

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

**UNIVERSITÉ DE BLIDA 1**

**Faculté de Technologie**

**Département de Génie des Procédés**



# **Mémoire**

En vue de l'obtention du diplôme de

**MASTER EN GENIE DES PROCEDES**

**Spécialité : Génie des procédés des matériaux**

Thème

**DEPOLLUTION DES EAUX CONTAMINEES PAR LES  
COLORANTS TEXTILES PAR VOIE  
PHOTOCATALYTIQUE**

Présenté par :

**M<sup>elle</sup> CHEROUATI Wissam**

**M<sup>elle</sup> MEGTOUF Romaïssa**

Encadré par :

**M<sup>me</sup> N. BOUCHENAFSA-SAIB**

**M<sup>elle</sup> S. BOUMAD**

Année universitaire 2017/2018

## ملخص

الهدف من هذا العمل هو وضع الكربون المنشط المستخلص على اللوف الاسطواني لاستخدامه كسلانف في إعداد المحفزات الضوئية بأكسيد التيتانيوم  $TiO_2$  وأكسيد الزنك  $ZnO$  لاستعماله في عملية التحلل الضوئي للملون العضوي الأخضر الملاكي في بواسطة أشعة الشمس. في الخطوة الأولى ، بعد تحضير الفحم المنشط بالغمس في حمض الفوسفوريك ، تم تحضير تسعة عينات من المحفز الضوئي بنسب مختلفة (10 و 70 و 90%) باستخدام طريقة الخلط الميكانيكي و طريقة سول-جل.

يتم استغلال تقنيات مختلفة لتحديد خصائص هذا CAL وكذلك هذه المحفزات الضوئية مثل: SEM ، BET ، DRX و (PZC).

في الخطوة الثانية ، تم التحقق من نشاط التحفيز الضوئي لهذه العينات بالمقارنة مع أشباه الموصلات  $TiO_2$  و  $ZnO$  في التحلل الضوئي للملون الأخضر الملاكي في المحلول السائل. أظهرت الاختبارات نشاطاً مرتفعاً إلى حد ما على الرغم من انخفاض الإنتاجية بسبب انخفاض كثافة الأشعة فوق البنفسجية في ضوء الشمس.

**كلمات مفاتيح :** الكربون المنشط للوف الاسطواني ، الملون العضوي ، التحلل الضوئي ، أشباه الموصلات ، المحفز الضوئي.

## RESUME

L'objectif du présent travail est l'élaboration d'un charbon actif à base de la luffa cylindrica (CAL) pour l'utiliser comme précurseur dans la préparation des photocatalyseurs à base de l'oxyde de titane  $TiO_2$  et l'oxyde de zinc  $ZnO$  pour la photodégradation du colorant organique textile Vert Malachite (VM) par radiation solaire. Dans la première étape, après la préparation du CAL par imprégnation chimique avec l'acide phosphorique, neuf échantillons de catalyseurs à différentes proportions en semi-conducteur (10, 70 et 90%) ont été préparés en utilisant la méthode de mélange mécanique et la méthode sol-gel. Différents techniques sont exploitées pour caractériser ce CAL ainsi que ces photocatalyseurs tel que : la MEB, la BET, la DRX et le point de charge nulle (PZC).

Dans la deuxième étape, l'activité photocatalytique de ces échantillons a été vérifiée en comparaison avec les semi-conducteur  $TiO_2$  et  $ZnO$  dans la photodégradation du colorant

Vert Malachite dans la phase liquide. Les tests ont montré une activité assez importante malgré un faible rendement dû à la faible intensité des rayons UV dans la lumière solaire.

**Mots clés :** Charbon actif luffa cylindrica ; Colorants textiles ; Photodégradation ; Semi-conducteur ; photocatalyseurs.

## ABSTRACT

The objective of the present work is the elaboration of an activated carbon derived from luffa cylindrica (CAL) for the use as a precursor in the preparation of photocatalysts based on titanium oxide  $TiO_2$  and zinc oxid.  $ZnO$  for the photodegradation of an organic textile dye ,Malachite Green (VM), using solar radiation. In the first step, after the preparation of the CAL by chemical impregnation with phosphoric acid, nine samples of photocatalyst with different proportions of semiconductors (10, 70 and 90%) were prepared using the mechanical mixing method and the sol-gel method. Various techniques are exploited to characterize this CAL as well as these photocatalysts such as: SEM, BET, DRX and point of zero charge (PZC).

In the second step, the photocatalytic activity of these samples was verified in comparison with the semiconductors  $TiO_2$  and  $ZnO$  in the photodegradation of the Malachite green dye in liquid phase. The tests showed an interesting activity despite the low yield due to the low intensity of UV-rays in sunlight.

**Key words :** activated carbon luffa cylindrica , textile dye , photodegradation , semiconductor, photocatalysts.

## *Remerciement*

*On commence par remercier notre **DIEU** de nous avoir eu la bonté de nous entourer de personnes formidables qui ont, chacune à leur façon, et ce, à différentes étapes de notre cheminement, contribué, d'une manière ou d'une autre, à la réalisation de ce mémoire de Master.*

*Ce travail a été réalisé à l'Université des Sciences et Technologie de BLIDA-1- au sein de laboratoire des matériaux, au niveau du Département de Génie des Procédés.*

*Nous exprimons nos remerciements à **M<sup>me</sup> N. BOUCHENAFSA-SAIB**, Professeur à l'Université Blida 1 pour avoir dirigé ce mémoire. Ses compétences scientifiques, ses encouragements et la confiance qu'elle nous a témoignés en nous donnant une liberté d'action dans la réalisation de notre projet de fin d'étude. Je tiens encore à lui exprimer ma profonde gratitude pour son aide et tous ses précieux conseils.*

*Nos remerciements s'adressent également à **M<sup>elle</sup> S. BOUMAD**, Doctorante à l'université Blida-1-et co-promotrice pour son aide, ses discussions enrichissantes, ses orientations et ses encouragements. .*

*Qu'il nous soit permis de remercier **Mr. M.DERBAL**, maître de conférences à l'université Blida-1-, pour sa gentillesse, ses qualités scientifiques et son aide, qu'ils trouvent ici l'expression de nos profonde gratitude.*

*Nos profonde reconnaissance et sincères remerciements s'adressent à **Mr O.BOURAS**, professeur à l'Université de Blida-1- et **M<sup>elle</sup> N. KABOUYA**, Doctorante à l'université pour leurs nombreux et précieux conseils.*

*Nous adressons nos sincères remerciements aux membres de jury d'avoir accepté de nous honorer de leurs présence pour juger ce travail*

*Nous exprimons nos profondes reconnaissance envers tous ceux et celles qui ont assisté dans la réalisation de ce mémoire, en particulier **M<sup>me</sup> F. HARRAR**, Ingénieur au Laboratoire de Matériaux à l'Université de Blida-1-*

*Une attention toute particulière aux membres du Département de Génie des procédés pour l'aide technique et le travail administratif qu'ils nous ont apportés.*

## *Dédicace*

*Je dédie ce travail :*

*A mes **p**arents et mes sœurs pour leurs amours, leurs encouragements, leurs judicieux  
conseils durant toutes mes années d'étude*

*A mon cher binôme : **R**omaissa*

*A mes **a**mis qui m'ont soutenu, partagé avec moi de durs moments mais aussi des moments  
de joie.*

*A tout le personnel et tous mes collègues qui m'ont soutenu tout au long de mes études, au  
niveau de l'université SAAD DAHLEB BLIDA.*

**Cherouati Wisséme**

## *Dédicace*

*Avec l'aide et la grâce de Dieu est achevé ce modeste travail que je dédie :*  
*A mes parents et sidi pour leurs sacrifices et amours durant toutes mes années d'étude*  
*A mes frères et mes sœurs*  
*A mes oncles : Mohamed et Abd El Kader*  
*A ma deuxième famille : mon oncle Belkacem, Tata Asia, Sihem, Soumia, Imen...*  
*A Mon cher binôme: Wisséme*  
*A tous ceux qui m'ont encouragé pendant la durée de la réalisation de ce travail*  
*A tout le personnel et tous mes collègues qui m'ont soutenu au long de mes études, au*  
*niveau de l'université SAAD DAHLEB BLIDA.*

**Megtouf Romaiassa**

## TABLE DES MATIERES

<b>Résumé</b>	
<b>Remerciements</b>	
<b>Liste des Figures</b>	
<b>Liste des tableaux</b>	
<b>Introduction générale</b>	1
<b>CHAPITRE 1 : LA PHOTOCATALYSE</b>	
1. Introduction	3
2. Photocatalyse hétérogène	3
3. Semi-conducteur	8
4. Avantages de la photocatalyse	12
<b>CHAPITRE 2 : LE CHARBON ACTIF</b>	
1. Définition	13
2. Propriétés et caractérisations physico-chimiques des charbons actifs	13
3. Les différentes formes du charbon actif	18
4. Utilisation du charbon actif	19
5. Procèdes de fabrication du charbon actif	20
<b>CHAPITRE 3: LES COLORANTS</b>	
1. Introduction	23
2. Généralités sur les colorants	23
3. Classification des colorants	24
4. Utilisation et application des colorants	25
5. Aperçu des colorants étudié Vert de Malachite (VM)	25
6. Impacts environnementaux et humains des colorants textiles	26
<b>CHAPITRE 4: MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES</b>	
1. Introduction	28
2. Echantillonnage	28
3. Préparations des catalyseurs a base du TiO <sub>2</sub> /CA et ZnO/CA	30
4. Caractérisation des matériaux élaborés TiO <sub>2</sub> /CA et ZnO/CA	31
5. Etude de la dégradation photocatalytique du colorant Vert Malachite	32
<b>CHAPITRE 5: RESULTATS ET DISCUSSIONS</b>	
1. Caractérisation des matériaux élaborés TiO <sub>2</sub> /CA et ZnO/CA	34
2. Etude de la dégradation photocatalytique du colorant Vert Malachite	39
<b>Conclusion Générale</b>	48

## **LISTE DES FIGURES**

### **CHAPITRE 1 : LA PHOTOCATALYSE**

- Figure 1.1** : Schéma global de la photo catalyse hétérogène 4
- Figure 1.2** : Schéma de la maille élémentaire et de l'enchaînement des octaèdres  $\text{TiO}_6$  10
- Figure 1.3** : Les différentes phases cristallographiques de l'oxyde de zinc 11
- Figure 1.4**: Représentation schématique d'un octaèdre de  $\text{WO}_3$  en phase cubique 12

### **CHAPITRE 2 : LE CHARBON ACTIF**

- Figure 2.1** : Structure moléculaire d'un charbon actif 14
- Figure 2.2** : Représentation schématique de la structure des pores d'un charbon actif 15
- Figure 2.3** : Structure graphitique des microcristaux de charbon 16
- Figure 2.4** : Différentes formes du charbon actif 18
- Figure 2.5** : Les étapes de fabrication du charbon actif 20

### **CHAPITRE 3 : LES COLORANTS**

- Figure 3.1** : Structure générale du Vert de Malachite 25

### **CHAPITRE 4 : MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES**

- Figure 4.1** : Prétraitement de la matière première 28
- Figure 4.2** : Schéma représentatif des étapes de préparation du CAL 29

### **CHAPITRE 5: RESULTATS ET DISCUSSIONS**

- Figure 5.1** : isotherme d'adsorption-désorption de  $\text{N}_2$  à 77 K du charbon actif luffa 35
- Figure 5.2** : Imagerie MEB de la luffa brute (a) et le CAL (b) 36
- Figure 5.3** : Diffractogrammes DRX des photocatalyseurs (a)  $\text{TiO}_2$  – CAL-70-30%, (b)  $\text{TiO}_2$  – CAL-90-10%, (c)  $\text{TiO}_2$  – CAC-90-10% et (d) ZnO 38
- Figure 5.4** : La courbe d'étalonnage de Vert Malachite 39
- Figure 5.5** : teste de photolyse du colorant VM 40
- Figure 5.6**: Rendement d'adsorption du colorant VM pour les photocatalyseurs  $\text{TiO}_2$  /CAC préparés par la méthode mécanique en fonction du temps 41
- Figure 5.7** : Rendement d'adsorption du colorant VM sur les photocatalyseurs  $\text{TiO}_2$  /CAL préparés par la méthode mécanique en fonction du temps 41
- Figure 5.8** : Rendement d'adsorption du colorant VM sur les semi-conducteurs  $\text{TiO}_2$  et ZnO en fonction du temps 42



- Figure 5.9** : Rendement d'adsorption du colorant VM sur les photocatalyseurs TiO<sub>2</sub>/CAL préparés par la méthode sol-gel en fonction du temps 42
- Figure 5.10** : Rendement d'adsorption du colorant VM sur le photocatalyseur ZnO/CAL de proportion 70-30% préparés par la méthode sol/gel en fonction du temps 43
- Figure 5.11** : Taux de photodégradation du colorant VM pour les photocatalyseurs TiO<sub>2</sub>/CAC préparés par la méthode mécanique en fonction du temps 43
- Figure 5.12** : Taux de photodégradation du colorant VM pour les photocatalyseurs TiO<sub>2</sub>/CAL préparés par la méthode mécanique en fonction du temps 44
- Figure 5.13** : Taux de photodégradation du colorant VM pour les semi-conducteurs TiO<sub>2</sub> et ZnO en fonction du temps 44
- Figure 5.14** : Taux de photodégradation du colorant VM pour les photocatalyseurs TiO<sub>2</sub>/CAL préparés par la méthode sol-gel en fonction du temps 45
- Figure 5.15** : Taux de photodégradation du colorant VM pour les photocatalyseurs ZnO/CAL préparés par la méthode sol-gel en fonction du temps 45
- Figure 5.16** : Effet de la concentration de VM pour les catalyseurs TiO<sub>2</sub>/CAC préparé par la méthode mécanique avec différentes proportions 46
- Figure 5.17** : Effet de la concentration de VM pour les catalyseurs TiO<sub>2</sub>/CAL préparé par la méthode mécanique avec différentes proportions 46
- Figure 5.18** : Effet de la concentration de VM pour le catalyseur ZnO /CAL de proportion 70-30% 47

## **LISTE DES TABLEAUX**

### **CHAPITRE 1 : LA PHOTOCATALYSE**

<b>Tableau 1.1 :</b> Energie de bande interdite et longueur d'onde d'activation des différents semi-conducteurs	8
<b>Tableau 1.2 :</b> Propriétés du dioxyde de titane	9
<b>Tableau 1.3:</b> Les phases de WO <sub>3</sub>	12

### **CHAPITRE 2 : LE CHARBON ACTIF**

<b>Tableau 2.1 :</b> Répartitions des pores du charbon actif	17
<b>Tableau 2.2 :</b> Avantages et inconvénients du charbon actif en poudre	18
<b>Tableau 2.3 :</b> Avantages et inconvénients du charbon actif granulé	19

### **CHAPITRE 3 : LES COLORANTS**

<b>Tableau 3.1:</b> Principaux groupes chromophores et auxochromes	24
<b>Tableau 3.2 :</b> Les différentes caractéristiques du vert de malachite	26

### **CHAPITRE 4 : MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES**

<b>Tableau 4.1 :</b> Proportion des masses des catalyseurs utilisé dans les tests expérimentaux.	32
--	----

### **CHAPITRE 5: RESULTATS ET DISCUSSIONS**

<b>Tableau 5.1 :</b> point de charge nulle de CAC et TiO <sub>2</sub> et des différents catalyseurs	34
<b>Tableau 5.2 :</b> point de charge nulle de CAC et TiO <sub>2</sub> et des différents catalyseurs	34
<b>Tableau 5.3 :</b> point de charge nulle de ZnO et CAL et des différents catalyseurs TiO <sub>2</sub> /CAL	35
<b>Tableau 5.4 :</b> résultats de la surface spécifique et le volume poreux de CAL	36

## INTRODUCTION GENERALE

Bien que les technologies d'épuration des eaux aient fortement progressé, elles se heurtent toujours à certaines molécules difficilement dégradables telles que les pesticides [1], différentes résidus industriels ou agricoles et des colorants qui sont utilisés en grande quantités dans le secteur du textile à travers le monde. Cette dernière menace dangereusement la qualité des eaux et l'environnement en général. L'effet de ces polluants sur la santé et de leurs risques écologiques nécessite un développement des procédés plus efficaces capables de dégrader des polluants récalcitrants aux méthodes conventionnelles [2].

L'élimination de ces polluants à partir des rejets industriels est très souvent réalisée par des traitements chimiques classiques tels que : la décantation, coagulation floculation, adsorption,...etc. Les eaux résiduaires traitées par ces procédés contiennent encore des polluants et sont chargées du fait du nombre de réactifs ajoutés. Dans la plupart des cas, ces procédés sont très onéreux. Il est nécessaire de réfléchir à des techniques d'efficacité sévère.

Le traitement photocatalytique se présente comme une technologie de choix pour la dépollution et l'intégration de ces eaux usées [3], car il s'agit d'un système performant, simple et économique. Ces différentes caractéristiques attractives ont engendré un grand intérêt de la part des chercheurs pour la compréhension, l'optimisation et l'application industrielle de ce procédé.

Tout procédé nécessite, outre les produits nécessaires au traitement, une source d'énergie. L'énergie solaire disponible tout au long de l'année avec des intensités variables peut constituer une source alternative utilisable surtout dans les pays en voie de développement. En effet, cette source d'énergie renouvelable est gratuite et inépuisable, elle est de loin l'énergie la plus abondante sur Terre.

Pour cela, le but de ce présent travail est la dépollution des eaux contaminées par les colorants textiles par voie photocatalytique, exclusivement par le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ), et l'oxyde du zinc ( $\text{ZnO}$ ) sous irradiation solaire. Le polluant cible choisi dans le cadre de cette étude est le Vert Malachite qui est largement employé dans l'industrie textile Algérienne.

Le présent mémoire comporte cinq chapitres principaux. Une revue bibliographique présente une généralité sur la photocatalyse hétérogène et les semi-conducteurs, les charbons actifs et leurs différentes formes, utilisation et le procédé de fabrication ainsi qu'un aperçu sur les colorants organiques. La méthodologie de la recherche expérimentale est ensuite détaillée. L'ensemble des résultats expérimentaux sont analysés, discutés et commentés. Un compte tenu sur l'efficacité de charbon actif *Luffa Cylindrica* comme précurseur et les perspectives de son utilisation future comme support catalytique sont envisagées.

## CONCLUSION GENERALE

L'objectif principal de ce présent travail étant d'abord de préparer un charbon actif à partir des fibres linocellulosiques « *Luffa cylindrica* ». Par la suite, utiliser ce charbon comme support catalytique aux semi-conducteurs ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ) à différents taux, dans le but de dégrader des polluants textiles en phase liquide sous l'effet de la photocatalyse solaire. Afin de montrer l'efficacité de ces photocatalyseurs, nous avons utilisé un colorant cationique (Vert Malachite) couramment détectés dans les effluents industriels surtout celle des textiles.

La caractérisation par la microscopie électronique à balayage permet de voir la morphologie de la surface de la luffa brute et le charbon actif élaborés ainsi que l'effet positif de l'agent activant sur la taille des pores.

L'identification de la surface spécifique par l'analyse BET montre l'obtention d'une surface spécifique allant jusqu'à  $1200\text{m}^2/\text{g}$  et un volume mésoporeux assez important. Ces deux caractéristiques texturales donnent un aperçu sur la bonne qualité du charbon actif obtenu.

L'analyse de Diffraction des Rayons-X montre que la phase cristalline dominante dans les photocatalyseurs à base de  $\text{TiO}_2$  est l'anatase qui a été améliorée par l'ajout de charbon actif en augmentant son intensité par rapport aux phases rutile et brookite. L'anatase est la phase de l'oxyde de titane la plus active.

Les tests photocatalytiques montrent que les photocatalyseurs déposés sur le charbon actif luffa cylindrica par la méthode de mélange mécanique, donnent un meilleur taux de dégradation égale à 99%.

Les résultats de photodégradation obtenus indiquent que le photocatalyseur  $\text{TiO}_2$  a un bon pouvoir photocatalytique avec une solution de VM acide à  $\text{pH} = 4.5$ , une concentration de colorant :  $50\text{ mg/l}$  et une proportion de 30% en charbon actif.

Les taux de dégradation de vert malachite obtenus par les photocatalyseurs déposés sur charbon actif luffa, sont assez meilleurs que ceux des photocatalyseurs déposés sur charbon actif commerciale et des semi-conducteurs seuls atteignant les 99%.

Ces résultats aussi prouvent que l'utilisation de l'oxyde de titane et l'oxyde de zinc dans la photodégradation des colorants organiques textiles est très intéressante, mais le  $\text{TiO}_2$  reste le semi-conducteur le plus utilisé grâce à sa stabilité.

Enfin, nous suggérons pour la suite de ce travail, d'étudier les points suivants :

- Étude de la photodégradation des colorants organiques en utilisant une source lumineuse artificielle (lampe UV- vis) ;
- Étude de l'effet de la photodégradation sur deux ou plusieurs colorants à la fois.
- Tester ces photocatalyseurs en phase gazeuse, par exemples pour l'oxydation des matières organiques volatiles VOC ;
- L'investigation des autres méthodes pour déposer les semi-conducteurs sur la surface du charbon actif de luffa afin d'améliorer ces performances vis-à-vis la photodégradation ;
- Amélioration du taux de dégradation/conversion des polluants en faisant varier certains paramètres telle que la concentration du polluant, concentration en photocatalyseur, pH de la solution.....etc.

## CHAPITRE 5

### RESULTATS ET DISCUSSIONS

#### 5.1. Caractérisations des matériaux élaborés TiO<sub>2</sub>/CA et ZnO/CA

##### 5.1.1. Burn off

Les résultats des calculs du rendement (Burn off) du charbon actif préparé sont présentés au tableau 5.1 suivant :

**Tableau 5.1 : Le rendement du charbon actif.**

Nombre d'activation	1	2	3	4
Burn off (%)	71.30	64,5	62.20	68.97

D'après ces résultats, le charbon actif luffa cylindrica obtenu a un bon rendement qui résulte d'une perte de masse assez importante. Ceci est dû à la libération des produits volatiles et à la déshydratation que subit le précurseur lors de la pyrolyse sous l'effet de l'agent chimique activant. En effet, l'activation ou la carbonisation à haute température, des structures polymères, décompose et libère la plupart des éléments inorganiques, principalement de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'azote sous forme de liquide (appelé aussi goudrons) et de gaz, laissant un squelette carboné rigide, sous la forme des feuilles et de bandes aromatiques [20].

##### 5.1.2. Point de charge nulle (PZC)

Les résultats des point de charge nulle des différents matériaux élaborés sont présentés aux tableaux 5.2 et 5.3 suivants :

**Tableau 5.2 : point de charge nulle de CAC et TiO<sub>2</sub> et des différents catalyseurs.**

Photocatalyseurs	TiO <sub>2</sub>	CAC	TiO <sub>2</sub> /CAC 70-30%	TiO <sub>2</sub> /CAC- 90-10%	TiO <sub>2</sub> /CAC 10-90%
PZC	6,5	7,6	7	6,5	8,5

**Tableau 5.3** : point de charge nulle de ZnO et CAL et des différents catalyseurs TiO<sub>2</sub>/CAL.

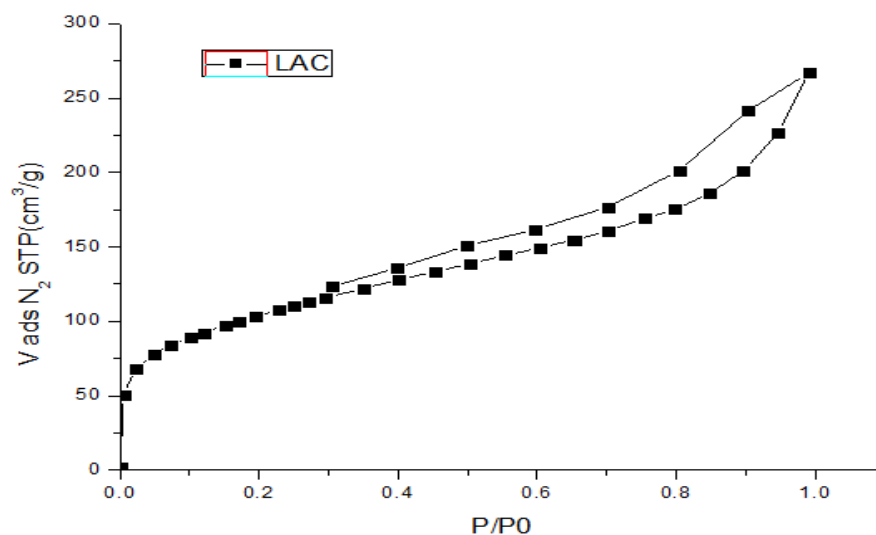
Photocatalyseurs	ZnO	CAL	TiO <sub>2</sub> /CAL-70-30%	TiO <sub>2</sub> /CAL-90-10%	TiO <sub>2</sub> /CAL10-90%
PZC	8	6,7	5,5	4,8	2,5

D'après les résultats pH(PZC) obtenus des différents matériaux, semi-conducteur, CAC et SC/CAC, nous remarquons que le point de charge nulle est supérieurs à 6.00 cela veut dire qu'à pH inférieure à 6,66 la surface est prédominante par les charges positives or à pH supérieur elle est chargée négativement cela se vérifie par d'autres travaux effectués auparavant [45].

Pour les échantillons TiO<sub>2</sub>/CAL-70-30%, TiO<sub>2</sub>/CAL-90-10% et TiO<sub>2</sub>/CAL10-90%. Le pH<sub>pzc</sub> est inférieur à 5.00, ceci se traduit par la formation de sites acide sur du charbon dus à l'imprégnation par l'acide phosphorique.

### 5.1.3. La surface spécifique BET

La figure 5.1 suivante représente l'isotherme d'adsorption-désorption de N<sub>2</sub> à 77 K du charbon actif de luffa préparé.



**Figure 5.1** : isotherme d'adsorption-désorption de N<sub>2</sub> à 77 K du charbon actif luffa.

L'isotherme BET du charbon actif luffa préparé est de type IV selon la classification d'IUPAC. Elle présente des boucles d'hystéresis significatives d'un phénomène de



condensation capillaire. En effet, les charbons actifs obtenus par activation à l'acide phosphorique, présentent une hystérésis de type H1, souvent associés à des adsorbants ayant une distribution étroite de taille des pores et formation des mésopores [46].

L'application de l'équation de la BET montre une surface spécifique très importante aux alentours de  $1200\text{m}^2/\text{g}$  avec un volume mésoporeux assez développé. Tous ces résultats révèlent l'obtention d'un bon charbon actif de point de vue structure et porosité.

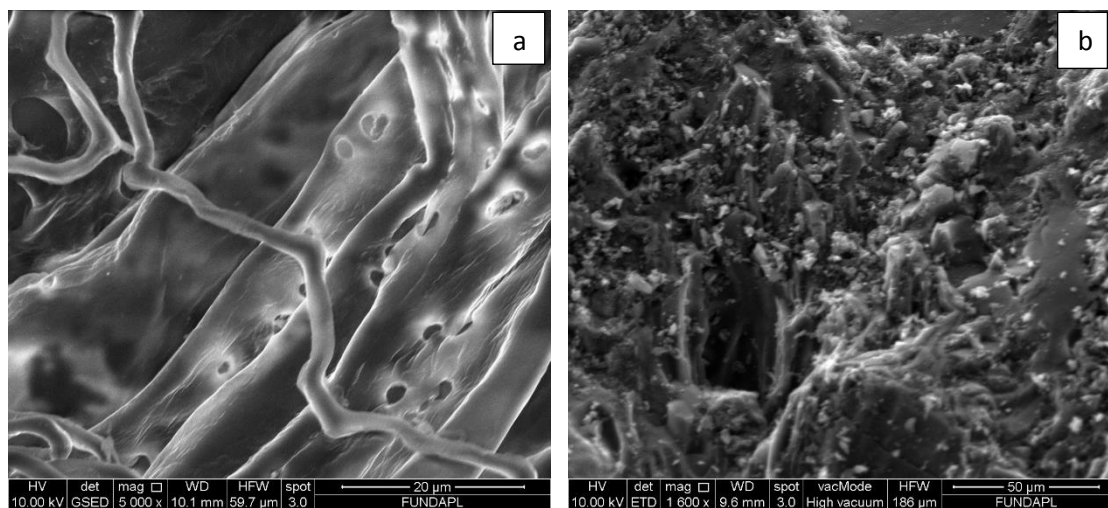
Les résultats de la surface spécifique obtenus ainsi que le volume poreux sont donnés dans le tableau 5.4 ci-dessous :

**Tableau 5.4** : résultats de la surface spécifique et le volume poreux de CAL

	Ssp BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	V méso ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	V micro ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	V totale ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
CAL	1172	0,541	0,07	0,611

#### 5.1.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La figure 5.2. ci-dessous montre la morphologie des fibre brute ainsi que de charbon actif luffa cylindrica obtenue par l'analyse MEB



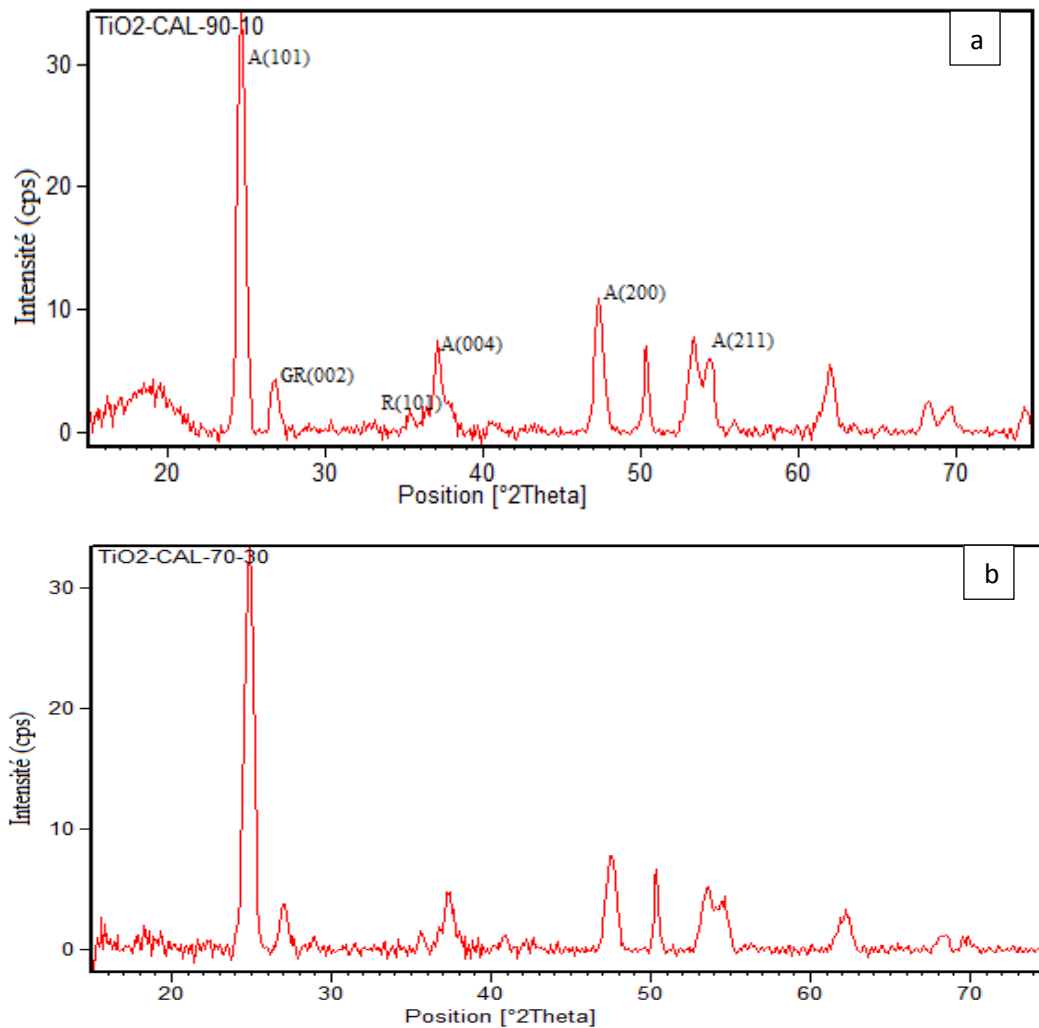
**Figure 5.2** : Imagerie MEB de la luffa brute (a) et le CAL (b)

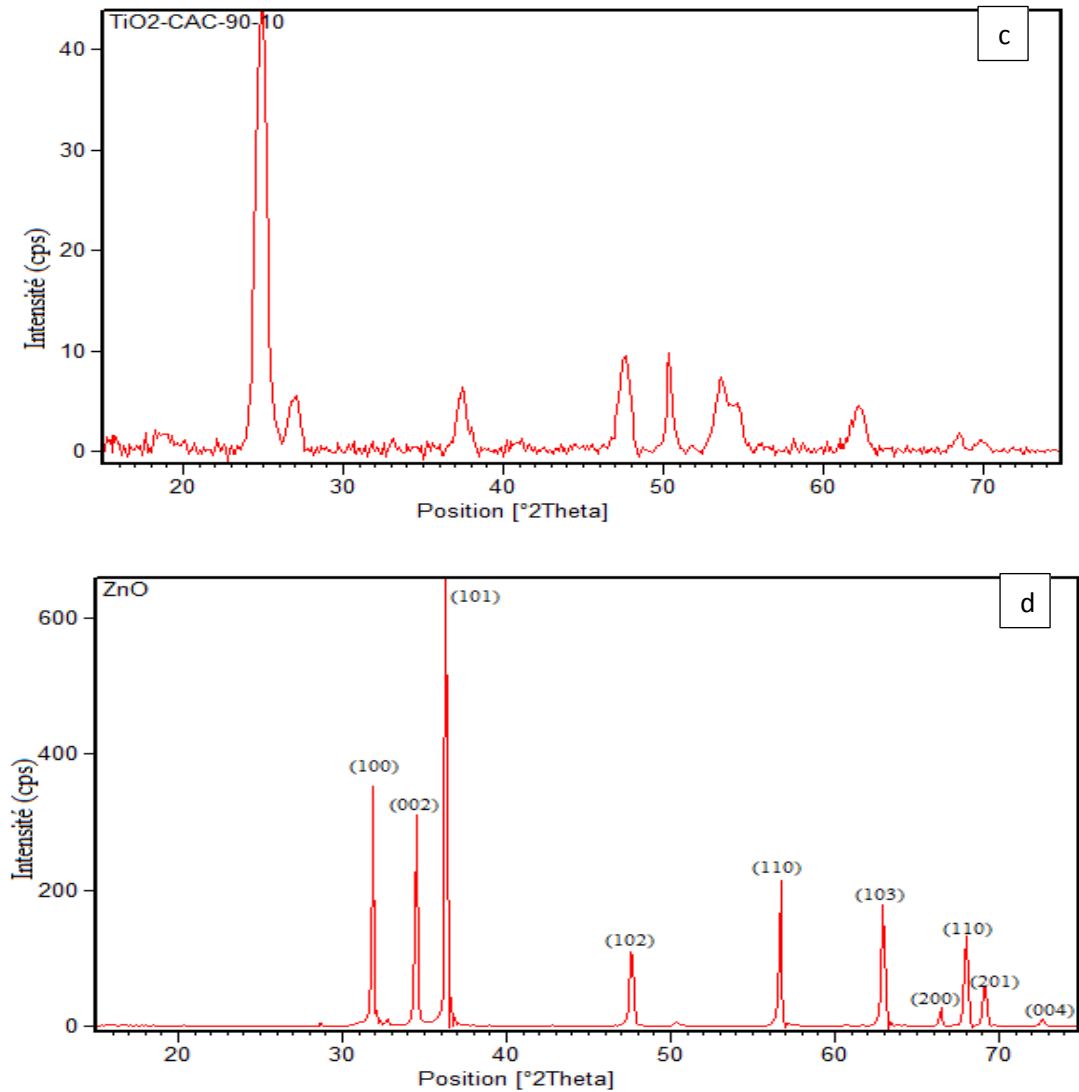
La figure 5.2.(a) montre un aspect non homogène de la surface. C'est un cordon fibreux brut qui présente une microstructure spongieuse où les fibres cellulaire ou microfibrilles sont liées entre elles par un ciment naturel qui est *la lignine*, formant un réseau capillaire circonscrit par un canal central [47].

Sur l'imagerie 3.2(b), une large distribution des pores se trouve sur la surface du charbon actif luffa. Cela montre la structure fibreuse et poreuse du charbon. Ce changement dans la structure de la fibre est due à l'effet de l'acide phosphorique lors de la préparation du charbon actif.

#### 5.1.5. La Diffraction des Rayons X (DRX)

Les résultats de l'analyse DRX sont représentés dans la figure (figure 5.3) suivante :





**Figure 5. 3** : Diffractogrammes DRX des photocatalyseurs (a) TiO<sub>2</sub> – CAL-70-30%, (b) TiO<sub>2</sub> – CAL-90-10%, (c) TiO<sub>2</sub> – CAC-90-10% et (d) ZnO.

Les différents diffractogrammes de l'analyse DRX des photocatalyseurs à base de TiO<sub>2</sub> ont montré une pique majoritaire très intense avec une réflexion localisée à  $2\theta$  qui égale à  $24.69^\circ$  (101) associée à la phase Anatase (A) de l'oxyde de titane. D'autres piques Anatase sont aussi présentes à  $37.15^\circ$  (004),  $47.38^\circ$  (200) et  $53.66^\circ$  (211). Une pique de la phase rutile (R) a été enregistrée à  $2\theta = 35.41^\circ$  (101) et une associée au graphite (GR) à  $2\theta = 26.80^\circ$  (002) [48.49]. Ces résultats ont vérifié que la phase cristalline dominante dans ces échantillons est l'anatase qui est la phase la plus active des phases de l'oxyde de titane.

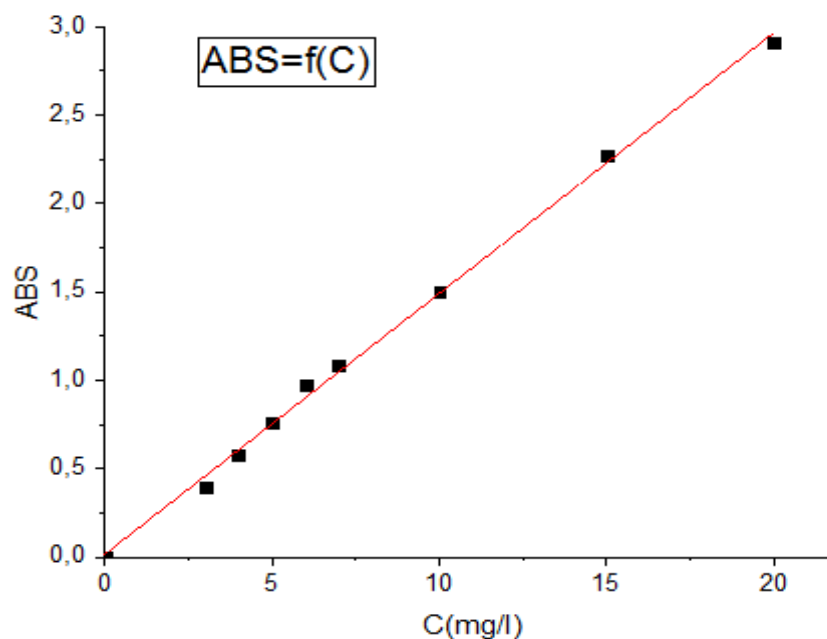
Pour l'oxyde de zinc, le diffractogramme DRX a montré la présence de sa structure cristalline typique wurtzite (hexagonale) correspondante aux piques à  $2\theta$  égale à  $31.87^\circ$ ,  $34.52^\circ$ ,  $36.32^\circ$ ,  $47.61^\circ$  et  $50.43^\circ$  indexées respectivement comme (100), (002), (101), (102),

(110), (103), (200), (112), (201), (004)[50]. Aucune pique à part ZnO caractérisant des impuretés n'a été observée, ce qui montre la bonne nature cristalline de ce semi-conducteur.

## 5.2. Étude de la dégradation photocatalytique du colorant Vert Malachite

### 5.2.1 Courbe d'étalonnage

La figure 5.4 suivante représente la courbe d'étalonnage du colorant VM obtenue par l'analyse microscopique-UV utilisée pour les calculs des taux de dégradation du colorant étudié.



**Figure 5.4** : La courbe d'étalonnage de Vert Malachite

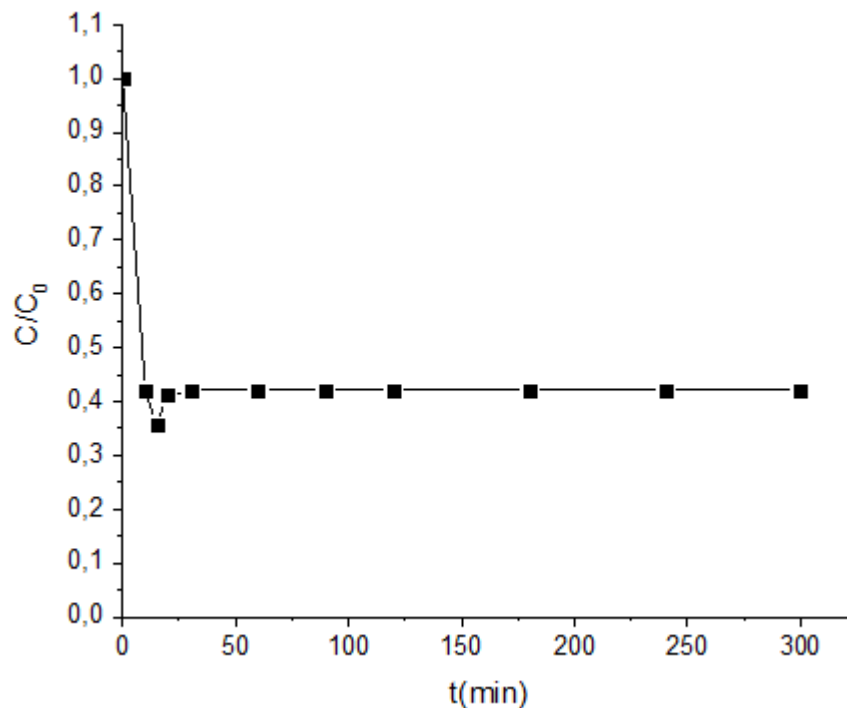
### 5.2.2. Tests photocatalytiques

Plusieurs expériences ont été faites pour tester l'activité photocatalytique des différents photocatalyseurs SC/CA. Les solutions aqueuses du colorant VM sont traitées par les photocatalyseurs ( $\text{TiO}_2$  – CAL-70-30%,  $\text{TiO}_2$  – CAL-90-10%,  $\text{TiO}_2$  – CAC-70-30%,  $\text{TiO}_2$  – CAC-90-10%,  $\text{TiO}_2$  et ZnO) préparés par différentes méthodes (mélange mécanique et sol-gel) sous irradiation solaire ou à l'obscurité pour l'étape d'adsorption.

Les différents résultats obtenus sont illustrés dans les figures présentées ci-dessous :

### 5.2.2.1. Test photolyse

La solution aqueuse du colorant VM ( $50 \text{ mg.l}^{-1}$ ) à été traitée par irradiation solaire en absence de photocatalyseur. Les résultats de photolyse sont illustrés dans la figure 5.5 ( $C/C_0 = f(t)$ , où 'C' est la concentration de la solution colorée à temps 't' ; 'C<sub>0</sub>' est la concentration initiale ; et 't' est le temps d'irradiation). D'après cette figure, l'expérience de photolyse a montré que moins de 50% de vert malachite a été dégradé après quinze minutes d'irradiation, ce qui indique que le colorant tout seul ne suffit pas pour la dégradation du colorant, donc on doit introduire le catalyseur adéquat pour la dégradation

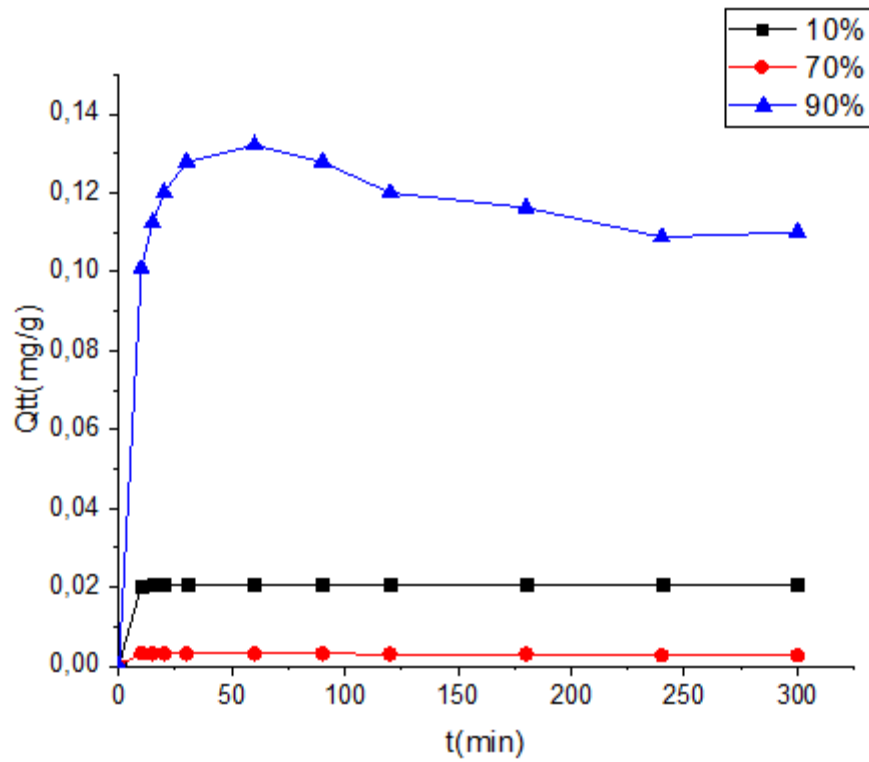


**Figure 5.5 :** teste de photolyse du colorant VM.

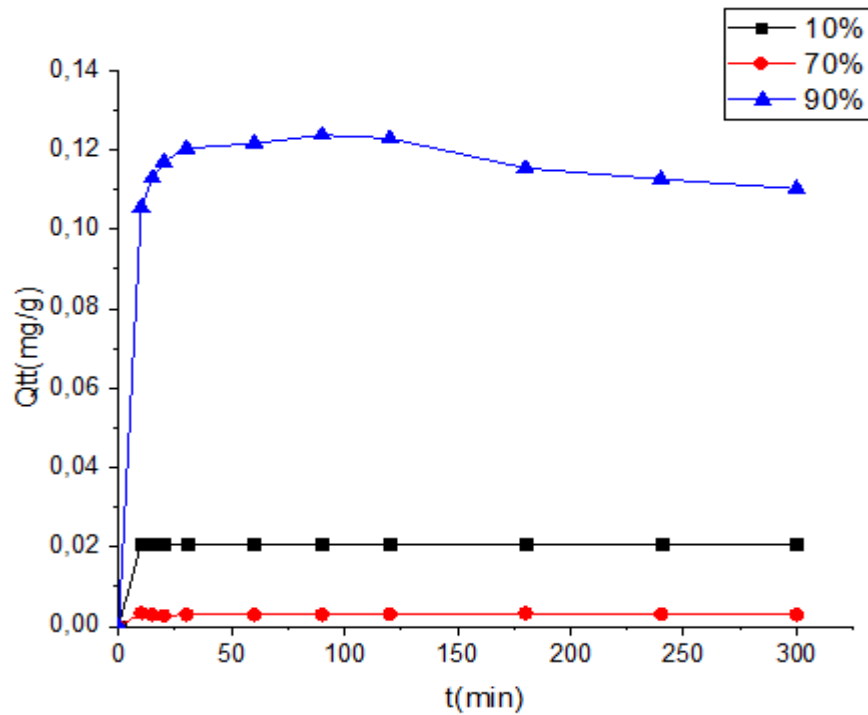
### 5.2.2.2. Test d'adsorption de colorant par les différents photocatalyseurs

Le test d'adsorption à été réalisé afin de vérifier l'effet de la présence du catalyseur sur la dégradation du colorant VM. Les résultats d'adsorption en présence des différents catalyseurs et en absence de la lumière sont présentés sur les figures 5.6, 5.7, 5.8, 5.9, 5.10.

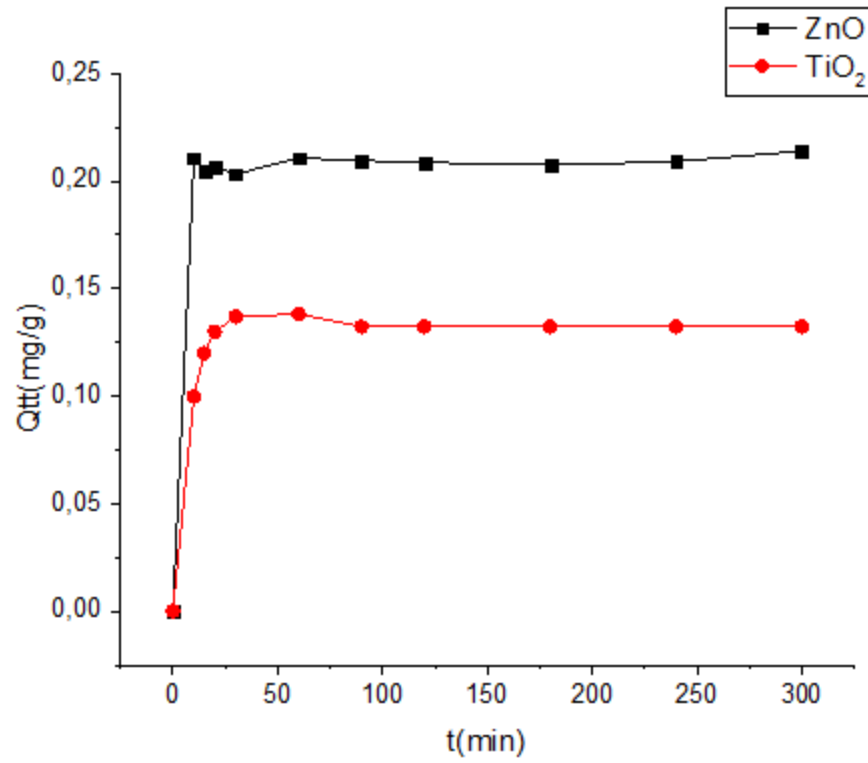
D'après les résultats obtenus, on constate que les rendements d'adsorption pour tous les photocatalyseurs sont faibles, l'équilibre d'adsorption est atteint au bout de dix minutes. On peut dire, que les photocatalyseurs seuls n'arrivent pas à dégrader le polluant, donc les rayonnements lumineux sont nécessaires pour aboutir à la dégradation du VM.



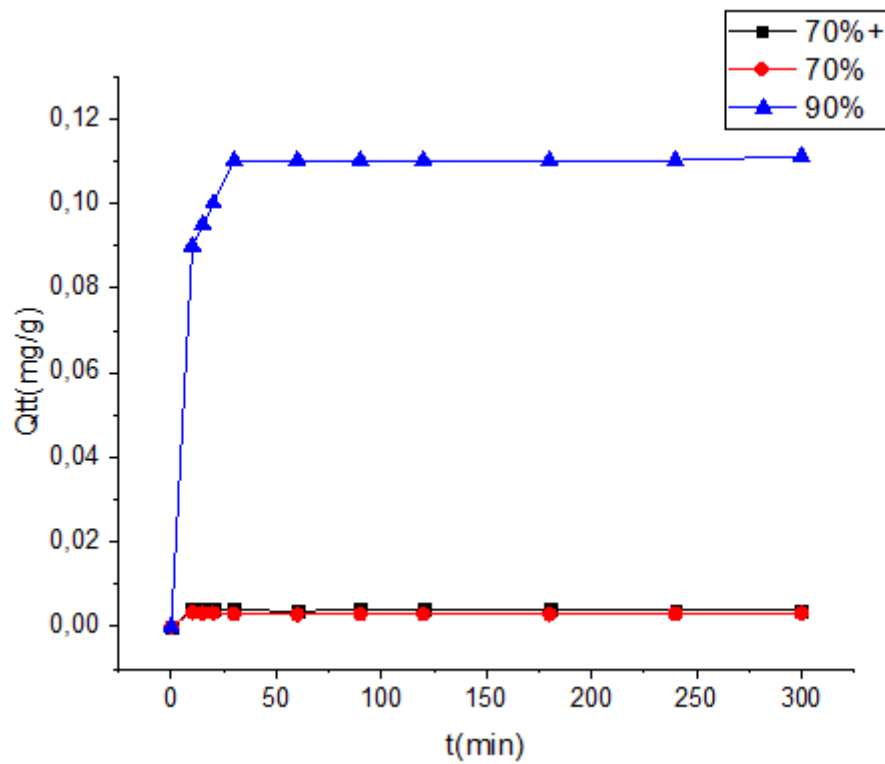
**Figure 5.6 :** Rendement d'adsorption du colorant VM pour les photocatalyseurs TiO<sub>2</sub>/CAC préparés par la méthode mécanique en fonction du temps.



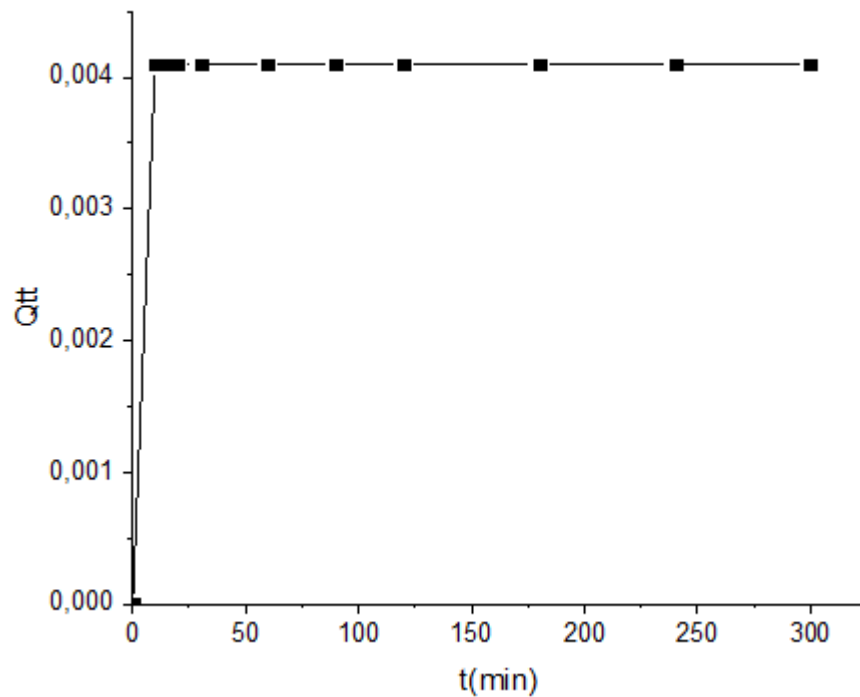
**Figure 5.7 :** Rendement d'adsorption du colorant VM sur les photocatalyseurs TiO<sub>2</sub>/CAL préparés par la méthode mécanique en fonction du temps.



**Figure 5.8 :** Rendement d'adsorption du colorant VM sur les semi-conducteurs TiO<sub>2</sub> et ZnO en fonction du temps.



**Figure 5.9 :** Rendement d'adsorption du colorant VM sur les photocatalyseurs TiO<sub>2</sub>/CAL préparés par la méthode sol-gel en fonction du temps.

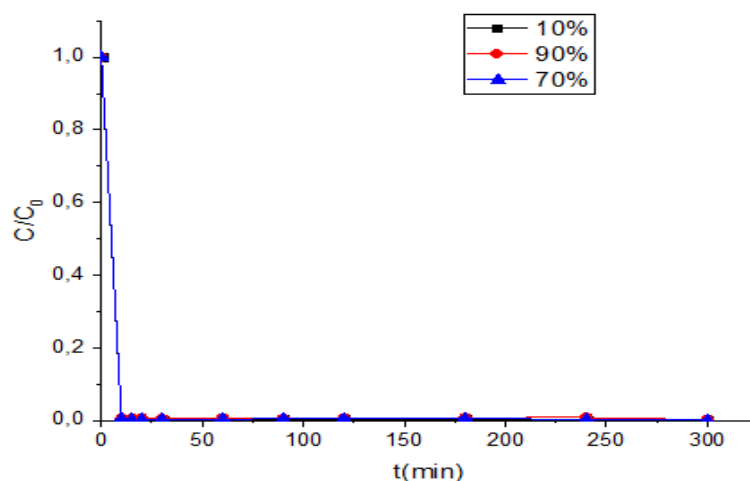


**Figure 5.10** : Rendement d'adsorption du colorant VM sur le photocatalyseur ZnO /CAL de proportion 70-30% préparés par la méthode sol/gel en fonction du temps.

### 5.2.2.3. Activités photocatalytiques des catalyseurs élaborés

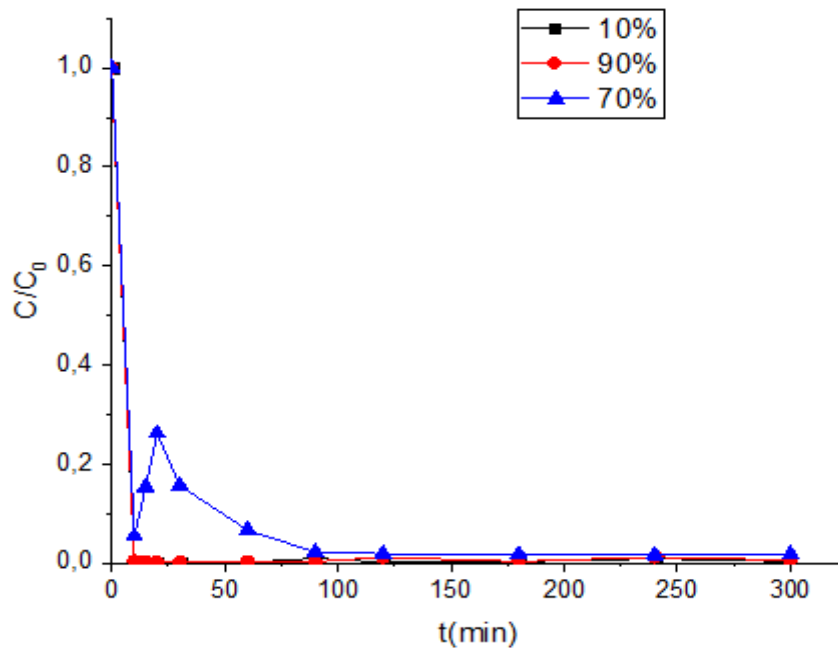
Tous les tests de la photocatalyse ont été faites pour une solution aqueuse de vert malachite de 50mg/l de pH= 4.5 à la température ambiante ( $25 < T(^{\circ}C) < 30$ ).

Les taux de la photodégradation de VM sont illustrés dans les figures 5.11, 5.12, 5.13, 5.14 et 5.15 suivantes :

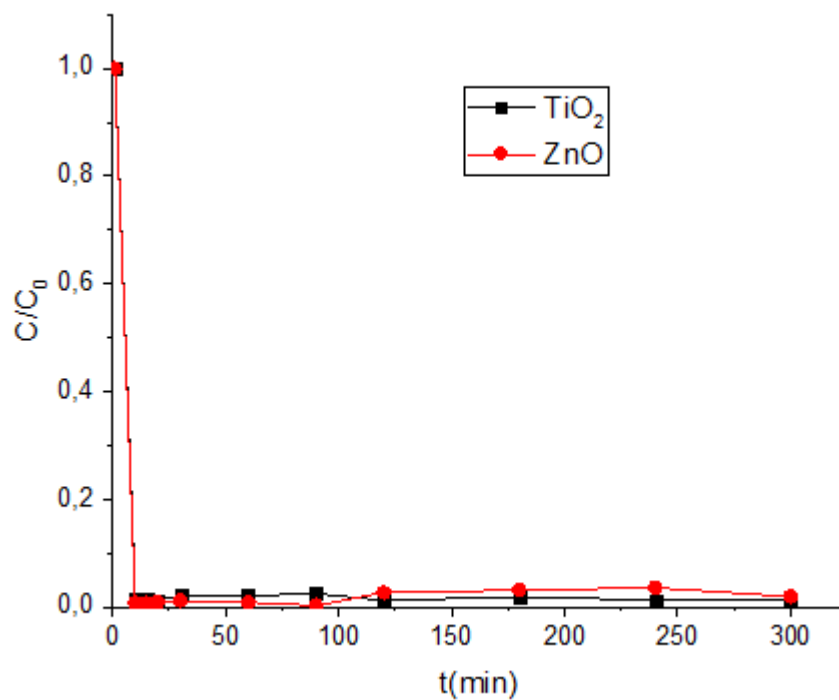


**Figure 5.11** : Taux de photodégradation du colorant VM pour les photocatalyseurs TiO<sub>2</sub>/CAC préparés par la méthode mécanique en fonction du temps.





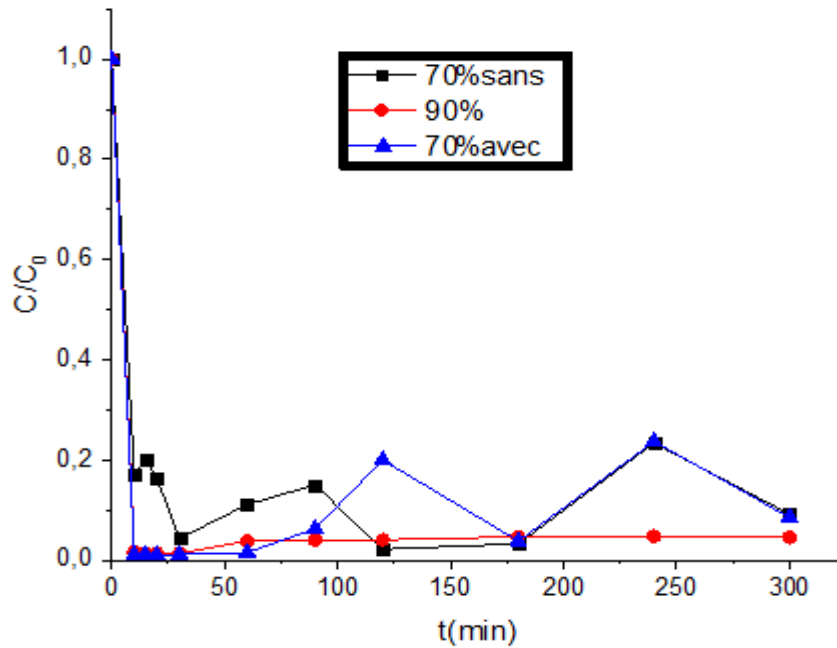
**Figure 5.12** : Taux de photodégradation du colorant VM pour les photocatalyseurs  $\text{TiO}_2/\text{CAL}$  préparés par la méthode mécanique en fonction du temps.



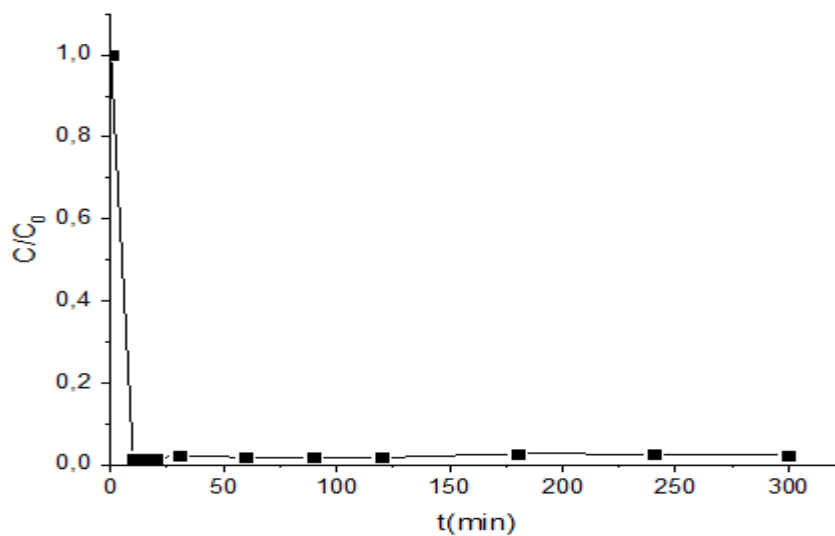
**Figure 5.13** : Taux de photodégradation du colorant VM pour les semi-conducteurs  $\text{TiO}_2$  et  $\text{ZnO}$  en fonction du temps.

D'après les résultats obtenus, et quel que soit la proportion du charbon actif présente dans le photocatalyseur, le taux de la photodégradation de VM est assez élevé.

Pour les photocatalyseurs à base de  $\text{TiO}_2$  déposé sur CAL, le taux de dégradation soit 99.99%. Les mêmes résultats sont observés pour les photocatalyseurs  $\text{TiO}_2/\text{CAC}$ ,  $\text{TiO}_2$  et  $\text{ZnO}$ , cela signifie que le charbon actif luffa cylindrica sert comme un bon précurseur catalytique.



**Figure 5.14 :** Taux de photodégradation du colorant VM pour les photocatalyseurs  $\text{TiO}_2$  /CAL préparés par la méthode sol-gel en fonction du temps.



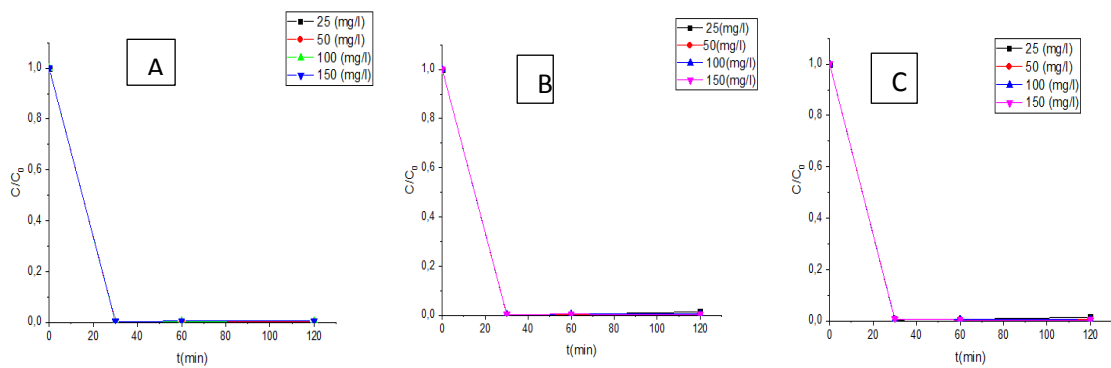
**Figure 5.15 :** Taux de photodégradation du colorant VM pour les photocatalyseurs  $\text{ZnO}$  /CAL préparés par la méthode sol-gel en fonction du temps.

Pour les photocatalyseurs préparés par la méthode sol-gel, ils présentent un taux assez important, d'où, celui présenté par ZnO/CAL est mieux que ceux présenté par TiO<sub>2</sub>/CAL, soit 99.99%

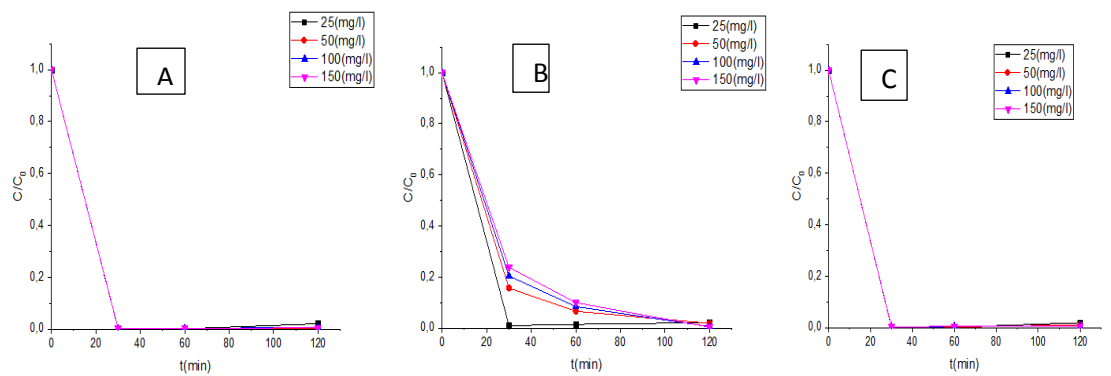
#### 5.2.2.4. Effet des paramètres influençant la photocatalyse

- Effet de la concentration de polluant

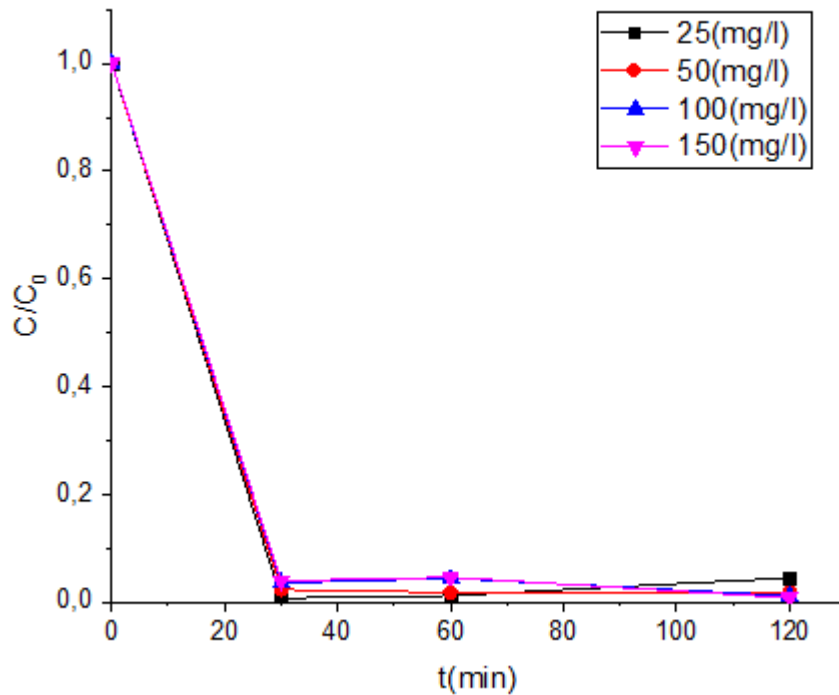
Les résultats de l'effet de ce paramètre sur le taux de dégradation du colorant sont illustrés sur les figures 5.16, 5.17 ci-dessous.



**Figure 5.16 :** Effet de la concentration de VM pour les catalyseurs TiO<sub>2</sub>/CAC préparé par la méthode mécanique (A) 10-90%, (B) 70-30%, (C)90-10%.



**Figure 5.17 :** Effet de la concentration de VM pour les catalyseurs TiO<sub>2</sub>/CAL préparé par la méthode mécanique (A) 10-90%, (B) 70-30%, (C)90-10%.



**Figure 5.18** : Effet de la concentration de VM pour le catalyseur ZnO/CAL de proportion 70-30%.

D'après ces résultats on remarque que plus la concentration initiale du polluant augmente, le taux de dégradation diminue ce qui est logique, car les radicaux libres présents dans la solution ne sont pas suffisants pour le processus de photodégradation lorsque le polluant est présent à des concentrations élevées. Cela signifie que pour des concentrations élevées du polluant, la longueur du trajet des photons entrant dans la solution diminue, ainsi que l'intensité de la lumière solaire qui traverse la solution est absorbée par les molécules du polluant au lieu du catalyseur, et par conséquent la production des radicaux hydroxyles  $OH\cdot$  est baissée, et la finalité est que la dégradation du polluant sera faible [51].

## CHAPITRE 4

### MATERIELS ET METHODES

#### 4.1. Introduction

Afin d'étudier et de mettre en évidence la faisabilité d'utiliser les catalyseurs  $\text{TiO}_2/\text{CA}$  et  $\text{ZnO}/\text{CA}$  dans l'épuration d'eaux contaminées par des colorants textiles, des protocoles technique et dispositifs expérimentaux sont mis en œuvre. Ainsi, ce chapitre a pour objectif de fournir un aperçu détaillé du travail expérimental.

#### 4.2. Echantillonnage

La luffa collectée a été lavée abondamment à l'eau de robinet tiède puis à l'eau distillée une dizaine de fois afin d'éliminer toute impuretés. Ensuite mis dans une étuve à  $90^\circ\text{C}$  pendant 24h.

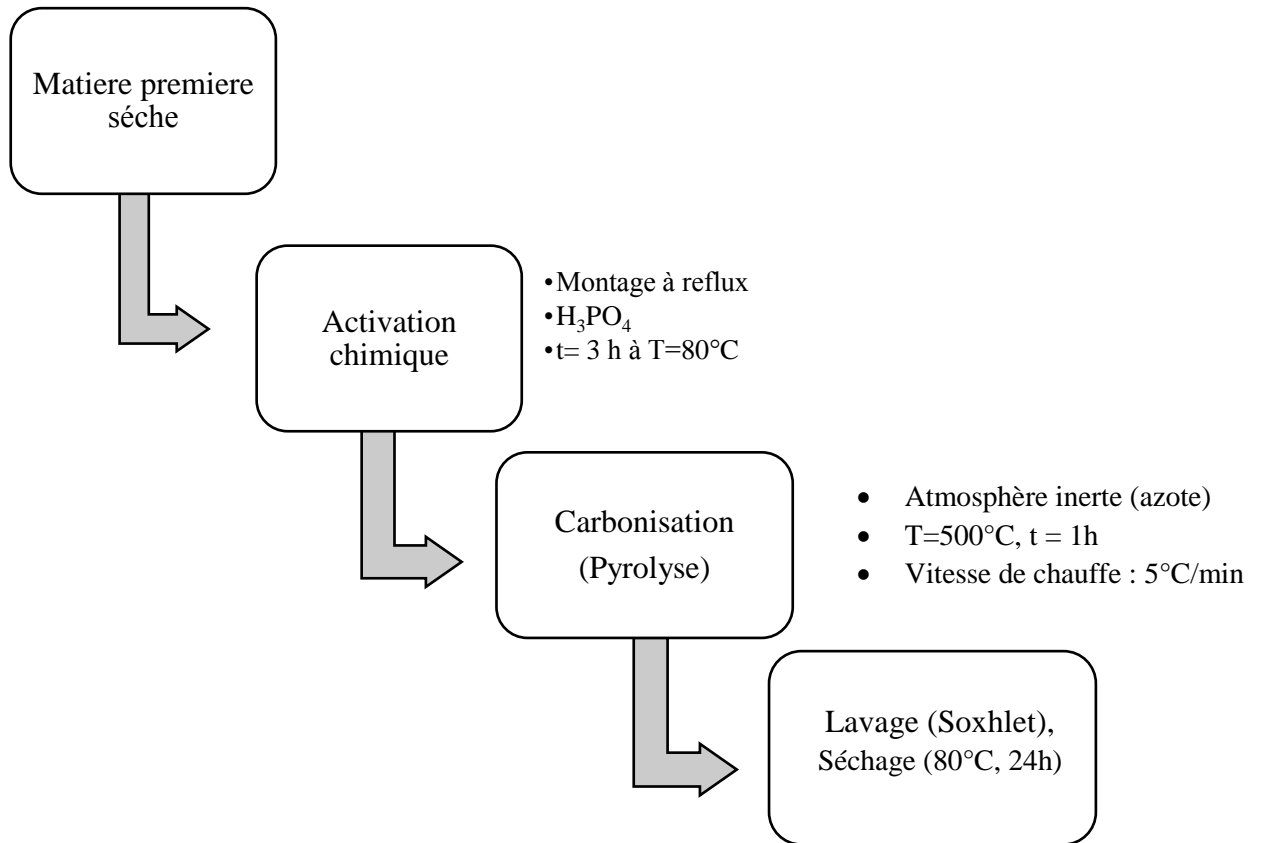
Après le broyage réalisé à l'aide d'un moulin à café électrique, les particules sont tamisées et la fraction inférieure à  $800\ \mu\text{m}$  a été retenue.



**Figure 4.1** : Prétraitement de la matière première (a) : La luffa après séchage, (b) : La luffa découpé, (c) : Le tamisage de la luffa, (d) : La luffa retenue ( $\phi=800\mu\text{m}$ ).

#### 4.2.1. Préparations du charbon actif à base de la Luffa (CAL)

Afin de transformer la luffa collectée en charbon actif, elle doit d'abord subir les opérations indiquées sur le schéma suivant.



**Figure 4.2** : Schéma représentatif des étapes de préparation du CAL

##### 4.2.1.1. Activation chimique

L'imprégnation des fibres de la luffa a été faite à l'aide de l'acide phosphorique ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) à 85% avec un rapport  $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{Luffa}$  de 3g/g. Le mélange a été porté à reflux, sous une agitation pendant 3 heures à une température de  $80^\circ\text{C}$  (Appendice a.1).

##### 4.2.1.2. Carbonisation (pyrolyse)

La carbonisation du mélange a été effectuée à l'aide d'un four tubulaire de la marque CARBOLITE. L'échantillon a été mis dans une nacelle puis placé au milieu du four sous une atmosphère inerte de l'azote avec un débit de 60 ml/min. La température de pyrolyse a été fixée à  $500^\circ\text{C}$  avec une montée de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ . Une fois cette dernière est atteinte, le temps de séjour a été maintenu à 1h.

#### 4.2.1.3. Lavage est séchage

Après le refroidissement du four, l'échantillon est retiré et lavé à l'aide d'un Soxhlet jusqu'à stabilisation du pH puis séché à 80°C pendant 24h (Apendice a.1).

#### 4.2.2. Prétraitement du charbon actif commercial (CAC)

Un charbon actif commercial granulé a subis un lavage avec un soxhlet jusqu'à la stabilisation du pH puis séchage pendant 24h à 80°C puis broyage à l'aide d'un mortier.

#### 4.3. Préparations des catalyseurs à base du TiO<sub>2</sub>/CA et ZnO/CA

Pour la préparation des catalyseurs, l'oxyde de titane de la marque Degussa-P25 a été utilisé comme photocatalyseur de référence. Titania-isopropoxide comme source de l'oxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) et l'acétate de Zinc comme source de l'oxyde de zinc (ZnO). Huit catalyseurs TiO<sub>2</sub>/CA et un ZnO/CA de différentes proportions en semi-conducteur (SC) ont été préparés par la méthode du mélange mécanique et la méthode sol/gel.

##### 4.3.1. La méthode du mélange mécanique

Six catalyseurs ont été préparé en mélangeant deux masse, de semi-conducteur TiO<sub>2</sub> en différents proportions 70 et 90% et de charbon actif 30 et 10% jusqu'à l'obtention d'une poudre de couleur homogène.

##### 4.3.2. La méthode sol /gel pour la préparation des photocatalyseurs SC/CAL

Deux catalyseurs avec deux proportions en CAL (30 et 10%) ont été préparés comme suit : 9,3 ml de Titania-Isopropoxyde (C<sub>12</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>Ti) ont été mélangé avec 17.3 ml d'acide acétique sous une agitation continue. Par la suite, 197,5 ml d'eau distillé ont été ajouté goutte à goutte jusqu'à la formation du gel. L'addition du CA a été faite en même temps avec l'addition de l'eau distillée. A la fin, le mélange a été mis dans un four à 100°C pour le séchage. Les mêmes étapes ont été suit pour la préparation des phtocatalyseurs à base de ZnO en utilisant l'Acétate de zinc comme source de ZnO et l'éthanol comme solvant.

#### 4.4. Caractérisations des matériaux élaborés TiO<sub>2</sub>/CA et ZnO/CA

##### 4.4.1. Burn off

Le "rendement" de synthèse des charbons actifs est défini comme le rapport du masse du charbon actif Le « burn-off » représente la perte de masse de la luffa imprégné par l'acide phosphorique due au traitement thermique à l'étape d'activation [43].

$$\text{burn off} = \frac{(m_i - m_f)}{m_i} * 100$$

##### 4.4.2. Point de charge nulle (PZC)

Le point de charge nulle (pH<sub>pzc</sub>) correspond à la valeur du pH pour laquelle la surface des photocatalyseurs a une charge nulle. La méthode de détermination consiste à placer 50 ml de solution NaCl 0,1M en flacons fermés et d'ajuster le pH de chacun (2, 4, 6, 8, 10) par addition de solution de NaOH ou HCl 0,1M. Dans chaque flacon, nous ajoutons 0,05 g de catalyseur. Les suspensions doivent être maintenues en agitation constante, à température ambiante, pendant 24h, afin de déterminer le pH final. Le pH<sub>pzc</sub> est le point où la courbe pH<sub>final</sub> vs pH<sub>initial</sub> intercepte la ligne pH<sub>final</sub> = pH<sub>initial</sub>[44].

##### 4.4.3. La surface spécifique BET

La méthode de l'aire de surface BET est fondée sur un article de Brunauer, Emmett et Teller, en 1938 sur la mesure de l'aire interne du charbon actif. Le modèle mathématique utilise l'isotherme d'adsorption de l'azote à basse température. La surface Spécifique BET des charbons actifs a été déterminée par adsorption du gaz d'azote à 77k avec un appareil Autosorb-6B volumétrique de marque Quantachrome.

##### 4.4.4. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

L'analyse MEB est utilisée pour obtenir des images pour voir la morphologie et la microstructure de surface des échantillons. Cette analyse a été faite à l'aide d'une microscopie électronique à balayage de marque (QUANTA, série 650). Les échantillons sont déposés sous forme de poudre fine sur un disque du carbone.

##### 4.4.5. La Diffraction des Rayons X (DRX)

L'analyse DRX est une technique qui permet d'étudier les différentes phases de matières et matériaux cristallins. Si l'analyse élémentaire permet d'identifier et de quantifier les



éléments chimiques constitutifs d'un matériau, la Diffraction des Rayons X (DRX) permet d'accéder à de nombreuses informations contenues dans l'arrangement même des éléments au sein d'un matériau. L'analyse qualitative par Diffraction aux Rayons X (DRX) permet ainsi d'identifier le ou les composés cristallisés présents dans un matériau ainsi que leurs formes cristallographiques. Cette analyse a été faite par Bruker [45].

#### 4.5. Etude de la dégradation photocatalytique du colorant Vert Malachite

Pour tous les tests de photocatalyse, photolyse et d'adsorption, une plaque agitatrice multi position a été utilisée afin d'avoir les mêmes conditions expérimentales.

Le tableau récapitulatif suivant représente les pourcentages ainsi que la masse des photocatalyseurs utilisé pour les tests de la photocatalyse et l'adsorption :

**Tableau 4.1** : Proportion des masses des catalyseurs utilisé dans les tests expérimentaux.

Proportion SC-CA (%)	Masse (g)
100-0	0.11
70-30	0.17
90-10	0.132
10-90	1.19

##### 4.5.1. Courbe d'étalonnage

Une série de concentration (5,10,20,30,40,50,75,100,150,200) a été préparé par dilution d'une solution mère de VM de concentration 50 mg/l , ensuite sont analysée par la spectrophotométrie UV/Visible avec la longueur d'onde de VM correspondante qui égale à  $\lambda=617\text{nm}$ .

La spectrophotométrie d'adsorption UV-vis est une méthode d'analyse quantitative et qualitative. Elle est essentiellement fondée sur le phénomène d'adsorption des radiations lumineuses par une substance.

##### 4.5.2. Teste photocatalytique

Les tests de la photodégradation ont été faits au niveau de la terrasse du département de Génie des Procédés durant les mois Mai-Juin. Les rayonnements solaires ont été utilisés comme source de rayon UV pour la réaction photocatalytique. Un volume de 500 ml de la solution de vert malachite d'une concentration de 50mg/L a été placé sous agitation avec des masses bien définies des catalyseurs. 2ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ont été ajouté au mélange pour fournir

une quantité minimale des radicaux  $\text{OH}^*$  afin d'activer la réaction avec prise de prélèvements a des différents intervalles du temps (Appendice a.3).

#### 4.5.3. Teste d'adsorption

Pour voir l'effet de la lumière sur la dégradation de la solution de VM, un volume de 500 ml de solution de VM de concentration de 50mg/L a été placé à l'obscurité à l'aide d'un papier aluminium puis une masse de catalyseur a été ajouté sous agitation. L'effet de l'adsorption a été faire en suivant la variation de la concentration de la solution coloré de VM en fonction de temps (Appendice a.4).

#### 4.5.4. Teste photolyse

Le test de photolyse a été fait pour vérifier l'effet de catalyseur. Pour cela, dans un bécher, qui sert comme un réacteur, un volume de 500 ml de la solution VM d'une concentration de 50mg/l avec 2 ml  $\text{H}_2\text{O}_2$ , sans catalyseur et sous agitation en prenant des prélèvements a des temps choisis.

#### 4.5.5. Effet de la concentration

Une solution de 500 ml de VM de différentes concentration (25, 100, 125 mg/L) a été mise dans différents bécher avec 2 ml  $\text{H}_2\text{O}_2$ , en ajoutant le même catalyseur dans chaque bécher et les mettre sous agitation pendant 2h avec prise de prélèvement.

# CHAPITRE 1

## LA PHOTOCATALYSE

### 1.1. Introduction

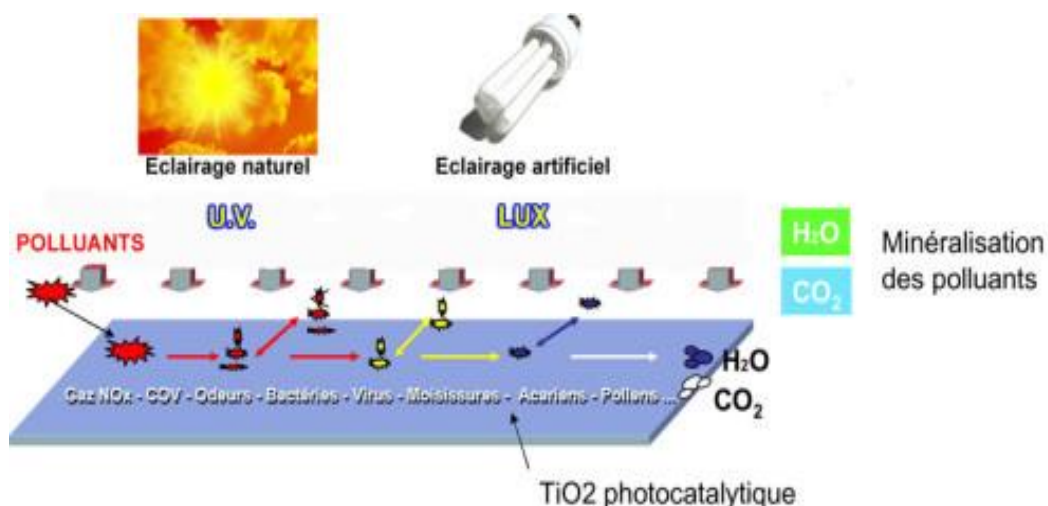
Les techniques d'oxydation avancée (TOA) sont des procédés d'oxydation physico chimique qui permettent la destruction des polluants cibles et non leur séparation ou leur transfert vers une autre phase. Elles ont pour but la minéralisation totale des polluants en CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O et composés inorganiques. De manière générale, ces TOA s'effectuent à température et pression ambiante parmi lesquelles : l'ozonation, l'emploi d'ultraviolet et/ou du peroxyde d'hydrogène, la photocatalyse...etc [4].

### 1.2. Photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène repose sur l'excitation d'un semi-conducteur jouant le rôle de catalyseur. La structure électronique des semi-conducteurs est caractérisée par une bande de valence entièrement remplie, et une bande de conduction complètement vide. Sous l'effet d'une irradiation UV, dont l'énergie des photons est supérieure ou égale à la différence d'énergie entre les bandes de valence et de conduction, un électron de la bande de valence passe dans la bande de conduction (noté  $e^-_{CB}$ ), laissant un trou dans la bande de valence (noté  $h^+_{VB}$ ) [5].

Le processus de la photocatalyse hétérogène peut se décomposer en 5 étapes :

1. Transfert des réactifs de la phase fluide à la surface du catalyseur,
2. Adsorption,
3. Réaction photocatalytique dans la phase adsorbée,
4. Désorption du produit,
5. Transfert du produit vers la phase fluide de la région interfaciale [6].

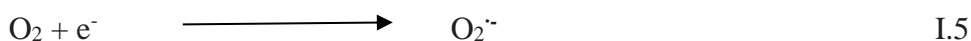
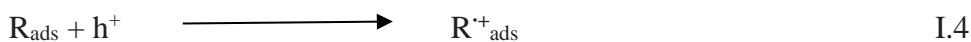
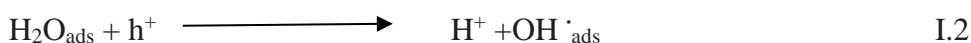
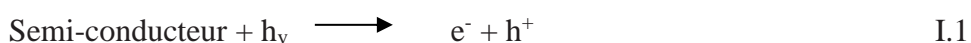


**Figure 1.1 : Schéma global de la photo catalyse hétérogène**

### 1.2.1. Principe

Lorsque un semi-conducteur absorbe des photons d'énergie supérieure à la valeur de sa bande interdite ( $h\nu > E_g$ ), un électron passe de la bande de valence à la bande de conduction, créant un site d'oxydation (trou  $h^+$ ) et un site de réduction (électron  $e^-$ ) [Eq.I.1].

Les trous  $h^+$  réagissent avec les donneurs d'électrons tels que  $H_2O$ , les anions  $OH^-$  et les produits organiques  $R$  adsorbés à la surface du semi-conducteur en formant  $OH^\cdot$  et  $R^\cdot$  [Eq. I.2-4]. Les électrons réagissent avec des accepteurs d'électrons tels que le  $O_2$  pour former des radicaux super oxydes  $O_2^{\cdot-}$  et par la suite  $H_2O_2$  [Eq. I.5-7] [3].



### 1.1.2. Les paramètres influençant la vitesse de réaction en photocatalyse hétérogène

Il existe cinq paramètres

- La masse du catalyseur

La vitesse initiale de dégradation est directement proportionnelle à la masse du photocatalyseur. En revanche, après atteinte d'une certaine valeur de masse  $m$ . Un excès de particules est présent, limitant la pénétration du rayonnement UV. Une masse optimale doit donc être choisie selon la géométrie du réacteur utilisé [7].

- La longueur d'onde

L'activation du semi-conducteur est directement corrélée avec son spectre d'absorption. Afin d'avoir une activation optimale du catalyseur, les polluants ne doivent pas absorber dans les mêmes gammes de longueurs d'onde [7].

- La concentration initiale du polluant

La cinétique de dégradation des polluants suit souvent le modèle de Langmuir-Hinshelwood. Ce modèle est utilisé pour le suivi de la vitesse de dégradation d'un polluant à différentes concentrations. Ce modèle est fondé sur les hypothèses suivantes :

- À l'équilibre, le nombre de sites d'adsorption est fixe.
- Une seule molécule de substrat est adsorbée par site d'adsorption.
- Seules les molécules adsorbées à la surface réagissent.
- L'adsorption est rapide par rapport aux réactions secondaires du substrat en solution.
- L'énergie d'adsorption est identique pour tous les sites d'adsorption et indépendantes du taux de recouvrement de la surface [7].

- La température

Généralement, la vitesse de dégradation ne dépend pas de la température du fait que la création de paires ( $e^-/h^+$ ) se fait par absorption d'un rayonnement lumineux par le semi-conducteur. Néanmoins, à basse température ( $-40^\circ\text{C} < T < 0^\circ\text{C}$ ), la désorption des produits devient une étape limitante. Au-delà d'une température d'environ  $80^\circ\text{C}$ , l'adsorption du polluant devient l'étape limitante, ce qui diminue la vitesse de dégradation [7].

- Le flux lumineux

La vitesse de réaction est proportionnelle au flux confirmant la nature photo-induite du processus d'activation du semi-conducteur. Cependant, Hermann a observé qu'au-delà d'une valeur estimée à 25 mW/cm<sup>2</sup> la vitesse devient constante due à une élévation du nombre des paires (e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>) [7].

- Le pH

Le pH influe sur la charge de surface du semi-conducteur et sur les tailles des agrégats de particules dans l'eau. Ainsi une variation du pH de la solution modifiera le point isoélectrique ou la charge de surface. Le plus souvent on utilise le terme de point de charge nulle (PZC) qui correspond à une charge neutre sur le semi-conducteur et à une condition optimale pour l'adsorption. A pH<PZC la surface est chargée positivement, elle exercera une attraction électrostatique sur les anions présents en solution et inversement si le pH>PZC. Le pH peut aussi agir sur la taille des particules, ainsi à pH=PZC le catalyseur aura tendance à mieux s'agglomérer du fait de la diminution des rejets électrostatiques des particules de dioxyde de titane entre elles. Il a été observé également que le pH exerce une certaine influence sur la bande de valence en la décalant de 0,059 eV par point de pH [9].

### 1.2.3. Les sources lumineuses

Il existe deux sources lumineuses pour les rayons UV largement utilisée dans la photocatalyse :

- La lumière créée par une lampe (artificielle) ;
- La lumière solaire (naturelle).

#### 1.2.3.1. La lumière créée par une lampe

La source de la lumière est un facteur très important dans le fonctionnement du réacteur photochimique. Les lampes permettent la génération de radiations dans des domaines de longueur d'onde différentes. Le choix d'une lampe se fait suivant l'énergie de réaction requise dans le processus. Il existe plusieurs types de source de radiation:

-les lampes à vapeur de mercure haute pression dont le spectre d'émission présente un maximum à 365,5 nm. La double enveloppe centrale qui maintient la lampe, ne laisse passer que les longueurs d'onde supérieures à 290 nm.

-les lampes à incandescence composée d'un mince filament d'alliage de tungstène qui est à l'intérieur d'une ampoule de verre, contenant un gaz chimiquement inerte sous une basse pression (azote, argon, krypton).

-Les lampes fluorescentes : un tube fluorescent est constitué d'un cylindre de verre dans lequel est introduite, après avoir dégazé, une petite quantité de gaz (néon, krypton, vapeur de mercure). La tension électrique appliquée entre les électrodes augmente la vitesse des atomes de vapeur et en se heurtant les uns aux autres à grande vitesse, ils multiplient la création d'ions, pendant laquelle ils perdent une partie de leur énergie émise sous forme de lumière. Dans les tubes au néon, cette lumière est utilisée directement pour l'éclairage [10].

### 1.2.3.2. La lumière solaire

Elle représente une source d'énergie renouvelable et gratuite. Le procédé photocatalytique se basant sur l'utilisation de cette source d'énergie est beaucoup plus économique que celui utilisant la lumière artificielle émise par les lampes. Le soleil est un champ de radiations lumineuses qui s'étendent de 300 à 1100nm correspondant à des intensités radiales variables dont le maximum se situe entre la région 450 et 480nm [11]. Les rayons solaires se divisent en trois, les rayons infrarouges, les rayons visibles et les rayons ultra-violet qui présentent 5% de rayons solaires.

### 1.3. Les semi-conducteurs

Les semi-conducteurs jouent le rôle de catalyseurs, ils ne sont donc pas consommés dans la réaction globale. Ils sont appelés « photocatalyseurs ». Plusieurs semi-conducteurs ont été testés dans la photocatalyse comme le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ), l'oxyde de zinc ( $\text{ZnO}$ ), le sulfure de zinc ( $\text{ZnS}$ ), le trioxyde de tungstène ( $\text{WO}_3$ ), le phosphure de gallium ( $\text{GaP}$ ), l'oxyde de fer ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) et le sulfure de cadmium ( $\text{CdS}$ ). Les semi-conducteurs  $\text{CdS}$  et  $\text{GaP}$  ont l'avantage d'absorber par rapport au  $\text{TiO}_2$  une fraction plus importante du spectre solaire, mais malheureusement ces semi-conducteurs sont instables durant l'oxydation photocatalytique. Le  $\text{TiO}_2$ , au contraire, est stable et constitue un bon

compromis entre efficacité et stabilité. C'est le semi-conducteur le plus utilisé en photocatalyse hétérogène en raison de son faible coût et sa grande efficacité à minéraliser des polluants organiques. Plusieurs auteurs ont trouvé une efficacité photocatalytique plus importante en présence de  $\text{TiO}_2$  [3].

Dans les réactions de photocatalyse, un bon photocatalyseur doit posséder les propriétés suivantes[8] :

- Etre photoactif ;
- Etre en mesure d'être excité en présence d'UV et/ou de lumière visible ;
- Etre biologiquement et chimiquement inerte ;
- Etre photostable (non photocorrosif) ;
- Etre peu coûteux et non toxique.

**Tableau 1.1 : Energie de bande interdite et longueur d'onde d'activation des différents semi-conducteurs [3]**

Semi-conducteurs	Energie de bande interdite (eV)	Longueur d'onde (nm)
BaTiO <sub>3</sub>	3,3	375
CdO	2,1	590
CdS	2,5	497
CdSe	1,7	730
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,2	565
GaAs	1,4	887
GaP	2,3	540
SnO <sub>2</sub>	3,9	318
SrTiO <sub>3</sub>	3,4	365
<b>TiO<sub>2</sub></b>	<b>3,2</b>	<b>390</b>
WO <sub>3</sub>	2,8	443
<b>ZnO</b>	<b>3,2</b>	<b>390</b>
ZnS	3,7	336



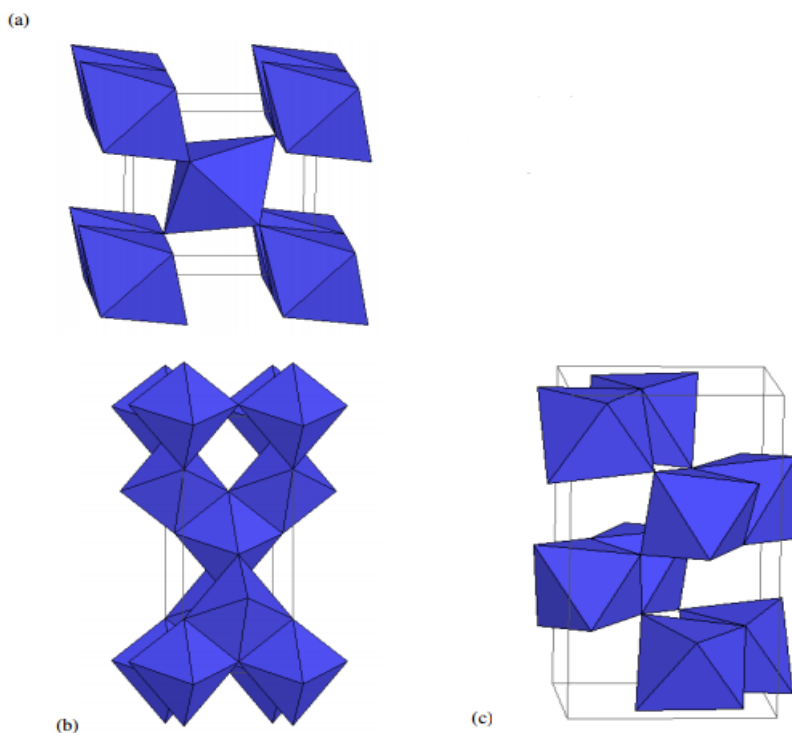
### 1.3.1. Le dioxyde de titane TiO<sub>2</sub>

Le semi-conducteur le plus utilisé en photocatalyse est le dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>). Ce semi-conducteur est biologiquement et chimiquement inerte, stable (en milieu acide et basique), il est peu coûteux et peut être utilisé dans les conditions atmosphériques ordinaires [11, 9].

Le TiO<sub>2</sub> existe sous trois formes cristallines : rutil, anatase, brookite dont les caractéristiques sont présentées au tableau I.2. Deux de ces formes ont une activité photocatalytique : l'anatase et le rutil.

**Tableau 1.2 : Propriétés du dioxyde de titane [8,12]**

Nom	Dioxyde de Titane, Oxyde de Titane (IV), Titania		
Formule Chimique	TiO <sub>2</sub>		
Masse molaire g/mol	79,890		
Apparence	Solide blanc		
Phase Cristalline	Rutil e	Anatase	Brookite
Système cristallin	Quadratique	Quadratique	Orthorhombique
Paramètres de maille (nm)			
a			
b	0,4587	0,3782	0,9184
c	-	-	0,5447
	0,2954	0,9502	0,5145
Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	4,23	3,79	4,12
Energie de la bande interdite (eV)	3,00	3,20	3,14



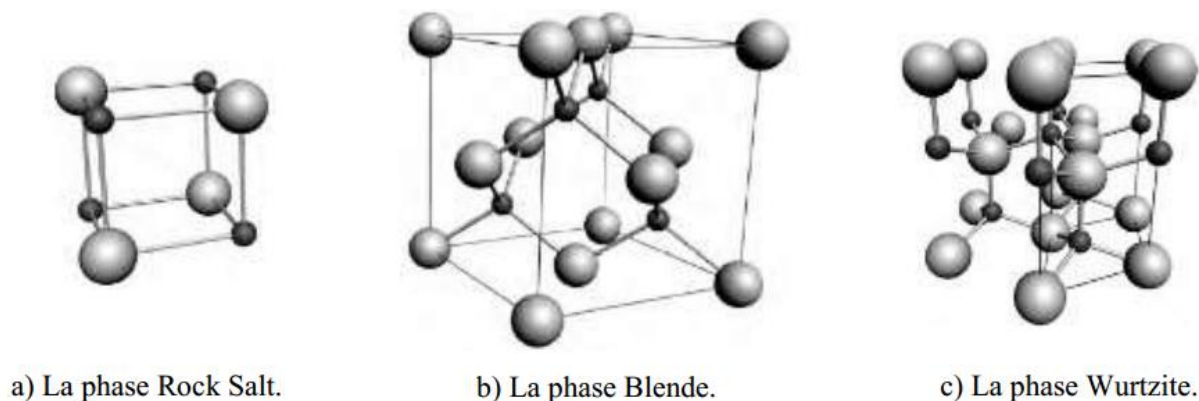
**Figure 1.2 : Schéma de la maille élémentaire et de l'enchaînement des octaèdres TiO<sub>6</sub> de chacune des trois variétés cristallines courantes de TiO<sub>2</sub> : a) rutile, b) anatase, c) brookite. [12]**

### 1.3.2. L'oxyde de zinc ZnO

Ces dernières années, l'oxyde de zinc (ZnO) est devenu un sujet de recherche intéressant. Les caractéristiques intéressantes de ZnO pour des applications optoélectroniques, sont son large et direct gap de 3.37 eV (à 300 K) similaire à celui de nitrure de gallium (GaN) et qui lui permet d'être transparent à la lumière visible, une grande énergie libre de liaison excitonique (60 meV), une forte énergie de cohésion de 1.89 eV, un fort gain optique ( $300 \text{ cm}^{-1}$ ) et une haute stabilité mécanique et thermique. En outre, ZnO est non-toxique, peu cher et le deuxième élément le plus abondant sur la Terre. Dues aux caractéristiques mentionnées ci-dessus, entre autres, les propriétés optiques, électriques et piézoélectriques, ZnO est devenu un candidat prometteur pour diverses applications telles que : les écrans d'affichages, les détecteurs de gaz, les diodes laser, les cellules solaires photovoltaïques [13].

### 1.3.2.1. Propriétés structurales et cristallographiques du ZnO

L'oxyde de zinc, connu sous le nom de Zincite à l'état naturel, possède trois phases cristallographiques différentes : la phase Rocksalt, la phase Blende et la phase Wurtzite [14].

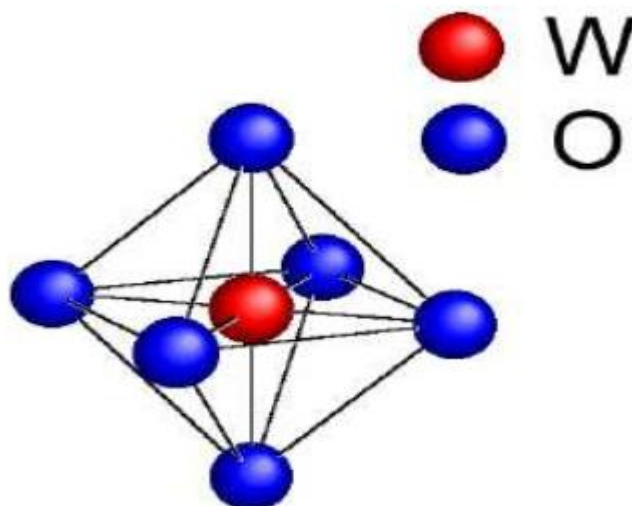


**Figure I.3 : Les différentes phases cristallographiques de l'oxyde de zinc [14]**

La structure Wurtzite (hexagonale) est définie comme étant la structure thermodynamiquement stable à la température ambiante. La structure Blende (cubique) est observée lorsque ZnO est déposé sur certains substrats de symétrie cubique, alors que la structure Rocksalt est obtenue lorsqu'une pression hydrostatique (~10-15 GPa) est appliquée sur la structure [14].

### 1.3.3. Oxyde de Tungstène (WO<sub>3</sub>)

WO<sub>3</sub> est un semi-conducteur de type n (2.7eV) de structure pérovskite (ABO<sub>3</sub>) (Figure I.4). Chaque ion tungstène est entouré par six atomes d'oxygène formant un octaèdre. La légère rotation de ces octaèdres entraîne une distorsion du réseau et réduit la symétrie. A température ambiante WO<sub>3</sub> montre une phase triclinique ou monoclinique, mais peut être sujet à des transitions de phase (orthorhombique, tétragonale) si l'on chauffe le matériau (Tableau I.3). D'autres phases, hexagonale et cubique, ont aussi été rapportées dans la littérature. WO<sub>3</sub> hexagonal est obtenu usuellement par déshydratation du trioxyde de tungstène hydraté (WO<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O). La formation de WO<sub>3</sub> cubique a été observée à haute température pendant la déshydratation du Tungstophosphate (AlPW<sub>12</sub>O<sub>20</sub>) ou du Tungstite (WO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O) [15].



**Figure 1.4: Représentation schématique d'un octaèdre de WO<sub>3</sub> en phase cubique [15].**

**Tableau I.3: Les phases de WO<sub>3</sub> [15]**

Phase	Symétrie	Paramètres de réseau (Å)		
		a	b	c
t-WO <sub>3</sub>	Tétragonale	5.25	5.25	3.92
o-WO <sub>3</sub>	Orthorhombique	7.34	7.54	7.75
m-WO <sub>3</sub>	Monoclinique	7.30	7.54	7.68
t-WO <sub>3</sub>	Triclinique	7.31	7.52	7.69
h-WO <sub>3</sub>	Hexagonale	7.30		7.80
c-WO <sub>3</sub>	Cubique	7.52		

### 1.5. Avantages de la photocatalyse

La photocatalyse présente plusieurs avantages parmi lesquelles on peut citer :

- C'est une technologie destructive et non sélective ;
- Minéralisation totale possible: formation de H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub> et autres espèces ;
- Elle fonctionne à température ambiante et pression atmosphérique ;
- Catalyseur utilisé non toxique, actif sous différentes formes physiques, bon marché;
- Elle est efficace pour de faibles concentrations en polluants ;
- Elle nécessite une faible consommation d'énergie [3].

## CHAPITRE 2

### LE CHARBON ACTIF

#### 2.1. Définition

Le charbon actif est un matériau carboné microporeux inerte qui a subi un traitement pour augmenter sa surface. Il possède ainsi une très grande surface spécifique pouvant aller jusqu'à  $2000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  d'où sa grande capacité d'adsorption [16]. Le charbon actif peut être fabriqué à partir de tout matériau contenant un fort pourcentage de carbone et un faible pourcentage en matière inorganique. Ces matières premières sont principalement des matériaux lignocellulosique peuvent être le bois, le charbon de bois, la noix de coco, la tourbe, les noyaux de dattes, la luffa etc... ainsi que des polymères synthétiques ou résidus de procédés pétroliers. Ces matières premières sont transformées en charbon actif au moyen de deux étapes distinctes ou non selon le procédé d'activation : la carbonisation et l'activation [17,18].

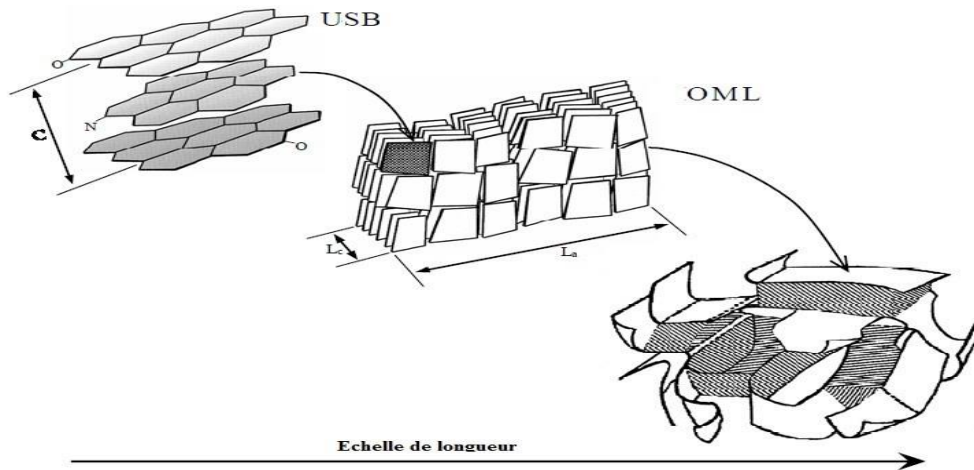
#### 2.2. Propriétés et caractérisation physico-chimiques des charbons actifs

De par ses origines variées, ses procédés de fabrications divers, le charbon actif est connu pour être un matériau de structure et composition hétérogène. Afin de mieux définir ses propriétés, différentes techniques analytiques ont été développées [17].

##### 2.2.1. Propriétés physique

###### 2.2.1.1. Structure du charbon actif

La structure du charbon actif est proche de celle du graphite, sous la forme turbostatique d'un empilement de couches successives planes d'atomes de carbone disposés en hexagones réguliers [19].

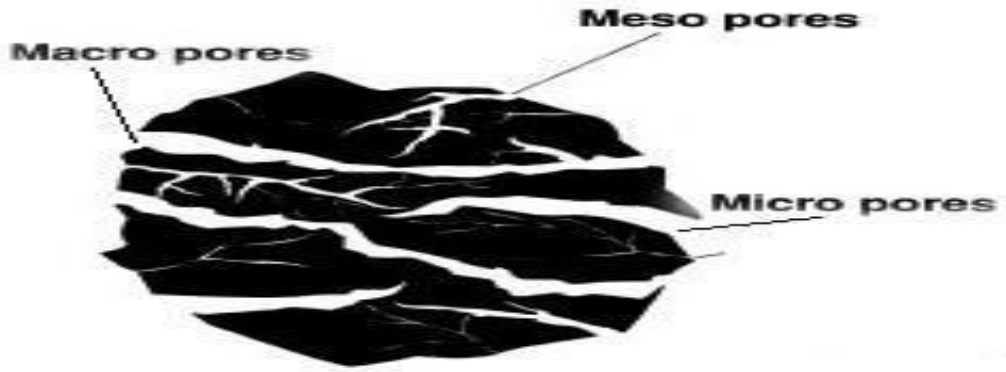


**Figure 2.1 : Structure moléculaire d'un charbon actif.**

Le charbon activé est présenté comme une structure hiérarchique dans la figure 2.1.

La structure interne du composé actif est constituée d'un assemblage aléatoire de plans de feuillets constitués par des polycycles aromatiques. L'espace libre entre ces feuillets constitue la porosité du charbon (encore appelés feuillets de graphène), dénommés Unités Structurales de Base (USB). Par conséquent, la superposition de ces couches aromatiques diffère de la structure du graphite. En général, l'espacement entre couches est supérieur à celui de la structure de graphite, on parle d'une structure turbostratique que l'on retrouve dans les noirs de carbone, le désordre est observé dans la direction «C» dans la figure 2.1 [20].

Les USB sont assemblés pour être la région de l'orientation moléculaire locale (OML). La fin de cette hiérarchie est l'assemblage des OMLs afin de produire la structure complexe qui constituent la porosité comme on le voit dans la même figure. De part cette porosité, la surface développée par le charbon actif est énorme, un gramme de charbon actif présente une surface spécifique pouvant atteindre plus de  $3000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  [21].



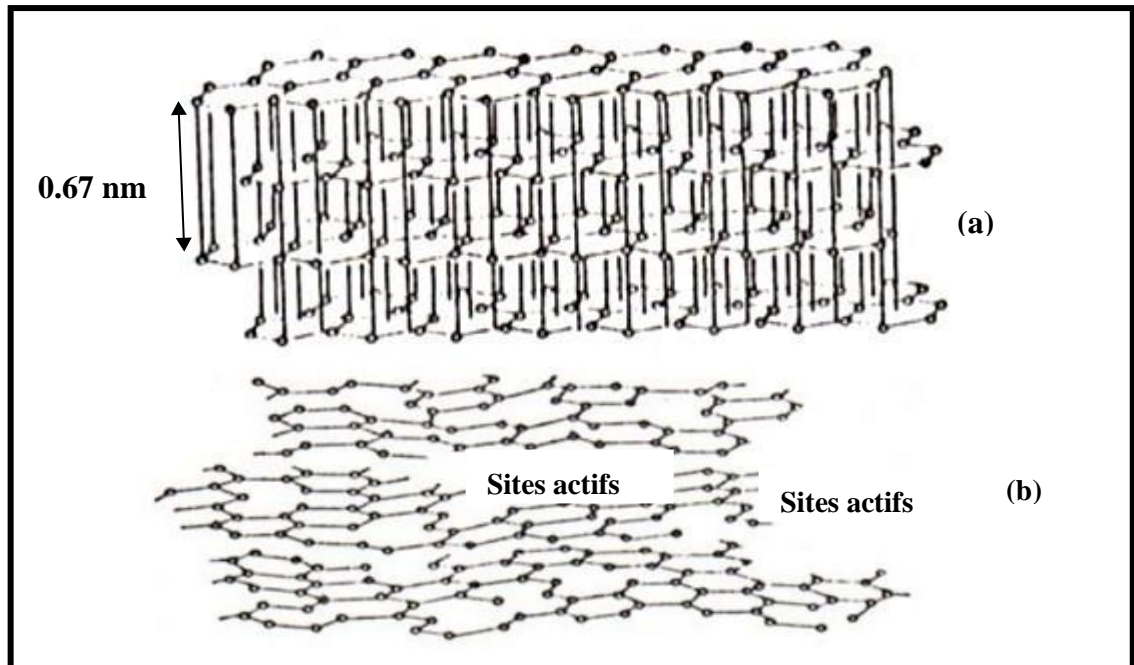
**Figure 2.2 : Représentation schématique de la structure des pores d'un charbon actif [34].**

Les analyses de divers charbons actifs effectués par diffraction des rayons-X (DRX), suggèrent deux structures de base :

- Petites régions de microcristaux élémentaires (une centaine de fois plus petits que dans le graphite), composés de couches de graphène relativement parallèles formées par des atomes de carbone disposés en treillis de forme hexagonale
- Une structure lambris désordonnée groupée en feuillets au hasard (Figure II.3) d'atomes de carbone placés de façon hexagonale et disposés sous forme réticulée, comme les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) avec une base benzénique. Ces couches irrégulières de "graphène plié et coupé" sont plus abondantes dans les charbons produits à partir de matériaux ayant des teneurs élevées en  $O_2$ .

Les dimensions des microcristaux élémentaires dépendent de la température mais, en général, vont de 0,9 à 1,2 nm de hauteur et de 2,0 à 2,3 nm de largeur, ce qui permet d'estimer que leur structure serait formée par trois couches graphéniques de hauteur avec une largeur égale au diamètre de neuf agencements hexagonaux d'atomes de carbone [22].

La Figure II.3.(a) représente la structure graphitique des microcristaux de charbon et la Figure II.3.(b) la structure désordonnée où le charbon actif possède des atomes de carbone avec des électrons non appariés qui constituent des sites actifs.



**Figure 2.3 : (a) Structure graphitique des microcristaux de charbon ;  
(b) "Sites actifs" dans la structure désordonnée du charbon actif.**

#### *2.2.1.2. La surface spécifique (aire massique)*

Par définition, la surface spécifique d'un adsorbant est une surface par unité de masse. Elle est généralement exprimée en  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Son estimation est conventionnellement fondée sur des mesures de la capacité d'adsorption  $Q_m$  de l'adsorbant en question, correspondant à un adsorbat donné, la molécule adsorbée doit avoir une surface connue et acceptable. Il suffit à cet effet, de déterminer la valeur de la capacité de la monocouche à partir de l'isotherme d'adsorption [23].

#### *2.2.1.3. La porosité*

Représente la fraction du vide existant dans le charbon actif. Elle peut atteindre 80 % et dépend des dimensions des pores et de leurs distributions. Les pores sont généralement classés suivant leurs tailles, la classification recommandée par l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) [24]. Le tableau II.1 résulte les trois catégories de types de pores :



**Tableau 2.1 : Répartitions des pores du charbon actif [24].**

Types de pores	Rayon (nm)	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	Volume massique (cm <sup>3</sup> /g)
Micropores	<2	600-1500	0.2-0.6
Mesopores	2-50	20-70	0.02-0.1
Macropores	>50	0.5-2	0.2-0.8

### 2.2.2. *Propriétés chimiques*

Bien que le carbone soit l'élément majoritaire du charbon actif, d'autres composés (oxygène, hydrogène, soufre, azote, minéraux, ...) sont aussi présents et influent fortement sur les propriétés d'adsorption et de catalyse du charbon actif [17].

D'abord, le taux de cendres, qui représente la partie inorganique du charbon, est un paramètre important qui affecte ses performances, et qui varie énormément en fonction de la matière première employée [22].

La proportion de cendres peut aller de 1% massique pour un charbon préparé à partir d'une matière première pure, à plus de 10% massique dans le cas d'un charbon à base de bois ou de houille. Les composés susceptibles d'être présents dans les cendres (silicates, aluminosilicates, oxydes de calcium, magnésium, fer, potassium et sodium) sont importants dans les procédés d'adsorption puisqu'ils modifient les interactions entre la surface du charbon actif et l'adsorbat.

Par ailleurs cette matière minérale peut avoir un effet catalytique sur la réaction de gazéification intervenant au cours de l'activation [25].

Le taux de cendres est obtenu par mesure de la masse de résidu solide après combustion du charbon entre 600 et 800°C. L'hydrogène et les hétéroatomes présents (O, N, S...) sont à l'origine de groupes fonctionnels (acides carboxyliques, cétones, amines...) situés aux extrémités des unités poly aromatiques constituant le charbon. Ces groupes fonctionnels déterminent les propriétés chimiques de surface du charbon actif et donc son affinité avec le solvant et les molécules en solution. La teneur en éléments C, H, N, S, O est le plus souvent mesurée par analyse des gaz émis lors de la combustion ou pyrolyse du charbon [25].

### 2.3. Les différentes formes du charbon actif

Le charbon actif est disponible généralement sous deux formes : en poudre et granulé (extrudées)



**Figure 2.4 : Différentes formes du charbon actif.**

#### 2.3.1. Charbon actif en poudre (CAP)

Le charbon actif en poudre présente une granulométrie inférieure à  $100\mu\text{m}$  avec un diamètre moyen situé entre  $15$  et  $25\mu\text{m}$ . Il a une large surface externe et une faible profondeur de diffusion ce qui engendre une vitesse d'adsorption très rapide [26].

Le tableau 2.2 résume quelques avantages et inconvénients du charbon en poudre.

**Tableau 2.2 : Avantages et inconvénients du charbon actif en poudre [27].**

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Le charbon actif en poudre est 2 à 3 fois moins cher que le charbon actif en granulé.</li> <li>- Des quantités supplémentaires peuvent être rajoutées en cas de point de pollution accidentels ou temporaires.</li> <li>- L'adsorption est rapide dans la mesure où une grande partie de la surface de contact est directement disponible.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Le charbon actif en poudre ne peut pas être régénéré quand il est mélangé avec des boues d'hydroxyde.</li> <li>- Il est difficile d'enlever les dernières traces d'impuretés sans ajouter une quantité très importante de charbon actif en poudre.</li> </ul>

### 2.3.2. Charbon actif granulé (CAG)

La forme granulaire du charbon est caractérisée par une taille des particules supérieure à un millimètre (1 mm), un faible diamètre des pores, une grande surface interne et une surface externe relativement faible. Il en résulte que les phénomènes de diffusion à l'intérieur des pores prennent une grande importance dans le processus d'adsorption [27].

**Tableau 2.3 : Avantages et inconvénients du charbon actif granulé [27].**

Avantages	Inconvénients
-Le CAG est utilisé sous forme de lit filtrant. -Il est facile à manipuler. -Sa régénération est possible.	-La cinétique d'adsorption est lente. -Il est plus coûteux que le CAP.

### 2.4. Utilisation du charbon actif

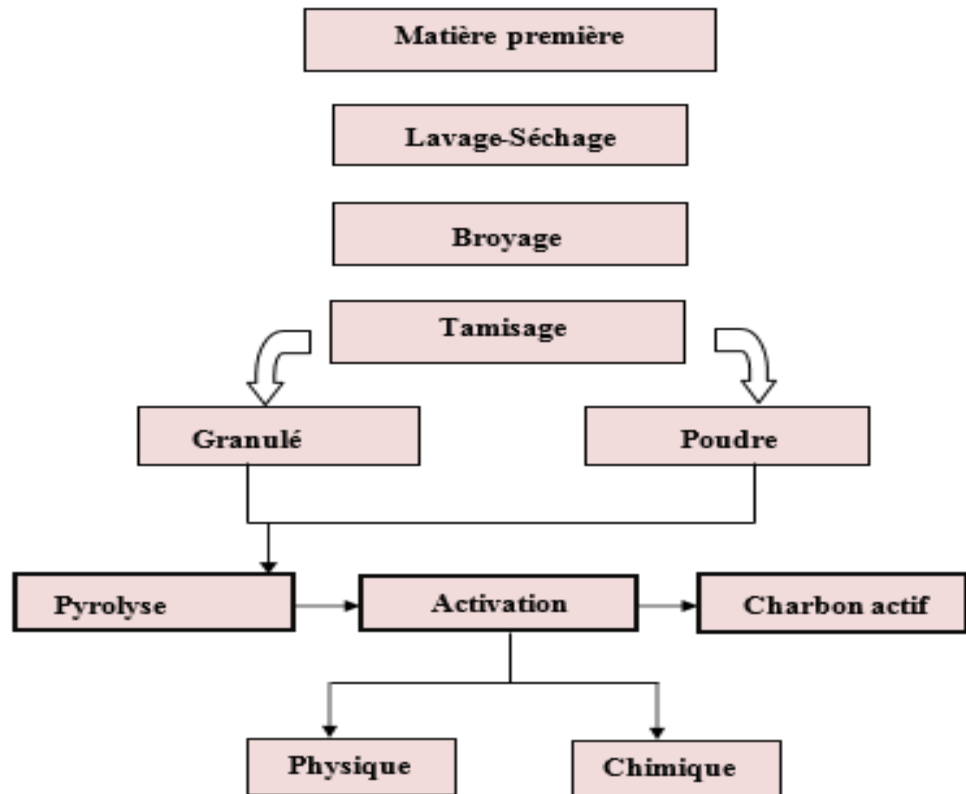
Aujourd'hui, le charbon actif est utilisé dans un grand nombre de domaines différents [28]. Chaque application nécessite un type particulier de charbon (matériau de départ, forme physique, type de traitement).

Dans le domaine de l'environnement, on l'utilise dans différents contextes comme pour :

- le traitement de l'air afin d'enlever les vapeurs d'huiles,
- les odeurs et autres hydrocarbures,
- le traitement de l'eau potable,
- la purification de l'eau au niveau domestique ou municipal, - la remédiation des eaux souterraines, etc.

D'autres secteurs utilisent le charbon actif comme pour l'industrie alimentaire, la médecine, l'industrie chimique etc. Il est particulièrement utilisé pour ses propriétés de forte porosité et de grande adsorption.

## 2.5. Procèdes de fabrication du charbon actif



**Figure 2.5 : Les étapes de fabrication du charbon actif [27].**

La fabrication de charbon actif comporte plusieurs étapes (**figure 2.5**). La matière première une fois lavée et séchée elle est envoyée vers section broyage puis tamisage d'où deux fractions distinctes sont obtenues selon leur granulométrie; fraction en poudre et fraction en granules; ensuite elle subit un traitement de calcination et/ou activation dans le but d'améliorer son pouvoir adsorbant. Ces deux étapes sont essentielles dans le procédé de fabrication du charbon actif [27].

### 2.5.1. L'activation

La réaction d'activation est un procédé qui fait intervenir un agent oxydant à une température élevée, de manière à produire un produit poreux de masse inférieure. Cette perte de masse indique le degré d'activation (ou taux d'activation) habituellement appelé « Burn-off ».

Le taux de « Burn-off » augmente avec la durée de la réaction d'activation. Ce traitement sert à améliorer la porosité du matériau en augmentant son volume poreux et en élargissant le diamètre des pores formés lors de la carbonisation, mais également en créant de nouveaux

pores. Ces pores sont créés par élimination sélective d'atome de carbone ce qui permet ainsi d'accéder à la structure interne de la CA [18, 19]. Il existe deux types différents d'activation activation physique et une autre chimique [28].

#### 2.5.1.1. L'activation physique

Elle est réalisée entre 800°C et 1000°C en présence d'un gaz faiblement oxydant (air), de vapeur d'eau ou de CO<sub>2</sub>. Le type d'activation est réalisé en une seule étape, celle-ci permet de développer les pores existants et d'en créer d'autres [29].

#### 2.5.1.2. L'activation chimique

Elle consiste à imprégner le matériau de départ avec une solution concentrée d'agent très oxydant et/ou déshydratant (acide phosphorique, chlorure de zinc, KOH,...). Le matériau subit ensuite une pyrolyse entre 400°C et 800°C sous flux de gaz inerte, puis est lavé et séché. Le charbon actif est ainsi obtenu en une seule étape.

L'activation chimique, qui donne un charbon à pores plus larges. C'est le degré d'imprégnation du matériau en matière oxydante qui définit la structure poreuse finale. Suite à l'activation, le charbon actif acquiert une structure poreuse poly dispersée : les pores ont différentes formes et dimensions. La répartition poreuse dépend de la nature de la matière première, mais aussi des conditions de l'activation [30].

#### 2.5.2. La carbonisation

La carbonisation ou la pyrolyse (ou calcination) est la décomposition thermique des matières carbonées, les espèces autres que le carbone sont éliminées. Cette étape s'effectue à des températures comprises entre 600 et 800°C en présence de sels métalliques et sous un courant continu de gaz inerte (absence d'oxygène) [31].

La carbonisation est généralement effectuée à une vitesse de montée en température suffisamment grande pour minimiser le contact entre les produits carbonisés et les produits volatils. Elle fournit des matériaux ayant une structure poreuse limitée (surface spécifique d'environ 10 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> et qui n'ont donc pas une fortes capacités d'adsorption. La structure poreuse est ensuite étendue durant le processus d'activation [22].

La pyrolyse ou la carbonisation est un craquage thermique sans produits oxydants. C'est une étape nécessaire pour transformer la matière en carbone. Nous distinguons généralement deux types de pyrolyse [32].

- La pyrolyse conventionnelle (ou lente), généralement réalisée à des températures comprises entre 277 et 677°C avec des vitesses de chauffages comprises entre 0,1 et 1°C/s.
- La pyrolyse rapide (ou flash), généralement réalisée à des températures comprises entre 777 et 977°C avec des vitesses de chauffages supérieures à 727°C/s. Cette pyrolyse est utilisée pour la production d'huile de pyrolyse.

Le charbon issu de la matière organique d'origine végétale est très caractéristique : c'est une matière fibreuse qui présente une infinité de pores (quelques Angströms) obstrués par la matière organique. Pour être transformée en charbon activé, la matière organique d'origine végétale doit être débarrassée de tous ces pores. Pour cela, on chauffe à de très haute température entre 400 et 1000°C. La matière organique est détruite et on obtient un squelette carboné qui lui possède des propriétés particulières [33].

## CHAPITRE 3

### LES COLORANTS ORGANIQUES

#### 3.1. Introduction

Depuis la nuit des temps, les colorants ont fait l'objet d'utilisations diverses. Avant la découverte de la mauvéine en 1856 par Perkin, les colorants appliqués jusque-là étaient essentiellement d'origine naturelle. De nouveaux colorants synthétiques commencèrent alors à apparaître sur le marché, et ont presque complètement remplacé les colorants naturels.

#### 3.2. Généralités sur les colorants

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués : résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes. L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation [35].

Les colorants sont un assemblage de groupe chromophores, auxochrome et de structures aromatique conjuguées (cycle benzénique, anthracène, perylene, etc.). 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 résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophore; la molécule colorante étant le chromogène. Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande plus la couleur sera intense (groupes chromophores classés par intensité décroissante dans le tableau III.1). D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore : ce sont les groupes auxochromes.

Les chromophores sont des systèmes à liaisons  $\pi$  conjuguées ou des complexes de métaux de transition. Les colorants différents les uns des autres par des combinaisons d'orbitales

moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergies propres à chaque molécule.

**Tableau 3.1: Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante. [36]**

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH <sub>2</sub> )
Nitroso (-N=O ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH <sub>3</sub> )
Carbonyle (>C=O)	Diméthylamino -N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro(-NO <sub>2</sub> ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>=S)	Groupes donneurs d'électrons

Les colorants synthétiques furent tout d'abord baptisés de noms de plantes (Amarante, fuchsine, garance, etc.), puis des noms de minerai (vert malachite, auramine, etc.). Les colorants furent ensuite désignés selon leur constitution chimique (Bleu de méthylène, Violet de méthyle, Vert naphthalène, etc.).

Chaque colorant est désigné par sa couleur, sa marque commerciale et un code le caractérisant. Ce code est composé de 17 chiffres et de lettres pouvant avoir différentes significations.

Les colorants sont répertoriés dans un index qui fournit les caractéristiques essentielles de chaque colorant. Il s'agit de :

- Sa formule chimique ;
- Sa couleur et sa nuance ;
- Sa résistance codifiée à la lumière, aux solvants, à la chaleur, aux différents agents chimiques, ainsi qu'une description de ses principaux domaines d'utilisation.

### 3.3. Classification des colorants

Du point de vue atomistique, les colorants peuvent être soit inorganiques (les atomes de carbone ne sont pas majoritaires dans la composition chimique de la molécule), soit organiques (abondance de carbone dans la formule chimique). De plus, le colorant, qu'il soit organique ou inorganique, peut être d'origine naturelle ou synthétique (artificielle).



Une autre classification repose sur le critère suivant : un colorant peut exister à l'état solide (on parle de pigment) ou être en solution (la terminologie colorant est conservée). Ces deux termes sont traduits en anglais par *pigments* et *dyes*, respectivement. Un pigment consiste en une petite particule qui est insoluble dans l'environnement chimique où il est appliqué. En d'autres mots, le pigment, pour être fixé à un substrat, doit être mélangé à certains additifs. Les colorants quant à eux sont appliqués sur de plus nombreux substrats (tels que les textiles, le cuir, le papier, les cheveux, ...). Le processus de coloration est généralement réalisé en phase liquide (le colorant étant partiellement, voire totalement soluble dans le solvant) et, contrairement au pigment, le colorant doit posséder une affinité spécifique avec son substrat.

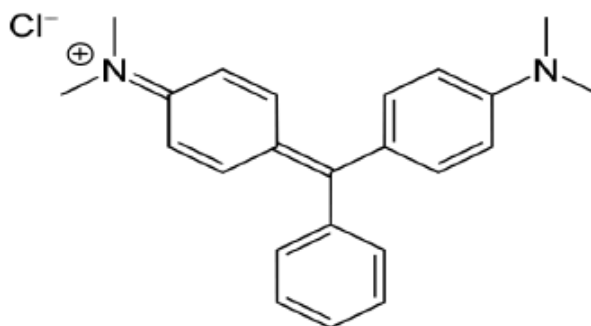
Plus particulièrement, dans cette section, nous détaillons le principe de classification "commerciale" qui se base sur l'application des différents colorants synthétiques. En annexe, sont donnés quelques généralités sur les colorants, les différents types et leurs modes de fixation [37].

#### 3.4. Utilisation et application des colorants

Les colorants sont largement utilisés dans l'industrie textile, les tanneries, l'industrie de matières plastique (pigments), l'industrie pharmaceutique (colorant), l'industrie agroalimentaire (colorant alimentaire), les industries de fabrication de pâtes et papiers l'industrie des cosmétiques et savonneries. Ainsi l'industrie textile reste la plus grande consommatrice de colorants.

#### 3.5. Aperçu de colorant étudié Vert de malachite (VM)

Le vert malachite (vert d'aniline, ou vert de diamant B) est un colorant basique toxique essentiellement réputé pour ses qualités de colorant bleu-vert [41]. Le nom de « Vert de malachite » provient du nom d'un carbonate minéral : la malachite [42]. Sa structure est la suivante :



**Figure 3.1 : Structure générale du Vert de Malachite [38].**

**Tableau 3.2 : Les différentes caractéristiques du vert de malachite**

Formule brute	$C_{52}H_{54}N_4O_{12}$
Masse molaire	927.01 g/mol
Etat physique	Poudre cristallin
Point de fusion [°C]	163-164
Solubilité dans l'eau	40 /l (24 °C)

### 3.5.2 Utilisation

Outre comme colorant, en tant que toxique à large spectre, il a aussi été employé comme pesticide antiparasitaire, comme fongicide contre les infections fongique chez certains animaux et comme bactéricide pour le traitement d'infections bactériennes (des poissons et des œufs de poisson en pisciculture notamment).

## 3.6. Impacts environnementaux et humaines des colorants textiles

### 3.6.1 Les dangers à court terme

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 niveaux les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes [39]. L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. Willmott et al en 1998 ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de  $5 \cdot 10^{-6}$  g/L [40]

### 3.6.2 Les dangers à long terme

Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles. 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 substituant,
- Les substituant halogènes augmentent plus la persistance des colorants que les groupements alkyles [41].

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, alors cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de 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 [5].

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

Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes (THM pouvant atteindre plusieurs centaines de mg.l<sup>-1</sup>). Ils sont responsables de développement de cancer du foie, des poumons, des reins, de la peau, et de la vessie chez l'homme [41].

## APPENDICE A

abs : absorbance

BET : Brunauer, Emmett et Teller

CA : charbon actif

CAC : charbon actif commerciale

CAL : charbon actif luffa

CAG : charbon actif granulé

CAP : charbon actif poudre

DRX : diffraction des rayons X

$e^-$  : électron

$h^+$  : trou

M : : masse molaire (en g/mol)

MEB : microscopie électronique à balayage

$m_f$  : la masse finale

$m_i$  : la masse initiale

OMLs : les orientations moléculaires locales

Qtt : quantité

SC : semi-conducteur

T : température

TAO : technique d'oxydation avancée

IUPAC :International Union of Pure and Applied Chemistry

UV : ultra violet

VM : vert malachite

## APPENDICE B

### APPENDICE a :



**Figure a.1** : montage à reflux d'activation chimique (a) et de lavage (b)



**Figure a.2** : spectroscopie UV

## APPENDICE B



**Figure a.3** : Test photocatalytique

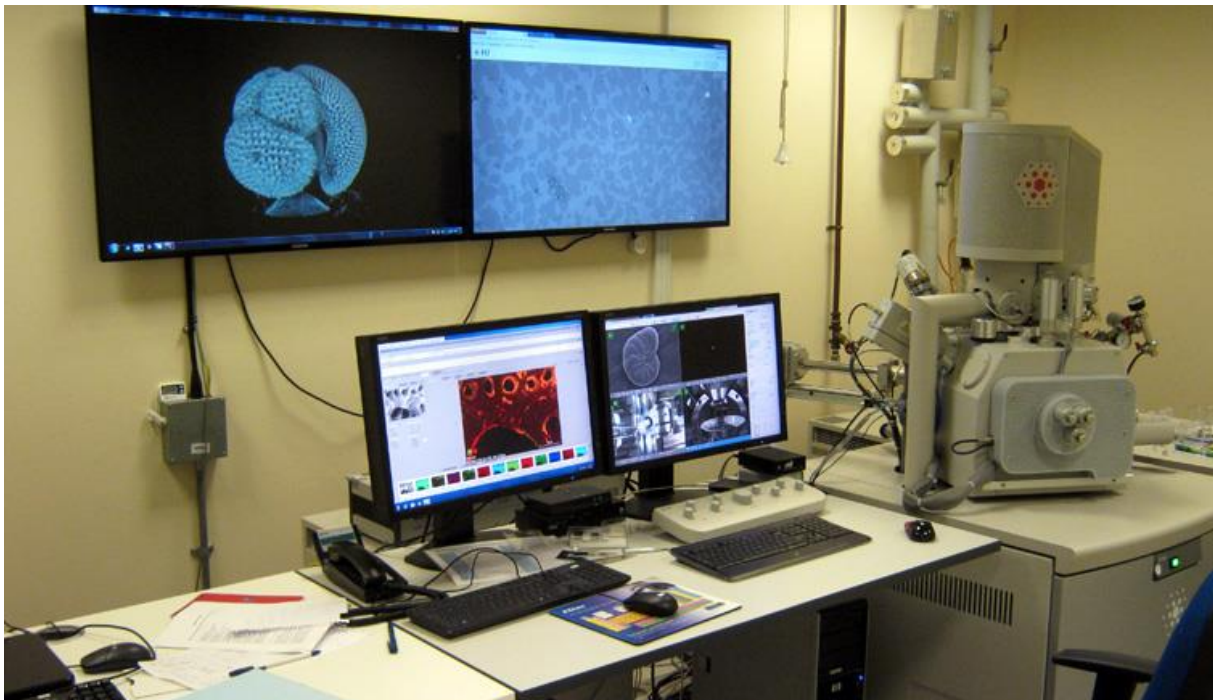


**Figure a.4** : Test d'adsorption

## APPENDICE B



**Figure a.5** : appareil Autosorb-6B volumétrique de marque Quantachrome.



**Figure a.6** : microscopie électronique à balayage de marque QUANTA

## APPENDICE B



**Figure a.7:** Diffractomètre d'analyse de diffraction de rayon X (DRX)



## APPENDICE B

### APPENDICE b :

#### 1. Tests photocatalytique

**Tableau b.1** : TiO<sub>2</sub>/ CAC

Le 29 mai 2018 à 08 :05 pendant 5h

	C / C <sub>0</sub>		
t (min)	TiO <sub>2</sub> -CAC-10-90%	TiO <sub>2</sub> -CAC-90-10%	TiO <sub>2</sub> -CAC-70-30%
0	1	1	1
10	0,0013	0,0053	0,0042
15	0,0044	0,0057	0,0022
20	0,0017	0,0064	0,0022
30	0,0013	0,0045	0,0028
60	0,0020	0,0068	0,0036
90	0,0029	0,0049	0,0041
120	0,0028	0,0064	0,0045
180	0,0021	0,0076	0,0053
240	0,0016	0,0077	0,0029
300	0,0010	0,0020	0,0004



**Figure b.1** : La météo de 29/05/2018

## APPENDICE B

**Tableau b.2 : TiO<sub>2</sub> / CAL**

Le 31 mai 2018 à 08 :04 pendant 5h

t (min)	C / C <sub>0</sub>		
	10-90%	90-10%	70-30%
0	1	1	1
10	0,0014	0,0036	0,0538
15	0,0013	0,0022	0,1534
20	0,0010	0,0018	0,2617
30	0,0010	0,0017	0,1565
60	0,0010	0,0020	0,0660
90	0,0093	0,0022	0,0217
120	0,0013	0,0112	0,0183
180	0,0028	0,0028	0,0175
240	0,0088	0,0118	0,0163
300	0,0028	0,0057	0,0173



**Figure b.2 : La météo de 31/05/2018**

## APPENDICE B

**Tableau b.3 :**

Le 04 juin 2018 à 09 :12 pendant 5h

t (min)	C / C <sub>0</sub>	
	TiO <sub>2</sub> (100%)	ZnO (100%)
0	1	1
10	0.0163	0.0067
15	0.0143	0.0067
20	0.0118	0.0091
30	0.0212	0.0116
60	0.0205	0.0083
90	0.0248	0.0024
120	0.0118	0.0267
180	0.0189	0.0312
240	0.0120	0.0354
300	0.0148	0.0189



**Figure b.3:** La météo de 04/06/2018

## APPENDICE B

**Tableau b.4 :** TiO<sub>2</sub>/CAL par la méthode sol/gel

Le 11 juin 2018 à 09 :39 pendant 5h

t (min)	C / C <sub>0</sub>		
	70-30% (sans H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	90-10%( avec)	70-30% (avec )
0	1	1	1
10	0,1697	0,0159	0,0108
15	0,2022	0,0147	0,0111
20	0,1637	0,0138	0,0095
30	0,0428	0,0138	0,0115
60	0,1112	0,0386	0,0150
90	0,1499	0,0398	0,0626
120	0,0218	0,0405	0,1998
180	0,0327	0,0467	0,0379
240	0,2338	0,0472	0,2366
300	0,0916	0,0457	0,0849



**Figure b.4:** La météo de 11/06/2018

## APPENDICE B

**Tableau b.5** : ZnO/CAL par la méthode sol/gel

Le 18 juin 2018 à 11:37 pendant 5h

	$C / C_0$
t (min)	70-30%
0	1
10	0,0144
15	0,0147
20	0,0147
30	0,0230
60	0,0173
90	0,0187
120	0,0171
180	0,0268
240	0,0259
300	0,0226

## APPENDICE B

### 2. Test d'adsorption

**Tableau b.6** : adsorption TiO<sub>2</sub>/ CAC avec différents proportion

t (min)	Q <sub>tt</sub> adsorbée (mg/g)		
	10-90%	70-30%	90-10%
0	0	0	0
10	0,0204	0,0032	0,1508
15	0,0207	0,0032	0,1424
20	0,0207	0,0031	0,1367
30	0,0207	0,0031	0,1278
60	0,0207	0,0031	0,1321
90	0,0206	0,0031	0,1278
120	0,0207	0,0030	0,1170
180	0,0206	0,0030	0,1162
240	0,0207	0,0027	0,1088
300	0,0206	0,0027	0,1100

**Tableau b.7** : adsorption TiO<sub>2</sub>/ CAL avec différents proportion

t (min)	Q <sub>tt</sub> adsorbée (mg/g)		
	10-90%	70-30%	90-10%
0	0	0	0
10	0.0207	0,0034	0,1055
15	0.0207	0,0029	0,1129
20	0.0207	0,0027	0,1170
30	0.0207	0,0030	0,1204
60	0.0207	0,0030	0,1216
90	0.0207	0,0030	0,1237
120	0.0207	0,0031	0,1229
180	0.0207	0,0033	0,1154
240	0.0207	0,0031	0,1126
300	0.0206	0,0030	0,1102

## APPENDICE B

**Tableau b.8** : adsorption TiO<sub>2</sub> -ZnO

t (min)	Q <sub>tt</sub> adsorbée (mg/g)	
	ZnO (100%)	TiO <sub>2</sub>
0	0	0
10	0.2107	0,1000
15	0.2048	0,1200
20	0.2069	0,1300
30	0.2032	0,1369
60	0.2107	0,1382
90	0.2095	0,1323
120	0.2087	0,1323
180	0.2075	0,1323
240	0.2091	0,1323
300	0.2140	0,1323

**Tableau b.9** : adsorption TiO<sub>2</sub> / CAL ( Sol/ Gel ) avec différents proportion

t (min)	Q <sub>tt</sub> adsorbée (mg/g)		
	70-30%(+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	70-30%	90-10%
0	0	0	0
10	0.0042	0.0033	0.0900
15	0.0042	0.0031	0.0950
20	0.0042	0.0032	0.1000
30	0.0040	0.0030	0.1102
60	0.0036	0.0028	0.1102
90	0.0042	0.0029	0.1102
120	0.0042	0.0029	0.1102
180	0.0040	0.0029	0.1102
240	0.0038	0.0030	0.1102
300	0.0039	0.0032	0.1112

## APPENDICE B

**Tableau b.10:** adsorption ZnO/CAL par la méthode sol/gel

	$Q_{tt}$ adsorbée (mg/g)
t (min)	70-30%
0	0
10	0,0041
15	0,0041
20	0,0041
30	0,0041
60	0,0041
90	0,0041
120	0,0041
180	0,0041
240	0,0041
300	0,0041

### 3. teste photolyse :

**Tableau b.11:** teste photolyse

	$C / C_0$
t (min)	photolyse
0	0
10	0.4207
15	0.3569
20	0.4117
30	0.4207
60	0.4207
90	0.4207
120	0.4207
180	0.4207
240	0.4207
300	0.4207



## APPENDICE B

### 4.Effet de concentration :

**Tableau b.12** : effet de concentration des catalyseurs TiO<sub>2</sub> / CAC avec différente proportion

C(mg/l)	Qtt adsorbée (mg/g)		
	10-90%	70-30%	90-10%
25	0,0102	0,0020	0,0907
50	0,0207	0,0041	0,1829
100	0,0417	0,0084	0,3678
150	0,0627	0,0127	0,5521

**Tableau b.13** : effet de concentration des catalyseurs TiO<sub>2</sub> / CAL avec différente proportion

C mg/l)	Qtt adsorbée (mg/g)		
	10-90%	70-30%	90-10%
25	0,0103	0,0020	0,0912
50	0,0209	0,0042	0,1838
100	0,0418	0,0084	0,3686
150	0,0627	0,0127	0,5534

**Tableau b.14** : effet de concentration d'un catalyseur ZnO / CAL (70-30%) par la méthode sol/gel

C (mg/l)	Qtt adsorbée (mg/g)
	70-30%
25	0,0020
50	0,0041
100	0,0084
150	0,0126

## APPENDICE B

APPENDICE c :  $pH_{PZC}$

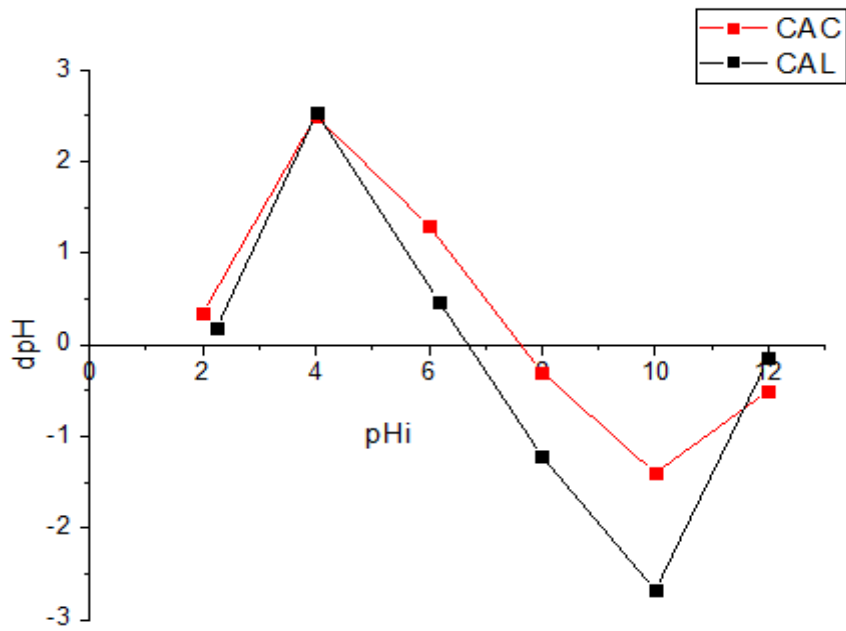


Figure c.1: PZC (CAC-CAL)

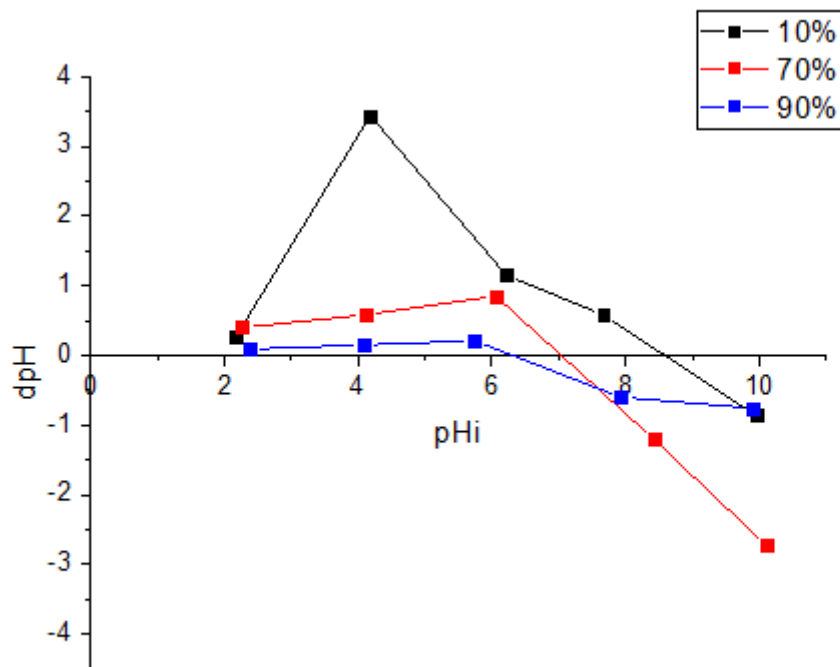


Figure c.2: PZC TiO<sub>2</sub> / CAC avec différents proportion

## APPENDICE B

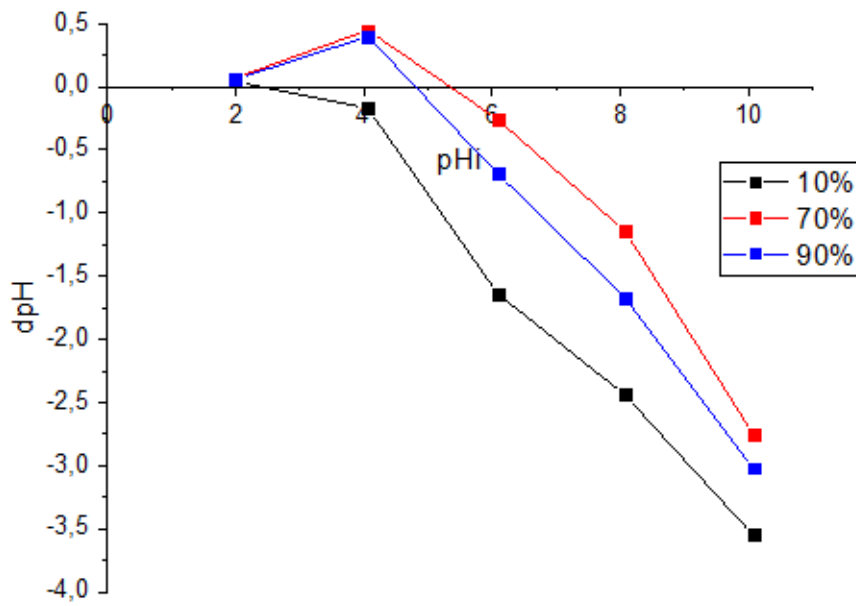


Figure c.3: PZC TiO<sub>2</sub> / CAL avec différents proportion

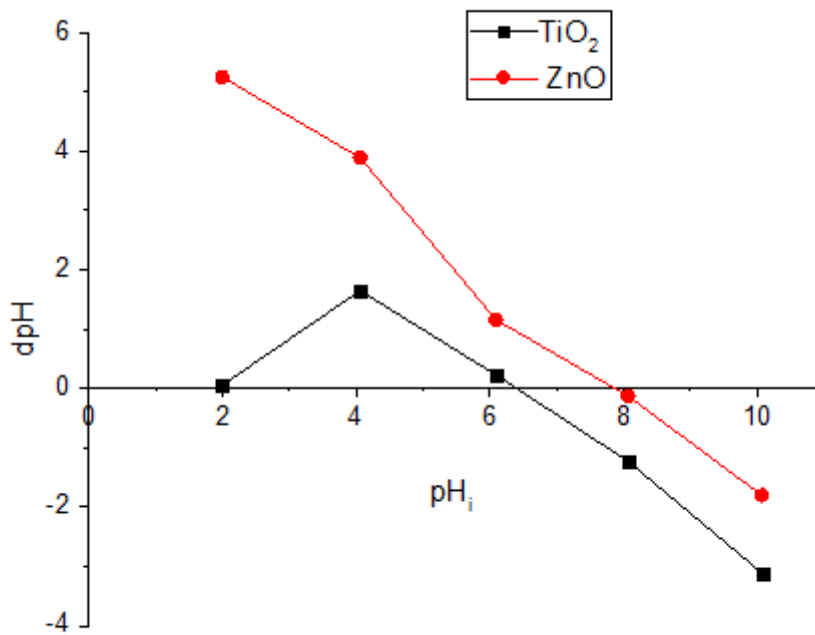
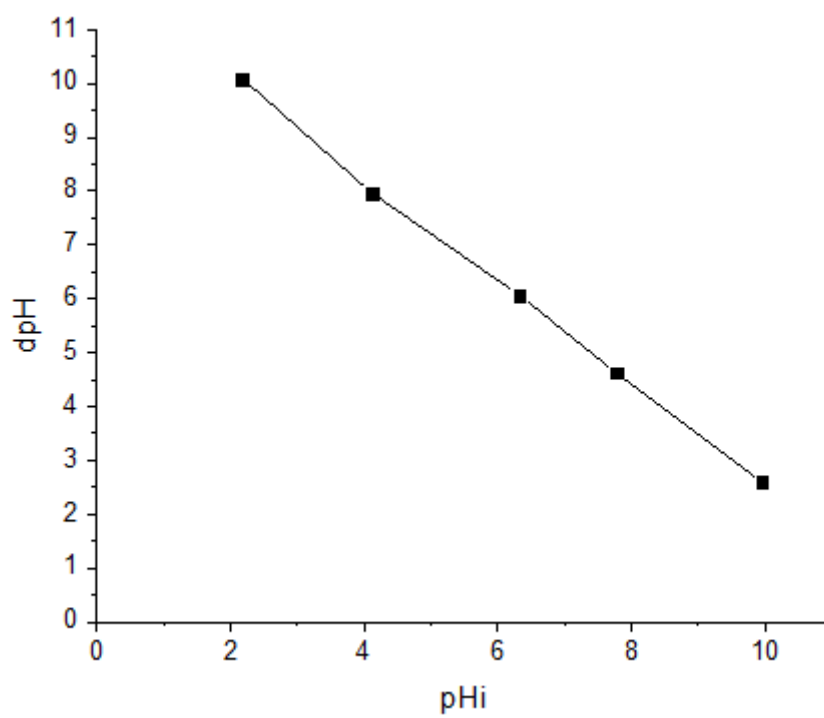


Figure c.4 : PZC TiO<sub>2</sub> -ZnO

## APPENDICE B



**Figure c.5** : PZC ZnO / CAL (70-30%) par la méthode sol/gel