'étalonnage.....	129
C.I.6.5.3. Mode opératoire.....	129

CHAPITRE II :

Adsorption des colorants synthétiques par des charbons modifiés

C.II.1. Introduction.....	130
C.II.2. Cinétiques d'adsorption.....	130
C.II.3. Etude de l'influence de la masse du support.....	135
C.II.4. Effet du pH sur l'adsorption.....	139
C.II.5. Effet de la température.....	144
C.II.6. Isotherme d'adsorption.....	150
C.II.6.1. Modèle de Langmuir et Freundlich.....	153
C.II.6.2. Modèle de redlich-peterson.....	157
C.II.6.3. Modèle de BET.....	160
C.II.7. Ordre cinétique de l'adsorption.....	163
C.II.8. Conclusion.....	173

CHAPITRE III : Dégradation photocatalytique des colorants

C.III.1. Introduction.....	174
----------------------------	-----

Sommaire

C.III.2. Photolyse direct des colorants.....	174
C.III.3. Dose optimale de TiO ₂ -Anatase.....	176
C.III.4. Aspect cinétique de la photodégradation des colorants.....	179
C.III.4.1. Cinétiques de dégradation.....	179
C.III.4.2. Ordre cinétique de dégradation photocatalytique.....	181
C.III.4.3. Effet de la concentration initiale sur la vitesse de dégradation.....	184
C.III.5. Effet du pH initial sur la photodégradation.....	190
C.III.6. Evolution des spectres UV/visible.....	192
C.III.7. Dégradation-minéralisation.....	195
a) Mesure de la demande chimique en Oxygène.....	195
b) Mesure de la concentration des sulfates.....	199
c) Mesure de la concentration des nitrates.....	201
C.III.8. Suivi de la conductivité.....	203
C.III.9. Illustration schématique de la dégradation par (a) Anatase-TiO ₂ , (b) hybride et (c) ACP.....	205
C.III.10. Conclusion.....	207
Références bibliographiques.....	208
CONCLUSION GENERALE.....	218
ANNEXE A.....	220
ANNEXE B.....	228
ANNEXE C.....	245

Liste des tableaux

Tableau A.I.1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.....	139
Tableau A.I.2 : Classification des colorants.....	
Tableau A.III.1 : Quelques procédés d'oxydations avancées.....	31
Tableau A.III.2. Propriétés physiques des différents TiO ₂ commerciaux et synthétisés.....	34
Tableau A.III.3 : Distribution des espèces chimiques en fonction du pH.....	39
Tableau B. II.1. Energie de la bande gap de plusieurs photocatalyseurs.....	82
Tableau B.II.2. Propriétés physico-chimiques de l'oxyde de titane (anatase).....	83
Tableau B.II.3. Paramètres texturaux des trois matériaux.....	90
Tableau B.II.4 : Détermination de l'indice d'iode des trois matériaux étudiés.....	96
Tableau B.II.5. Valeurs de l'indice de Bleu de Méthylène pour les différents matériaux.....	97
Tableau B.II.6 : Valeurs de l'indice de Bleu de Méthylène pour les différents matériaux...	98
Tableau B.II.7 : Résultats du modèle de Langmuir pour l'adsorption du Bleu de Méthylène par les différents matériaux.....	99
Tableau B.II.8 : Surface disponible au Bleu de Méthylène pour les différents matériaux...	99
Tableau B.II.9 : Surfaces BET et surfaces accessibles au Bleu de Méthylène des différents matériaux étudiés.....	101
Tableau B.II.10 : Point de charge zéro des différents matériaux.....	101
Tableau C.I.1. Quelques propriétés physico-chimiques du Réactif Noir (RB5).....	111
Tableau C.I.2: Valeurs pour obtention de courbe d'étalonnage des sulfates.....	128
Tableau C.I.3 : Valeurs pour obtention de courbe d'étalonnage des nitrates.....	129
Tableau C.II.1. Détermination du temps d'équilibre pour l'adsorption de RB5 et AO7 par les trois matériaux étudiés.....	134
Tableau C.II.2. Détermination des doses pour l'adsorption des substances par les trois matériaux étudiés.....	138
Tableau C.II.3. Valeurs optimales du pH pour l'adsorption des deux colorants par les trois systèmes étudiés.....	143

Liste des tableaux

Tableau C.II.4. Paramètres thermodynamiques d'adsorption du Réactif Noir 5 par les trois systèmes étudiés.....	149
Tableau C.II.5. Paramètres thermodynamiques d'adsorption de l'Acide Orange 7 par les trois matériaux étudiés.....	149
Tableau C.II.6 : Constantes de Langmuir pour l'adsorption du Réactif Noir 5 par les trois matériaux étudiés.....	155
Tableau C.II.7 : Constantes de Freundlich pour l'adsorption du Réactif Noir 5 par les trois matériaux étudiés.....	156
Tableau C.II.8 : Constante de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption de l'Acide Orange 7 par le TiO ₂ -Anatase.....	156
Tableau C.II.9 : Paramètres estimés par régression non linéaire (modèle de Redlich-Peterson).....	161
Tableau C.II.10 : Résultats de cinétique d'adsorption du Réactif Noir 5 par les trois systèmes étudiés.....	167
Tableau C.II.11: Résultats de cinétique d'adsorption de l'Acide Orange 7 par les trois systèmes étudiés.....	171
Tableau C.III.1. Constantes cinétiques de l'élimination des colorants.....	186
Tableau C.III.2. Constantes cinétiques selon le modèle L-H pour les trois systèmes.....	189
Tableau C.III.3. Valeurs théoriques calculées à partir de la réaction de minéralisation.....	196
Tableau C.III.4 : Evolution de χ des solutions de RB5 traitées par les différents matériaux..	203
Tableau C.III.5 : Evolution de χ des solutions de l'AO7 traitées par les différents matériaux.	204

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].

Si les problèmes d'eau potable ont longtemps touché principalement les pays en voie de développement, aujourd'hui, les pays développés commencent à ressentir les effets causés par une irrigation massive ainsi qu'une surpopulation humaine croissante. En effet, en notre époque moderne, caractérisée par un essor démographique, industriel et agricole sans précédent, des utilisations nouvelles sont venues s'ajouter aux usages traditionnels de l'eau. La marge excédentaire qui a pu longtemps exister entre ressources disponibles et besoins à satisfaire va ainsi en s'amenuisant de jour en jour [3].

En outre, la pollution de nature biologique ou chimique croît avec l'intensification et la diversification des industries auxquelles on assiste depuis les 50 dernières années. Les effluents industriels se déversant dans les cours d'eaux, les lacs, et s'infiltrant dans les nappes phréatiques, l'eau se retrouve ainsi polluée. Dans ce contexte, les ressources en eau sur Terre étant limitées, la problématique de la dépollution de l'eau gagne en importance, d'autant

INTRODUCTION GENERALE ET PROBLEMATIQUE

plus que les normes de la réglementation concernant l'eau potable ou industrielle est de plus en plus strictes [4].

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 [5].

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 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.

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

INTRODUCTION GENERALE ET PROBLEMATIQUE

différents horizons, à s'intéresser à l'étude de nombreux adsorbants à base de matériaux naturels [6].

A l'heure actuelle, la demande croissante de matériaux adsorbants pour des procédés de protection de l'environnement suscite une recherche complémentaire dans la fabrication des charbons actifs à partir de matières qui ne sont pas classiques, concrètement à partir des déchets végétaux. Les plantes sauvages et les produits agricoles, tels que la paille, les écorces, le marc de café, les feuilles de thé, l'hyacinthe, etc., pouvant servir comme précurseurs pour la production de charbon actif peuvent être classés en deux catégories. La catégorie 1 consiste en des matériaux souples, compressibles, de faible densité tels que la paille de riz et de blé, épis de haricots, les feuilles de thé, et la catégorie 2 tels que la coque de noix de coco, de noisettes, de noyaux d'olive sont durs et peu compressibles. La catégorie 1 forme un groupe important pour la production des charbons actifs pulvérulents [7-9]. La catégorie 2 produit des charbons actifs granulés. Ces derniers constituent une large majorité de charbons actifs commerciaux grâce à leur versatilité [10], toutefois, les précurseurs pour les charbons pulvérulents peuvent être transformés en charbons granulés moyennant l'utilisation de liants appropriés. Ils sont en suite transformés en briquettes et comprimés pour produire la densité voulue.

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 [11-13].

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.

INTRODUCTION GENERALE ET PROBLEMATIQUE

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 quatre chapitres, les différents types de colorants et leur utilisation dans l'industrie, le deuxième volet concerne le phénomène d'adsorption qui est le principe physique réactionnel mis en jeu dans l'équilibre solide-liquide. Nous expliquerons les différents modèles d'adsorption que nous avons utilisés dans l'interprétation de nos résultats. Le troisième l'état de l'art sur la dégradation chimique dans sa globalité, les procédés d'oxydation avancés et nous présentons les connaissances et les travaux 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 dédiée à l'élaboration et la caractérisation des matériaux utilisées dans cette étude. Elle est subdivisée en deux chapitres, un premier chapitre abordera les différentes méthodes de caractérisation des poudres par des techniques d'analyse de surface et de volume et l'autre sur l'élaboration des matériaux ainsi que leur caractérisation, tous les matériaux étant caractérisés et confrontés à la littérature existante ;

Partie C : Nous présentons les résultats des tests d'adsorption et de l'activité photocatalytique de deux colorants azoïques (RB5 et AO7), et ce, dans deux chapitres distincts mais complémentaires. Dans un premier chapitre nous présentons les différents matériels et méthodes propres à chaque technique, le deuxième chapitre fait l'objet du traitement par adsorption des colorants textiles sur les différents matériaux étudiés. L'étude de l'influence de quelques paramètres physico-chimiques sur la rétention des colorants y est décrite et discutée. 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.