



HAL
open science

Traitement des eaux par action combinée de la photocatalyse solaire et de l'adsorption sur charbon actif: conception et réalisation du procédé

Grah Patrick Atheba

► To cite this version:

Grah Patrick Atheba. Traitement des eaux par action combinée de la photocatalyse solaire et de l'adsorption sur charbon actif: conception et réalisation du procédé. Autre. Université Paul Verlaine - Metz, 2009. Français. NNT: 2009METZ032S . tel-01752657

HAL Id: tel-01752657

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01752657>

Submitted on 29 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

THESE

Présentée

DEVANT L'UNIVERSITE PAUL VERLAINE, METZ

Pour obtenir

Le grade de **DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PAUL
VERLAINE, METZ**

Mention : Chimie
Spécialité : Chimie Physique

Par

Grah Patrick ATHEBA

**TRAITEMENT DES EAUX PAR ACTION COMBINEE DE LA
PHOTOCATALYSE SOLAIRE ET DE L'ADSORPTION SUR CHARBON
ACTIF : CONCEPTION ET REALISATION DU PROCEDURE**

Soutenue le 18 décembre 2009 devant la commission d'examen:

Rapporteurs :

Mme. Chantal GUILLARD, Directrice de recherche CNRS, IRCELYON, Université Claude Bernard, Lyon

Mr. Benjamin YAO, Professeur Titulaire, INPH-B, Yamoussoukro

Membres du jury :

M. Thierry ZIMNY, Professeur, Université Paul Verlaine, Metz

M. Nicolas KELLER, Chercheur CNRS, Université de Strasbourg

M. Didier ROBERT, Maître de conférences, HDR, Université Paul Verlaine, Metz (Directeur de thèse)

M. Albert TROKOUREY, Maître de conférences, Université de Cocody - Abidjan (Co-directeur)

M. Jean-Victor WEBER, Professeur, Université Paul Verlaine, Metz (Co-encadrant)

*Le commencement de la sagesse, c'est la crainte de l'Éternel
(Proverbes 9 :10)*

*Ceux qui sèment dans les larmes, moissonneront dans la joie
(Psaumes 125 :5)*

A toutes les victimes des déchets toxiques versés en 2006, en Côte d'Ivoire

A ma chérie Ahoubé EBBA

A mon fils Deh Niels ATHEBA--EBBA

*A Feu **Grah Georges ATHEBA** mon père, qui a été le premier à me faire confiance (1943-1990).*

*A Feu **Benjamin Atchè ATHEBA**, mon grand-père qui m'a soutenu et encouragé (1926-2006)*

*A Feu **Dr. Boga DALAUD**, mon oncle qui m'a beaucoup encouragé dans mes années universitaires (1938-2006)*

*A Monsieur Deh Ismael LEVRY
A Monsieur Grah Daniel LEVRY
A Monsieur Noé ATHEBA
A Madame Véronique AGUIE
A Monsieur Deh Raphael ATHEBA
A monsieur Evariste Kizito AGUIE
A Baba HARADAS
A ma Tata Virginie LAMAH*

Soyez remerciés pour votre soutien moral et vos conseils

*A tous mes maîtres
A Monsieur et Madame Louis AYE
A Monsieur et Madame BECKER
A Sœur Marie ADANG
A Marie Hélène BLITZ
A la chorale de la Basilique Notre dame du Bon
secours de Saint Avold (France)
A tous ceux qui ont contribué à mon éducation*

RESUME

Résumé des travaux de thèse : traitement des eaux par action combinée de la photocatalyse solaire et de l'adsorption sur charbons actifs

Nos études ont porté sur la mise au point d'un photoréacteur simple fabriqué à partir des chutes de polymères et de valoriser les déchets de coques de noix de coco en les transformant en charbons actifs, pour le traitement des eaux usées.

Dans première phase de notre étude, le photoréacteur a permis d'effectuer la photodégradation du Diuron (abondant dans les herbicides utilisés en agriculture), sous irradiation artificielle (lampe à UV) et naturelle (rayons solaires). Les tests ont été effectués sur deux catalyseurs commerciaux supportés (la Quartzel de Saint Gobain-quartz et le papier cellulosique d'Alstom). La photodégradation du Diuron suit une cinétique de pseudo-ordre un.

Dans le souci de valoriser les déchets agricoles de la Côte d'Ivoire (principalement les déchets ultimes de coco), des charbons actifs ont été préparés à partir de ceux-ci par activation physique. Nous avons développé une méthode qui tient compte du facteur coût et performance du produit. Des tests de caractérisations chimiques et physiques ont été effectués. Notre charbon "optimisé" a une surface spécifique de 750 m² par gramme environ, est essentiellement microporeux et contient des fonctions acides et bases à sa surface. Les études cinétiques d'adsorption du Diuron ont montré que ce charbon optimisé a une bonne affinité avec cette molécule sonde.

Nous avons dans la dernière partie de notre étude combinée les deux procédés (Photocatalyse et adsorption sur charbon actif). Des études préliminaires ont été effectuées. Ces tests nous ont permis de mettre en place le protocole expérimental utilisé, qui consistait à faire de la photodégradation pendant 90 minutes environ et ensuite de faire passer la solution sur une cartouche de charbon actif préparé par nous même. Une étude comparative des trois procédés a été effectuée et nous avons observé des avantages liés au couplage TiO₂/CA. Nous avons pu éliminer les derniers pourcentages de Diuron et des éventuels sous-produits de la photodégradation du Diuron. De plus techniquement nous pouvons réaliser un procédé de photocatalyse le jour et d'adsorption la nuit.

Mots clés : photocatalyse- charbon actif- traitement des eaux-génie de procédé

SUMMERY

Our studies have focused on the development of a simple photoreactor hand-made from polymer wastes and recover the coconut shell waste tuning them into activated carbon for the treatment of wastewater.

The first part of our study, the photoreactor allowed for the photodegradation of Diuron (abundant in herbicides used in agriculture), under artificial (UV lamp) and natural (sunlight) irradiation. The tests were conducted on two commercial supported catalysts (the Quartzel for Saint-Gobain Quartz and cellulosic support for Ahlstrom). The photodegradation of Diuron kinetics follows a pseudo-first order. The cellulosic support is suitable for our photoreactor even if the Quartzel is more efficient than the cellulosic support. The photodégradation under both two irradiation sources is the same.

In order to recover the waste agricultural on Côte d'Ivoire (mainly final waste coconut shell), active carbons were prepared from them by physical activation. We have developed a method that takes into account the cost factor and product performance. Tests of physical and chemical characterizations were performed. Our coal "optimized" has a specific surface of 750 m² per gram about is essentially microporous and contains features acids and bases on its surface. Kinetic studies of adsorption of Diuron showed that the optimized coal has a good affinity with the probe molecule.

We have in the last part of our study combined the two processes (photocatalysis followed by adsorption on activated carbon). Preliminary studies on the photo-reactors were carried out. These tests have allowed us to establish the experimental protocol used, which was to make the photodegradation for 90 minutes and then pass the solution through a cartridge of activated carbon prepared by ourselves. A comparative study of three methods was performed and we observed the benefits of coupling TiO₂/CA. We could eliminate 10 % of Diuron, and by-products of photodegradation of Diuron remained on the solution. Also technically we can do the process by the day by Photocatalysis and by night by adsorption.

PREAMBULE

Ce travail a été réalisé dans le Laboratoire de Chimie Physique (LCP) de l'Université de Cocody-Abidjan (Côte d'Ivoire) sous la Direction du Professeur **Albert TROKOUREY**, Directeur du laboratoire, Vice Doyen de l'UFR des Sciences de Structure de la Matière et Technologie, et le Laboratoire de Chimie et Méthodologie pour l'Environnement (LCME) de l'université de Metz (France) sous la direction du **Dr. HDR Didier ROBERT** (Rattaché au LMSPC de Strasbourg depuis 01/01/2009).

Je prie Messieurs **Thierry ZIMNY** Directeur de l'IUT Moselle-Est et **Philippe BURG** Directeur du LCME de trouver ici l'expression de ma profonde gratitude pour l'accueil qu'ils m'ont réservé au sein du LCME à l'antenne de Saint Avold.

Je remercie particulièrement le Professeur **Jean Victor WEBER**, le Dr. HDR **Didier ROBERT** et le Professeur **Albert TROKOUREY** qui ont bien voulu diriger ma thèse et m'ont constamment éclairé de leurs connaissances. Je tiens à leur adresser toute ma gratitude, pour leur disponibilité à mon égard et pour la confiance qu'ils m'ont témoignée en me donnant une liberté d'action dans la réalisation de mon travail de recherche. J'ai pu apprécier pendant ma thèse leurs grandes qualités scientifiques, humaines et culturelles.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Madame **Chantale GUILLARD**, Directrice de recherche au CNRS à l'IRCELYON (France), et Monsieur **Benjamin YAO**, Professeur à l'INP-HB de Yamoussoukro (Côte d'Ivoire) qui ont bien voulu me faire l'honneur et le privilège d'être rapporteurs de ma thèse.

Je tiens à remercier Monsieur **Kouamé Bini DONGUI**, Professeur à l'Ecole Normale Supérieure d'Abidjan (ENS) et Directeur du Laboratoire de Chimie de l'Eau (LCE). C'est lui qui a exploité avec le Dr. Didier Robert cet axe d'échanges scientifiques entre les universités de Cocody-Abidjan et Metz. Qu'il trouve ici l'expression de ma respectueuse gratitude.

Monsieur **Thierry ZIMNY**, Professeur à l'Université de Metz, m'honore de sa présence dans ce jury. Je tiens à lui exprimer mes sincères remerciements et à l'encourager dans sa dynamique. Je le remercie particulièrement pour les aides qu'il m'a octroyées pendant mes moments pénibles. Qu'il soit infiniment remercié.

Que Monsieur **Jean Victor WEBER** Professeur à l'IUT Moselle-Est (département Chimie), trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour la collaboration qu'il m'a toujours manifestée, pour les discussions scientifiques très enrichissantes que nous avons souvent eues, pour sa disponibilité à mon égard et pour sa générosité.

Je ne saurais oublier de remercier Monsieur **Yobou BOKRA**, Professeur Titulaire à l'Université de Cocody-Abidjan, d'abord de m'avoir sélectionné pour le DEA et ensuite pour sa disponibilité qu'il a toujours manifestée à mon égard. Lorsqu'il m'encadrait au DEA, il m'a toujours fait partager avec beaucoup d'humilité et de générosité sa passion pour la recherche. Son écoute n'a d'égal que son dynamisme et son enthousiasme.

Mes sincères remerciements vont vers l'équipe de "Photocatalyse et nanostructures" du LMSC de Strasbourg, pour son accueil et pour les analyses de BET qui ont été effectuées. Je remercie particulièrement **Nicolas KELLER** (encore merci, d'avoir accepté au pied levé de faire partir du jury) et **Valérie KELLER-SPITZER** pour leur disponibilité et leurs collaborations.

Mes vifs remerciements vont vers Monsieur le Dr. **Nouari CHAOUI**, Maître de Conférences à l'IUT Moselle-Est (département de Génie des Matériaux, Forbach), pour ses photos MEB.

Mes vifs remerciements vont à l'endroit de la famille **EBBA** pour toute l'aide et le soutien qu'ils m'ont apportés. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je dédie cette thèse à ma mère **Janani KAGBE** et à la grande famille **ATHEBA**. Puisse mes parents trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour tout le soutien qu'ils m'ont toujours témoigné pendant ces longues et dures études et me pardonner pour toutes les années passées dans des universités et des laboratoires de recherches où j'étais absent lorsqu'ils avaient besoins de moi. Vous êtes vraiment une famille FORMIDABLE et je vous serais reconnaissant toute ma vie. Je remercie aussi tous mes frères et sœurs pour leur soutien permanent et de leur confiance à mon égard.

Je tiens à remercier tous mes amis et connaissances et spécialement mon ami et frère **Abdoulaye OUATTARA** qui est le "co-auteur" de cette thèse, j'allais dire, car il a fait presque toutes mes courses quand j'étais en France. C'est vraiment un homme digne de confiance.

Je n'oublierai pas le Dr. **Drissa BAMBA**, Assistant à l'ENS d' Abidjan qui m'a passé un bon témoin. J'ai pratiquement évolué dans ses sillages et je le remercie pour cette franche collaboration et pour ses précieuses remarques et aides qu'il m'a apportées durant ma thèse.

Qu'il me soit permis de remercier Mademoiselle **Natalie KOUAME**, Doctorante au LMSPC à l'antenne de Saint Avold, pour les moments passés ensemble. Que tes recherches aboutissent et que le flambeau soit toujours allumé.

Je voudrais enfin associer à ces remerciements toutes l'équipe du LCME, du LCP ainsi qu'à tous les membres de l'IUT de Chimie de l'Université de Metz, tout particulièrement **Barta, Jamila, Aroul, Philippe, Gisèle, Bruno, Alain Koch et Alain Lassale**.

Je voudrais remercier **Saint Gobain la Recherche** pour le Quartzel, **Ahlstrom** pour le support cellulosique et **Norit** pour les charbons actifs.

Ce travail a été réalisé avec les soutiens financiers de la **Région Lorraine**, l'**AUF**, le **CROUS** de Nancy-Metz et le **Gouvernement ivoirien**, que je remercie énormément.

ABREVIATIONS

a.u.	Unité Arbitraire
ATG	Analyse Thermogravimétrique
AUF	Agence Universitaire de Francophonie
BC	Bande de conduction
BET	Brunauer, Emmett et Teller
BJH	Barrett, Joyner et Halenda
BM	Bleu de Méthylène
BTX	Benzène, Toluène, Xylène
BV	Bande de valence
CA	Charbon actif
CAP	Concentrateur à auge parabolique
CeIS	Support cellulosique
CI	Carbone inorganique
COV	Composé Organique Volatile
CP	Collecteur parabolique
CR	Rapport de Concentration
CROUS	Centre régional des œuvres universitaires et scolaires
CT	Carbone total
DBO	Demande Biochimique en Oxygène
DCO	Demande Chimique en Oxygène
DJA	Dose Journalière acceptable
D _L	Dose Létale
e ⁻	Electron
ENS	Ecole normale supérieure
E _{UV}	Energie accumulée

h^+	Lacune électronique (trou positif)
HPLC	Chromatographe Liquide à Haute Performance
INP-HB	Institut National Polytechnique Félix HOUPHOUET-BOIGNY
IRCELYON	Institut de Recherche sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
IUT	Institut Universitaire de technologie
K_F	Constante de Freundlich
K_L	Constante de Langmuir
L.H.	Langmuir – Hinshelwood
LCE	Laboratoire de Chimie de l'Eau
LCP	Laboratoire de Chimie Physique
LCME	Laboratoire de Chimie et Méthodologies pour l'environnement
LC-MS	Chromatographie Liquide couplée au Spectromètre de Masse
LMSPC	Laboratoire de Matériaux Surfaces et Procédés pour la Catalyse
MEB	Microscope Electronique à Balayage
OD	Densité optique
pH	Potentiel d'Hydrogène
pH_{PZC}	pH au point de zéro charge
PLFFR	Photoréacteur à lit fixe ruisselant
PMMA	Polyméthacrylate de méthyle
POP	Polluant Organique Persistant
PSA	Plate forme solaire
Q_{ads}	Quantité de matière adsorbée
Q_m	Quantité de matière nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche mono moléculaire d'adsorbat
QuaS	Support en Quartz
R	Grand réacteur

r	Petit réacteur
R+r	Réacteur en série
R ²	Ecart-type
RLFFR	Réacteur à lit fixe ruisselant
S _{BET}	Surface spécifique BET
SGM	Science et Génie des Matériaux
T°C	Température en degré Celsius
TOAs	Techniques d'oxydation avancées
TOC	Carbone organique total
UV	Ultraviolet

SOMMAIRE

PREAMBULE.....	10
ABREVIATIONS	13
SOMMAIRE.....	16
LISTE DES FIGURES	21
LISTE DES TABLEAUX.....	26
INTRODUCTION GENERALE	29
CHAPITRE I: REALISATION D'UN REACTEUR SOLAIRE POUR L'ELIMINATION DES COMPOSES ORGANIQUES DANS L'EAU PAR PHOTOCATALYSE HETEROGENE.....	34
I.1 INTRODUCTION.....	34
I.2 GENERALITES SUR LA PHOTOCATALYSE HETEROGENE.....	35
I.2.1 Les procédés d'oxydations avancées (POA).....	35
I.2.2 la photocatalyse hétérogène	36
I.2.3 Principaux paramètres influençant la photocatalyse	39
I.2.3.2 L'intensité du rayonnement UV	40
I.2.3.3 La température.....	40
I.2.3.4 La turbidité et la demande chimique en oxygène (DCO)	40
I.2.3.5 Le pH.....	41
I.2.3.6 Inhibition du processus photocatalytique.....	41
I.2.3.7 l'adsorption.....	42
I.2.4 Les sources lumineuses.....	42
I.2.5 Les réacteurs photocatalytiques.....	46
I.2.6 Applications de la photocatalyse solaire.....	54
I.3 MATERIELS ET METHODES	55

I.3.1 Conception et utilisation d'un photoréacteur simple à lit fixe et à film ruisselant (RLFFR).....	55
I.3.2 Produits et matériaux	64
I.3.3 Appareillage pour analyses	72
I.4 EVALUATION ET COMPARAISON DES SUPPORTS COMMERCIAUX POUR LA DEGRADATION DU DIURON SOUS IRRADIATION SOLAIRE ET ARTIFICIELLE.....	74
I.4.1 Traitement préliminaire du Quartzel et du support cellulosique.....	74
I.4.2 Dégradation photocatalytique du Diuron en présence des catalyseurs.....	75
I.4.3 Etudes du vieillissement des matériaux photocatalytiques.....	78
I.4.4 Hélocatalyse du Diuron	84
I.5 Conclusion	87
CHAPITRE II : PREPARATION ET CARACTERISATION DU CHARBON ACTIF, A PARTIR DES COQUES DE NOIX DE COCO PROVENANT DE LA COTE D'IVOIRE	90
II.1 INTRODUCTION	91
II.2 QUELQUES CARACTERISTIQUES DES ADSORBANTS CARBONES.....	92
II.2.1 Introduction.....	92
II.2.2 Généralités sur les adsorbants carbonés	92
II.2.2.1 Chimisorption.....	93
II.2.2.2 Physisorption.....	93
II.2.2.3 Milieux poreux	93
II.2.2.4 Adsorption en phase aqueuse	94
II.2.2.5 Filtres à charbons actifs	99
II.2.2.6 Facteurs qui influencent l'adsorption	100
II.2.3 Les principaux tests de caractérisations	101
II.2.3.1 Surfaces spécifiques et isothermes d'adsorption en phase gaz	101
II.2.3.2 Porosité et surface spécifique.....	103
II.2.3.3 Chimie de surface des charbons actifs.....	104
II.2.4 Préparation et caractérisation des charbons actifs.....	105

II.2.4.1 Charbons actifs.....	105
II.2.4.2 Activation.....	106
II.2.5 Post-traitement oxydatif des charbons actifs sous air	108
II.2.5.1 Introduction.....	108
II.2.5.2 Processus d'oxydation de surface.....	109
II.3 PARTIE EXPERIMENTALE.....	110
II.3.1 Origine des coques de noix de coco.....	110
II.3.2 Carbonisation	110
II.3.2.1 Carbonisation au laboratoire	110
II.3.2.2 Carbonisation effectuée en Côte d'Ivoire	110
II.3.3 Activation physique.....	111
II.3.3.1 Analyse préliminaire.....	111
II.3.3.2 Mode opératoire de l'activation	112
II.3.4 Caractérisation	113
II.3.4.1 Caractérisation physique (porosité et surface BET).....	114
II.3.4.2 Caractérisation chimique (analyse de Boehm).....	114
II.3.5 Oxydation ménagée des charbons activés sous air	114
II.3.5.1 Analyse thermogravimétrie (ATG) du charbon actif sous air.....	114
II.3.5.2 Mode opératoire de l'oxydation douce effectuée au laboratoire	115
II.3.6 Adsorption de quelques molécules modèles en solution aqueuse	115
II.3.6.1 Molécules-sondes étudiées.....	116
II.3.6.2 Adsorption des polluants sur les charbons actifs.....	116
II.4 RESULTATS ET DISCUSSIONS	117
II.4.1 Optimisation des charbons activés (échantillons C ₁ , C ₂ , C ₃ et C ₄).....	117
II.4.1.1 Caractérisations physiques et chimiques des échantillons.....	117
II.4.1.2 Adsorption du diuron sur les différents charbons actifs préparés	125
II.4.1.3 Critères et choix du charbon actif optimisé	126
II.4.2 Oxydation ménagée du charbon actif.....	126
II.4.2.1 ATG de l'oxydation sous air.....	126
II.4.2.2 Influences de l'oxydation sur quelques facteurs clés des charbons actifs (échantillons A et Aox).....	129
II.5 CONCLUSION	134

CHAPITRE III : UTILISATION DU CHARBON ACTIF EN COMPLEMENT DE LA PHOTOCATALYSE SOLAIRE POUR LE TRAITEMENT DES EAUX USEES 139

III.1 Introduction.....	139
III.2 Etat de l'art de la Photocatalyse combinée à d'autres types de procédés	140
III.2.1 Introduction	140
III.2.2 Photocatalyse et Plasma froid.....	140
III.2.3 Photocatalyse et réactions biologiques.....	141
III.2.4 photocatalyse et réactions de Fenton	142
III.2.5 Photocatalyse et ozonation	143
II.2.6 Couplage photocatalyse/adsorption sur charbon actif.....	143
III.3 Etudes préliminaires au couplage photocatalyse/adsorption sur charbon actif pour le traitement des eaux.....	145
III.3.1 Tests Photocatalytiques sur des réacteurs à lit fixe ruisselant.....	145
III.3.1.1 Etudes expérimentales de la photocatalyse solaire en fonction des réacteurs..	145
III.3.1.2 Analyses des résultats de la photocatalyse solaire en fonction des réacteurs...	150
L'ensemble des résultats de cette étude préliminaire a été reporté dans le Tableau III. 2. Chaque test correspond à un passage complet d'une solution aqueuse de Diuron (2 litres). Il faut 25, 29 et 45 minutes pour que l'ensemble de la solution s'écoule dans le réacteur (respectivement r, R et r+R).dans la dernière colonne nous avons calculé l'énergie reçue cumulée par la solution en fonction du nombre de passage.....	150
III.3.2 Le charbon actif utilisé.....	152
III.3.2.2 Isotherme d'adsorption du Diuron et modélisation sur le charbon actif préparé au LCME (Université de Metz).....	156
III.3.2.3 Etude de l'adsorption du Diuron sur une colonne de charbon actif.....	157
III.4 Protocole expérimental de l'utilisation successive de la photocatalyse et de l'adsorption sur charbon actif.....	162
III.4.1 Dégradation photocatalytique (voir Chapitre 1).....	162
III.4.2 Adsorption sur charbon actif	164
III.4.3 Photocatalyse solaire (UV-Vis/TiO ₂) suivie de l'Adsorption sur charbon actif (CA)	165
III.5 RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	166

III.5.1 Etudes comparées des trois procédés	166
III.5.1.1 Elimination du Diuron.....	166
III.5.1.2 Minéralisation du Diuron.....	167
III.5.2 Application du couplage sur une solution de Diuron de 5 L.....	168
III.5 CONCLUSION	169
CONCLUSION GENERALE.....	171
COMMUNICATIONS ET PUBLICATIONS.....	175
BIBLIOGRAPHIE	179

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I : Réalisation d'un réacteur solaire simple pour l'élimination de composés organiques dans l'eau par photocatalyse hétérogène

Figure I.1 : Schéma montrant les bandes d'un oxyde semi-conducteur tel que le TiO_2 . Sous excitation photonique, les transferts d'électrons ont lieu entre les bandes, suivis de transferts de charges (e^- ou h^+) aux groupes superficiels et aux espèces adsorbées ou déposée.....	37
Figure I. 2 : Valeurs moyennes du rayonnement global horizontal annuel ($kWh/m^2.j$).....	44
Figure I. 3 : Comparaison du spectre solaire et du spectre d'adsorption du TiO_2	45
Figure I.4 : Réacteur photocatalytique fontaine, fonctionne à flux continue et en recirculation.	48
Figure I. 5 : Montage expérimental du réacteur photocatalytique dont l'écoulement est assuré par le vortex de Taylor : (1) moteur (2), régulateur de vitesse, (3) d'accouplement de vitesse, (4) la lampe UV, (5) Le point de prélèvement d'échantillons, (6) porte-lampe, (7) cylindre extérieur, et (8) cylindre intérieur enduit du catalyseur TiO_2	48
Figure I.6 : Schéma du réacteur photocatalytique à disque rotatif.....	49
Figure I.7 : Collecteur à non-concentration de type cascade utilisant le catalyseur supporté Ahlstrom (plate forme solaire d'Almeria, Espagne).....	51
Figure I.8 : Concentrateur en auge parabolique doté d'un système de suivie du soleil à deux axes, installé sur la plate forme solaire d'Almería en Espagne.....	52
Figure I.9 : Pilote solaire utilisant des suspensions installées sur la plate forme d'Almería en Espagne.	53
Figure I.10 : Photocatalyseur pilote solaire totalement autonome permettant de fournir de l'eau potable à des communautés isolées sans eau ni électricité dans des régions semi-arides où l'éclairement solaire est considérable (Projets Solwater et Aquacat).....	54
Figure I.11 : Réacteur simple réalisé à partir de matériaux récupérés à l'atelier de l'IUT de Moselle-Est à Saint Avold (France). Cette installation est utilisée à l'extérieur du laboratoire, pour les expériences au soleil.	56
Figure I.12 : Distribution de la lumière en fonction des différentes positions du réacteur.	57
Figure I.13 : Densité lumineuse mesurée à l'extérieur sur le réacteur simple.....	58

Figure I.14 : Distribution de l'irradiation des lampes UV (8W*4) sur le photoréacteur.	59
Figure I.15 : Schéma du principe du réacteur utilisé au laboratoire. Le réacteur est recouvert de lampes UV (8watts*4) servant de source lumineuse.	60
Figure I.16 : Expérience sous irradiation UV effectuée au laboratoire à l'IUT de Saint Avold. Le réacteur est recouvert de lampes UV (8Watts x 4).	62
Figure I.17 : Schéma synoptique du photoréacteur solaire. Le dispositif est incliné de sorte à recevoir un bon rayonnement solaire.	64
Figure I.18 : Expériences de photocatalyse réalisée à Saint Avold le 12 mai 2008.	64
Figure I.19 : Fibres de celluloses recouvertes de TiO ₂ observée par microscopie électronique à balayage (Université de Metz, Département SGM , Forbach).	66
Figure I.20 : Fibres de verres recouvertes de TiO ₂ . (Photo, ICPM, Strasbourg) observées par microscopie électronique à balayage.	67
Figure I.21 : Formule semi-développée de la formule de Diuron.	70
Figure I.22 : Evolution de la C _{COT} durant le rinçage à l'eau distillée des matériaux photocatalytiques, avec et sans irradiation.	75
Figure I.23 : Evolution du Diuron en présence du support cellulosique (Ahlström).	76
Figure I.24 : Evolution du Diuron en présence du Quartzel (Saint Gobain Quartz).	76
Figure I.25 : Cinétiques de disparition du Diuron, après réutilisation des matériaux photocatalytiques.	79
Figure I.26 : Constantes de vitesses, en fonction des réutilisations du même catalyseur.	79
Figure I.27 : TOC relatif mesuré après plusieurs réutilisations du Quartzel.	80
Figure I.28 : TOC relatif mesuré après plusieurs réutilisations du support Cellulosique.	81
Figure I.29 : Mécanisme de dégradation du Diuron par photocatalyse (TiO ₂ et Photo-Fenton) proposé par Malato et al.	82
Figure I.30 : Mécanisme de dégradation du Diuron proposé par l'équipe de Katsumata à partir des sous-produits principaux identifiés au Tableau I. 5.	84
Figure I.31 : Cinétique de dégradation du Diuron en présence du support cellulosique en fonction de l'énergie reçue.	85
Figure I.32 : Constantes apparentes de vitesses en fonction de la fréquence de réutilisation du catalyseur supporté cellulosique.	86
Figure I.33 : Cinétique de minéralisation du Diuron en fonction de l'énergie reçue au soleil.	86

CHAPITRE II : Préparation et caractérisation de charbons actifs, à partir des coques de noix de coco provenant de Côte d'Ivoire

Figure II.1: Spectre solaire	43
Figure II.2: Formule générale des urées.....	68
Figure II.3: Mécanisme d'adsorption en phase aqueuse	95
Figure II.4: Isotherme d'adsorption du diuron sur du charbon actif (T° activation : 800°C , sous $\text{N}_2 + \text{CO}_2$ et traité avec du KOH) préparé au laboratoire.....	97
Figure II.5: Isothermes d'adsorption du diuron sur les TiO_2 (PC500 et P25) modifié.	98
Figure II.6: Epuisement du charbon actif pendant son utilisation dans une colonne. Point C_3 : la colonne commence à percer et près de C_4 votre colonne n'est plus purifiée. Entre les points C_3 et C_4 , vous avez besoin de régénérer votre colonne.	99
Figure II.7: Courbe de percée du charbon actif (NORIT 830) sur le diuron (20 mg/L)	100
Figure II.8: Types fondamentaux d'isothermes d'adsorption gaz-solide.....	102
Figure II.9: Schéma synoptique des différentes voies d'activation (de la coque de coco au charbon actif) : la voie chimique utilise des agents oxydants chimiques (NaOH , H_3PO_4 , ZnCl_2) après la pyrolyse. La voie physique consiste en une seule étape (pyrolyse), avant l'activation.....	108
Figure II.10: Programmation en température sous azote (pyrolyse) et sous air (combustion).	112
Figure II.11: Programmation en température sous azote (pyrolyse), sous azote et dioxyde de carbone (activation pendant 300 minutes environ) et sous air (combustion).....	112
Figure II.12: Thermogramme de l'activation suivie l'oxydation ménagée. Les différentes phases sont présentées par les plateaux (P1, P2 et P3) correspondent à des réactions (oxydation-transition oxydation/combustion-combustion).....	115
Figure II.13: Courbes d'isothermes d'adsorption du N_2 à 77K, sur les échantillons (C_1 , C_2 , C_3 et C_4) de charbons actifs.....	119
Figure II.14: Transformées de l'équation de BET de nos échantillons (C_1 , C_2 , C_3 et C_4) de charbons actifs.	121
Figure II.15: Distribution de la taille des pores de nos échantillons (C_1 , C_2 , C_3 et C_4) de charbons actifs.	122
Figure II.16: Cinétique de l'adsorption du diuron sur les échantillons de charbons actifs préparés (C_1 , C_2 , C_3 et C_4).....	125

Figure II.17: Faible gain de masse (0,45%) pendant l'oxydation sous air (plateau de 200°C), amorce de l'oxydation.....	126
Figure II.18: Perte de masse (1,1%) pendant l'oxydation sous air (plateau de 300°C), fin de l'oxydation.	127
Figure II.19: Combustion de l'échantillon (plateau de 400°C).	127
Figure II.20: Point où la température d'oxydation est maximale et limite (T=280°C), juste après ce point, nous observons une amorce de la combustion, conduisant à la formation de cendres (diminution de la masse 1,2%).....	128
Figure II.21: Courbes d'isothermes d'adsorption du N ₂ à 77K, sur les échantillons (A et Aox) de charbons actifs.	129
Figure II.22: Transformées de l'équation de BET de nos échantillons (A et Aox de charbons actifs).....	130
Figure II.23: Distribution de la taille des pores de nos échantillons (A et Aox) de charbons actifs.....	130
Figure II.24: Effet de l'oxydation du charbon actif, sur la cinétique d'adsorption du BM...	132
Figure II.25: Effet de l'oxydation du charbon actif sur la cinétique d'adsorption du Cu ²⁺ . .	132
Figure II.26: Schéma global des traitements effectués sur les charbons actifs.	134

CHAPITRE III : Utilisation du charbon actif en complément de la photocatalyse solaire pour le traitement des eaux usées

Figure III.1: Co-traitement biologique et photocatalytique des lixiviats. La photocatalyse permet de transformer le carbone organique dissous (COD) en dérivé biodégradable (DBO) consommé lors de la dénitrification de l'azote dans le bassin anoxique situé en aval du traitement photocatalytique.....	141
Figure III.2: Spectre solaire typique de la plate forme solaire de Almeria (Espagne), comparé à la densité optique (OD, longueur du chemin optique 1 cm) d'une solution de Fe ₂ (SO ₄) ₃ (0,25 mM , en Fe) et le spectre d'absorption de la poudre de TiO ₂	142
Figure III.3: Dispositif expérimental utilisé pour les tests photocatalytiques effectués sur le petit réacteur simple (r).....	146
Figure III.4: Dispositif expérimental utilisé pour les tests photocatalytiques effectués sur le grand réacteur simple (R).....	147
Figure III.5: Dispositif expérimental utilisé pour les tests photocatalytiques effectués sur la jonction des deux réacteurs simples (R+r).....	148

Figure III.6: Evolution des concentrations en Diuron en fonction de l'ensoleillement.....	151
Figure III.7: Evolution des concentrations en TOC en fonction de l'ensoleillement.	151
Figure III.8: Cartouche de charbon actif préparée au laboratoire (10 g de charbon actif)....	158
Figure III.9: Schéma synoptique du traitement de la solution résiduelle obtenue après photocatalyse du Diuron (10 mg/L initial) par adsorption sur C.A. pendant 120 minutes à l'extérieur (60% d'élimination observée expérimentalement).	159
Figure III.10: Schéma synoptique de l'élimination du Diuron et sous produits par adsorption sur C.A. (recirculation).	160
Figure III.11: Cinétiques d'adsorption du Diuron sur le charbon actif, après photocatalyse (60% de diuron dégradé) : deux types de traitements sont utilisé : recirculation et un seul passage lent.....	161
Figure III.12: Réacteur simple réalisé à partir de chutes de PMMA. Cette installation est utilisée à l'extérieur du laboratoire, pour les expériences au soleil (le 26 Août 2009 à 14h).	163
Figure III.13: Schéma synoptique de la photocatalyse solaire. Le dispositif est incliné (26°) de sorte à recevoir un bon rayonnement solaire.	163
Figure III.14: Dispositif expérimental de l'adsorption sur charbon actif effectué au laboratoire (2L de solution de Diuron à 10 mg/L) pendant 4 heures en recirculation (boucle).	164
Figure III.15: Dispositifs expérimentaux de la combinaison photocatalyse solaire et adsorption sur charbon actif.....	165
Figure III.16: Photocatalyse du Diuron suivie par l'adsorption sur charbon actif (le 27 mai 2009 à 13h).....	169

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1: Quelques procédés d'oxydations avancées	35
Tableau I.2: Structure des principaux pesticides de la famille des phénylurées.	69
Tableau I.3: Propriétés physico-chimiques et données de toxicité du Diuron	71
Tableau I.4: Constantes apparentes de pseudo-ordre1 k_{ap} et sa valeur correspondant k_{ap}/g par gramme de TiO_2 supporté.	77
Tableau I.5: Principaux sous produits identifiés par GC/MS dans la photodégradation du Diuron.	83
Tableau II.1: Paramètres de Langmuir et Freundlich obtenus à partir des isothermes d'adsorption du diuron sur le TiO_2 (P25 et PC500) ⁸	98
Tableau II.2: Stabilité de quelques groupes fonctionnels et leurs produits de décomposition.	109
Tableau II.3: Tableau récapitulatif de la préparation des charbons actifs utilisés pour l'optimisation.....	113
Tableau II.4: Quelques caractéristiques physiques de nos échantillons (C_1 , C_2 , C_3 et C_4)...124	
Tableau II.5: Concentrations (méqg/g de charbon) des groupements acides et basiques de surface.	124
Tableau II.6: Concentrations (méqg/g de charbon) des groupements acides et basiques de surface.	131
Tableau II.7: Vitesses d'adsorption du MB ($V_{initiale} = 10$ mg/L) et du Cu^{2+} ($V_{initiale} = 100$ mg/L) sur les charbons actifs oxydés et non oxydés.	133
Tableau III.1: Récapitulation des conditions expérimentales de photocatalyse solaire du Diuron (10mg/L) effectuées avec les différents réacteurs au mois de Juin 2009 à Saint Avold (France).....	149
Tableau III.2: Récapitulation des résultats des tests photocatalytiques sur le Diuron (10mg/L) réalisés à l'extérieur sur les différents réacteurs (solution de départ : TOC = 7,62 mol/L ; $C_0=10$ mg/L).....	150

Tableau III.3: Caractéristiques des étapes de la préparation au Laboratoire de Chimie et Méthodologie pour l'environnement (LCME, Université de Metz) du charbon (carbonisation artisanale) actif utilisé dans nos tests.....	154
Tableau III.4: Quelques caractéristiques physiques, chimiques et structurales de l'échantillon préparé à partir des charbons de coque de coco d'origine ivoirienne (masse de départ : 500g et masse de charbon actif obtenu après tous tes traitements : 215g).....	156
Tableau III.5: Paramètres des modèles de Langmuir et Freundlich pour la modélisation de l'isotherme d'absorption du Diuron sur le charbon actif.....	157
Tableau III.6: Résultats obtenus à partir des analyses par HPLC des trois procédés. Les taux d'abattelements sont donnés en pourcentage.....	166
Tableau III.7: Résultats obtenus à partir des analyses par HPLC des trois procédés. Les taux d'abattelements sont donnés en pourcentage.....	167

LISTE DES PHOTOS

Photo II.1: Déchets de coque de noix de coco dans le village d'Assinie (Côte d'Ivoire).....	106
Photo II. 2: Barrique métallique servant de récipient pour la carbonisation des coques de noix de coco.....	111

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

La forte utilisation des pesticides, engrais, herbicides, les rejets des effluents industriels (même faiblement concentré en produits toxiques) ainsi que le stockage des déchets ménagers (décharges publiques) sont les principales sources de contamination des eaux de surface et des nappes phréatiques.

La Côte d'Ivoire est confrontée comme la plupart des pays africains à de graves problèmes de pollution de ses ressources en eau. Dans certaines régions agricoles spécialisées dans les cultures intensives du café, cacao, du coton et de la banane douce, on utilise d'importantes quantités de pesticides. Ces produits, et particulièrement ceux de la famille des urées et des organochlorés¹ se trouvent dans les différents milieux naturels (sol, air et eau). A cause de leur forte stabilité chimique et de leur toxicité, ils constituent à long terme une menace pour l'environnement, en plus des problèmes liés à l'accès à l'eau potable des quartiers précaires et de certaines zones rurales.

Il est donc urgent de traiter efficacement ces eaux contaminées et plus encore la rendre propre à la consommation pour venir en aide aux populations privées d'eau potable.

Le traitement idéal et économique est celui qui consiste (après filtration, décantation des particules en suspensions et des déchets solides) à éliminer voire minéraliser les composés organiques par voie biologique. Malheureusement ce type de traitement a ses limites car il reste souvent certains produits organiques qui ne peuvent être éliminés par cette voie, c'est ce qu'on appelle les Produits Organiques persistants (POPs).

Les techniques d'oxydation avancée (TOA) permettent de traiter ces POPs. Les TOA les plus efficaces sont celles qui conduisent à la formation de radicaux hydroxyles $^{\circ}\text{OH}$, qui ont un pouvoir oxydant très fort. C'est le cas de la photocatalyse hétérogène. Au cours des 20 dernières années, les études ont démontré que la plupart des composés organochlorés ainsi que de nombreux pesticides, herbicides, surfactants et colorants sont complètement transformés en produits non toxiques en utilisant également le soleil comme source d'irradiation.

Cependant, la photocatalyse ne peut pas être utilisée comme procédé unique de traitement de l'eau. Pour être efficace à l'échelle économique viable, elle doit être combinée par exemple à une technologie qui a déjà montré son efficacité dans le traitement des effluents aqueux

comme l'adsorption sur matériaux carbonés (par exemple issu du traitement des coques de noix de coco abondante en côte d'ivoire). La production d'eau potable nécessite parfois une filtration sur le charbon actif en vue d'éliminer les micropolluants.

L'originalité de ce travail réside dans la combinaison des deux types de traitement pour l'élimination des POPs tels que les herbicides et les pesticides. Cette combinaison permettra d'obtenir un effet de synergie conduisant à une élimination totale du carbone organique et donc de la pollution. Le procédé que nous étudierons constitue un outil privilégié pour la protection de l'environnement et la valorisation des déchets agricoles.

Le but final est d'aboutir à des stations de traitements combinant les deux technologies : **photocatalyse solaire et adsorption sur charbon actif**. L'objectif d'un transfert industriel à haute valeur ajoutée issue de nos travaux est envisageable.

Ce manuscrit est subdivisé en trois chapitres. Au cours du **CHAPITRE I**, nous décrirons la conception d'un réacteur photocatalytique simple à partir des chutes de poly-méthacrylate de méthyle (PMMA) dans le but de développer des tests photocatalytiques sur des catalyseurs commerciaux supportés permettant d'évaluer l'efficacité du photoréacteur sous irradiation artificielle et naturelle.

La valorisation des déchets de coques de noix de coco en charbon actif sera développée dans le **CHAPITRE II**. Une étude de l'activation suivie de l'oxydation des charbons actifs sous air, montrera que la méthode d'activation physique sous azote et dioxyde de carbone est mieux adaptée à notre étude. Par suite, quelques paramètres influençant l'activation du charbon actif seront étudiés. Cette partie se terminera par la caractérisation et les applications sur les charbons actifs élaborés par les différentes techniques.

Une étude sur la combinaison des deux procédés sera faite dans le **CHAPITRE III**. La photocatalyse complétée de l'adsorption sur charbon actif sera développée. L'étude de l'effet de synergie provoquée par couplage sera présentée.

CHAPITRE I

REALISATION D'UN REACTEUR POUR L'ELIMINATION DE COMPOSES ORGANIQUES DANS L'EAU PAR PHOTOCATALYSE HETEROGENE

Chapitre I : REALISATION D'UN REACTEUR SOLAIRE POUR L'ELIMINATION DES COMPOSES ORGANIQUES DANS L'EAU PAR PHOTOCATALYSE HETEROGENE

1.1 INTRODUCTION

La dépollution des eaux usées et l'assainissement des réserves d'eau potable sont aujourd'hui une préoccupation majeure. Parmi les progrès les plus récents dans le traitement de l'eau, les procédés d'oxydation avancés (POA) sont des solutions permettant la minéralisation en milieu aqueux de molécules organiques toxiques pour l'écosystème. Dans ce chapitre nous présenterons un procédé de traitement de composés peu biodégradables : la photocatalyse hétérogène. C'est une réaction photo-sensibilisée reposant sur l'adsorption d'une radiation lumineuse par le catalyseur, généralement un semi-conducteur (exemple : le dioxyde de titane (TiO_2)). Elle présente l'avantage de ne pas introduire de composés chimiques autre que TiO_2 dans le milieu à traiter. Dans une région à fort taux d'ensoleillement, comme c'est le cas en Côte d'Ivoire, l'utilisation des radiations solaires pour le traitement de la pollution chimique et microbienne dans l'eau est un atout. La photocatalyse s'impose progressivement comme une technologie alternative pour la dépollution de l'eau, elle s'inscrit dans une perspective de développement durable lorsqu'on utilise le soleil comme source d'énergie renouvelable^{2,3}.

Parmi les divers champs d'investigations liés à la photocatalyse hétérogène, la conception de réacteurs photocatalytiques⁴, et plus particulièrement de réacteurs photocatalytiques solaires, est indispensable. La conception d'unités de traitement d'eau par photocatalyse nécessite en effet, et au préalable, le développement et la validation de modèle à l'échelle du laboratoire et semi-industrielle, permettant d'effectuer des opérations de dimensionnement et de changement d'échelle.

Dans ce travail, nous avons construit un photoréacteur simple d'utilisation, efficace et bon marché pour traiter des solutions aqueuses de Diuron. Nous avons évalué l'efficacité de deux matériaux photocatalytiques commerciaux : « TiO_2 supporté sur de la cellulose » produit par la société Ahlstrom et « TiO_2 supporté sur de la fibre de Quartz (Quartzel) » fourni par Saint-Gobain quartz. Pour ce faire, nous avons comparé les cinétiques de disparition, et de

minéralisation du Diuron, dans le même photoréacteur, en présence de chacun des matériaux photocatalytiques. Enfin, nous avons étudié le vieillissement de ces matériaux, dans des conditions expérimentales similaires.

I.2 GENERALITES SUR LA PHOTOCATALYSE HETEROGENE

I.2.1 Les procédés d'oxydations avancées (POA)

Les méthodes d'oxydation avancées sont toutes basées sur la formation d'entités chimiques très réactives, qui vont oxyder les molécules les plus récalcitrantes en molécules biologiquement dégradables et finalement en composés minéraux tels que CO_2 et H_2O . Ce sont des méthodes d'oxydation physico-chimique qui permettent la destruction des polluants cibles et non la séparation ou le changement de phase, comme les procédés de filtration ou de transfert de matière. Elles fournissent une solution finale à l'abattement de pollutions aqueuses et évitent les éliminations de déchets secondaires ou concentrés (filtrats, adsorbat, boues biologiques, etc.), à température et pression ambiantes⁵. Ces procédés reposent sur la formation *in situ* des radicaux hydroxyles OH° qui possèdent un pouvoir oxydant supérieur à celui des oxydants classiques, tels que Cl_2 , ClO_2 ou O_3 . Ces radicaux sont capables de minéraliser partiellement ou totalement la plupart des composés organiques. Comme les radicaux OH° sont des espèces très réactives et instables, ils doivent être produits de façon continue grâce à plusieurs réactions : chimiques, photochimiques, biologiques ou électrochimiques. Une classification des principaux procédés de production de ces radicaux est donnée dans le **Tableau I. 1**.

Tableau I. 1: Quelques procédés d'oxydations avancées⁶

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

Parmi ces techniques, la photocatalyse hétérogène, principalement en présence de dioxyde de titane, s'est révélée être un moyen efficace d'élimination de micropolluants présents dans l'eau⁷. La technique repose sur l'excitation d'un semi-conducteur (TiO_2) par une source de lumière UV-Visible en phase aqueuse.

I.2.2 la photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène est un exemple de catalyse hétérogène, induite par l'irradiation de matériaux semi-conducteurs (WO_3 , TiO_2 , ZnO , etc.), avec des photons d'énergie adaptée au solide. Elle permet l'oxydation rapide jusqu'à minéralisation complète, de nombreux composés organiques, azotés, chlorés, en contact avec le catalyseur^{8,9}.

I.2.2.1 Principe de la photocatalyse

La photocatalyse hétérogène est fondée sur l'absorption, par un semi-conducteur, de photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de la bande interdite (E_c-E_v), permettent de faire passer des électrons de la bande de valence (E_v), à la bande de conduction (E_c). Des lacunes électroniques, communément appelées trous (ou « holes », h^+) sont ainsi générées dans la bande de valence, et un système oxydo-réducteur est créé. Si leur durée de vie le permet, les électrons peuvent être transférés à des accepteurs d'électron, tandis que les trous peuvent être comblés par des donneurs d'électron. Si les espèces chimiques qui en résultent, réagissent avant que les transferts électroniques inverses aient lieu, des transformations chimiques dites photocatalytiques peuvent ainsi être engendrées (

Figure I.1).

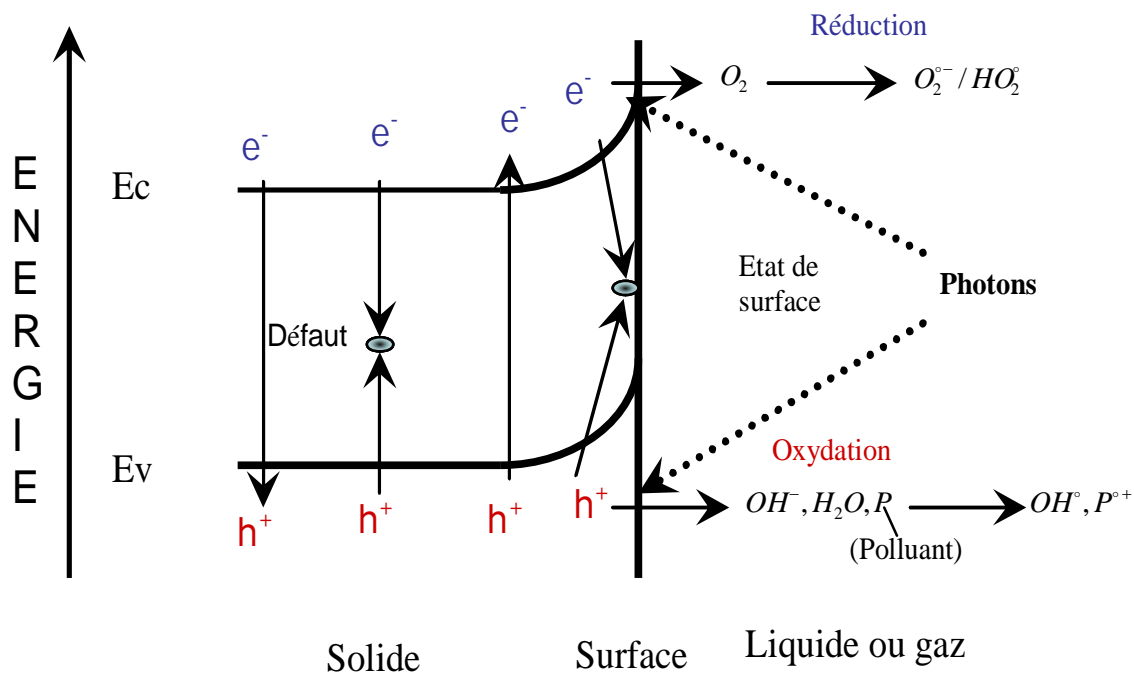
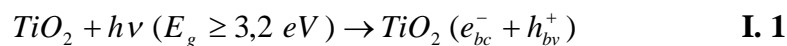


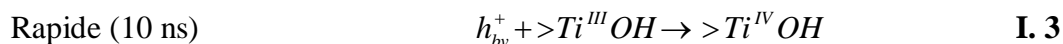
Figure I.1: Schéma montrant les bandes d'un oxyde semi-conducteur tel que le TiO_2 ¹⁰. Sous excitation photonique, les transferts d'électrons ont lieu entre les bandes, suivis de transferts de charges (e^- ou h^+) aux groupes superficiels et aux espèces adsorbées ou déposées.

I.2.2.2 Mécanisme d'oxydation et de réduction photocatalytique

Sur la **Figure I.1**, l'accepteur d'électrons le plus probable est la molécule de dioxygène réduite en radical superoxyde ($O_2^{\bullet -}$). L'eau adsorbée à la surface du catalyseur est oxydée en radical OH^{\bullet} . Le mécanisme général de la photocatalyse proposé dans la littérature¹¹ est basé sur la formation des espèces radicalaires très réactives OH^{\bullet} à la surface du catalyseur. Il y a création d'un trou positif (h^+) au niveau de la bande de valence (e^-), due à l'éjection d'un (e^-) vers la bande de conduction¹². Cette étape est très rapide (quelques femtosecondes).

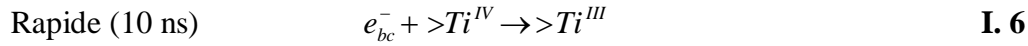
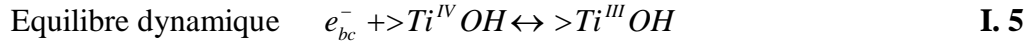
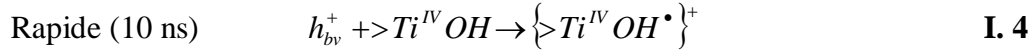


La durée de vie des paires électron-trou (e^-/h^+) est très courte et leur recombinaison est exothermique.

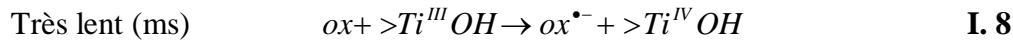
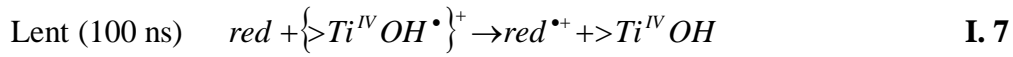


Pour que la photocatalyse soit efficace, il faut limiter la recombinaison (h^+/e^-). Ceci est rendu possible par le transfert et le piégeage des charges libres vers des niveaux d'énergie intermédiaires¹³. Ainsi, le piégeage des électrons peut s'effectuer au niveau des sites

défectueux du titane ou, des molécules d'oxygène adsorbées. Les réactions suivantes sont observées :



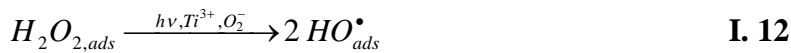
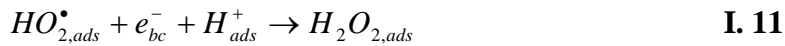
Les charges créées migrent donc en surface. Leur transfert vers des substances adsorbées susceptibles d'accepter ou de donner des électrons, est une voie de réaction possible. Ce sont ces réactions d'oxydation ou de réduction qui sont intéressantes pour la dépollution :



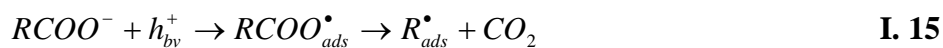
Les électrons sont ainsi captés par les atomes de titane de surface, ou par des molécules électrophiles adsorbées. En général, il s'agit du dioxygène, qui forme le radical superoxyde¹⁴, selon l'équation suivante :



En présence de protons adsorbés, le radical superoxyde peut amener à la formation de peroxyde d'hydrogène¹³. Celui-ci peut réagir en tant qu'oxydant ou être décomposé à la surface du catalyseur en radical hydroxyle par scission homolytique :



Les lacunes positives (trous) oxydent certaines espèces susceptibles de donner des électrons comme les molécules d'eau, les ions hydroxydes ou les composés organiques¹⁵ :



A leur tour, les espèces générées ($HO^\bullet, O_2^{\bullet-}, R^\bullet$) sont très réactives et peuvent oxyder des composés adsorbés à la surface (ou proche de la surface du semi-conducteur (TiO_2 par exemple), jusqu'à les minéraliser.

I.2.3 Principaux paramètres influençant la photocatalyse

Les réactions photocatalytiques font intervenir un ou plusieurs composés chimiques, un photocatalyseur et un flux de photons. Par conséquent, la concentration en réactif, en catalyseur et le flux lumineux sont des facteurs, dont l'influence sur la cinétique des réactions photocatalytiques ont fait l'objet de nombreuses études^{16, 17}. En dehors de ces trois facteurs, les paramètres physico-chimiques qui influent sur la cinétique photocatalytique sont par exemple : l'oxygène dissous, la température, le pH, la présence de composés inorganiques ou de métaux dissous¹⁸, etc.

I.2.3.1 L'oxygène

L'oxygène est un élément majeur, pour la dégradation photocatalytique des composés organiques. La recombinaison des charges (h^+/e^-) étant un facteur limitant l'efficacité photocatalytique la présence d'oxygène (accepteur d'électrons) favorise la séparation des charges. L'équation de Langmuir-Hinshelwood permet de décrire en général la dépendance de la constante apparente de vitesse de dégradation des molécules organiques en fonction de la pression partielle de l'oxygène (P_{O_2}) présent dans le milieu réactif :

$$k_{app} \approx \frac{K_{O_2} P_{O_2}}{1 + K_{O_2} P_{O_2}} \quad \text{I. 16}$$

où k_{app} est la constante de vitesse apparente;

K_{O_2} est la constante de vitesse d'adsorption de l'oxygène.

Bassaïd et al.,¹⁹ ont étudié la vitesse de disparition de l'orange II. Ils ont montré que la dégradation est beaucoup plus rapide, lorsqu'on fait barboter de l'oxygène dans la solution, que lorsqu'on dégaze avec de l'azote.

I.2.3.2 L'intensité du rayonnement UV

Il a été établi qu'en photocatalyse, la vitesse de réaction est proportionnelle²⁰, à l'intensité du rayonnement. La relation entre l'intensité lumineuse et la constante cinétique de dégradation k , s'exprime selon l'équation suivante :

$$k = I_0^\alpha k' \quad \text{I. 17}$$

Il est souvent rapporté dans la littérature²¹ que la valeur de l'exposant α varie en fonction de la puissance lumineuse reçue par le catalyseur :

- ✚ pour des intensités inférieures à $250 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$, l'équation tend à être du premier ordre²² ;
- ✚ pour des intensités supérieures⁷, α tend vers $\frac{1}{2}$.

Plusieurs mesures expérimentales effectuées sur des réacteurs solaires, ont montré qu'au dessus d'un certain flux de photon UV, la vitesse de réaction devient indépendante de la radiation incidente. Les valeurs limites publiées par l'équipe de Malato² sont comprises entre 22 et $44 \text{ kW}_{\text{UV}} \cdot \text{m}^{-2}$.

I.2.3.3 La température

Il est généralement admis que la température joue un rôle mineur, car sa contribution énergétique à l'excitation électronique du TiO_2 est faible. Cependant, de forts changements de température entraineront des modifications des propriétés adsorbantes du catalyseur, ce qui est susceptible de modifier la vitesse de dégradation¹⁸.

I.2.3.4 La turbidité et la demande chimique en oxygène (DCO)

La turbidité est causée par la présence de particules et matières en suspension. C'est l'état plus ou moins trouble d'une eau causée par la présence de matières fines en suspension (limons, argiles, micro-organismes, etc.) et de colloïdes, gênant le passage de la lumière. La turbidité dépend de nombreux facteurs comme la taille, la quantité, la forme, l'indice de réfraction des particules et la longueur d'onde de la lumière irradiante. La présence de ces matières en suspension peut interférer avec l'intensité du rayonnement UV. Il est donc conseillé de filtrer l'eau à traiter avant de l'envoyer dans le réacteur photocatalytique si celle-ci présente une turbidité excessive.

La demande chimique en oxygène (DCO) est la consommation en oxygène par les oxydants chimiques forts pour oxyder les substances organiques et minérales de l'eau. Elle permet d'évaluer la charge polluante des eaux usées. Seul des rejets avec des valeurs de la DCO inférieure à 5,0 g/L peuvent être aisément traités par photocatalyse, car les grandes valeurs de DCO nécessitent la consommation d'importantes quantités de réactifs²³.

I.2.3.5 Le pH

L'influence du pH sur la vitesse de dégradation du polluant pendant une réaction photocatalytique est souvent difficile à interpréter car il va interférer sur différents paramètres. En solution, le pH agit sur la distribution des charges à la surface du photocatalyseur et sur la taille des agrégats formés quand il s'agit de TiO₂ en suspension. TiO₂ est un amphotère, le pH pour lequel la charge de surface de l'oxyde est nulle s'appelle Point de Charge Zéro ou point isoélectrique (pH_{PZC}). Le point de charge zéro du TiO₂ P25 est égal à 6,8²⁴. La surface de TiO₂ est positivement chargée dans des conditions acides (pH < 6,8), alors qu'elle est négativement chargée en milieu alcalin (pH > 6,8).

La modification de charges présentes à la surface du catalyseur influe sur l'adsorption des molécules réactives au niveau de la surface de TiO₂, étape importante pour que la réaction photocatalytique ait lieu²⁵. L'équipe d'Azizi²⁶ ont montré que la photodégradation de l'isoproturon est plus rapide à pH=10 (90% d'abattement en 2 h) qu'à pH=2 (70% d'abattement en 2 h).

I.2.3.6 Inhibition du processus photocatalytique

Il a été rapporté qu'au moins une partie de l'encrassement du photocatalyseur est causée par des intermédiaires formés pendant le processus photocatalytique. Crittenden et al.²⁷ ont examiné l'inactivation du TiO₂ dans la dépollution de l'eau contaminée par du carburant. Les cations peuvent inhiber les sites actifs par des dépôts de cations métalliques photoréduits à la surface du catalyseur, ce qui interfère avec le processus de transfert d'électrons. Certains ions inorganiques (chlorure, sulfate, hydrogénocarbonate) peuvent rentrer en concurrence avec les substances organiques sur les sites actifs des photocatalyseurs²⁸ (adsorption et compétition).

La vitesse de disparition du polluant est ralentie par les chlorures, sulfates et phosphates, qui interagissent avec le photocatalyseur à un pH au-dessous du point de charge nulle (6,3 pour

TiO₂) et à des concentrations plus élevées que celles des eaux naturelles. Les particules organiques et inorganiques peuvent se déposer à la surface du catalyseur et interférer avec l'activité photocatalytique. Dans la "détoxification" de l'eau souterraine contaminée par le carburant²⁷, des résultats satisfaisants ont été obtenus après l'étape de prétraitement dans lequel les particules en suspension sont filtrées, les espèces ioniques supprimés et de l'oxygène a été ajouté, afin de renforcer la dégradation.

I.2.3.7 l'adsorption

L'adsorption est une technique de séparation qui consiste à réaliser un transfert fluide-solide (le catalyseur hétérogène). Elle est due à des phénomènes de diffusion et à des interactions entre la surface de l'adsorbant et la molécule. Elle est donc favorisée par les matériaux ayant d'importantes surfaces spécifiques. Les réactions d'adsorption sont exothermiques. Nous donnerons plus de détails sur l'adsorption dans le chapitre 2 consacré à l'étude des charbons actifs. Selon Hasen et al.²⁹, les résultats d'adsorption du Diuron sur le TiO₂ montrent une isotherme de type II. Ces résultats sont dus à l'évolution de l'adsorption monocouche pour les basses concentrations vers une adsorption multicouche lorsqu'on augmente la concentration.

I.2.4 Les sources lumineuses

Deux principaux paramètres déterminent le choix d'une source lumineuse :

- ✚ la distribution spectrale de la lumière émise par cette source ;
- ✚ la puissance de cette source lumineuse.

Il existe différents types de sources lumineuses dont le spectre d'émission, la puissance et la géométrie sont variables. Ceci permet de choisir la source la mieux adaptée à la réaction considérée. Les sources lumineuses les plus utilisées en photocatalyse sont :

- ✚ la lumière solaire (naturelle) ;
- ✚ la lumière créée par des lampes (artificielles) .

I.2.4.1 La lumière solaire

La Terre reçoit environ $1,7 \times 10^{14}$ kW de rayonnement solaire, ce qui signifie $1,5 \times 10^{18}$ kWh par an. Les radiations extraterrestres³⁰ ont une intensité de 1367 Wm^2 et une longueur d'onde

comprise entre 200 nm et 50000 nm, mais réduit entre 280 nm et 4000 nm, lorsqu'elles atteignent la surface de la terre en raison de l'adsorption par les différents composants de l'atmosphère (principalement l'ozone, l'oxygène, le dioxyde de carbone, les aérosols, les nuages, les flux, les nuages). Le rayonnement solaire qui atteint le sol sans être absorbé, ou disséminé est appelé faisceau de radiation direct; le rayonnement qui atteint le sol, mais qui a été dispersé avant est appelé le rayonnement diffus. La somme des deux est appelé le rayonnement global.

1.2.4.1.1 Le spectre solaire

Le spectre solaire est la décomposition de la lumière solaire en longueurs d'onde ou « couleurs ». La lumière solaire est en effet composée de toutes sortes de rayonnements de couleurs différentes, caractérisées par leur gamme de longueur d'onde. Les photons, grains de lumière qui composent ce rayonnement ce rayonnement électromagnétique, sont porteurs d'une énergie qui est reliée à leur longueur d'onde par la relation :

$$E = h\nu = \frac{hC}{\lambda} \quad \text{I. 18}$$

Où h est la constante de Planck, ν la fréquence, C la vitesse de la lumière et λ la longueur d'onde.

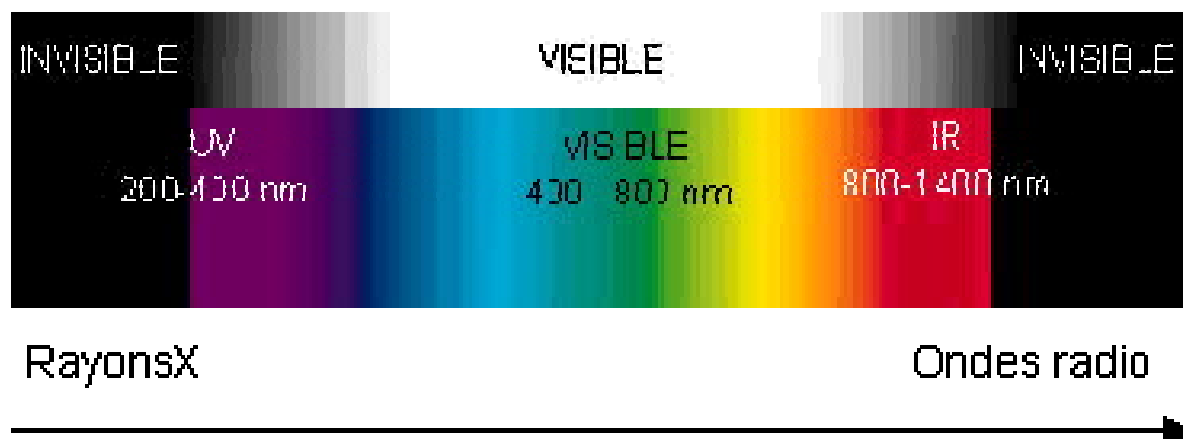


Figure I. 2 : Spectre solaire³¹

1.2.4.1.2 L'enseillement

La durée d'exposition d'un lieu au soleil (enseillement) est un paramètre important pour l'installation de plates formes solaires pour la photocatalyse. Les pays tropicaux ont généralement un enseillement annuel constant et élevé. Les données recueillies dans la

littérature³² nous ont permis de confirmer cette assertion. Ainsi, les situations géographiques de Paris (Latitude 48,8 Nord ; Longitude 2 Est) et d'Abidjan (Latitude 5 Nord ; Longitude 4 Ouest) permettent de comparer les données d'ensoleillement moyennes annuelles (**Figure I. 3**).

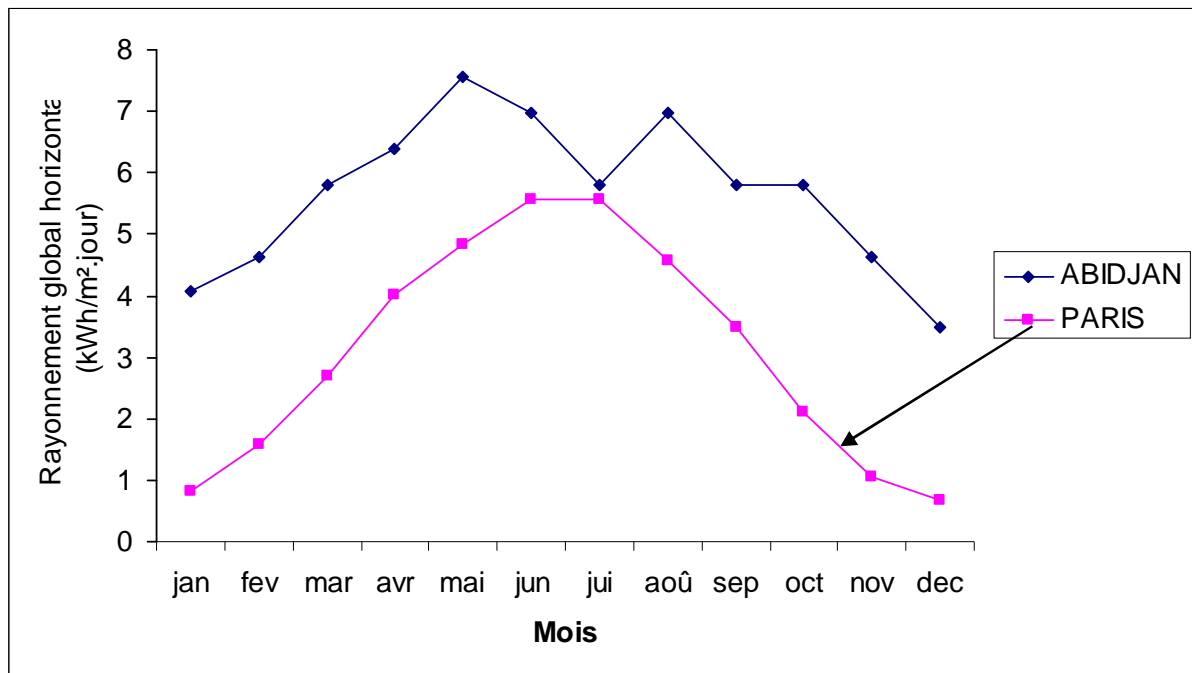


Figure I. 3 : valeurs moyennes du rayonnement global horizontal annuel (kWh/m².j)

La région d'Abidjan est mieux ensoleillée que celle de Paris. On observe assez peu de variations au cours de l'année, malgré la baisse observée en juillet, qui est le pic de la grande saison des pluies en Côte d'Ivoire, et le pic d'ensoleillement en période estivale en juillet en France. Ce qui représente un très grand avantage pour l'utilisation de réacteur solaire.

1.2.4.1.3 L'adsorption de l'énergie solaire

Le TiO_2 est un très bon catalyseur pour l'application en photocatalyse ; cependant la largeur de sa bande interdite (3,2 eV) exige une excitation par une longueur d'onde inférieure à 380 nm. Ce domaine représente une faible partie (entre 3 et 4%) du spectre solaire comme présenté dans la

Figure I. 4. Ceci limite significativement l'utilisation de la lumière solaire comme source d'irradiation (ou d'activation) en photocatalyse.

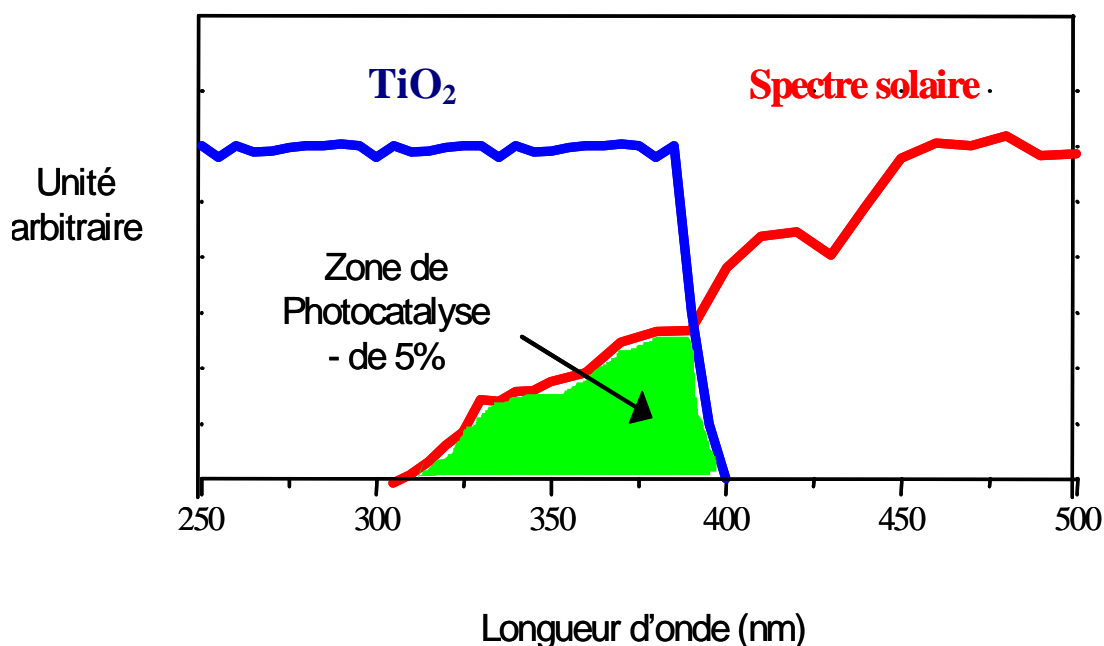


Figure I. 4 : Comparaison du spectre solaire et du spectre d'adsorption du TiO_2 ³³

Plusieurs chercheurs ont axés leurs investigations sur l'amélioration de l'activité photocatalytique dans le visible. Bessekhoud et al.³⁴, ont montré que les hétérojonctions CuO/TiO_2 , Bi_2O_3/TiO_2 et $ZnMn_2O_4/TiO_2$, sont capable d'absorber dans la lumière visible (respectivement, jusqu'à 650, 460 et 1000 nm) et d'avoir une bonne activité photocatalytique. Des études antérieures³⁵ ont montré que le système CdS/TiO_2 est efficace dans le cas de la photodégradation des solutions aqueuses de phénols et chlorophénols. En effet, ces composés exposés aux irradiations de longueur d'onde $\lambda = 320$ nm, sont dégradés en présence de TiO_2 seul, CdS seul et de la jonction CdS/TiO_2 . Mais dans la lumière visible ($\lambda > 406$ nm), le TiO_2 est inactif et la vitesse de dégradation des composés phénoliques est doublée pour la jonction CdS/TiO_2 . Ce dernier est plus efficace dans le visible.

I.2.4.2 La lumière artificielle

La source de 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 nm³⁶.
- ✚ 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)³⁶.
- ✚ 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 de 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'éclairage³⁶.

I.2.5 Les réacteurs photocatalytiques

Depuis l'avènement de la photocatalyse, les chercheurs ont mis en évidence la possibilité de dégrader jusqu'à minéralisation complète de nombreux polluants. Il a aussi été prouvé que, certains effluents industriels, colorants, lixiviats ou effluents agricoles, pouvaient être traités dans une certaine mesure (réduction du carbone organique total, réduction de la toxicité, augmentation de la biodégradabilité), en laboratoire^{37,38,39}. Un réacteur photocatalytique efficace doit remplir trois conditions majeures :

- ✚ une bonne irradiation du catalyseur pour assurer une génération optimale d'espèces radicalaires très réactives ;
- ✚ une surface de catalyseur accessible à l'effluent pollué la plus importante possible par unité de volume du réacteur ;
- ✚ l'emploi d'un catalyseur supporté supprimant l'étape de séparation finale, coûteuse en temps et en énergie.

La mise au point d'un catalyseur pour une utilisation industrielle est un problème plus complexe. En effet, la nature hétérogène du phénomène, et la nécessité d'éclairer le catalyseur ajoutent des contraintes supplémentaires aux problématiques habituelles du génie chimique :

- ✚ diffusion de la lumière ;
- ✚ transfert de matière et turbulence ;
- ✚ vitesse de réaction ;
- ✚ homogénéité de l'effluent à traiter.

Un réacteur efficace devra être capable de fournir, en plus de toutes les caractéristiques d'un réacteur chimique classique, une quantité suffisante de catalyseur activé, c'est-à-dire irradié par la lumière.

I.2.5.1 Réacteurs photocatalytiques avec lumière artificielle

Plusieurs équipes travaillent sur des réacteurs photocatalytiques en laboratoire, utilisant des photons UV provenant de lampes. Dans le cas des réacteurs dédiés au traitement de l'eau, l'épaisseur de la lame d'eau est un paramètre à prendre en compte. Quelques réacteurs photocatalytiques ont été particulièrement étudiés en laboratoire:

- ✚ Le réacteur photocatalytique fontaine de Li Puma et *al.*⁴⁰, où la solution à traiter est mélangée au catalyseur TiO_2 en poudre, et dispersée en une lame d'eau très fine et éclairée par des lampes situées au-dessus de la fontaine (**Figure I. 5**) ;

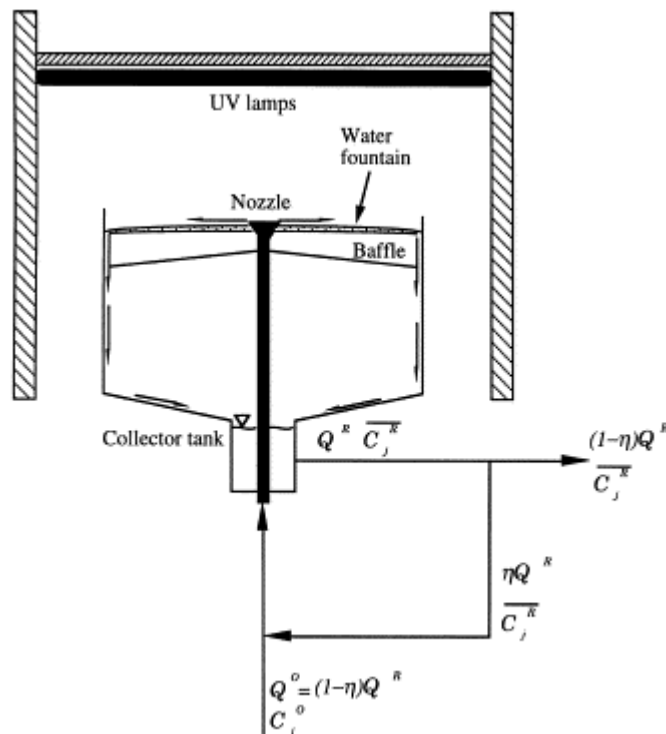


Figure I. 5 : le réacteur photocatalytique fontaine, fonctionne à flux continue et en recirculation⁴⁰.

- Le réacteur photocatalytique à écoulement de Taylor Couette⁴¹. Le transfert de matière de la solution est assuré par un vortex de Taylor, créée par deux cylindres concentriques tournant à vitesse différente. Le fluide circulant entre ces deux cylindres est soumis au vortex de Taylor, ce qui assure une turbulence importante en chaque point du réacteur et un transfert de matière favorisé entre la solution à traiter et le catalyseur TiO_2 enduit sur le cylindre intérieur (**Figure I. 6**) ;

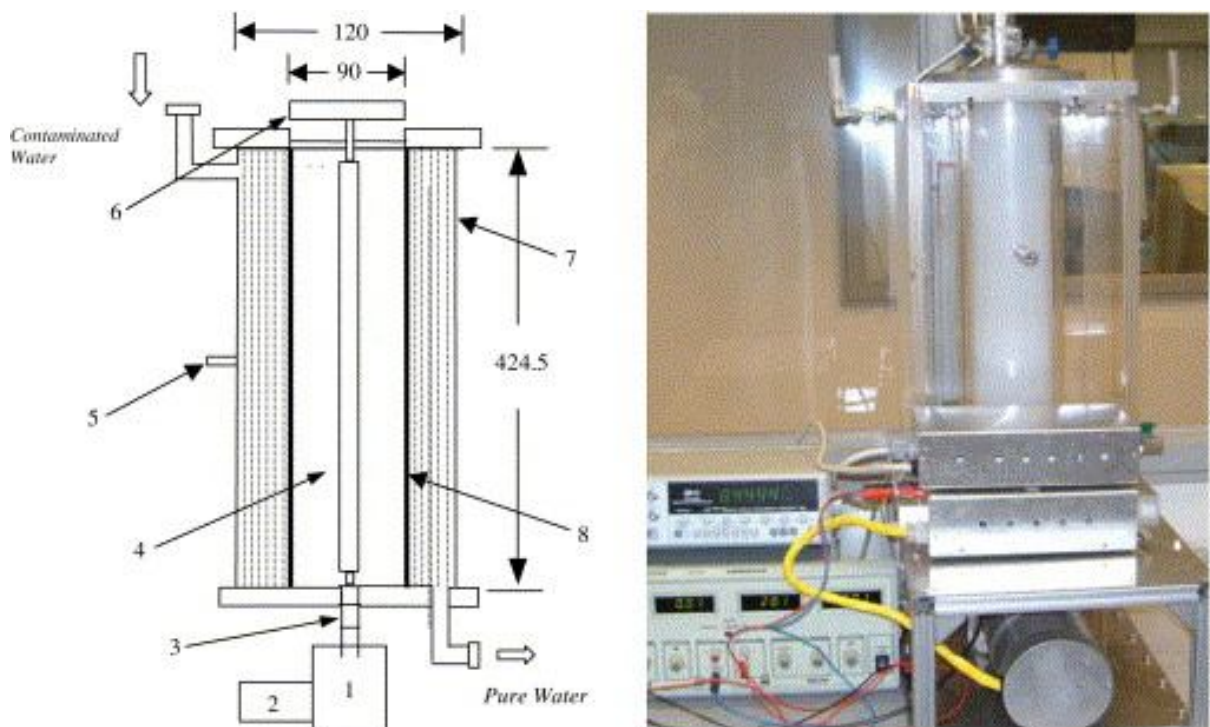


Figure I. 6 : Montage expérimental du réacteur photocatalytique dont l'écoulement est assuré par le vortex de Taylor : (1) moteur (2), régulateur de vitesse, (3) d'accouplement de vitesse, (4) la lampe UV, (5) Le point de prélèvement d'échantillons, (6) porte-lampe, (7) cylindre extérieur, et (8) cylindre intérieur enduit du catalyseur TiO_2 ⁴¹.

- La **Figure I. 7** présente le réacteur à disque tournant développé par Dionysiou et *al.*⁴², qui permet la formation d'une couche mince de fluide à la surface d'un disque rotatif éclairé et enduit de TiO_2 .

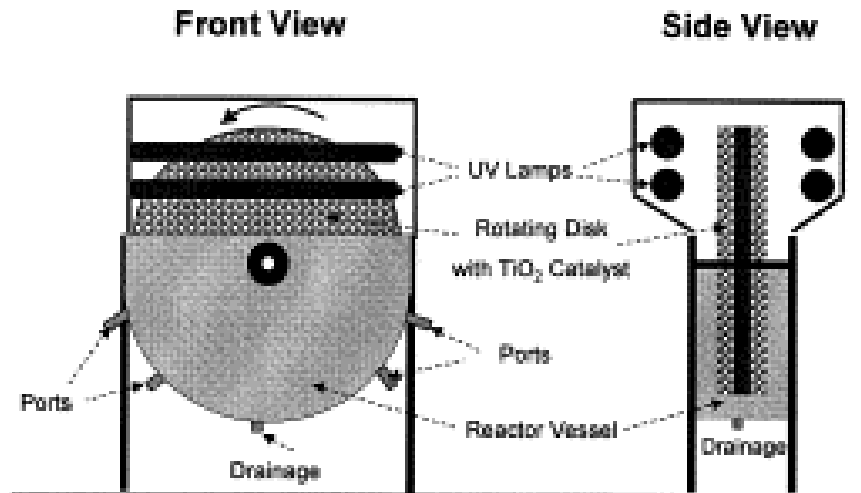


Figure I. 7 : Schéma du réacteur photocatalytique à disque rotatif⁴².

I.2.4.2 Réacteurs solaires

La génération artificielle de photon UV, pour la dégradation de polluants aqueux, est l'élément le plus coûteux en énergie, lors du fonctionnement d'unités de traitement photocatalytique. Le soleil peut être utilisé comme source gratuite d'énergie lumineuse. Traditionnellement, les technologies concentrant les rayons solaires sont classés selon le degré de concentration qu'elles atteignent⁴³. Le rapport de concentration (CR) est le rapport entre la surface de captage des radiations et la surface du circuit de passage de l'eau. Ce coefficient est directement lié à la température de fonctionnement, et en accord avec ces critères, on peut regrouper les collecteurs en trois grandes catégories :

- ✚ les photoréacteurs non- concentrateurs ou à basse température (moins de 150°C).
- ✚ les photoréacteurs à moyenne concentration ou à moyenne température (de 150° à 400°C) ;
- ✚ les photoréacteurs à forte concentration ou à haute température (plus de 400°C).

Cette classification ne convient pas à la conception de réacteurs photocatalytiques solaires, où la température est un facteur secondaire, le principal facteur étant la quantité de radiations accumulées². En effet, une température excessive peut être défavorable à l'adsorption des substances à traiter sur le catalyseur, le processus étant spontanément exothermique. Par conséquent, les technologies utilisées jusqu'à maintenant pour le traitement des eaux usées se basent sur les deux premières catégories.

I.4.2.2.2 Photoréacteur non concentrateur

Le photoréacteur à lit fixe et à flux ruisselant (PLFFR), est l'un des premiers réacteurs, non concentrateur à avoir été développé². Il peut utiliser les photons UV, provenant de la lumière directe ou diffuse. Le PLFFR est constitué d'une plaque inclinée, plane ou en escalier, à la surface de laquelle, ruisselle une mince lame d'eau à traiter. Le catalyseur est supporté sur la plaque, et éclairé par rayonnement solaire ou artificiel.

Il peut opérer à temps couvert, même si l'efficacité du système se voit réduite par rapport à des conditions ensoleillées. Ce type de réacteur est en général plus efficace que les systèmes concentrateurs, car la totalité du rayonnement lumineux est utilisé pour activer le catalyseur. De plus, son coût de mise en place est faible. Il convient aux populations économiquement faible et ayant du soleil en abondance durant toute l'année. C'est ce type de réacteur que nous avons développé dans le cadre de notre travail.

Toutefois, le problème est qu'il fonctionne en régime laminaire, de ce fait il ne peut assurer un bon transfert de masse. De plus, comme il ne concentre pas la radiation solaire, une vaste surface de collecteurs est donc nécessaire impliquant alors une plus grande chute de pression dans le cas de l'utilisation de photoréacteurs tubulaires. Enfin, suivant ce type de collecteur, une volatilisation des contaminants peut se produire (COV).

Un exemple de collecteur à non-concentration de type cascades est montré sur la **Figure I. 8**. Il se compose d'un escalier de 21 marches en acier inoxydable, recouvert par une vitre en Pyrex (transparente aux UV) afin de limiter l'évaporation de l'eau. Le photoréacteur, d'une surface captante de 1 m², est monté sur un support fixe incliné à la latitude du lieu de l'installation.



Figure I. 8: collecteur à non-concentration de type cascade utilisant le catalyseur supporté Ahlstrom (plate forme solaire d'Almeria, Espagne)⁴⁴

1.4.2.2.1 Photoréacteurs avec concentrateur

Dans le photoréacteur avec concentrateur en auge parabolique (CAP), collecteur à moyenne concentration de rapport de concentration compris entre 5 et 50 a une surface réfléchissante de forme parabolique qui concentre la radiation sur un récepteur tubulaire situé dans le foyer de la parabole (**Figure I. 9**). Comme seule la radiation arrivant perpendiculairement à la surface réfléchissante peut être utilisée, il nécessite un système de suivi de la position du soleil, ce dernier pouvant être à un axe vertical (mouvement azimutal) ou horizontal (mouvement en site) ou à deux axes (vertical et horizontal).

Un des principaux avantages est que son écoulement s'effectue en régime turbulent, assurant ainsi un transfert de masse efficace et le maintien en suspension du catalyseur dans le cas de l'utilisation du TiO_2 en poudre. Comme le photoréacteur travaille en circuit fermé, toute volatilisation éventuelle des substances à traiter est ainsi évitée.

Quant aux inconvénients, la radiation diffuse n'est pas utilisable en raison de la géométrie de ce type de réacteur, le rendant donc inefficace en cas de temps couvert. De plus, le système de suivie du soleil présente un investissement important et sa maintenance est coûteuse.

Finalement, dans le cas de son utilisation dans des installations de grande échelle dont le temps de résidence des collecteurs s'élève à plusieurs minutes, un échauffement éventuel de

l'eau ne doit pas être négligé. Un système de refroidissement serait nécessaire, ce qui augmenterait encore le coût de sa mise en œuvre.

C'est avec des réacteurs de ce type, qu'ont été installées les premières unités, grandeur nature, de traitement photocatalytique solaire à Almería (Espagne)² et à Albuquerque (USA)⁴⁵.



Figure I. 9: concentrateur en auge parabolique doté d'un système de suivie du soleil à deux axes, installé sur la plate forme solaire d'Almería en Espagne².

Le photoréacteur à collecteurs paraboliques (CP), est un bon compromis entre le collecteur non-concentrateur et le concentrateur à auge parabolique. Il est composé de deux miroirs semi-circulaires mis côte à côte, prolongés sur leur bord externe, par une extension parabolique dont, la ligne focale se situe à la connexion des deux demi-cercles, là où se trouve le tube de verre où a lieu, la réaction photocatalytique. Grâce à cette géométrie particulière, la lumière venant de toutes les directions, et frappant le collecteur, est redirigée vers le tube. La lumière diffuse, ou directe, peut être utilisée pour activer le catalyseur TiO_2 (en suspension ou supporté sur un barreau placé à l'intérieur du tube de verre)⁴⁶. Sur la **Figure I. 10**, la lumière réfléchi par le CP est distribuée tout autour du récepteur tubulaire. Le rapport entre la surface de captage des radiations et la surface du circuit de passage de l'eau (CR) est situé entre 1 et 1,5 selon le type d'application.

La circulation des eaux résiduelles dans les tubes récepteurs peut s'effectuer en régime turbulent. De plus, il ne nécessite pas de système de refroidissement de l'eau, à cause de leur faible CR. Tous ces facteurs contribuent à la bonne performance de ce type de collecteur dans

les applications photochimiques et photocatalytiques. Néanmoins, l'utilisation de ce type de système pour les pays subsahariens et tropicaux reste onéreuse, un système plus adapté à leur besoins économique et géographique serait un plus, dans le traitement de leurs effluents.



Figure I. 10: Pilote solaire utilisant des suspensions installées sur la plate forme d'Almería en Espagne¹⁶.

Le développement de réacteurs photocatalytiques, de taille pilote ou industriels apparaît être aujourd'hui, une préoccupation essentielle, en vue du développement commercial de la photocatalyse. Le développement de prototypes efficaces, et adaptés aux besoins de chaque pays, permettrait la mise en place de pilotes, directement sur sites pour assurer le traitement d'effluents pollués. C'est dans cette optique, que nous avons développé un prototype de réacteur solaire, de type PLFFR, en tenant compte des besoins en énergie renouvelable, économie et environnement des pays en voie de développement à fort ensoleillement.

I.2.6 Applications de la photocatalyse solaire

Les nombreuses études au laboratoire ont montré que cette technique pouvait être utilisée pour minéraliser totalement les pesticides^{47,48,49}. En phase aqueuse, les dégradations photocatalytiques de plus de 360 composés organiques ont été étudiées⁵⁰.

Les applications photocatalytiques pour la dépollution de l'eau sont déjà arrivées au stade du pilote industriel. Plusieurs stations solaires sont actuellement en fonctionnement de par le monde. L'utilisation de la lumière solaire en photocatalyse a fait l'objet d'études plus importantes. Les travaux à la plate-forme solaire d'Almeria (PSA), situé dans le sud de l'Espagne, ont montré l'efficacité de l'énergie **Erreur ! Signet non défini.**⁵¹ solaire pour dégrader un grand nombre de polluants des eaux. Les projets « Solwater » réalisé entre l'Afrique du nord et la France, et « Aquacat » réalisé entre l'Argentine et la France, pour potabiliser des eaux de surface (**Figure I. 11**). C'est une bonne alternative pour les zones à fort ensoleillement. C'est le cas de notre étude qui vise à mettre en place un procédé simple et économique pour aider ces populations économiquement faible et dont le soleil est abondant.



Figure I. 11 : Photocatalyseur pilote solaire totalement autonome permettant de fournir de l'eau potable à des communautés isolées sans eau ni électricité dans des régions semi-arides où l'éclairage solaire est considérable (Projets Solwater et Aquacat)¹⁰.

I.3 MATERIELS ET METHODES

Le traitement de l'eau potable doit se faire sur de grands volumes et par conséquent, l'utilisation de la lumière artificielle pourrait engendrer un surcoût trop important, aux pays en développement, d'où la nécessité d'utiliser la lumière naturelle (soleil abondant dans les pays de l'hémisphère Sud), comme source énergétique. Plusieurs études en photocatalyse solaire^{16, 52} ont déjà montré l'efficacité de la lumière solaire. Les avantages sont les suivants :

- ✚ Matériaux économiques et efficaces;
- ✚ Energie solaire : renouvelable ;
- ✚ Peu de consommables ;
- ✚ Faible coût d'entretien.

Nous avons réalisé un réacteur, simple avec lequel nous avons effectué nos expériences. Nous avons détaillé les deux expériences pour mieux montrer les conditions d'utilisations des sources lumineuses et d'expérimentations. La première expérience a été effectuée à l'extérieur du laboratoire à Saint Avold (France) pendant le printemps 2008 au soleil et la seconde au laboratoire avec une lampe artificielle.

I.3.1 Conception et utilisation d'un photoréacteur simple à lit fixe et à film ruisselant (RLFFR)

I.3.1.1 Conception du réacteur simple

Le réacteur à lit fixe et à film ruisselant (RLFFR) construit, est un réacteur solaire non concentrateur. Il peut utiliser les photons UV solaires, provenant de la lumière directe ou diffuse. Le RLFFR est un parallélépipède rectangle constitué de plaques en polyméthacrylate de méthyle (PMMA) incliné, à la surface desquelles ruisselle un mince filet d'eau à traiter. La **Figure I. 12** présente le réacteur sur lequel est posé le catalyseur cellulosique de la société Ahlstrom ou celui à base de quartz de Saint-Gobain Quartz.

Les caractéristiques principales du réacteur sont décrites comme suit :

- ✚ Longueur : 35 cm ;
- ✚ Largeur : 24 cm ;
- ✚ Epaisseur : 8 cm.

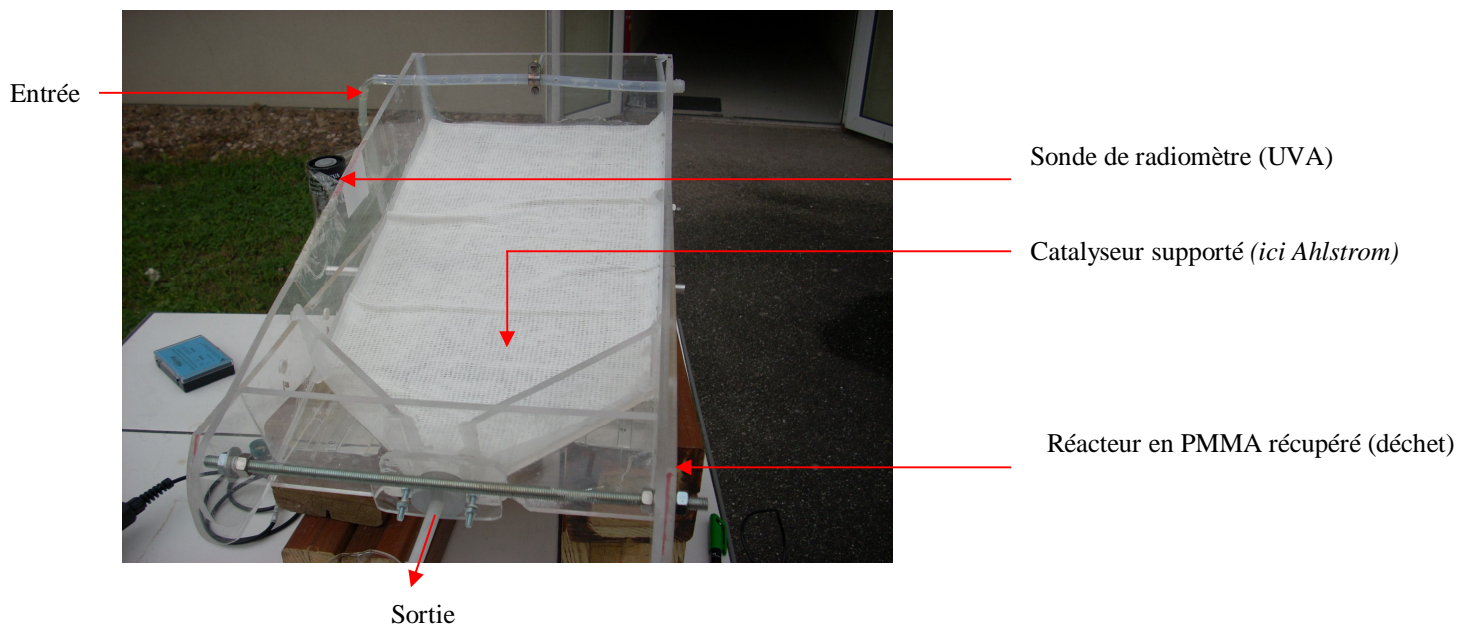


Figure I. 12: Réacteur simple réalisé à l'atelier de l'IUT de Moselle-Est à Saint Avold (France), avec des chutes de PMMA. Cette installation est utilisée à l'extérieur du laboratoire, pour les expériences au soleil.

1.3.1.1.1 Optimisation de l'angle d'inclinaison

La position géométrique d'un réacteur est un paramètre important dans sa conception, car il faut avoir un compromis entre le ruissellement et l'incidence de la lumière. Nous avons effectué différentes mesures de l'intensité lumineuse à partir des positions utilisées pour notre quadrillage. Quatre angles, formés par les trous positionnés sur le support ont été utilisés dans notre travail (12° , 17° , 26° et 54°). Cette expérience a été faite sous la cabine au laboratoire avec une lampe dont les références sont : VERIVIDE Artificial Daylight, BS950 Pt1-F40T12/D65. L'intensité lumineuse a été mesurée à 365 nm avec le radiomètre (DELTA OHM HD 9021, muni d'une sonde à UVA) en 12 points du réacteur. Chaque point a été mesuré après d'une minute d'irradiation. Les différents résultats sont présentés sur la **Figure I. 13**.

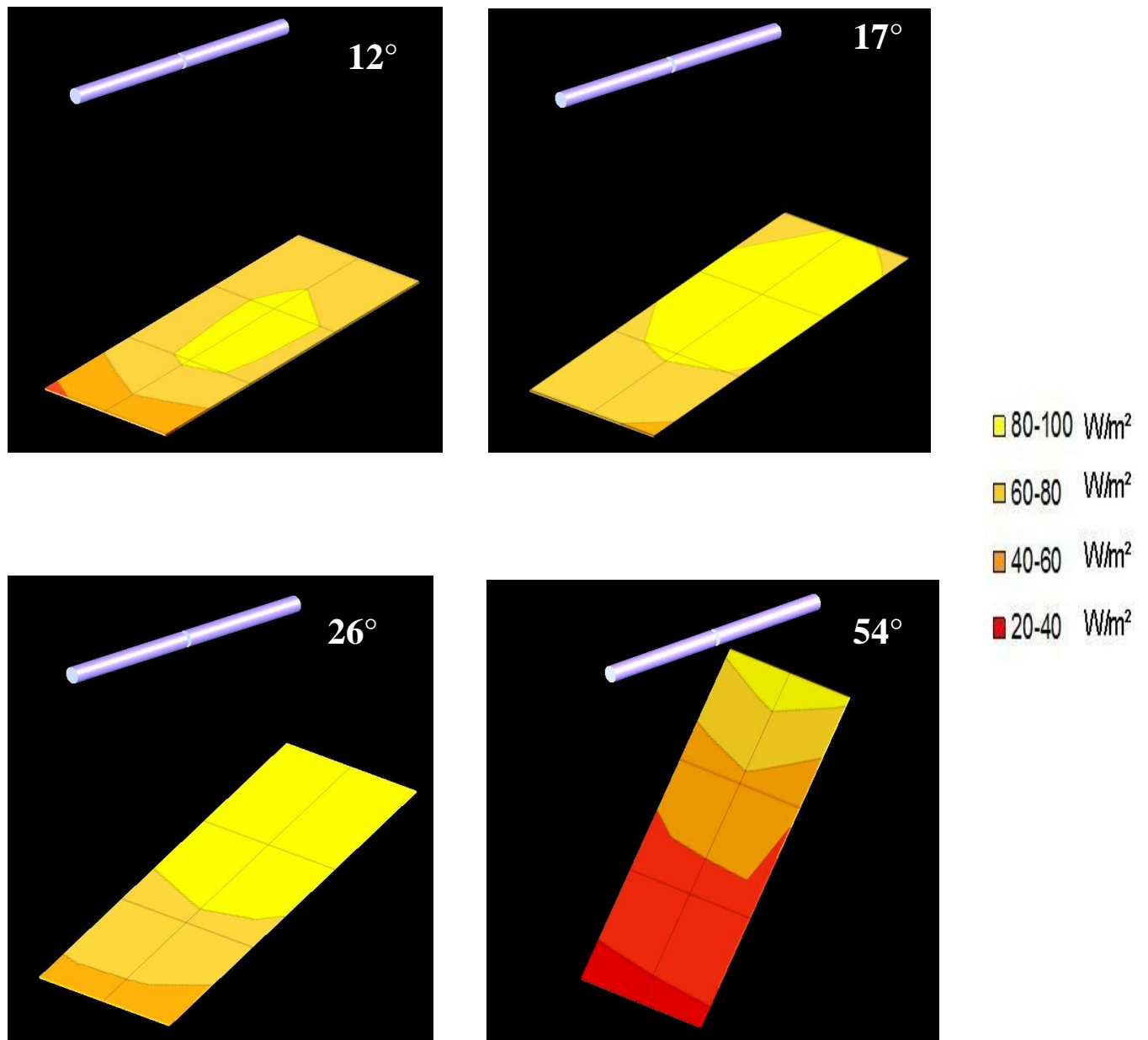


Figure I. 13 : Distribution de la lumière en fonction des différentes inclinaisons du réacteur.

La distribution de l'intensité lumineuse reçue, est hétérogène en fonction des points de mesure et des inclinaisons, dans le réacteur. La position convenable dans notre cas est 26° d'inclinaison, car on a un bon compromis entre l'inclinaison (26°) qui permet un bon ruissellement et l'intensité lumineuse reçue. Dans la suite du travail nous utiliserons 26° d'inclinaison.

I.3.1.1.2 comparaison entre les irradiances solaire et artificielle incidents sur le réacteur

Dans ce paragraphe nous avons comparé les résultats du test effectué sur le réacteur à l'extérieur. Cette étude a pour but de comparer sommairement les sources lumineuses, sachant que l'intensité lumineuse du soleil est très variable en fonction du temps de la journée et des conditions climatiques (nous développerons cette partie plus tard). Les mesures au dehors ont été effectuées de 14h21 mn à 14h42 mn, par temps couvert. Nous avons utilisé la même sonde UVA et le même temps d'irradiation que précédemment.

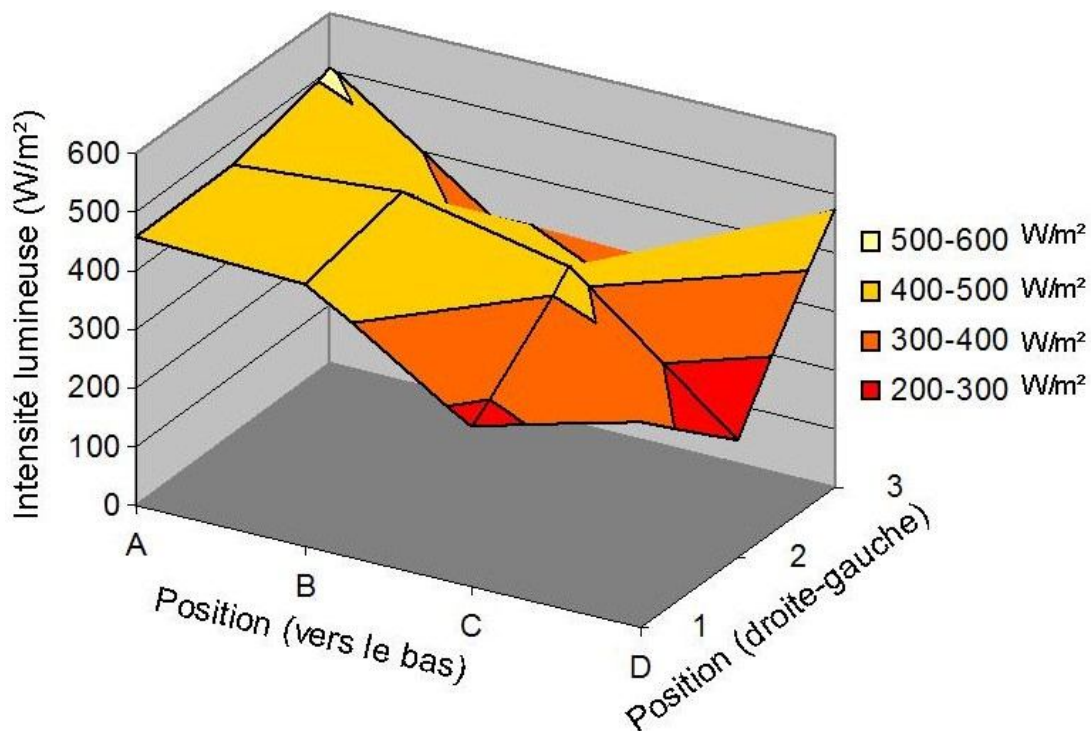


Figure I. 14 : Densité lumineuse mesurée à l'extérieur sur le réacteur simple.

Lorsque nous comparons la distribution de la lumière en fonction des sources d'irradiations (solaire et artificielle) aux **Figure I. 13** et **Figure I. 14**, nous remarquons que l'exposition au soleil donne de "meilleurs résultats" :

- ✚ Bonne incidence de l'intensité lumineuse ;
- ✚ Distribution plus homogène de l'intensité lumineuse.

Cela était prévisible, dans la mesure où nous avons utilisé une lampe simple qui ne reproduit que la lumière visible, donc ayant moins de UVA.

I.3.1.1.3 Distribution de la lumière des lampes à UV montés sur le réacteur

Nous avons étudié la distribution de la lumière incidente cette fois avec l'ensemble des lampes UV de 8 W. Cette étude nous renseigne sur la répartition de ces irradiations sur notre réacteur. Sur la **Figure I. 15**, la lumière est plus intense au centre du réacteur, de plus elle occupe une bonne partie du réacteur. On remarque que les UVA mesurés sont semblables à ceux mesurés au soleil dans le paragraphe précédent. Il sera intéressant de comparer les applications photocatalytiques en fonction de ces deux sources d'irradiation, dans la suite de nos travaux.

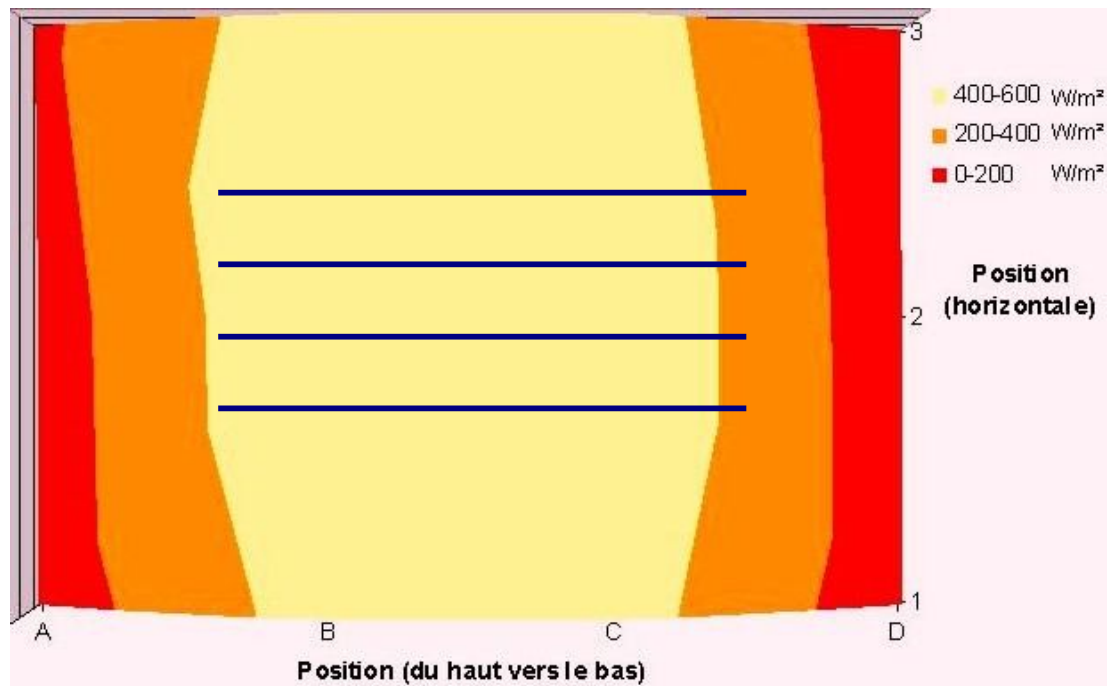


Figure I. 15 : distribution de l'irradiation des lampes UV (8W*4) sur le photoréacteur. Les bandes parallèles représentent la disposition des lampes UV

I.3.1.1 Sous irradiation artificielle

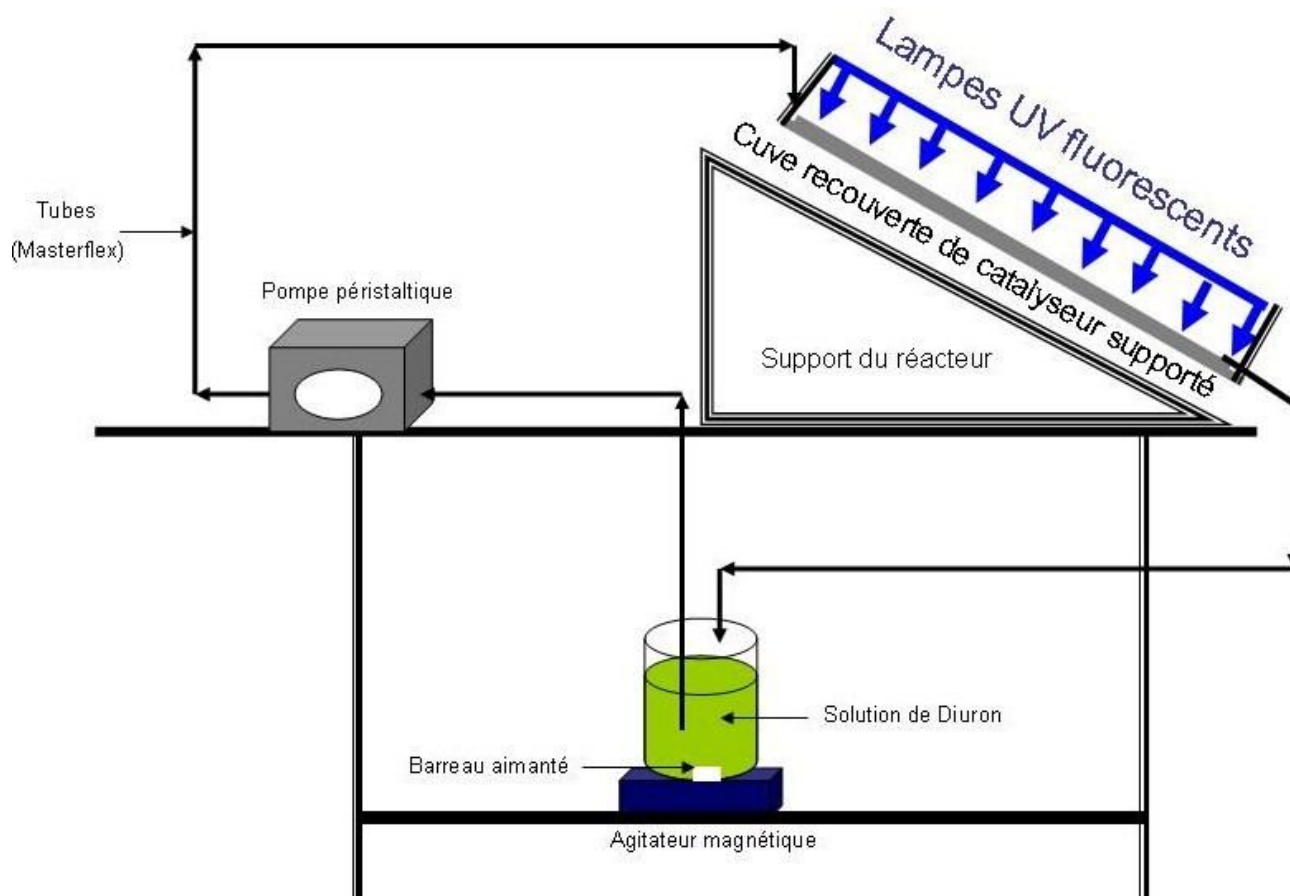


Figure I. 16: Schéma du principe du réacteur utilisé au laboratoire. Le réacteur est recouvert de lampes UV (8watts*4) servant de source lumineuse.

Ce réacteur prévu pour utiliser le rayonnement solaire, a été aussi équipé d'un couvercle en PMMA, sur lequel sont fixées quatre lampes UV (8W BL350, Sylvana, longueur d'onde maximale à 350 +/- 20 nm) d'une puissance électrique de 8 watts chacune. L'éclairage assuré par les lampes disposées en parallèle, est hétérogène en fonction de la position dans le réacteur.

Le circuit est composé d'une pompe péristaltique (Masterflex, model 7520-47), d'un réservoir (bécher de 2L) contenant la solution à traiter constamment agitée, du réacteur lui-même (**Figure I. 16**) et un couvercle en PMMA sur lequel sont fixées quatre lampes UV Philips, d'une puissance de 8 W chacune (**Figure I. 17**). Tous ces éléments sont reliés entre eux, par des tubes (Masterflex L/S, Cole-Parmer Instrument Co.), dans lesquels, circule la solution à traiter, dès que le circuit est mis en marche. Nous avons défini les conditions expérimentales utilisées pour toutes les applications qui sont les suivantes :

- ✚ Inclinaison : 26° (optimisé) ;
- ✚ Débit moyen de la pompe : 170 mL/mn (débit moyen utilisé dans nos expérimentations) ;
- ✚ Volume de la solution à traiter : 2 L ;
- ✚ Concentration initiale du diuron : 10 mgL⁻¹ ;
- ✚ Recirculation (mode Bach) pendant 240 minutes en moyenne.

Les matériaux catalytiques (supports cellulosique ou en quartz), sont posés sur le fond du réacteur (**Figure I. 16**). Avant de commencer l'expérience, nous allumons les lampes, et attendons quelques minutes, le temps d'avoir une bonne irradiation. Deux types d'expériences ont été effectués sur ce dispositif :

- ✚ la photodégradation du Diuron par des catalyseurs supportés ;
- ✚ l'étude du vieillissement des mêmes matériaux photocatalytiques commerciaux.

Avant la mise en marche de la pompe, un échantillon de la solution à traiter est prélevé : c'est l'instant t=0 de la cinétique de dégradation photocatalytique.

La pompe est mise en route et le chronomètre est déclenché. Ensuite, la variation de la concentration en solution du composé organique (Diuron) est suivie, en effectuant des prélèvements par intervalles de temps définis. La durée de l'expérience est de 240 minutes. Ce temps a été choisi, car nous estimons qu'il est raisonnable pour que le Diuron soit totalement dégradé. L'analyse est effectuée dans les instants suivant le prélèvement, par Chromatographie Liquide à Haute Performance (mesure de disparition de la molécule de Diuron) et par la mesure du Carbone Organique Total (minéralisation du Diuron). A la fin de l'expérience, les catalyseurs sont enlevés, et séché à l'air ambiant pendant 12 heures environ, et réutilisés pour traiter une nouvelle solution de Diuron (étude d'effet d'usage en vieillissement)

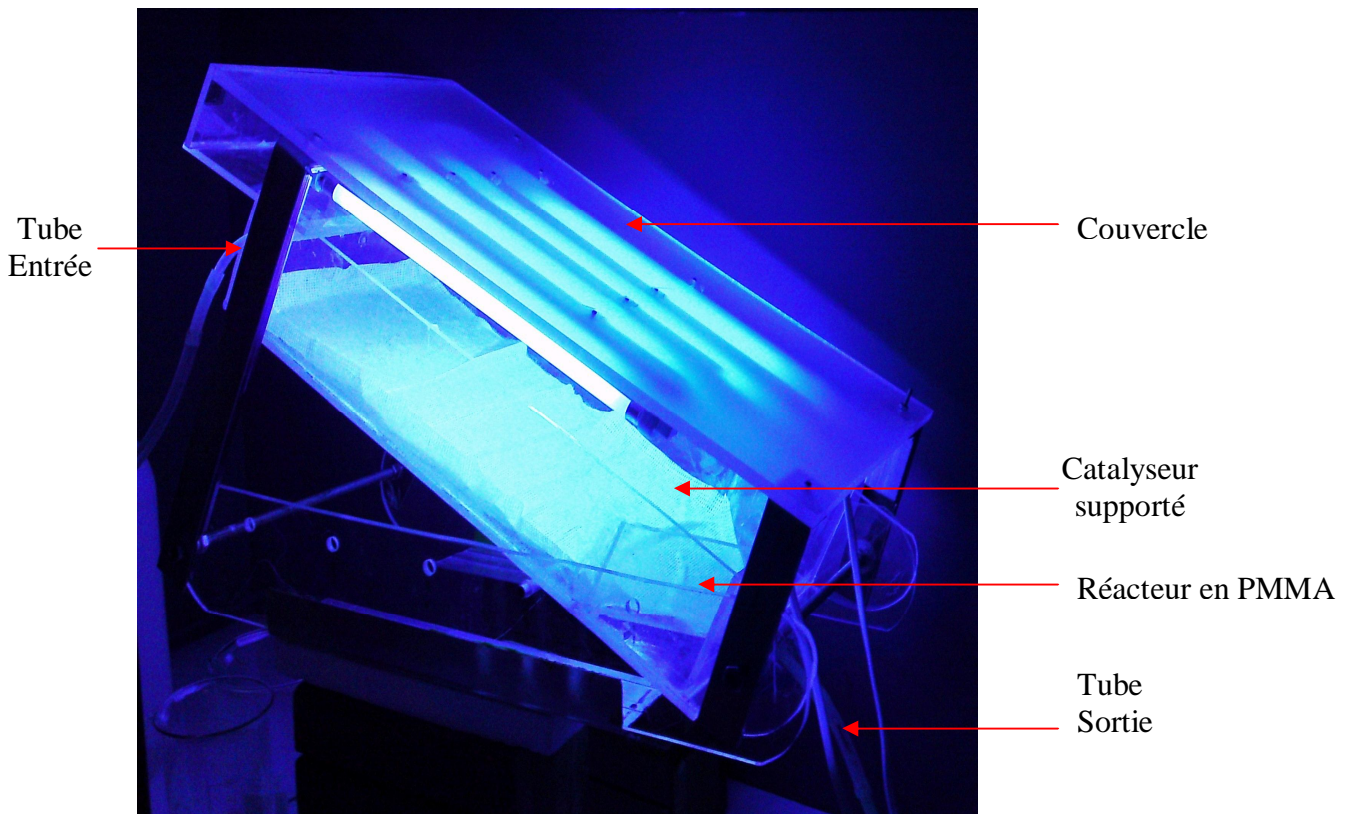


Figure I. 17: Expérience sous irradiation UV effectuée au laboratoire à l'IUT (Saint Avold). Le réacteur est recouvert de lampes UV (8Watts x 4).

I.3.1.2 Sous irradiation solaire (héliocatalyse)

L'utilisation du temps expérimental comme unité de calcul, dans le cas des réacteurs pilotes, peut induire des erreurs, dans l'interprétation des résultats car :

- ✚ le réacteur se compose d'éléments exposés et non exposés ;
- ✚ les intensités des radiations solaire dépendent des saisons, de l'heure de la journée et du temps qu'il fait au moment de l'expérimentation.

Puisqu'il est impossible de travailler dans des conditions constantes d'illumination sous le soleil, il est convenable d'utiliser une approche mathématique, pour traiter les données obtenues. Nous avons utilisé dans ce travail la relation entre le temps de l'expérience (t_n), le volume total utilisé dans l'expérience (V_t), la surface du collecteur (A_r) et la densité de la puissance de radiation ($UV_G = W_{UV} m^{-2}$) mesuré par le radiomètre.

Les cinétiques des expériences effectuées à l'extérieur sont déterminées par les courbes de concentrations de Diuron et du TOC, en fonction de l'énergie accumulée ($E_{UV,n}$) par le

photoréacteur, durant toute la durée de l'irradiation ou de l'exposition au soleil . D'après Malato et al⁵²., les équations suivantes sont appliquées :

$$E_{UV,n} = E_{UV,n-1} + \Delta t \cdot UV_{G,n} \cdot \left(\frac{A_r}{V_t} \right)$$

$$\Delta t = t_n - t_{n-1} [\text{secondes}]$$

Où, $E_{UV,n}$ est l'énergie cumulée par le réacteur à un instant t donné (en J/L) ;

$E_{UV,n-1}$ est l'énergie reçue par le réacteur à l'instant initial ($n = 1, n$) ;

$UV_{G,n}$ est la puissance reçue par le réacteur à l'instant t_n (en J/s m²) ;

Δt est l'espace temps entre deux mesures consécutives (en secondes) ;

A_r est la surface d'irradiation (en m²) ;

V_t est le volume total de la solution à traiter (en L) ;

Cette étude a été réalisée avec le support cellulosique, sans traitement préalable. Le même échantillon est utilisé quatre fois, afin de suivre l'effet du vieillissement et la reproductivité des expériences.

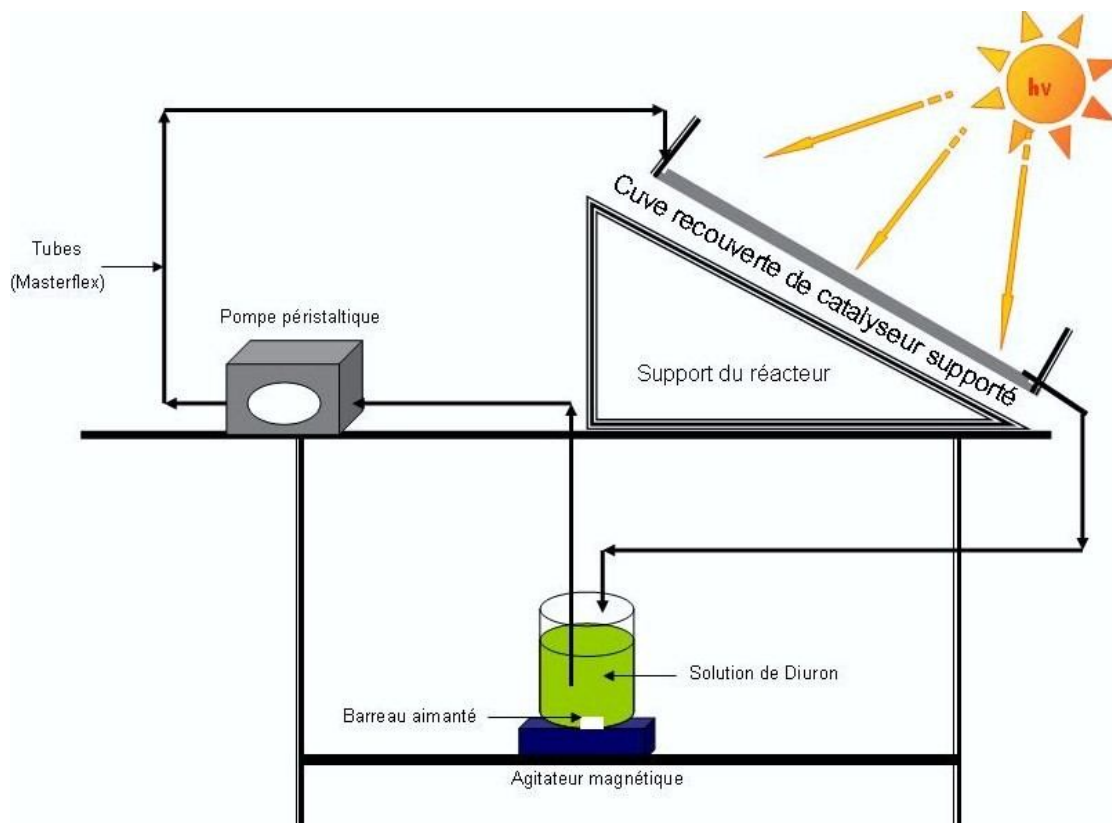


Figure I. 18: Schéma synoptique du photoréacteur solaire. Le dispositif est incliné de sorte à recevoir un bon rayonnement solaire.



Figure I. 19 : Expériences de photocatalyse réalisée à Saint Avold le 12 mai 2008.

Le circuit est similaire à celui de l'expérience au laboratoire, mais ici la source d'irradiation est le soleil (**Figure I. 18** et **Figure I. 19**). Pour cela, nous avons ôté le couvercle en PMMA, sur lequel sont fixées les lampes à UV. Le matériau utilisé ici est le support cellulosique. Nous avons utilisé le support cellulosique car pour l'instant c'est le seul matériau photocatalytique commercial disponible pour ce type d'application. Cependant, nous avons pu tester grâce à Saint Gobain Recherche un matériau en développement qui jusqu'à maintenant était surtout utilisé pour le traitement des Composés Organiques Volatils : le Quartzel. Nous avons pu effectuer une étude comparative des deux matériaux. Avant de placer le dispositif au dehors, un échantillon de la solution à traiter est prélevé : c'est l'instant $t=0$ de la cinétique de dégradation photocatalytique.

I.3.2 Produits et matériaux

Dans ce paragraphe, nous décrivons les matériaux photocatalytiques commerciaux et la molécule modèle utilisée pour nos expériences.

I.3.2.1 Matériaux catalytiques

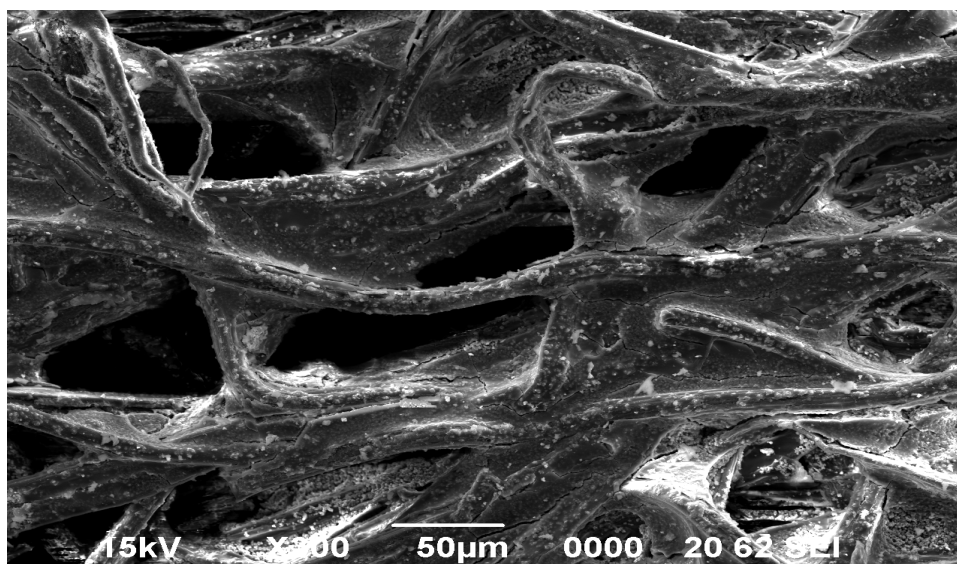
Deux catalyseurs supportés commerciaux ont été utilisés dans cette étude :

- ✚ *Support cellulosique* non tissé enduit de TiO_2 , produit par Ahlström ;
- ✚ Aiguilleté de silice (*Quartzel*) enduit de TiO_2 , développé par Saint Gobain Quartz.

Dans la suite du travail on notera le support cellulosique (**CelS**) et le Quartzel (**QuaS**).

I.3.2.1.1. Support cellulosique (CelS)

Le TiO_2 est déposé sur un support cellulosique (**Figure I. 20**). C'est un papier non tissé, développé par la firme papetière Ahlström⁵³. Ce support fibreux est enduit de TiO_2 PC 500 par compression. L'adhésion du TiO_2 à la surface du support papier est assurée par un liant inorganique Snowtex 50 SiO_2 (20 g.m^{-2}), mélangé à la suspension de TiO_2 est déposé sur le papier. Le (CelS) est constitué de 18 g.m^{-2} de TiO_2 PC 500 (surface spécifique 317 m^2 , de 2 g.m^{-2} de Zéolithe (surface spécifique $2000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) et du Snowtex 50 SiO_2 (20 g.m^{-2}). La figure ci-dessous est constituée de deux clichés MEB (Microscopie Electronique à Balayage) permettant de visionner la structure du matériau.



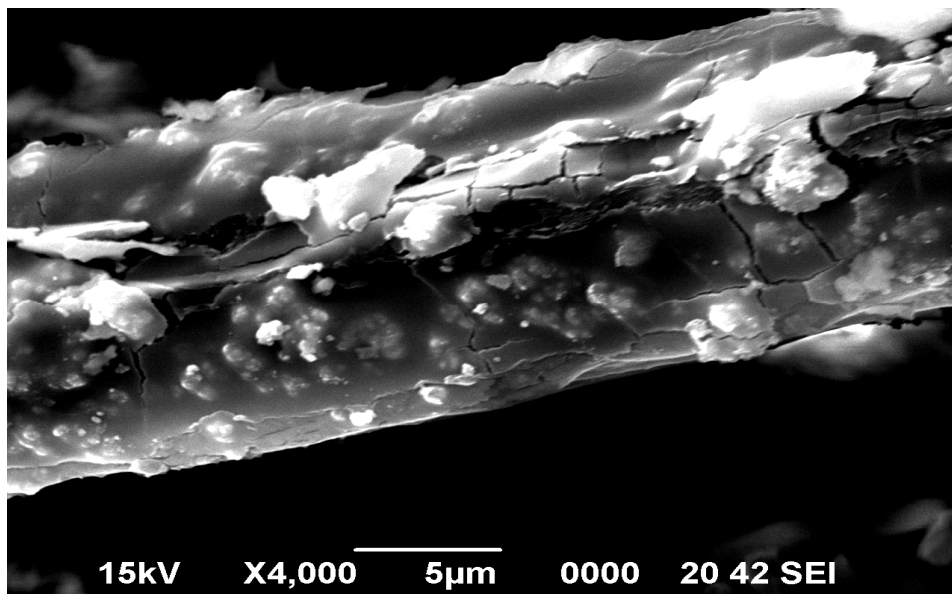


Figure I. 20: Fibres de celluloses recouvertes de TiO_2 observée par microscopie électronique à balayage (IUT Moselle-Est, Département SGM, Forbach).

Le dépôt est effectué par compression sur les fibres de celluloses. Au dessus on distingue des fibres de celluloses recouvertes de TiO_2 ; la photo du bas est un agrandissement permettant de voir la répartition du TiO_2 à la surface.

1.3.2.1.2. Quartzel

Le Quartzel est commercialisé par la société Saint Gobain. Il est homogène, non poreux, amorphe, en verre de silice ultra pure (99,99% SiO_2). Ce produit a un grammage de 100 g/m^2 , une épaisseur de 15 mm, environ et une surface spécifique de $120 \text{ m}^2/\text{g}$. la quantité de TiO_2 déposé est 16 g/m^2 . Ce produit a été développé par Saint Gobain, pour le traitement d'air par photocatalyse. Mais, nous montrerons qu'il peut être utilisé aussi pour le traitement de l'eau. La **Figure I. 21** est constituée de deux clichés MEB permettant de visualiser la structure de ce matériau.

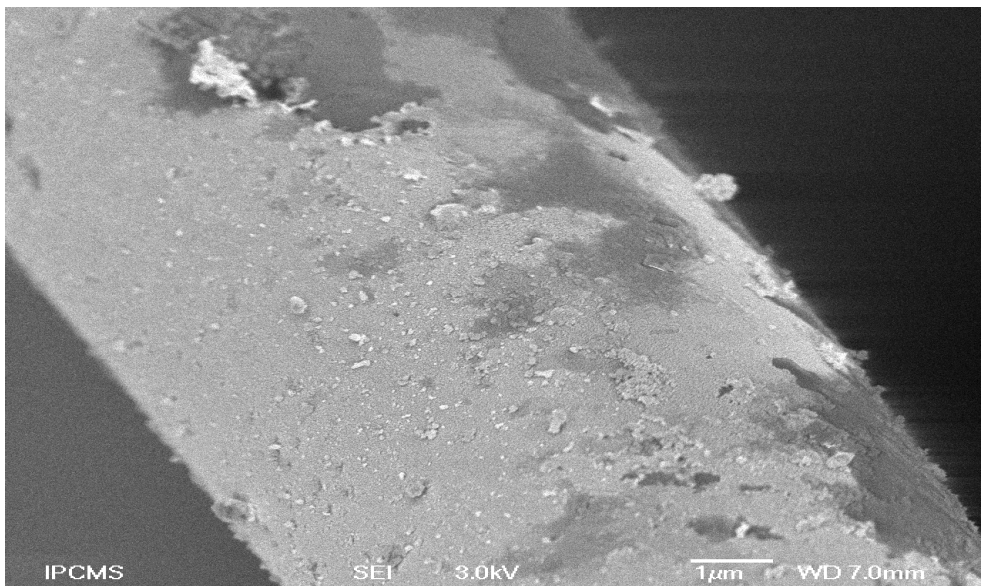
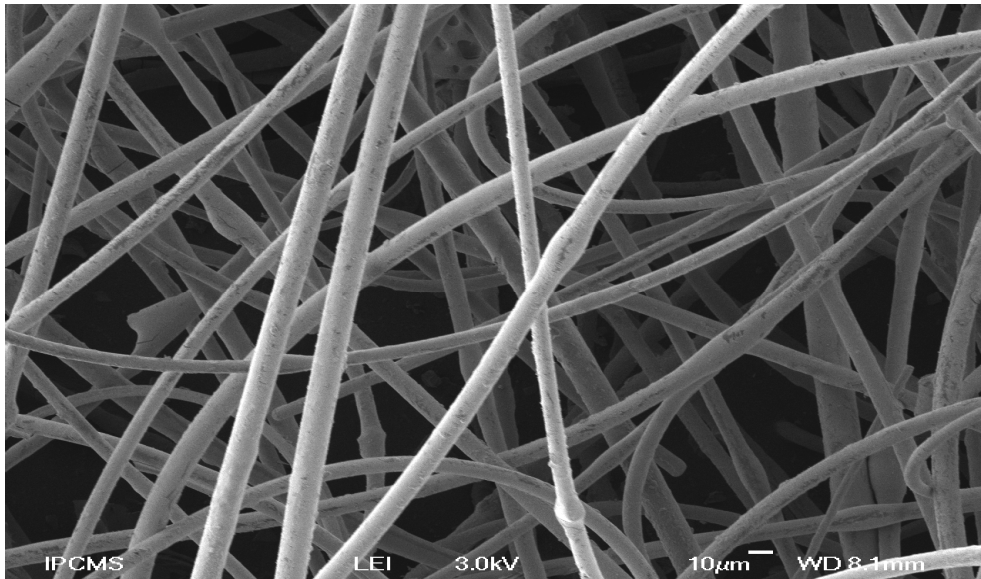


Figure I. 21: Fibres de verres recouvertes de TiO_2 . (Photo, ICPM, Strasbourg) observées par microscopie électronique à balayage.

Le dépôt est effectué par sol-gel sur des fibres vierges, en haut, on distingue les fibres recouvertes de TiO_2 . La photo du bas est un agrandissement permettant de voir la répartition des cristaux de TiO_2 à la surface.

I.3.2.1.3 Quantité de dioxyde de titane pur présente dans les matériaux

La surface de catalyseur utilisée pour notre réacteur est la même pour les deux supports photocatalytiques. Elle est de 0,84 m². Cependant les masses et les quantités de TiO₂ déposés, d'échantillons sont différentes. Ainsi pour le support cellulosique, nous utilisons 9 grammes de matériau ce qui correspond à environ 1,8 grammes de TiO₂, alors que pour le Quartzel seulement 2,5 grammes sont placés dans le réacteur soit environ 0,4 gramme de TiO₂.

I.3.2.2 Choix de la molécule de référence

Les herbicides de la famille des phénylurées sont quelques unes molécules actives les plus utilisées par les collectivités pour le désherbage des bordures de voiries ou des voies ferrées et aussi utilisé par les agriculteurs^{54,55}. Ces composés sont très persistants et se retrouvent dans les eaux de surface et de ruissellement, avec parfois de fortes concentrations de plusieurs microgrammes par litre⁵⁶. Compte tenu de la toxicité de ces herbicides et de celle de leurs sous-produits, leur élimination des eaux naturelles est une réelle nécessité.

I.3.2.2.1 Structure chimique

Les composés de type phénylurées sont des molécules dérivées de l'urée (H₂N-CO-NH₂). Ils ont en commun une fonction phényle sur l'un des azotes. Ils sont différents entre eux par la nature des substituant portés soit par le deuxième atome d'azote, par le cycle aromatique. Deux principaux groupes de pesticides de la famille des phénylurées peuvent être distinguées, ils recouvrent les composés présentant une fonction *N*-terminale substituée respectivement par deux fonctions méthyle (CH₃) ou par une fonction méthyle et une fonction méthoxy (OCH₃)

Tableau I. 2.

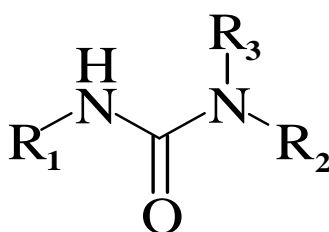
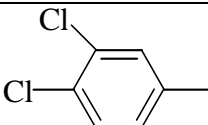
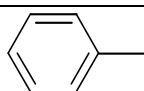
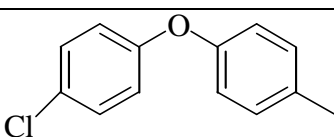
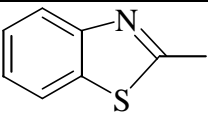
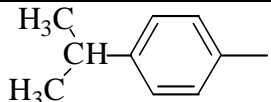
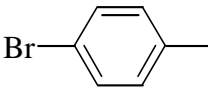
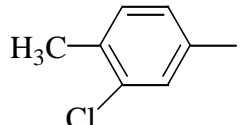
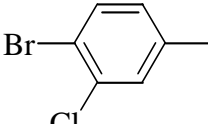


Figure I. 22: Formule générale des urées

Tableau I. 2 : Structure des principaux pesticides de la famille des urées.

Herbicides	R_1	R_2	R_3
Diuron		CH ₃	CH ₃
Fénuron		CH ₃	CH ₃
Chloroxuron		CH ₃	CH ₃
Méthabenzthiazuron	CH ₃		CH ₃
Isoproturon		CH ₃	CH ₃
Métobromuron		H ₃ C-O	CH ₃
Chlortoluron		CH ₃	CH ₃
Chlorobromuron		H ₃ C-O	CH ₃

Dans le cadre de ce travail, nous avons choisi un herbicide très utilisé en Côte d'Ivoire dans les plantations (café, cacao, banane, coton, etc.). Il est aussi employé à des taux de l'ordre du kilogramme par hectare de cultures⁵⁶, sur des viticultures et des cultures légumières. Il appartient au groupe des pesticides N-diméthylés : Diuron (2 Cl substitués).

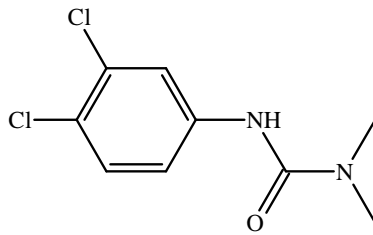


Figure I. 23 : Formule semi-développée du Diuron.

I.3.2.2.2 Mode d'action des phénylurées

Les phénylurées sont des herbicides inhibiteurs de la photosynthèse. Absorbées par les racines de la plante, les molécules de pesticides migrent ensuite par la sève jusqu'aux feuilles. Elles pénètrent alors dans les chloroplastes et bloquent le transfert électronique au niveau du photosystème II (les photosystèmes interviennent dans les mécanismes de photosynthèse en adsorbant les photons de la lumière)⁵⁵. La sélectivité d'un pesticide est liée aux phénomènes de pénétration dans la plante et de transport vers les sites cibles ainsi qu'à l'aptitude de la plante à le métaboliser en composés inactifs.

I.3.2.2.3 Propriété physico-chimiques et toxicité du Diuron

L'ensemble des grandeurs caractérisant les propriétés physico-chimiques et toxicologiques du diuron sont regroupées dans le **Tableau I. 3**.

Tableau I. 3 : Propriétés physico-chimiques et données de toxicité du Diuron

Formule brute	C₉H₁₀Cl₂N₂O
Masse moléculaire	233,1 mol/g
Solubilité dans l'eau	42 mg/L à 25°C
Log K _{oct-eau}	2,9
Pression de vapeur	0,01 mPa à 25°C
K _{OC}	480 cm ³ /g
DL50 rat ingestion	3400 mg/kg
DJA	2 µg/kg/j

La *solubilité* dans l'eau est de 35 mg/L à 25°C.

Le *coefficient de partage* n-octanol/eau mesure la polarité d'un composé, il mesure sa distribution à l'équilibre entre l'eau et l'octanol normal. Ce dernier est un solvant apolaire choisi pour sa polarité similaire à celle des membranes biologiques. Ce paramètre reflète donc la capacité d'un composé à pénétrer passivement dans les organismes vivants.

La *volatilité* d'un composé est évaluée par la pression exercée par la vapeur de ce produit en équilibre avec une phase pure (liquide ou solide) à température donnée. Dans le cas du Diuron cette valeur est faible. La volatilisation du Diuron lors du traitement est négligeable.

L'*adsorption sur le sol* d'un composé est le coefficient de partage entre le carbone organique et l'eau (K_{OC}). Une valeur équilibrée reflète une forte adsorption du pesticide sur le sol. La valeur observée pour le Diuron reflète sa tendance à s'adsorber sur les sols. Toutefois, plusieurs études mettent en évidence la présence des herbicides phénylurées dans les eaux naturelles, ce qui montre que l'adsorption est réversible⁵⁷.

La *toxicité* d'un pesticide vis-à-vis des animaux peut être évaluée par deux paramètres :

- ✚ la dose létale provoquant la mort de 50% d'un lot d'animaux (DL_{50}) ;
- ✚ la dose journalière acceptable (DJA) qui correspond à la quantité du produit pouvant être absorbée quotidiennement par l'homme au cours de sa vie sans apparition d'effets secondaires.

Le Diuron présente une faible toxicité aigüe. Les principaux effets chroniques semblent consister en une tendance à l'anoxie et l'anémie⁵⁸.

I.3.3 Appareillage pour analyse

I.3.3.1 Radiomètre

Les flux lumineux émis par les lampes équipant le réacteur et l'irradiation solaire, ont été mesurés par un radiomètre (DELTA OHM HD 9021) équipé de différentes sondes permettant de mesurer l'intensité lumineuse à différentes longueurs d'ondes. Trois sondes sont disponibles au laboratoire, elles mesurent les longueurs d'ondes correspondant au maximum d'intensité des différents types de lampes :

- ✚ 254 nm pour les lampes UV-C ;
- ✚ 312 nm pour les lampes UV-B ;
- ✚ 365 nm pour les lampes UV-A.

La largeur spectrale de la bande de détection de chaque sonde est d'environ 2nm. Les différentes mesures ont été faites avec la sonde à 365 nm.

I.3.3.2 Carbone Organique Total (COT)

Le Carbone organique Total (COT) a été analysé avec un appareil « modèle TOC-5050A de la société SHIMADZU ». Le principe de la mesure du carbone organique total repose sur l'oxydation à haute température (600°), en présence d'un catalyseur, du COT dissous. Le CO₂ ainsi formé est entraîné par le gaz vecteur (de l'azote) vers un détecteur infrarouge non dispersif (NDIR). Dans ce cas, cette mesure correspond au Carbone organique Dissous car

elle est effectuée sur des échantillons préalablement acidifiés (avec H_3PO_4). Cette acidification déplace l'équilibre du système carbonate/bicarbonate et forme du CO_2 qui est alors purgé avant analyse.

I.3.3.3 Chromatographie Liquide à Haute Performance (HPLC)

L'éluant utilisé est composé d'eau et d'acétonitrile, de qualité HPLC dans les proportions en volumes : 40/60. La colonne d'analyse est une colonne greffée C-18(octodécylsilane) MACHEREY-NAGEL, de longueur 150mm, de diamètre intérieur 4,6 mm et de diamètre de particules 5 μ m. Le débit de l'éluant à l'intérieur de la colonne est de 1 mL/mn. La pompe utilisée est une pompe à gradient (WATER 600 pump). Les spectres UV des produits ont été détectés à l'aide d'une barrette de photodiodes (Water 996 Photodiode Array Detector), qui permet les acquisitions des spectres.

I.3.3.4 Spectroscopie UV-Vis

Le spectrophotomètre UV-Vis LIBRA S12, commercialisé par BIOCHROM a été utilisé pour mesurer l'absorbance UV du Diuron à la longueur d'onde maximale de 248 nm.

I.3.5 Spectre d'absorption du diuron

Le spectre UV du diuron est donné par la **Figure I. 24**. Il est obtenu par analyse spectroscopique d'une solution de 20 mg/L au spectrophotomètre UV visible. La figure montre que le diuron n'absorbe pas au delà de 300 nm. Le spectre présente principalement deux pics aux longueurs d'onde respectives de 216 nm et de 248 nm. Le pic à 216 nm n'est pas assez net et de ce fait toutes nos analyses aussi bien au spectrophotomètre qu'au chromatographe liquide à haute performance (HPLC) ont été faites à 248 nm.

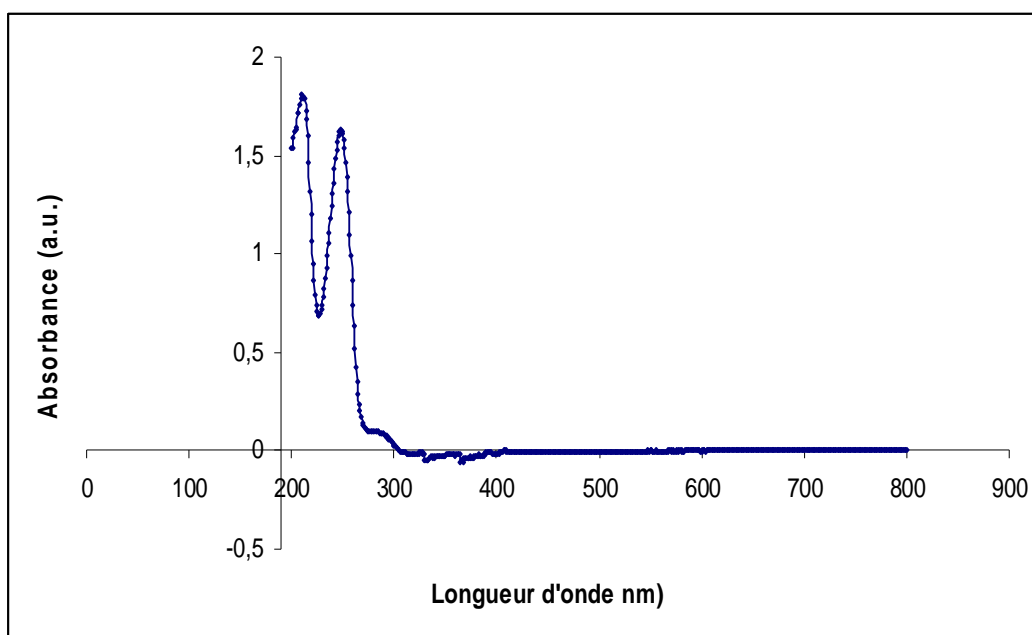


Figure I. 24 : Spectre UV du Diuron

I.4 EVALUATION ET COMPARAISON DES SUPPORTS COMMERCIAUX POUR LA DEGRADATION DU DIURON SOUS IRRADIATION SOLAIRE ET ARTIFICIELLE

Nous comparerons les performances, des deux catalyseurs commerciaux, sous irradiation artificielle et solaire. Pour cela, nous étudierons les cinétiques de dégradation et de minéralisation du Diuron, dans le même réacteur en présence de chaque catalyseur. Des études de vieillissement des matériaux photocatalytiques seront également menées.

I.4.1 Traitement préliminaire du Quartzel et du support cellulosique

Dans cette étude, nous avons effectué un traitement préliminaire de nos catalyseurs supportés, par simple rinçage à l'eau distillée (Volume = 10 L), afin d'éliminer d'éventuelles impuretés à leur surface pouvant perturber nos expériences. Nous avons utilisé la concentration en TOC en sortie de réacteur pour mesurer l'effet du rinçage. D'après la **Figure I. 25**, ce dernier ne semble avoir aucun effet en terme de C_{COT} sur le support en quartz ; par contre, dans le cas du support cellulosique nous constatons une rapide élévation de C_{COT} en début de rinçage, puis une baisse tout aussi rapide jusqu'à stabilisation aux alentours de 2 mg/L. nous supposons que ce carbone organique proviendrait de certains constituants organiques présents dans la

cellulose , qui de décrochent durant le lavage à l'eau distillée (probablement des particules de cellulose).

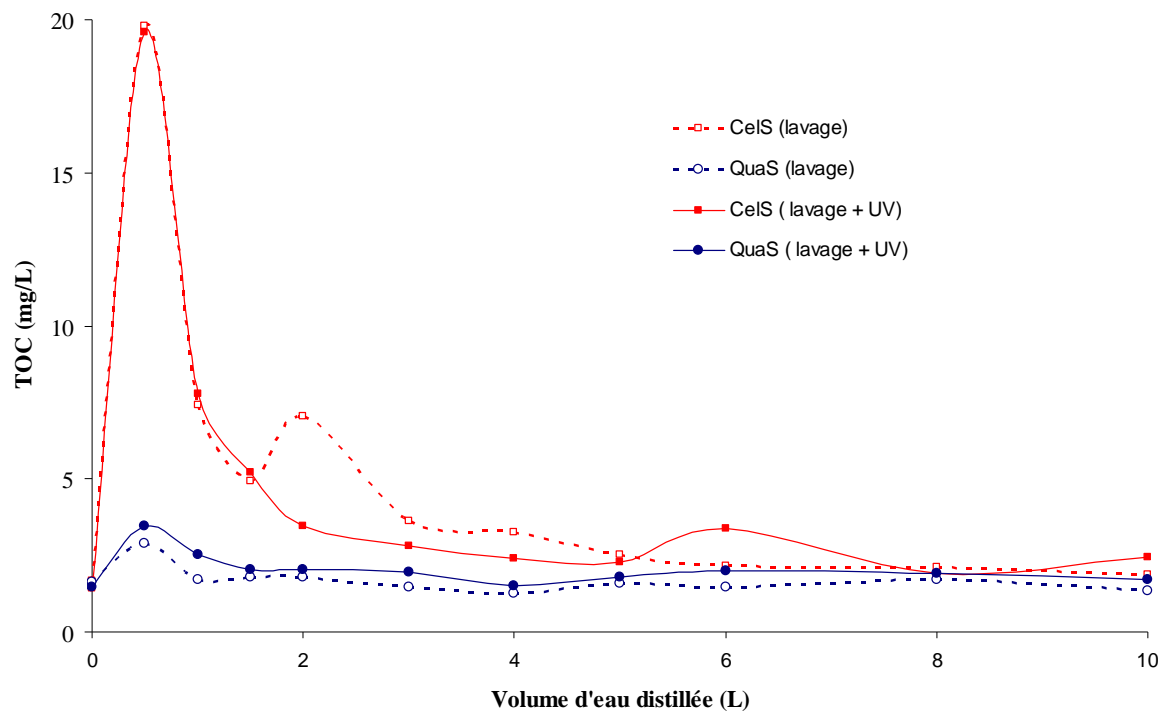


Figure I. 25: Evolution de la C_{COT} durant le rinçage à l'eau distillée des matériaux photocatalytiques, avec et sans irradiation.

Dans le cas du CelS, il est nécessaire de le rincer avec environ 2 litres d'eau distillée, pour éliminer le COT. Par contre, aucun effet de l'irradiation pendant ce rinçage n'a pu être observé⁵⁹ (Voir la **Figure I. 25**).

I.4.2 Dégradation photocatalytique du Diuron en présence des catalyseurs

Les cinétiques de disparition du Diuron, au contact des deux catalyseurs irradiés (lampes UV), sont données dans les **Figure I. 26** et **Figure I. 27** . Dans ce cas, les concentrations résiduelles de Diuron, dans les solutions au cours de la photodégradation, ont été mesurées par spectrophotométrie UV-Vis à la longueur d'onde maximale de : 248 nm.

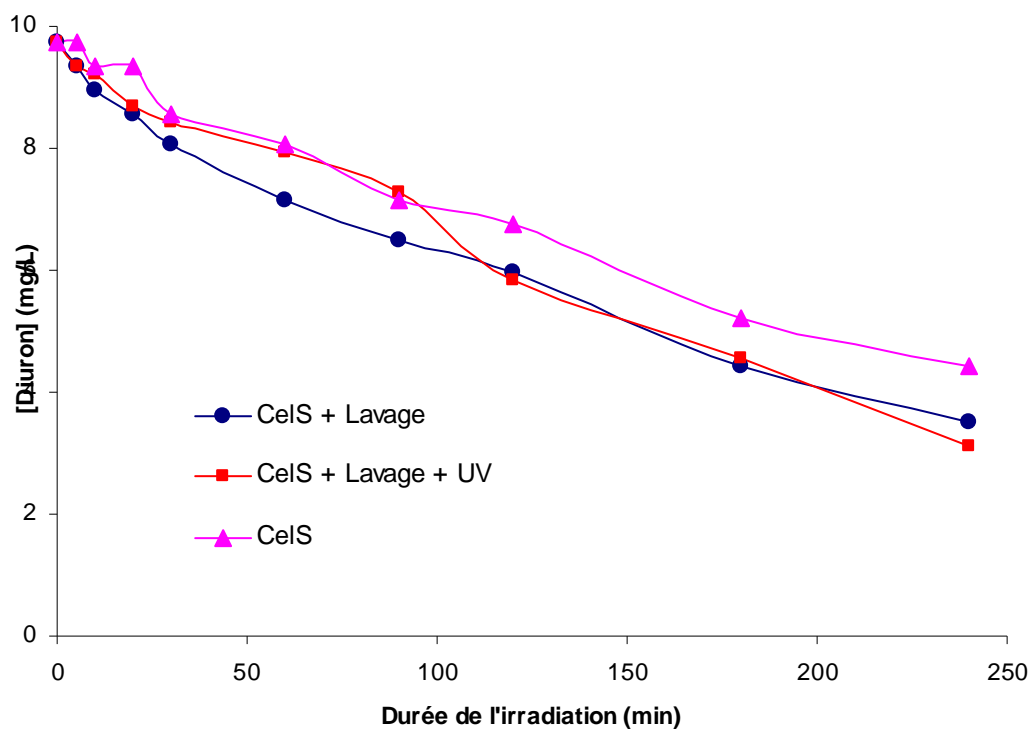


Figure I. 26: Evolution du Diuron en présence du support cellulosique (Ahlström).

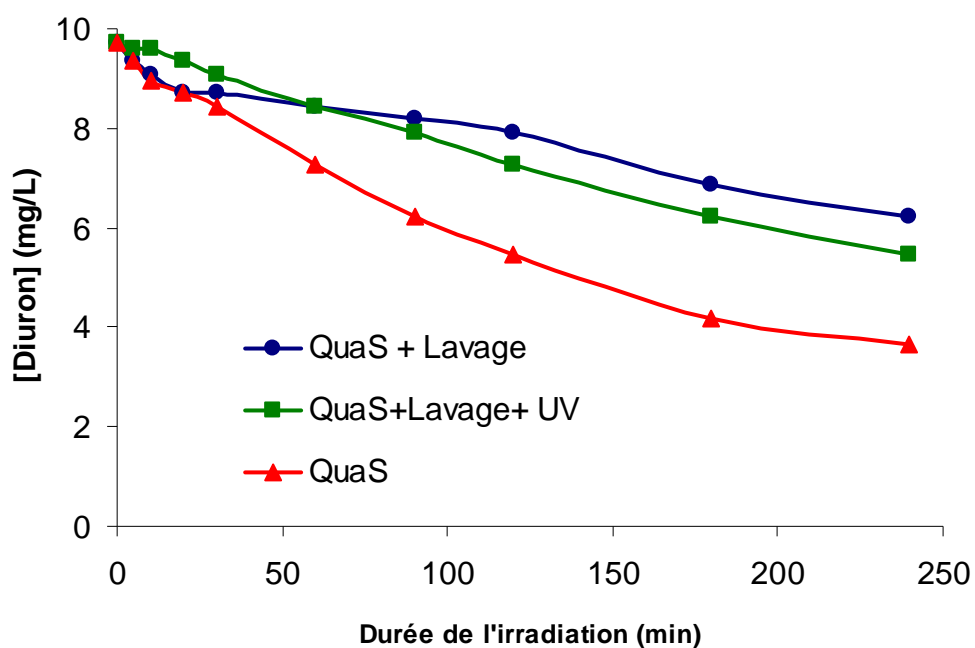


Figure I. 27: Evolution du Diuron en présence du Quartzel (Saint Gobain Quartz).

La cinétique de photodégradation du Diuron en présence de particules de TiO_2 sous irradiation UV a souvent été modélisée avec l'équation de Langmuir-Hinshelwood (L.H).

Lorsque la solution est fortement diluée, la réaction devient une réaction apparente de pseudo-ordre 1. Après intégration, cette équation de L.H. peut être ramenée à l'équation suivante :

$$\ln(C_0 / C) = k_{ap} t \quad \text{II. 1}$$

k_{ap} est la constante apparente de vitesse de la réaction de pseudo-ordre 1 ;

C_0 est la concentration de la solution à l'instant initial ($C_0 = 10 \text{ mg/L}$);

C est la concentration résiduelle à un instant t donné de prélèvement de la solution;

t est l'instant de prélèvement de la solution.

La courbe $\ln(C_0 / C)$ en fonction de t , permet de déterminer la constante de vitesse (k_{ap}), à partir de la pente de cette courbe (

Tableau I. 4).

Tableau I. 4: Constantes apparentes de pseudo-ordre 1 k_{ap} et sa valeur correspondant k_{ap}/g par gramme de TiO_2 supporté.

		Ahlstrom media			Quartzel®	
	$k_{ap} \cdot 10^2$ (mn^{-1})	$k_{ap}/g \cdot 10^2$ ($\text{mn}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$)	R^2	$k_{ap} \cdot 10^2$ (mn^{-1})	$k_{ap}/g \cdot 10^2$ ($\text{mn}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$)	R^2
Sans traitement	0,33	0,18	0,994	0,44	1,1	0,985
Lavage à l'eau	0,43	0,24	0,989	0,19	0,47	0,922
Lavage à l'eau sous UV	0,44	0,24	0,981	0,24	0,60	0,999

La **Figure I. 25** indique que le lavage préliminaire du « CelS » a une influence minime sur la cinétique de disparition du Diuron. Cela peut sembler contradictoire avec l'étude préliminaire qui montre la nécessité de « rincer » le support avec de l'eau. Cependant, l'étude précédente est basée sur les résultats du TOC et non sur ceux du HPLC qui n'est pas possible car on utilise de l'eau distillée. Par contre, dans le cas du matériau en quartz (**Figure I. 27**), le rinçage préalable réduit de façon conséquente l'activité photocatalytique. Nous supposons que la principale raison serait la réduction de la quantité de TiO_2 à la surface du « QuaS » dues au lavage à l'eau distillée, confirmé par un léger trouble blanc de l'eau distillée après rinçage.

I.4.3 Etudes du vieillissement des matériaux photocatalytiques

Pour un traitement des eaux durable, économique et fiable, il est essentiel que le matériau photocatalytique conserve son efficacité sur une période la plus longue possible (quelques semaines). A cette fin, nous avons étudié le vieillissement de nos matériaux dans les conditions d'utilisation suivantes :

- ✚ Débit moyen de la pompe : 170 mL/mn ;
- ✚ Volume de la solution de Diuron utilisée : 2 L ;
- ✚ Concentration initiale du Diuron : 10 mg/L ;
- ✚ Temps atmosphérique : variable ;
- ✚ Durée de l'expérience : 240 minutes ;
- ✚ Mode opératoire : Recirculation .

II.4.3.1 Cinétiques de disparition du Diuron par HPLC

Nous avons réutilisé plusieurs fois le même échantillon, de chacun des deux matériaux. Entre deux expériences le catalyseur est séché à l'air libre au laboratoire pendant douze heures environ. La cinétique de disparition du Diuron est suivie par HPLC (**Figure I. 28**), et la celle de sa minéralisation, par COT (**Figure I. 29**).

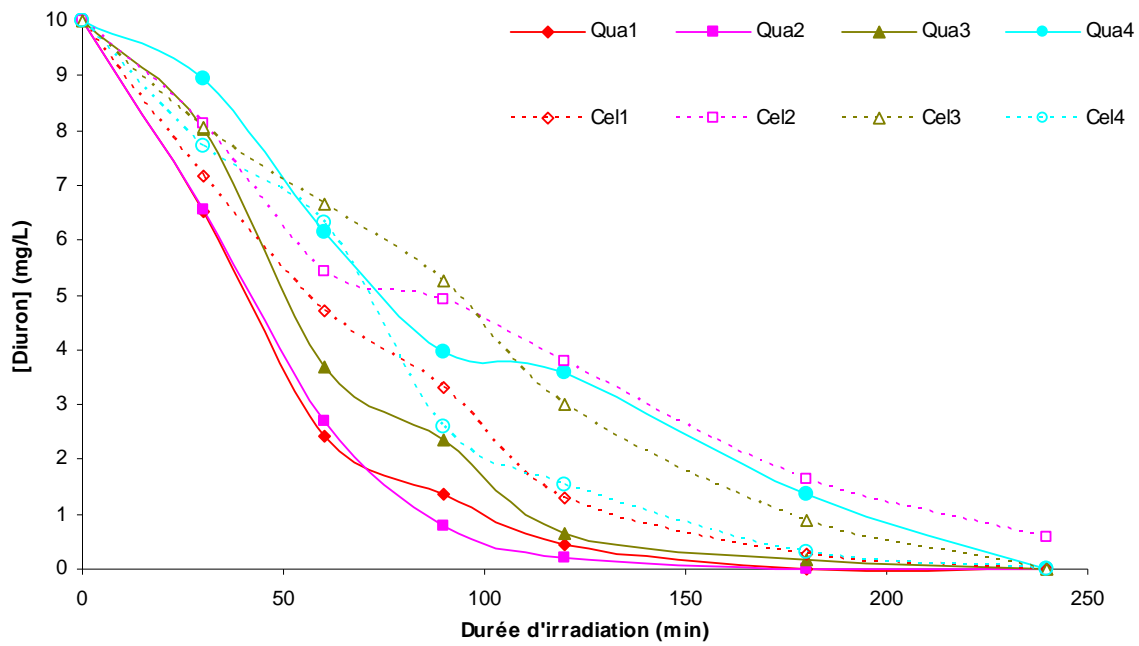


Figure I. 28: Cinétiques de disparition du Diuron, après réutilisation des matériaux photocatalytiques.

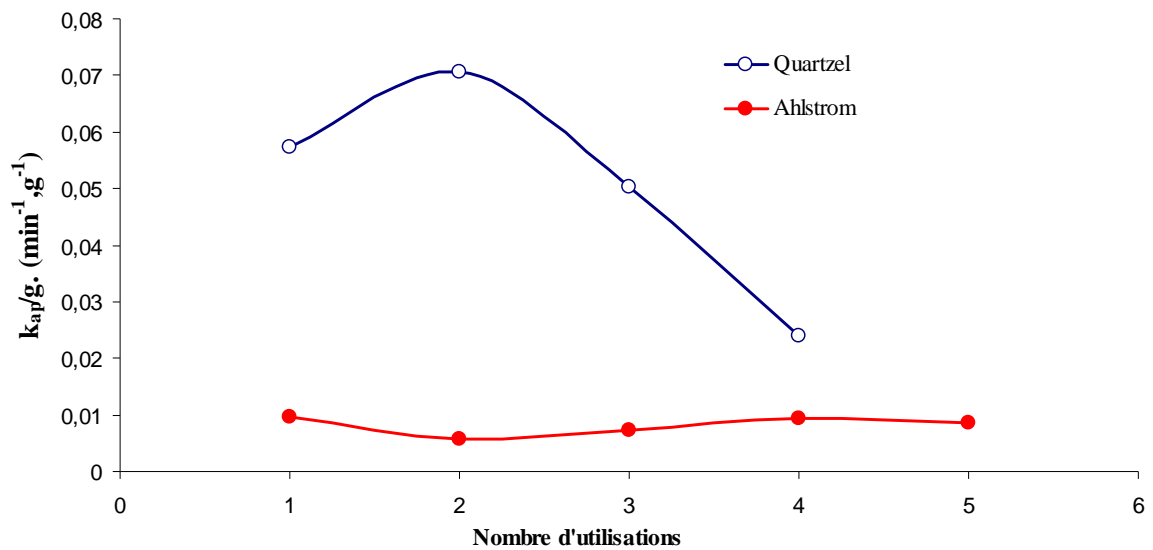


Figure I. 29: Constantes apparentes de vitesses, en fonction de la réutilisation du même catalyseur.

Sur la **Figure I. 29**, nous observons une décroissance des constantes de vitesses : k_{ap}/g (par gramme de TiO_2 supporté) après plusieurs utilisations du support en quartz (Qua1 à Qua4). Cependant, après 240 minutes d'irradiation, aucune trace de Diuron n'est détectée par HPLC pour toutes les expériences. Nous supposons que les sous-produits adsorbés à la surface du

TiO₂ interfèrent avec la photodégradation du Diuron. Mais comme la vitesse de disparition du Diuron est très rapide, le résultat est le même après quatre heures de traitement.

Les résultats en présence de CelS montrent qu'après plusieurs utilisations, les propriétés photocatalytiques d'élimination du Diuron restent constantes.

Le comportement des catalyseurs après plusieurs usages peut s'expliquer comme suit : pendant le traitement, une faible quantité de TiO₂ se décroche du support (CelS ou QuaS), mais comme il y a trois fois plus de TiO₂ sur le Cel que sur le Qua, alors l'effet sur le Cel est beaucoup plus important.

I.4.3.2 Cinétiques de minéralisation du Diuron par analyse du COT

La cinétique de minéralisation totale est donnée **Figure I. 30** et **Figure I. 31** , après plusieurs réutilisations des deux supports.

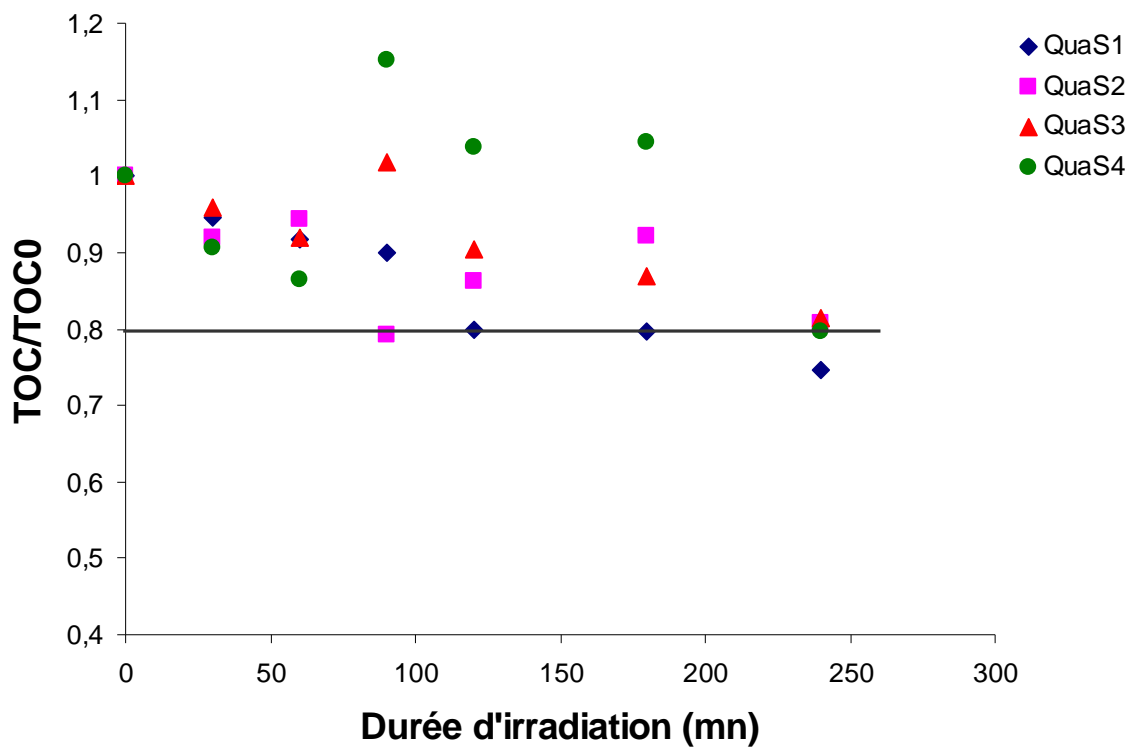


Figure I. 30: TOC relatif mesuré après plusieurs réutilisations du Quartzel.

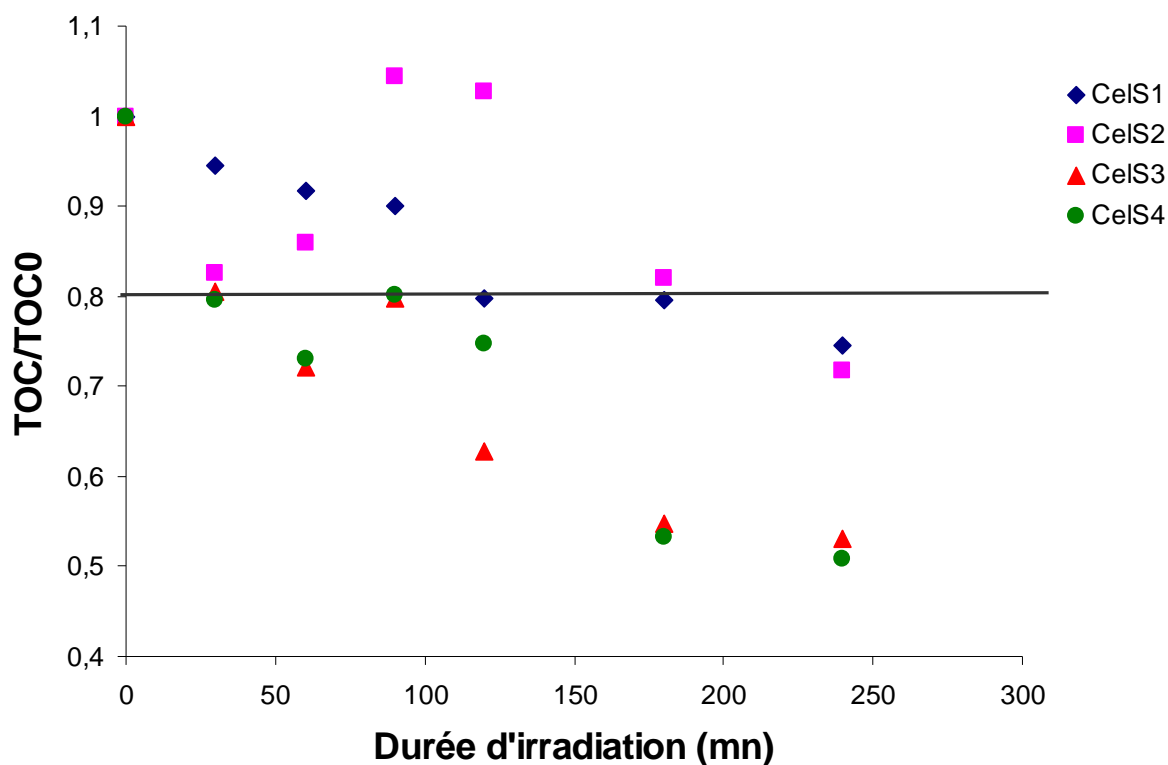


Figure I. 31 : TOC relatif mesuré après plusieurs réutilisations du support Cellulosique.

Premièrement, nous notons que la minéralisation est très lente. Quatre heures sont requises pour minéraliser la moitié du Diuron par le « CelS », tandis qu’au même moment seulement un quart de la solution est minéralisée par le « QuaS ». Dans une étude sur la dégradation photocatalytique du Chlortoluron, composée de la famille des phenylurées proche du Diuron, les auteurs ont montré que la minéralisation était très lente en présence du même support cellulosique⁶⁰. Ainsi, pour une concentration initiale de 30 mg/L en Chlortoluron, environ vingt heures sont requises pour minéraliser 80% de solution. L’analyse par chromatographie liquide couplée au spectromètre de masse (LC-MS) des sous-produits, avait montré que les premières pertes de masse en carbone organique étaient dues à la rupture des groupes méthyles, qui sont attaqués par les radicaux hydroxyles (**Figure I. 32**). Cette demethylation s’effectue lors de la formation des composés hydroxylés ou carboxylés. La minéralisation des deux carbones organiques dans le cas du Diuron, correspond à une perte de 23% en TOC (la ligne continue sur les **Figure I. 30** et **Figure I. 31**), cette perte de masse s’effectue au début de l’expérience. Nous avons confirmé cette hypothèse par les analyses HPLC montrant la formation d’acide formique aux premiers stades de la dégradation. On pourrait traduire ce résultat par le mécanisme partiel suivant : $Diuron \xrightarrow{h\nu, TiO_2} R - NH_2$

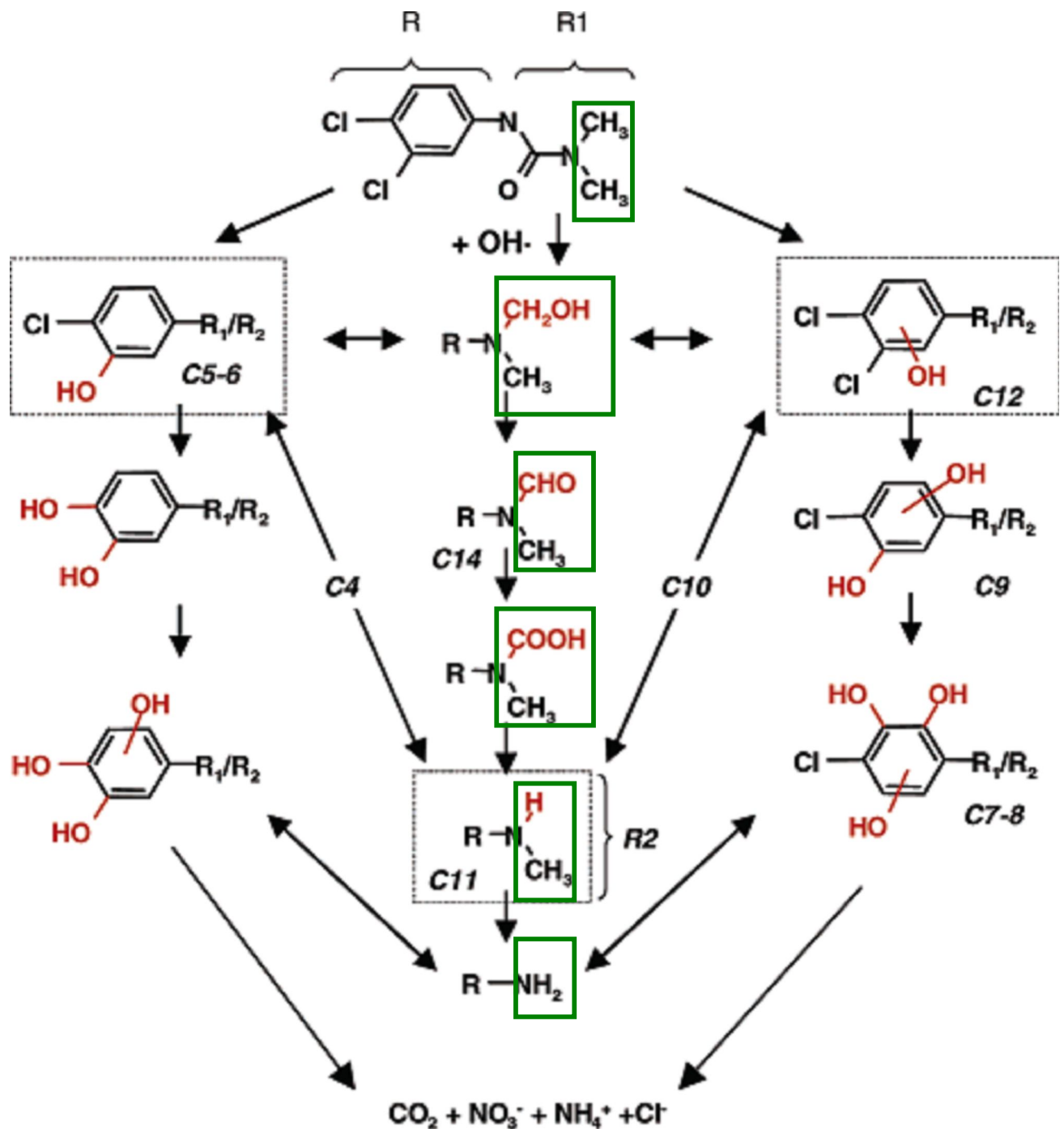
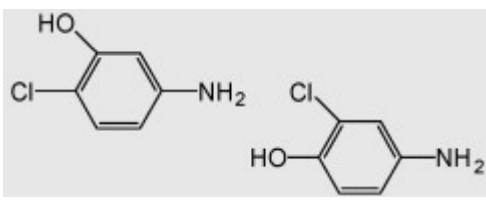
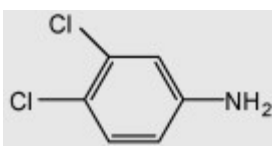
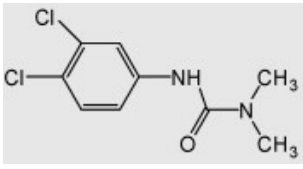
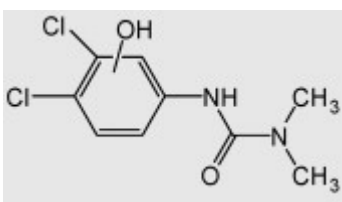
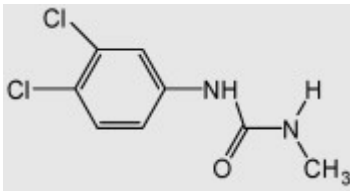


Figure I. 32: Mécanisme de dégradation du Diuron par photocatalyse (TiO_2 et Photo-Fenton) proposé par Malato et al⁶¹.

Notons dans notre cas qu'après la dégradation complète du Diuron, le TOC demeure élevée, suggérant la présence d'un grand nombre d'intermédiaires organiques générés durant la photocatalyse. Dans certains cas, le rapport $\text{COT}/\text{COT}_0 > 1$ serait dû, à la désorption des sous-produits adsorbés sur le Diuron après plusieurs usages ou, à la présence de fibres de celluloses

dans la solution. Nous n'avons pas pu confirmer cette hypothèse car les produits sont en trop faible concentration pour nos appareils analytiques. Katsumata *et al.*⁶², ont confirmés nos résultats, dans leurs travaux sur la dégradation photocatalytique du Diuron en solution aqueuse par le TiO₂ déposé sur la platine. Ils ont déterminé les principaux sous produits (**Tableau I. 5**) et proposé un mécanisme réactionnel de la dégradation photocatalytique du Diuron plus simplifié (**Figure I. 33**).

Tableau I. 5 : Principaux sous produits identifiés par GC/MS dans la photodégradation du Diuron⁶².

Produit n°	Temps de rétention (min)	Poids moléculaire	Ions caractéristiques (m/z)	Composés
1	17.3	143	143, 71, 89	
2	19.3	161	161, 90, 80	
Diuron	33.6	232	232, 187, 72	
3	35.0	248	248, 218, 71	
4	40.3	218	218, 161, 71	

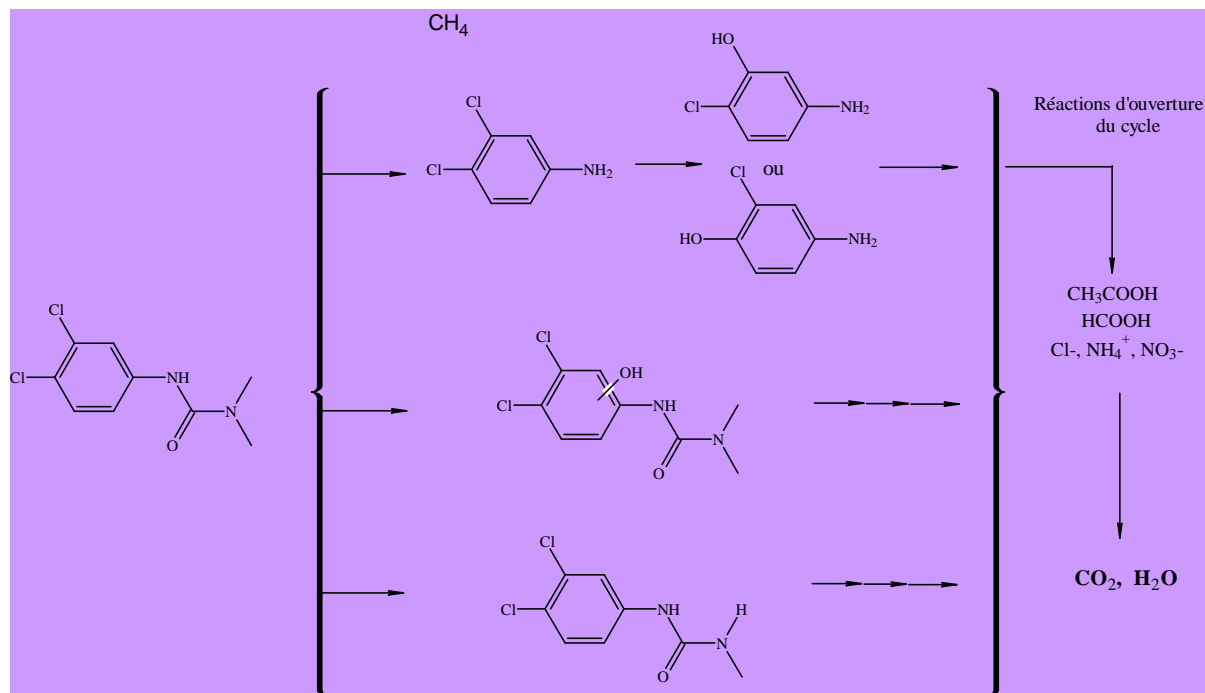


Figure I. 33 : Mécanisme de dégradation du Diuron proposé par l'équipe de Katsumata⁶² à partir des sous-produits principaux identifiés au **Tableau I. 5**.

Nous pouvons conclure qu'à masse de TiO₂ égale, le "QuaS" semble être plus efficace que le "Cels" pour la minéralisation du Diuron.

I.4.4 Héliocatalyse du Diuron

Cette étude a été réalisée uniquement avec le support cellulosique. Ce matériau brut a été utilisé pour tester l'efficacité photocatalytique du procédé, dans des conditions réelles d'utilisation et pour éviter l'étape du rinçage du matériau. L'effet du vieillissement et la reproductivité des expériences (au laboratoire et en dehors) ont été étudiés. Les cinétiques de nos expériences sont déterminées en fonction de l'énergie accumulée par le photoréacteur (Voir paragraphe I.3.1.2) et les concentrations de Diuron et du TOC.

I.4.4.1 Cinétiques de disparitions du Diuron analysées par HPLC

Sur la **Figure I. 34** nous observons que pour réduire de 90% la concentration en Diuron, dans une solution à 10 mg/L, nous avons eu besoins d'une énergie : $E_{UV} = 25 \text{ kJ/L}$. Cela correspond à près de trois heures d'ensoleillement, au mois de Mai à Saint Avold (Est de la France) et

près de deux heures d'ensoleillement en Côte d'Ivoire. Après quatre réutilisations du même échantillon (tests 1 à 4, **Figure I. 34**), les propriétés photocatalytiques du catalyseur restent inchangées, comme indiqué par la stabilité des constantes des vitesses de disparition du Diuron (**Figure I. 35**). Cela montre que les sous-produits du Diuron qui seraient adsorbés à la surface du TiO_2 ont une influence négligeable sur sa photodisparition. Ces résultats sont similaires à ceux observés sous irradiation artificielle. Ce qui montre aussi la bonne reproductivité des expériences en fonction des conditions climatiques car les expériences n'ont pas été menées dans les mêmes conditions d'ensoleillement (nuage, heure, date).

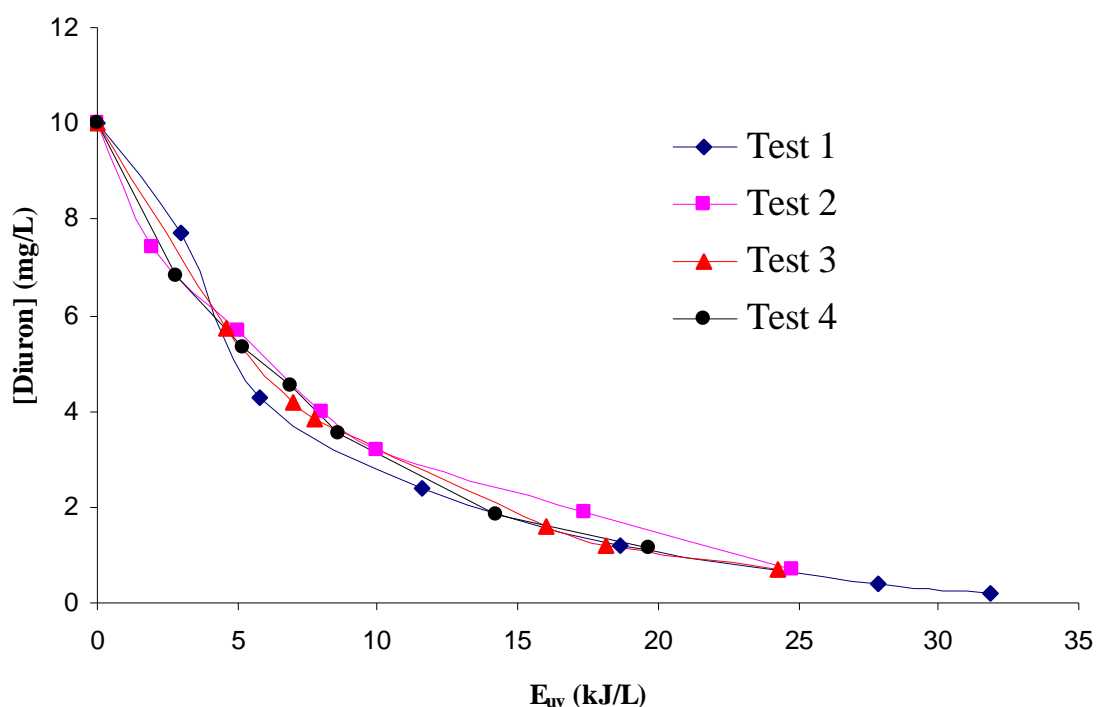


Figure I. 34: Cinétique de dégradation du Diuron en présence du support cellulosique en fonction de l'énergie reçue.

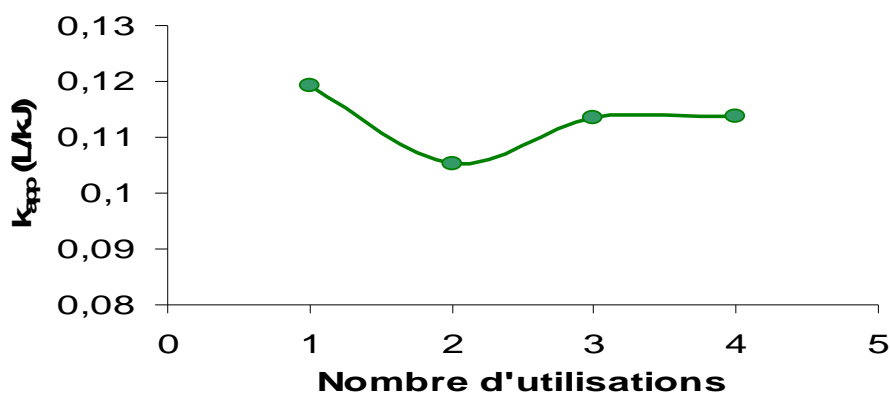


Figure I. 35: Constantes apparentes de vitesses en fonction de la fréquence de réutilisation du catalyseur supporté cellulosique.

I.4.4.2 Cinétiques de minéralisation du Diuron

Concernant la minéralisation du Diuron, nous faisons les mêmes observations que les expériences effectuées avec les lampes UV (**Figure I. 36**).

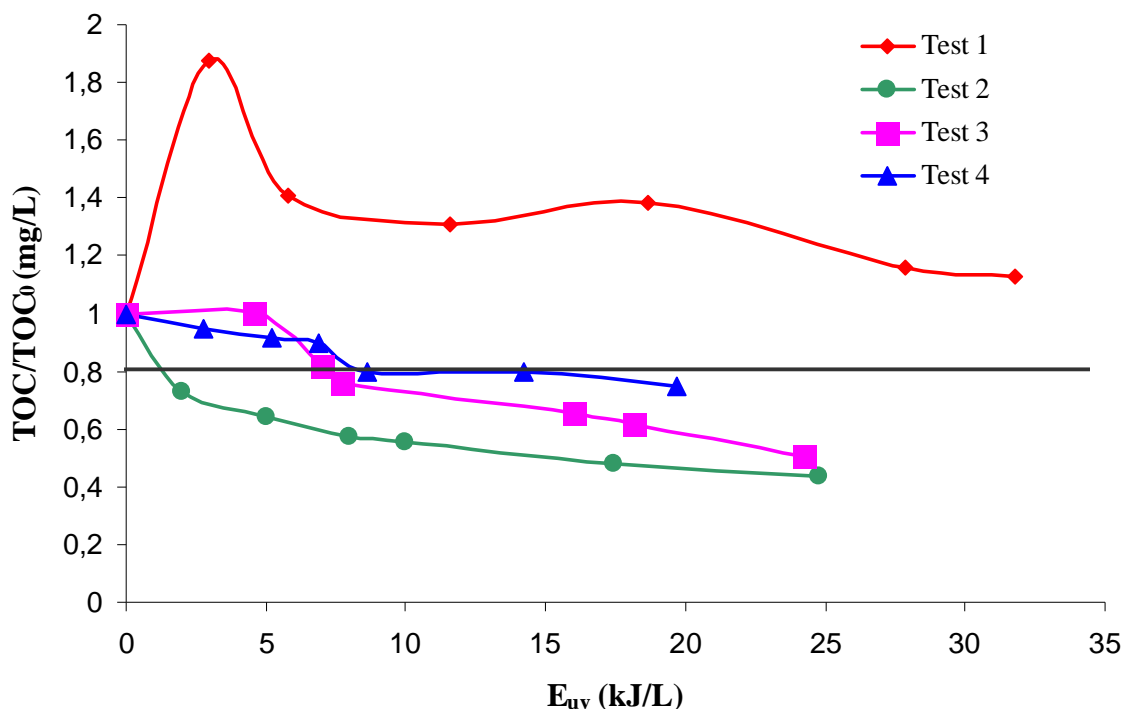


Figure I. 36: Cinétique de minéralisation du Diuron en fonction de l'énergie reçue au soleil.

Dans la **Figure I. 36**, le TOC du premier test donne des valeurs élevées (TOC/TOC₀ ~1,4), ce qui correspond au rinçage du photocatalyseur, par la solution du Diuron, puisque l'étape de

lavage à l'eau distillée n'a pas été faite. Pour la seconde utilisation (test2), l'efficacité pour la minéralisation est relativement bonne car nous avons un abattement d'environ 50% du TOC. Par contre pour les "ré-utilisations" suivantes (test 3 et 4), nous avons une perte d'efficacité sans doute dû à la présence des produits intermédiaires de dégradation à la surface du TiO_2 . Le décalage observé (en violet) est dû à la dégradation des sous produits adsorbés sur le matériau, des expériences précédentes.

1.5 Conclusion

Nous avons montré que le Diuron est presque totalement dégradé, en présence de TiO_2 sous irradiation solaire ou artificielle, au bout d'un temps acceptable. Cependant les cinétiques de minéralisations dans les mêmes conditions, sont très lentes.

Nous avons testé deux matériaux photocatalytiques : le Quartzel de la firme "Saint-Gobain quartz" et le Support cellulosique de la société "Ahlstrom". Il est délicat de dire lequel des deux est plus efficace, car chacun présente des avantages et des inconvénients. Ainsi, le support cellulosique semblerait plus économique si on raisonne uniquement sur le prix de revient de la cellulose par rapport à celui du quartz pur et ses propriétés mécaniques conviennent pour ce type de photoréacteur. Les résultats sont reproductibles et l'étude du vieillissement a montré que ce matériau est relativement stable. Cependant, il est nécessaire de prétraiter le matériau, en le rinçant à l'eau distillée, pour éliminer les particules de cellulose en suspension.

D'autre part, seulement une partie de TiO_2 est accessible aux polluants. Du point de vue de la masse équivalente en TiO_2 , le Quartzel est plus efficace que le TiO_2 . Il ne nécessite aucun traitement au préalable avant usage. Il est plus efficace pour la minéralisation du Diuron. Cependant, il est difficile à manipuler à cause de ses propriétés mécaniques qui ne conviennent pas aux traitements aqueux ; il faut rappeler qu'à l'origine il a été mis au point pour être utilisé dans un appareil de traitement de l'air.

Le support cellulosique a déjà prouvé qu'il pouvait être efficace dans le cas des traitements des composés organiques volatils ou des eaux usées. Mais pour produire des eaux de boisson, d'autres tests sont à effectuer (microbiologie, analyse des composants chimiques dans l'eau en conformité avec les normes de qualité des eaux de boisson). En effet, il y a trop de composés

organiques ou non dans la solution issue du support cellulosique et il faudrait effectuer des tests supplémentaires de toxicités de ces sous produits. Ces eaux doivent être déversées dans la nature ou subir d'autres traitements avant de l'utiliser comme eau destinée à la consommation humaine.

Pour rendre le Quartzel convenable au traitement des eaux, il serait nécessaire de modifier ses propriétés mécaniques (exemple : augmenter le diamètre des fibres de quartz). Ce matériau semble être prometteur pour les eaux destinées à la boisson, mais il doit être adapté à cet usage. Finalement, des efforts doivent encore être fournis pour préparer des supports compatibles avec le type de photoréacteur simple utilisé dans ce travail.

Nous avons montré dans cette seconde partie que la photodégradation suit une cinétique de pseudo-ordre un et que la réaction n'est pas totale (90% en général). La minéralisation est très lente (50% d'abattement en moyenne au bout de 4 heures). Pour cela, nous envisageons associer le charbon actif en complément.

Le chapitre suivant sera focalisé sur la préparation et la caractérisation des charbons actifs préparés à partir des coques de noix de coco provenant de la Côte d'Ivoire.

CHAPITRE II

PREPARATION DU CHARBON ACTIF A PARTIR DES COQUES DE NOIX DE COCO PROVENANT DE LA CÔTE D'IVOIRE

CHAPITRE II : PREPARATION ET CARACTERISATION DU CHARBON ACTIF, A PARTIR DES COQUES DE NOIX DE COCO PROVENANT DE LA COTE D'IVOIRE

II.1 INTRODUCTION

Les problèmes de pollution, sont de nos jours répercutés sur toute la planète. **Ce phénomène est unanimement reconnu par tous les chercheurs dans le domaine de l'environnement.** Ainsi, les chercheurs et les dirigeants de ce monde se penchent sur le problème, pour trouver des solutions, afin de préserver notre environnement. Parmi ces sources de pollutions, celles dues aux rejets des gaz et des effluents aqueux sont considérables⁶³.

Plusieurs techniques de traitement de ces nuisances chimiques sont développées. Parmi ces méthodes, l'adsorption sur charbon actif est une méthode efficace par ailleurs largement utilisée dans le domaine des traitements des eaux aussi bien que dans les industries agroalimentaires que pharmaceutiques. Le charbon actif est préparé à partir de matériaux carbonés parmi lesquels les coques de noix de coco sont largement utilisées en raison des grandes surfaces spécifiques que ces derniers présentent.

Dans le cadre de la valorisation des déchets agricoles en Côte d'Ivoire, il nous a semblé utile d'utiliser des coques de noix de coco dont l'abondance **au niveau des rejets des ordures agricoles est bien notable.** Le présent travail porte sur la préparation d'un charbon actif préparé à partir de ce "déchet", ayant un bon rapport qualité-prix, avec des techniques de préparation simplifiées et des propriétés absorbantes optimisées.

Notre étude portera sur les méthodes de préparation d'un charbon en optimisant ses propriétés d'adsorption et tenant compte de son caractère hydrophile, en vue de son usage pour l'élimination des polluants présents dans les effluents aqueux. L'adsorption des polluants-modèles (diuron, bleu de méthylène et cuivre) a été utilisée. Nous avons par la suite déterminé, les surfaces spécifiques, les fonctions de surface et l'influence de divers paramètres (température d'activation, le temps de résidence, la nature du gaz utilisés) sur la préparation des charbons actifs. Nous avons corrélé les paramètres cités plus haut à la performance de l'adsorption du diuron (utilisé comme polluant-modèle) sur nos charbons activés à partir des coques de noix de coco provenant de la Côte d'Ivoire.

Cette étude contribue, seule ou combinée à un autre procédé (la photocatalyse par exemple), au traitement des eaux en général. Il en résulte la dépollution des eaux domestiques (en affinage ou sous forme de filtres à charbons actifs, dans les stations de traitement des eaux de boisson) pour une santé meilleure de nos populations et celles des eaux industrielles (dans les fabriques de boissons, de jus de fruits, ou comme agent dépolluant des eaux résiduaires).

II.2 QUELQUES CARACTERISTIQUES DES ADSORBANTS CARBONES

II.2.1 Introduction

Depuis lors et jusque désormais, le charbon actif est l'un des premiers matériaux adsorbant utilisé. Il était déjà employé dans l'Égypte antique pour ses propriétés médicinales. Mais c'est au début du XXème siècle de notre ère que les premiers procédés industriels pour élaborer les charbons actifs ont véritablement été définis et développés. Pendant la première guerre mondiale, les américains avaient développé des masques à gaz contenant des charbons actifs de noix de coco pour lutter contre les gaz toxiques. Les charbons actifs sont passés des applications médicales, aux traitements des eaux usées, en passant par les applications industrielles (catalyseurs de réactions chimiques), l'élimination des composés organiques et des odeurs dans l'eau destinée à la boisson ou l'épuration des eaux urbaines. Les charbons actifs sont utilisés aussi pour le traitement de l'air, à partir d'adsorbants pour les séparations gazeuses et pour l'élimination des produits organiques volatils présents dans l'air.

II.2.2 Généralités sur les adsorbants carbonés

L'adsorption est définie comme étant un phénomène physico-chimique au cours duquel un adsorbat (molécule d'un fluide) est capté à la surface d'un adsorbant (solide). L'adsorption d'un liquide par un solide peut être définie comme étant un phénomène de fixation de liquides sur les « surfaces » des solides. Le terme « surface » est élargi à toute la surface du solide, surface géométrique pour un solide en grain non poreux à laquelle s'ajoute, pour un solide poreux, la surface interne créée par les fissures et les pores accessibles aux molécules. Le solide qui est le siège de cette adsorption est appelé *adsorbant*. Le composé liquide qui subit l'adsorption est appelé *adsorbat*. En d'autres termes, l'adsorption se passe à l'interface adsorbat/adsorbant.

L'adsorption est largement utilisée pour la séparation et la purification des fluides, dans des domaines très variés, allant des industries chimiques, aux applications environnementales, en passant par des agro-industries, les industries pharmaceutiques et pétrochimiques (séparation des hydrocarbures, traitement de l'air, des eaux et des effluents pour éliminer les polluants organiques ou inorganiques)⁶³.

Les principaux adsorbants sont les zéolithes, les tamis moléculaires et les charbons actifs. Nous nous intéressons dans ce travail plus particulièrement aux charbons actifs. L'adsorption d'une molécule sur la surface d'un adsorbant peut s'effectuer schématiquement selon deux voies : d'une part la chimisorption et d'autre part la physisorption

II.2.2.1 Chimisorption

La chimisorption est une réaction irréversible qui se déroule à la surface de l'adsorbant. Les molécules adsorbées ont une localisation précise sur la surface due à la formation d'une liaison chimique entre la molécule d'adsorbat et un site spécifique sur la surface. L'adsorbat n'est plus libre de migrer sur la surface et ne peut se libérer de celle-ci. Les énergies mises en jeu sont supérieures à 40 kilojoules par moles.

II.2.2.2 Physisorption

C'est un phénomène réversible dû principalement aux forces de van der Waal et aux liaisons hydrogènes entre les molécules d'adsorbat et les atomes de la surface de l'adsorbant. Les énergies mises en jeu sont de l'ordre de 5 à 40 kilojoules par moles⁶⁴.

II.2.2.3 Milieux poreux

Les milieux poreux peuvent se présenter sous forme de matériaux homogène (granulés, pastilles) ou hétérogènes (dépôts de couche fine métallique ou céramique sur un substrat poreux ou non poreux). La connaissance de leur texture poreuse (surface spécifique, forme des pores, dimensions des grains,...) est indispensable, non seulement pour l'optimisation des procédés dans lesquels ils entrent en jeu mais également pour l'optimisation et la maîtrise de leur technologie d'élaboration. La surface d'un solide où a lieu l'adsorption est exclusivement la surface du réseau cristallin. Cependant, beaucoup de solides se présentent sous la forme de grains poreux du fait de la présence d'anfractuosités (fissures, trous, interstices,...). Il existe donc une surface externe du grain, celle de son enveloppe macroscopique comme si les pores étaient pleins et une surface interne qui est celle des pores; cette dernière étant, pour les

solides poreux, largement supérieure à la surface externe. Ce phénomène est très fréquent dans les charbons actifs qui présentent des surfaces internes très grandes par rapport aux surfaces externes.

Les pores sont classés selon leurs tailles en trois catégories principales⁶⁵.

- ✚ les **micropores**, de taille inférieure à 2 nm ;
- ✚ les **mésopores**, de taille comprise entre 2 et 50 nm ;
- ✚ les **macropores**, de taille supérieure à 50 nm.

Cette classification montre que la taille d'un pore peut être décrite par sa largeur (pour les pores en forme de fente), c'est-à-dire la distance moyenne entre deux parois opposées ou par son diamètre lorsque le pore est dit borgne. Cependant, les seuils entre les différentes catégories ne sont pas en réalité si bien définis car leur détermination dépend notamment de la forme du pore, mais également de la molécule-sonde étudiée (l'azote et de benzène sont souvent utilisés) comme cela sera précisé dans la suite.

Les pores peuvent aussi être classés selon le volume qu'ils occupent⁶⁵ :

- ✚ les **micropores**, de volume compris entre 0,2 et 0,6 mL/g ;
- ✚ les **mésopores**, de volume compris entre 0,2 et 0,7 mL/g ;
- ✚ les **macropores**, de volume compris entre 0,2 et 0,8 mL/g.

II.2.2.4 Adsorption en phase aqueuse

Nous nous sommes intéressés à l'adsorption liquide/solide dans ce travail, et plus particulièrement en phase aqueuse. Les études d'adsorption des polluants organiques, ou inorganiques sur les charbons actifs servent à déterminer le temps de contact adsorbant/adsorbat nécessaire à établir un équilibre d'adsorption. Deux modes opératoires⁶⁶ sont généralement utilisés, en fonction des informations recherchées sur le charbon actif :

- ✚ Les isothermes d'adsorption qui permettent de déterminer la capacité ultime d'adsorption du charbon actif (mode batch) ;
- ✚ Les courbes de percée, réalisées montrent l'épuisement d'un filtre de charbon actif (mode dynamique).

II.2.2.4.1 Mécanisme d'adsorption en phase aqueuse

C'est un transfert d'une phase aqueuse contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention des solutés à la surface du charbon actif appelé adsorbant. L'adsorption peut être décomposée en quatre étapes principales.

- | | |
|---|--------------------|
| <u>Etape 1</u> : Transfert de la particule | Très rapide |
| <u>Etape 2</u> : Déplacement de l'eau liée jusqu'à être en contact du charbon | Rapide |
| <u>Etape 3</u> : Diffusion à l'intérieur du charbon sous l'influence du gradient de concentration | Lente |
| <u>Etape 4</u> : Adsorption dans un micropore | Très rapide |

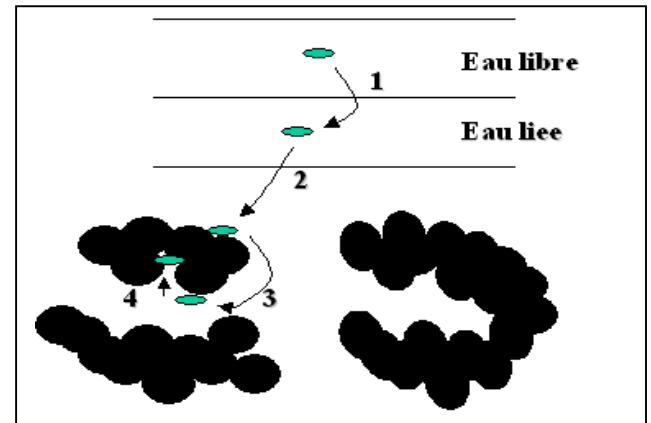


Figure II. 1: Mécanisme d'adsorption en phase aqueuse

L'efficacité de l'adsorption est fonction de la concentration, de la polarité de la substance dans l'eau et de la température du milieu. Certains auteurs^{67,68} ont affirmé que l'adsorption dans l'eau est plus favorable aux substances polaires, moins efficace contre les solvants apolaires et les composés chlorés à faible poids moléculaire. L'adsorption en phase aqueuse est un phénomène de surface. Dans la suite du travail, nous étudierons les isothermes d'adsorption des charbons actifs en solution aqueuse.

II.2.2.4.2 Isothermes d'adsorption des charbons actifs en milieu aqueux

Nous présenterons dans ce paragraphe, les résultats observés dans nos travaux. Comme exemples, nous donnerons le cas de l'adsorption du diuron sur un charbon actif préparé au laboratoire (surface spécifique 459 m²/g), et des sur le TiO₂⁶⁹. Chaque adsorbant a sa propre isotherme d'adsorption, et dans le traitement des eaux, cette fonction est souvent modélisée par les équations de Freundlich⁷⁰ ou de Langmuir modifiée⁷¹.

La capacité maximale d'adsorption du charbon actif Γ (mg/g) est calculée à l'aide de la relation (II.1).

$$\Gamma = \frac{(C_i - C_r) \cdot V}{m} \quad \text{II. 1}$$

où Γ = capacité d'adsorption (mg/g) du charbon actif vis-à-vis de l'adsorbat ;

C_i = concentration initiale (g/L) de la solution utilisée ;

C_r = concentration résiduelle (g/L) de la solution ;

V = volume de la solution (mL) ;

m = masse (g) du charbon actif utilisée, ramenée souvent à 1g.

- Equation de Langmuir modifiée :

$$\Gamma = \frac{\Gamma_m C_r}{K_L^{-1} + C_r} \quad \text{II. 2}$$

où Γ_m = capacité maximale d'adsorption du charbon actif ;

K_L = constante thermodynamique de Langmuir (L/g).

Cette équation a été traitée sous la forme linéaire selon deux cas:

✚ Linéarisation donnant plus d'importance aux faibles concentrations résiduelles C_r .

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_m} + \frac{1}{K_L \Gamma_m C_r} \quad \text{II. 3}$$

✚ Linéarisation donnant plus d'importance aux fortes concentrations résiduelles C_r .

$$\frac{C_r}{\Gamma} = \frac{C_r}{\Gamma_m} + \frac{1}{K_L \Gamma_m} \quad \text{II. 4}$$

En portant $\frac{1}{\Gamma} = f\left(\frac{1}{C_r}\right)$, on obtient une droite affine $y = ax + b$, avec la pente $a = \frac{1}{\Gamma_m}$ et

d'ordonnée à l'origine $b = \frac{1}{K_L \Gamma_m}$. On en déduit K_L et Γ_m , par combinaison:

$$\Gamma_m = \frac{1}{a} \quad \text{et} \quad K_L = \frac{a}{b}$$

- Equation de Freundlich (équation empirique):

$$\Gamma_m = K_F \cdot C_r^{\frac{1}{n}} \quad \text{II. 5}$$

où K_F = constante d'équilibre d'adsorption de Freundlich

n = constante caractéristique de l'adsorbant, reliée à l'énergie d'adsorption du substrat sur le solide.

L'équation empirique de Freundlich peut être linéarisée comme suit :

$$\text{Log}\Gamma_m = \text{Log}K_F + \frac{1}{n}\text{Log}C_r \quad \text{II. 6}$$

Le tracé de $\text{Log}\Gamma_m = f(\text{Log}(C_r))$, donne aussi, une droite affine $y = \alpha x + \beta$, avec la pente

$$\alpha = \frac{1}{n} \text{ et d'ordonnée à l'origine } \beta = \text{Log}K_F.$$

$$\text{On en déduit } n \text{ et } K_F: n = \frac{1}{\alpha} \text{ et } K_F = e^\beta.$$

Nous présentons ici des isothermes d'adsorption en milieu aqueux obtenues au laboratoire, dans le cadre des travaux de recherches préliminaires (**Figure II. 2** et **Figure II. 3**).

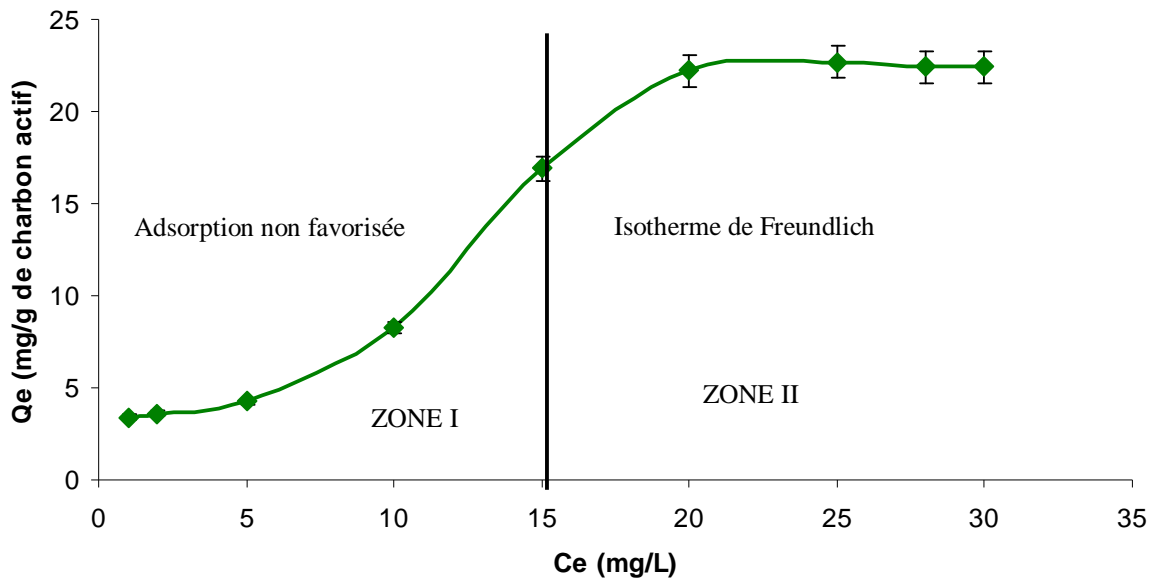


Figure II. 2: Isotherme d'adsorption du diuron sur du charbon actif (T° activation : 800°C , sous $\text{N}_2 + \text{CO}_2$ et traité avec du KOH) préparé au laboratoire

L'isotherme d'adsorption du Diuron sur un charbon (Figure ci-dessus) activé au laboratoire (surface spécifique $459 \text{ m}^2/\text{g}$, activé chimiquement), lors d'études préliminaires, est une isotherme de type sigmoïde traduisant les très faibles interactions entre la surface du charbon et l'échantillon. L'isotherme de la zone II a la forme générale d'une isotherme de Freundlich

appliquée aux solutions aqueuses. Ces résultats sont similaires à ceux publiés par Kifuani et al.⁷¹, sur les sciures de bois.

Les résultats de l'adsorption du diuron sur le TiO₂ conduisent à des isothermes de type II, généralement attribué aux matériaux non-poreux ou macroporeux. Cela correspondrait à une transition de l'adsorption monocouche, à l'adsorption multicouche suggérée par Parra et al., en 2002⁷². Nous avons poussé notre réflexion en essayant de scinder les graphes en deux zones et nous avons vérifié les paramètres de Langmuir (faibles concentrations du diuron) et de Freundlich (fortes concentrations du diuron). Les résultats obtenus sont reportés dans la figure ci-dessous.

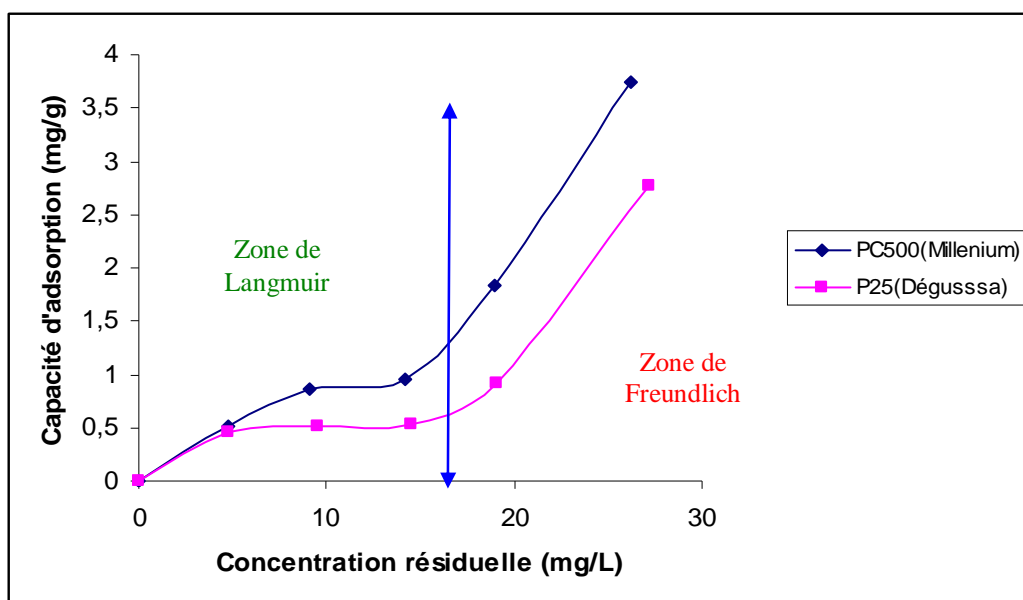


Figure II. 3: Isothermes d'adsorption du diuron sur les TiO₂ (PC500 et P25)⁶⁹ modifié.

Les paramètres de Langmuir et de Freundlich (tableau ci-dessous) sont obtenus, avec des corrélations très voisines de l'unité. Ce qui montrait que, l'adsorption du diuron sur le TiO₂ suit deux étapes. La première consiste en un recouvrement de la monocouche et la seconde, concernerait l'adsorption multicouche.

Tableau II.1: Paramètres de Langmuir et Freundlich obtenus à partir des isothermes d'adsorption du diuron sur le TiO₂ (P25 et PC500)⁸.

ISOTHERMES	LANGMUIR			FREUNDLICH			
	Catalyseur (TiO ₂)	K _L (mL/g)	Γ _m (mg/g)	R ²	K _F	n	R ²

				(mL/g)		
PC500(Millennium)	64	2,196	0,9871	272	0,452	0,9999
P25 (Degussa)	628	0,581	0,9982	305	0,367	0,9899

II.2.2.5 Filtres à charbons actifs

L'activité de la colonne de charbon actif dépend de la température et de la nature des substances. L'eau passe à travers la colonne continuellement, ce qui entraîne une accumulation des substances sur le filtre. La courbe de percée permet d'étudier l'épuisement d'un filtre. Lorsque la courbe atteint le point de percée, le filtre doit être régénéré ou remplacé (il laisse passer les substances à éliminer). La courbe de percée (**Figure II. 3**) obtenue à partir de l'adsorption d'un charbon actif commercial (NORIT 830), en étude préliminaire illustre les différentes phases de la courbe de percée.

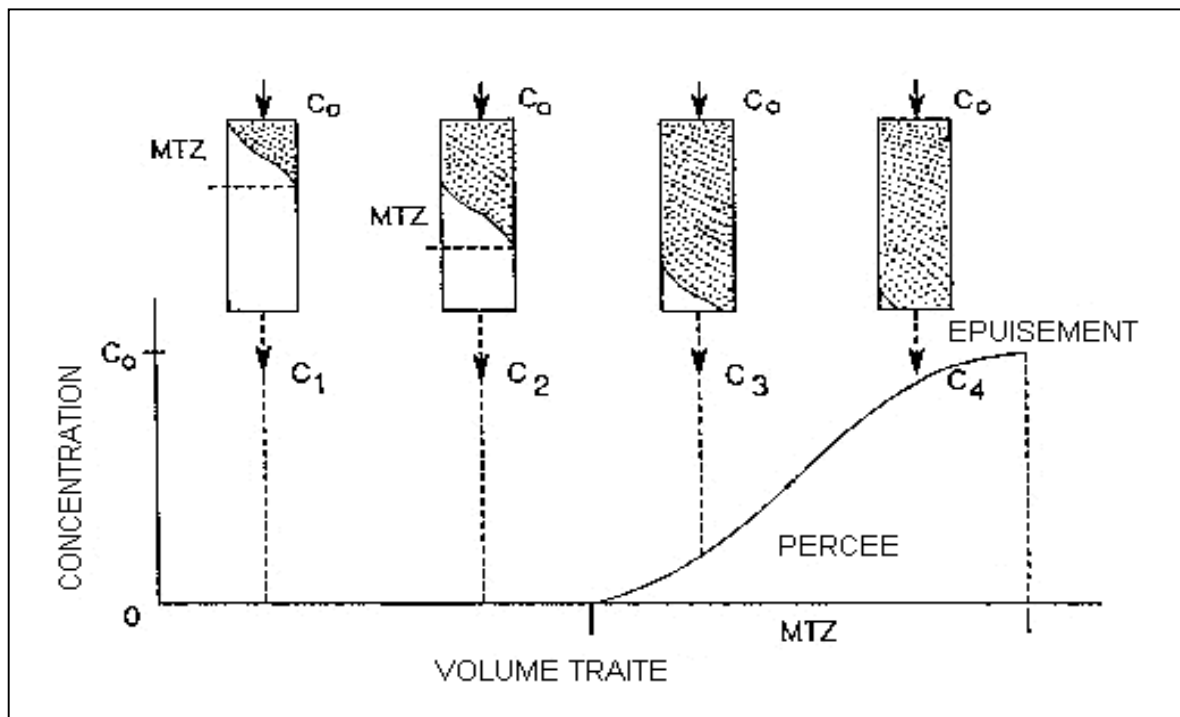


Figure II. 4: Epuisement du charbon actif pendant son utilisation dans une colonne. Point C_3 : la colonne commence à percer et près de C_4 votre colonne n'est plus purifiée. Entre les points C_3 et C_4 , vous avez besoin de régénérer votre colonne⁷³.

La courbe de percée obtenue à partir de l'adsorption du Diuron sur le charbon actif (NORIT 830) dans les conditions expérimentales, est décrite ci-dessous :

✚ débit : 5 ml/min ;

- ✚ concentration en Diuron : 20 mg/L ;
- ✚ quantité de charbon actif (Norit) : 1 g ;
- ✚ Volume d'eau traité : 10L.

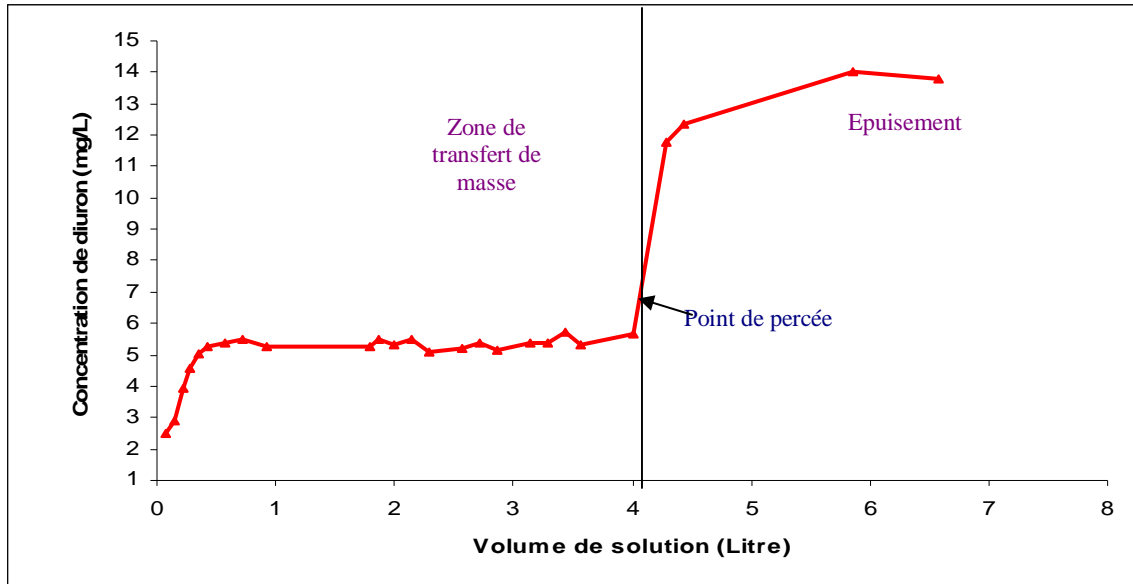


Figure II. 5: Courbe de percée du charbon actif (NORIT 830) sur le diuron (20 mg/L)

La courbe de percée obtenue ci-dessus, nous donne un taux d'abattement de 75% en moyenne, pour un volume d'environ 4 litres de diuron traités, jusqu'au point de « percée » ; ce qui nous permet d'estimer la limite de ce traitement et l'utilité de la combinaison avec la photocatalyse solaire, prévue. En tenant compte de ce taux élevé d'abattement, nous pouvons envisager utiliser le filtre à charbon actif comme procédé complémentaire au traitement des eaux.

II.2.2.6 Facteurs qui influencent l'adsorption

L'adsorption à la surface des charbons actifs des produits organiques ou inorganiques, dans l'eau a fait l'objet de nombreuses études. Les facteurs principaux qui influencent ce phénomène dans les solutions aqueuses peuvent être présentés comme suit :

- ✚ Le type de composé à adsorber : les composés qui ont un poids moléculaire élevé et une faible solubilité sont mieux adsorbés ;
- ✚ La concentration du composé à éliminer : plus la concentration est élevée, plus la consommation de charbon augmente.
- ✚ Le pH de la solution est une variable importante. Abuzaid et Nakhla⁷⁴ ont montré que

le pH minimal, pour obtenir la meilleure adsorption est situé 4 et 7,1 selon l'adsorbant étudié.

II.2.3 Les principaux tests de caractérisations

Dans ce paragraphe, nous allons présenter les techniques de caractérisations classiques utilisées sur les produits utilisés dans ce travail. Rappelons simplement quelques objectifs essentiels visés pour les charbons actifs utilisés pour le traitement en phase liquide :

- ✚ il est nécessaire d'avoir une surface spécifique minimale pour assurer une capacité d'adsorption raisonnable ;
- ✚ le charbon actif doit avoir une surface hydrophile. Cela est assuré par le traitement oxydant suivant l'étape de pyrolyse.

II.2.3.1 Surfaces spécifiques et isothermes d'adsorption en phase gaz

Dans la littérature, nous pouvons trouver un grand nombre d'isothermes d'adsorption mesurés sur différents solides. Mais, la plupart des isothermes peuvent être classées en cinq catégories selon l'allure globale⁷⁵.

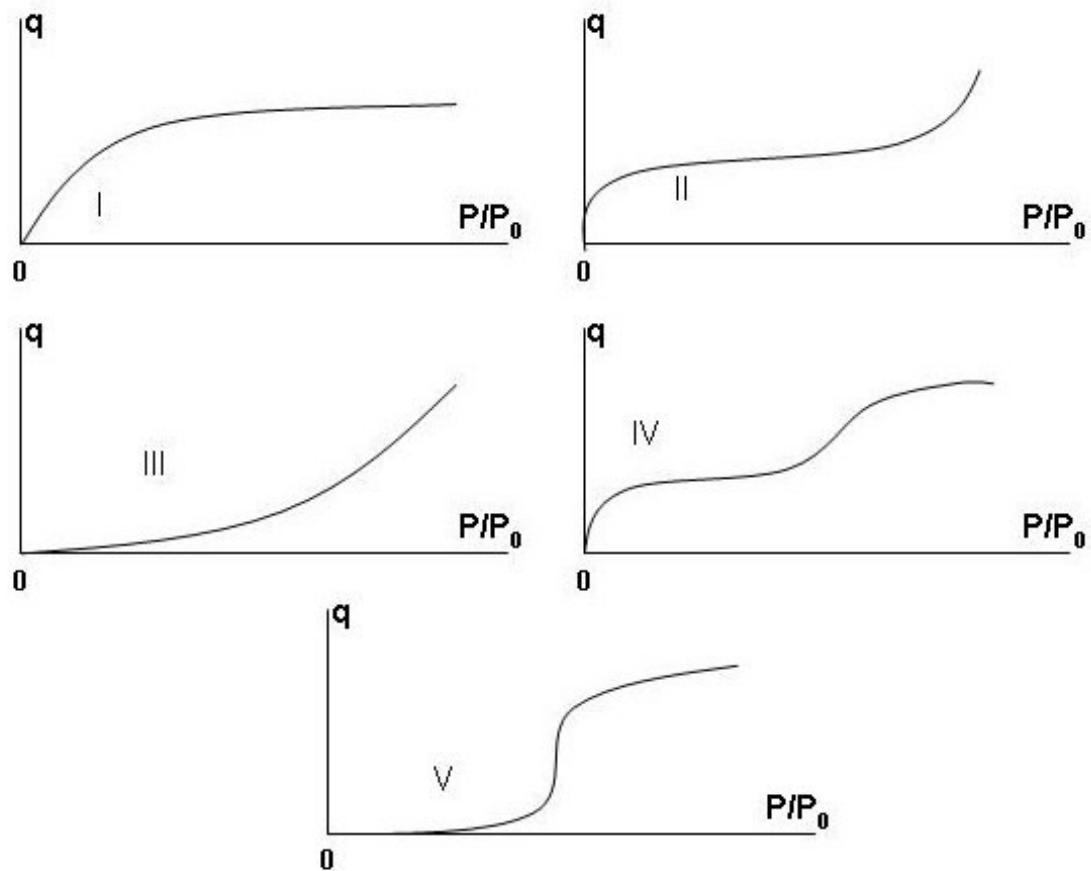


Figure II. 6: Types fondamentaux d'isothermes d'adsorption gaz-solide⁷³.

Les isothermes de type I sont généralement rencontrées dans l'adsorption des charbons actifs et sont typiques d'une adsorption monocouche, avec saturation. Les isothermes de type II, au contraire sont représentatives d'adsorbant dont la structure poreuse est plus dispersée. La condensation dans les pores (condensation capillaire) intervient avant saturation de l'adsorbant, ce qui peut s'expliquer par une adsorption multicouche. Une variation de ce type est le type III qui correspond à une adsorption moins énergétique. On rencontre les isothermes de type IV et V lorsqu'il existe une forte interaction moléculaire. De plus, l'existence d'une hystérèse entre l'équilibre d'adsorption ou de désorption peut être expliquée par la présence de mésopores où l'adsorbat se trouve sous forme condensée⁷⁶.

II.2.3.2 Porosité et surface spécifique

II.2.3.2.1 Porosité

La distribution de la taille des mésopores et des macropores est calculée suivant la méthode de Barret, Joyner et Helenda (méthode BJH)⁷⁷. La méthode BJH permet de déterminer les volumes et surfaces cumulées par les pores dont les largeurs sont comprises entre 17 Å et 3000 Å (mésopores et macropores) pendant l'adsorption du N₂. La présence des micropores est observée à partir des isothermes d'adsorption et de la surface spécifique. La surface spécifique BET que nous allons décrire dans le paragraphe suivant est liée à la microporosité en plus des isothermes de type I, qui sont caractéristiques des micropores (**Figure II. 6**).

II.2.3.2.2 Détermination de la surface spécifique (BET)

En 1938, Brunauer, Emmett et Teller⁷⁷ ont étendu la théorie cinétique de Langmuir à l'adsorption multi couches. Ils ont ainsi obtenu une équation décrivant l'isotherme de type II (équation BET).

Les hypothèses de base de cette théorie sont les suivantes :

- ✚ L'adsorption de la première couche se produit conformément à la théorie de Langmuir, c'est-à-dire que tous les sites d'adsorption sont identiques et qu'il n'existe aucune interaction entre les molécules adsorbées;
- ✚ Dans toutes les couches, exceptée la première (q_1), la chaleur d'adsorption est égale à la chaleur molaire de condensation (q_L);
- ✚ Dans toutes les couches, exceptée la première, les conditions d'évaporation et de condensations sont identiques ;
- ✚ Lorsque la pression de vapeur (P) est égale à la pression de vapeur saturante (P_0), l'adsorbat se condense à la surface du solide, c'est-à-dire que le nombre de couches devient infini.

En partant de ces hypothèses, l'équation de BET se présente comme suit :

$$\frac{P/P_0}{n(1-P/P_0)} = \frac{1}{n_m c} + \frac{c-1}{n_m c} \cdot P/P_0 \quad \text{II. 7}$$

où n = quantité adsorbée à la pression P ;

n_m = quantité de gaz nécessaire pour recouvrir 1g d'adsorbant d'une seule couche de gaz ;

c = constante BET définit comme suit: $c = \exp[(\varepsilon_1 - \varepsilon_L) / RT]$ **II. 8**

ε_1 : Chaleur différentielle d'adsorption des molécules à la surface du solide

ε_L : Chaleur latente de liquéfaction de la vapeur à la température considérée

R : Constante des gaz parfaits

T : Température absolue (K)

Le tracé de $\frac{P/P_0}{n(1-P/P_0)} = f\left(\frac{P}{P_0}\right)$ donne une droite affine $y = ax + b$, de pente $a = \frac{c-1}{n_m c}$ et

d'ordonnée à l'origine égale à $b = \frac{1}{n_m c}$. On en déduit n et c : $n_m = \frac{1}{(a+b)}$ et $c = 1 + \frac{a}{b}$

La localisation et l'étendue de la région linéaire BET dépendent du système étudié et de la température d'analyse. En général, elle se situe dans le domaine des pressions relatives compris entre 0,05 et 0,35. La surface spécifique peut être obtenue en appliquant la relation suivante :

$$S_{BET} = n_m \cdot N \cdot \sigma \quad \text{II. 9}$$

avec σ : Surface occupée par une molécule de vapeur

N : Nombre d'Avogadro = $6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

L'azote reste l'adsorbat le plus utilisé pour la détermination de la surface spécifique d'un matériau avec la convention d'utiliser la valeur $\sigma(N_2) = 0,162 \text{ nm}^2$. L'équation de BET est valable aux faibles pressions relatives ($P/P_0 \leq 0,35$). Au-delà de cette valeur, certaines hypothèses ne sont plus valables et sont sujets à discussion.

II.2.3.3 Chimie de surface des charbons actifs

Les propriétés d'adsorption des charbons actifs, comme tous les matériaux poreux, sont gouvernées par la porosité et la chimie de surface. Cette dernière influence la capacité d'adsorption et le pouvoir catalytique des charbons actifs⁷⁸. En effet, l'adsorption dans les solutions aqueuse étant un phénomène de surface, les anions seront plus favorables aux charbons actifs dont la chimie de surface est plus basique⁷⁹, et que les cations seront plutôt favorisés par les charbons actifs dont la chimie de surface est plus acide^{80,81}. Dans notre étude, nous avons utilisé la méthode de Boehm⁷⁹ pour déterminer la surface chimique des charbons

actifs utilisés. Car cette méthode est moins onéreuse et facilement reproductible, elle permet aussi de quantifier les principaux groupements acides et basiques à la surface du charbon actif.

II.2.3.3.1 Les groupements acides

Selon Boehm, les principaux groupements oxygénés rencontrés à la surface d'un charbon actif (carboxyle, carbonyle, quinone, phénol, éther, lactone, anhydride carboxylique), se situent en périphérie des plans graphitiques. Dans le cas de notre étude, nous n'avons dosé que le carboxyle, carbonyle, lactone et phénol. Ces groupements acides sont les plus rencontrés à la surface des charbons actifs, et la technique de Boehm, permet de les doser facilement.

II.2.3.3.2 Les groupements basiques

L'origine de la basicité des charbons actifs est mal connue actuellement. Néanmoins, certains auteurs^{82,83}, supposent que, cela pourrait être dû à la délocalisation des électrons π situés dans les plans fondamentaux. Mais dans ce cas, la basicité est relativement faible. Voll et Boehm⁸¹ montrèrent que des groupements de type γ -pyrone étaient plus probables. Ces fonctions résulteraient des groupements carbonyles et éthers.

II.2.4 Préparation et caractérisation des charbons actifs

Le choix de l'adsorbant adéquat pour effectuer une séparation des polluants en milieu aqueux dépend notamment de sa surface spécifique, de sa porosité et de sa composition chimique à sa surface. Nous avons étudié ces différents facteurs sur nos charbons activés, à partir des coques de coco provenant de la Côte d'Ivoire.

II.2.4.1 Charbons actifs

II.2.4.1.1 Origine

Les charbons actifs préparés au cours de cette étude proviennent des coques de noix de coco qui sont des déchets agricoles en Côte d'Ivoire (**Photo II.1**),



Photo II.1: Déchets de coque de noix de coco dans le village d'Assinie (Côte d'Ivoire)

II.2.4.1.2 Carbonisation

La pyrolyse ou carbonisation est la décomposition thermique d'un matériau organique sous vide ou sous atmosphère inerte (on utilise l'azote généralement) à des températures allant de 400 à 1000°C ; les hétéroatomes (oxygène et hydrogène) sont éliminés sous l'effet de la chaleur et le matériau devient plus riche en carbone. Les atomes de carbone se retrouvent dans les feuillets aromatiques⁸⁴ possédant une certaine structure planaire. Ces feuillets s'arrangent ensuite de manière irrégulière laissant ainsi des interstices entre eux. Ces interstices donnent naissance à une porosité primaire du produit carbonisé. Les différents paramètres déterminants la qualité, les propriétés et le rendement du carbonisât sont :

- ✚ La vitesse du chauffage du four ;
- ✚ La température finale de pyrolyse ;
- ✚ Le temps de résidence dans le four ;
- ✚ La nature du matériau de départ.

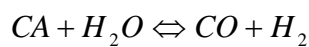
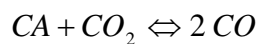
Le produit de la carbonisation ne possède en général qu'une porosité peu développée et ne peut être employé comme adsorbant sans un traitement supplémentaire d'activation entraînant une augmentation sensible de sa surface spécifique.

II.2.4.2 Activation

Le but du processus d'activation est d'augmenter le volume et la surface spécifique, dans une certaine mesure, d'élargir les pores créés durant le processus de carbonisation. La nature du

matériau de départ ainsi que les conditions de pyrolyse déterminent la structure et la largeur des pores. L'activation supprime certaines structures carbonées désorganisées, exposant ainsi les feuillets aromatiques aux agents d'activation (vapeur d'eau, CO₂, H₃PO₄, ZnCl₂, NaOH,...). L'activation du composé carboné original (d'origine) peut se faire suivant deux procédés :

- ✚ l'activation physique consiste à traiter le carbonisât à la vapeur d'eau ou au dioxyde de carbone à une température comprise entre 750 et 1000°C. Ceci entraîne une gazéification partielle du solide ;



- ✚ l'activation chimique consiste à imprégner le charbon par des corps tels que le ZnCl₂⁸⁵, H₃PO₄⁶⁸ ou le NaOH et à calciner le mélange.

L'activation chimique est une méthode de préparation onéreuse et qui utilise des produits chimiques. L'objectif de notre étude étant de minimiser les intrants chimiques, nous avons opté pour l'activation physique dans la suite de nos travaux. La **Figure II. 7** montre un schéma synoptique de l'activation, en partant de la biomasse (coque de coco) au charbon actif (activation physique ou chimique).

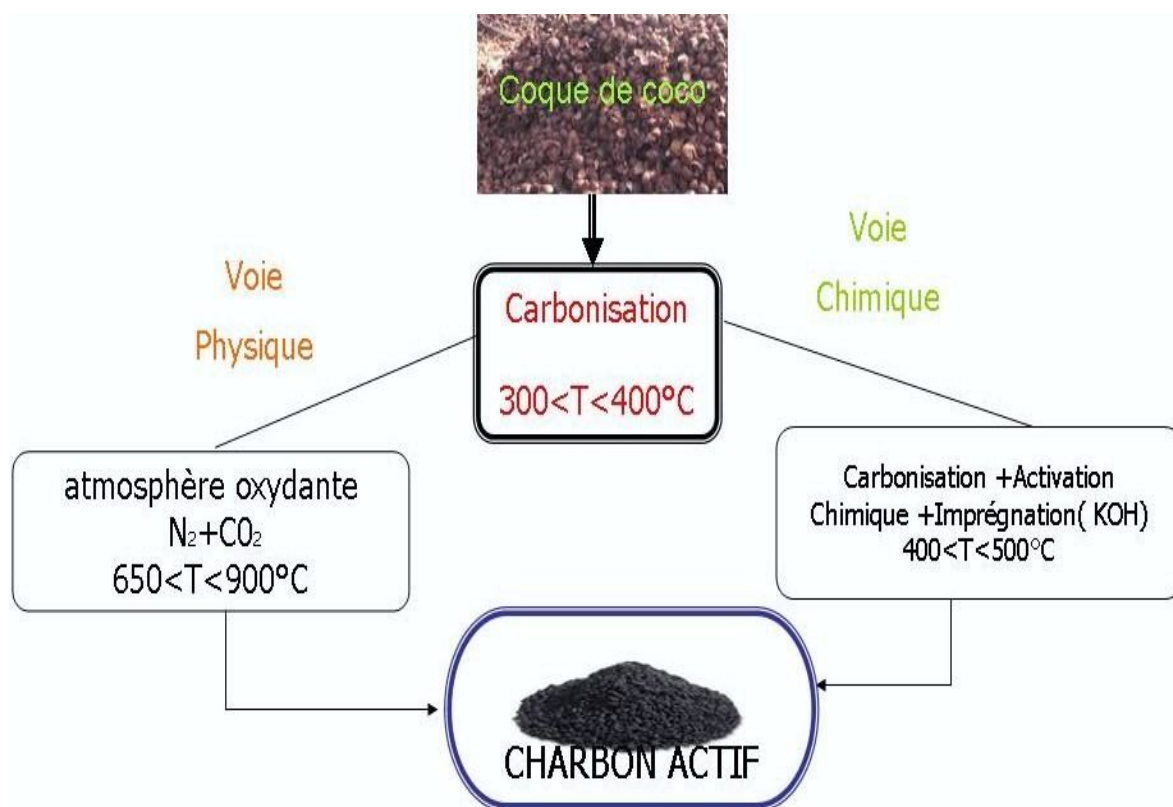


Figure II. 7 : Schéma synoptique des différentes voies d'activation (de la coque de coco au charbon actif) : la voie chimique utilise des agents oxydants chimiques (NaOH , H_3PO_4 , ZnCl_2) après la pyrolyse. La voie physique consiste en une seule étape (pyrolyse), avant l'activation.

II.2.5 Post-traitement oxydatif des charbons actifs sous air

II.2.5.1 Introduction

L'oxydation ménagée des charbons actifs est un procédé qui permet la création de fonctions acides de surface de ceux-ci. Cependant, il est difficile de prévoir le comportement réactionnel du charbon actif en présence d'un oxydant, d'autant plus que d'autres paramètres interviennent : le débit du gaz, la température et le temps de traitement.

Il est préférable de faire une étude thermogravimétrique préalable pour prévoir le comportement thermique du matériau à oxyder. Cette étape nous permet d'utiliser moins d'échantillons, par conséquent réduire le temps de travail.

Nous présenterons le processus d'oxydation de surface des charbons actifs basé sur leur stabilité thermique. L'air étant le plus couramment et le plus économique des oxydants gazeux, nous utiliserons ce réactif dans nos expérimentations.

II.2.5.2 Processus d'oxydation de surface

Lors du procédé d'oxydation, il se produit deux phénomènes d'adsorption (chimisorption et physisorption) dont l'importance relative est liée à la température. Pour des températures inférieures à 70°C, l'adsorption du gaz est complètement réversible⁸⁶ (physisorption).

La chimisorption s'intensifie lorsque la température augmente : les molécules d'oxygène se dissocient pour réagir chimiquement avec les atomes de carbone et former des groupements oxygénés de surface. L'oxydation s'amorce avec les sites de surface les plus actifs, tels que les valences libres, les défauts et les groupes fonctionnels⁸⁷. La chimisorption de l'oxygène augmente vers 300°C⁸⁸ ; ce processus étant favorisé par la présence d'eau.

Les phénomènes de gazéification des charbons actifs sont étroitement liés aux réactions des groupes oxygénés de surface avec le dioxygène (ou avec d'autres gaz oxydants). Les mécanismes réactionnels établis par différents auteurs impliquent un départ de ces oxydes de surface sous forme de gaz légers (CO, CO₂) et une régénération des sites actifs permettant la propagation de la gazéification aux couches internes du matériau^{89,90}.

Le **Tableau II. 2** présente la stabilité thermique de quelques groupes fonctionnels et leurs produits de décomposition. Nous traiterons l'oxydation de surface dans un intervalle de température compris entre 200°C et 400°C, afin d'avoir plus de groupements carboxyliques à la surface des charbons actifs, après ce procédé oxydatif.

Tableau II. 2: Stabilité de quelques groupes fonctionnels et leurs produits de décomposition⁸⁹.

Groupements fonctionnels	Produit de décomposition thermique	Température de décomposition (°C)
Carboxyle	CO ₂	200-400
Lactone	CO ₂	200-650
Anhydride	CO ₂ +CO	350-650

II.3 PARTIE EXPERIMENTALE

II.3.1 Origine des coques de noix de coco

Nous avons utilisé du charbon non activé (C_3 et C_4) provenant de la Côte d'Ivoire fabriqué artisanalement pour une utilisation domestique (cuisine), et des coques de noix coco (de la même provenance) que nous avons pyrolysés (C_1 , C_2) au Laboratoire de Chimie et Méthodologie pour l'Environnement (LCME) sur le site de Saint Avold (France).

II.3.2 Carbonisation

II.3.2.1 Carbonisation au laboratoire

Les coques de noix de coco sont placées dans un récipient en acier inoxydable (**Longueur : 25 cm ; Largeur : 18 cm et Profondeur : 11cm**). Ce récipient comporte une entrée et une sortie de gaz et est relié à un thermocouple permettant de connaître à tout instant la température dans le récipient. Le four est programmé en température comme suit :

- ⚡ montée en température de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, de 20°C à 350°C (C_2) ou 450°C (C_1) ;
- ⚡ palier de 30 minutes (C_2) ou 60 minutes (C_1) ;
- ⚡ descente en température libre jusqu'à la température ambiante ;
- ⚡ débit d'azote est maintenu à $100\text{ mL}/\text{min}$ durant toute la pyrolyse.

II.3.2.2 Carbonisation effectuée en Côte d'Ivoire

La préparation du charbon de noix de coco est une activité qui s'effectue principalement par les femmes (**Photo II. 2**). Les charbons (C_3 et C_4) ont été préparés de manière artisanale, en utilisant des barriques métalliques dans lesquels les coques de noix de coco sont emprisonnées. Par la suite, la combustion est engagée. La température, le temps de la préparation et la quantité d'air ambiant sont variables et non mesurés.



Photo II. 2: Barrique métallique servant de récipient pour la carbonisation des coques de noix de coco.

Toutes les coques prétraitées (au laboratoire et par les paysans) sont écrasées, puis tamisées jusqu' à obtenir des grains de diamètre compris entre 1 et 2 mm. L'activation a été effectuée après les études préliminaires d'analyses thermogravimétriques (ATG), afin d'optimiser les paramètres temps, température, atmosphères, qui seront utilisés pour l'activation des échantillons.

II.3.3 Activation physique

II.3.3.1 Analyse préliminaire

Deux échantillons de charbon en grain, carbonisés en Côte d'Ivoire ont été prélevés et analysés par ATG, suivant les programmations en températures présentées dans les schémas ci-dessous. Ces expériences ont été effectuées afin d'estimer les contours de l'activation et de délimiter les paramètres d'activation de nos charbons. En effet, une ATG complète des échantillons permettra d'observer le comportement thermique des charbons lors de l'activation.

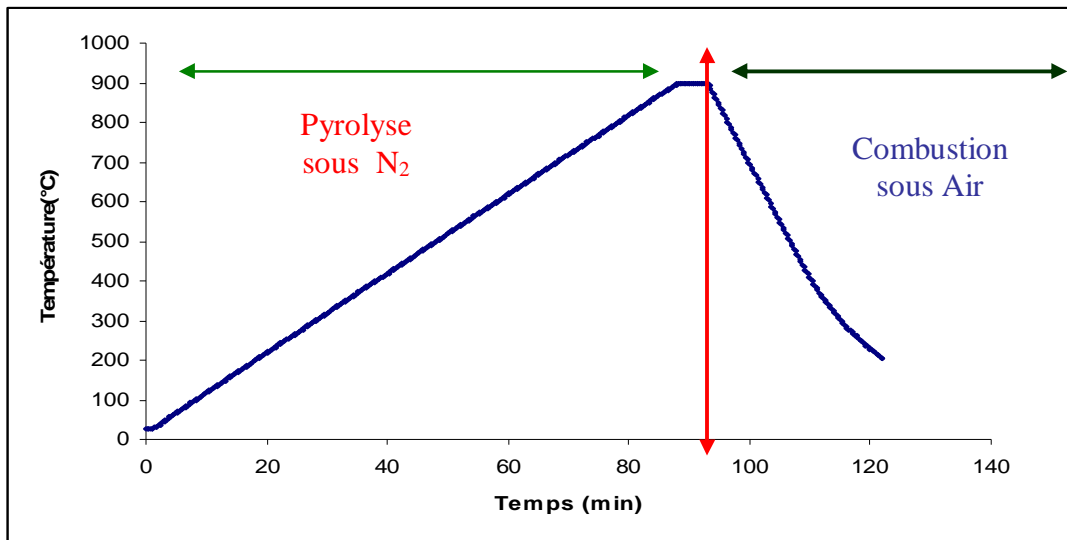


Figure II. 8: Programmation en température sous azote (pyrolyse) et sous air (combustion).

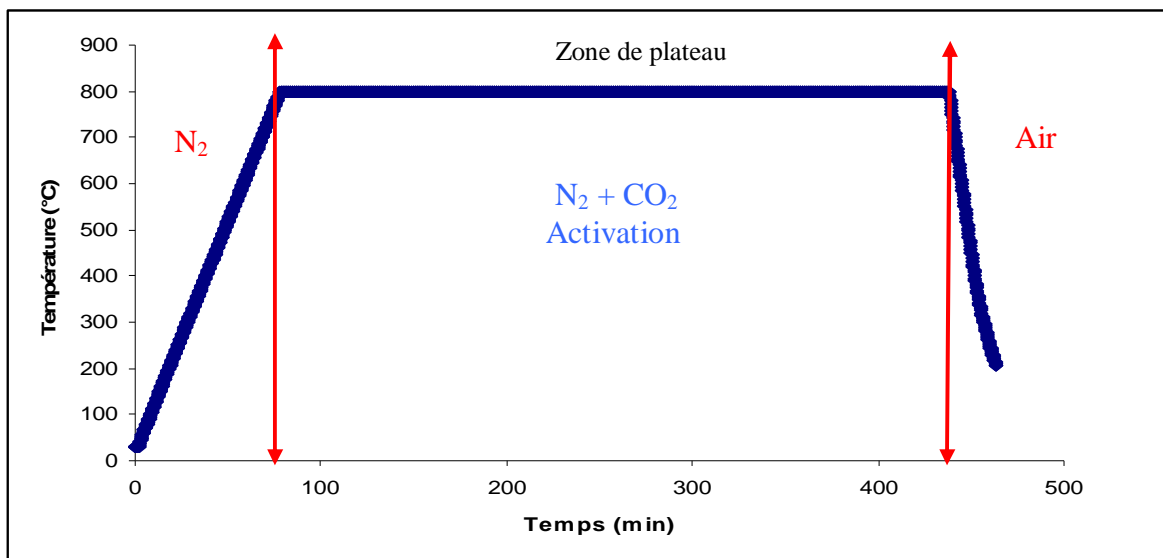


Figure II. 9: Programmation en température sous azote (pyrolyse), sous azote et dioxyde de carbone (activation pendant 300 minutes environ) et sous air (combustion).

II.3.3.2 Mode opératoire de l'activation

Le protocole utilisé pour l'activation des échantillons est le suivant:

- ✚ une montée en température, à la vitesse de 10°C/min, allant de la température ambiante à 800°C, pour tous les échantillons ;
- ✚ plateau de deux (C₂ et C₃), trois (C₁) ou quatre heures et demies (C₄) ;
- ✚ mélange d'azote et de dioxyde de carbone (C₁) ou du dioxyde de carbone seul (C₂, C₃, C₄) ;

- ✚ débit de gaz maintenu à 100 mL/min pendant toute la pyrolyse ;
- ✚ descente jusqu'à la température ambiante, sous CO₂ (C₂, C₃, C₄) ou N₂ et CO₂ (C₁).

Nous allons récapituler le processus d'activation dans le **Tableau II. 3** , qui regroupe les conditions opératoires des charbons actifs obtenus.

Tableau II. 3: Tableau récapitulatif de la préparation des charbons actifs utilisés pour l'optimisation.

	ECHANTILLONS PREPARES			
	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄
Lieu de la pyrolyse	<u>Laboratoire (IUT St Avold)</u>		<u>Artisanales (Assinie Village)</u>	
Paramètres	-température (°C): 350 ou 450 - débit : 10mL/min - gaz : Azote - paliers : 30 et 60 minutes		Tous les paramètres sont VARIABLES et NON MESURABLES	
Durée du plateau	3 heures	1 heure	2 heures	4 heures et demies
Gaz utilisés	N ₂ + CO ₂	CO ₂	CO ₂	CO ₂
Débit du gaz (mL /mn)	100	100	100	100
Température du plateau (°C)	800	800	800	800

II.3.4 Caractérisation

Deux types d'analyses ont été effectués sur les charbons actifs :

- ✚ texture (porosité et surface spécifique BET) ;
- ✚ fonctions chimiques de surface (test de Boehm).

II.3.4.1 Caractérisation physique (porosité et surface BET)

La surface est généralement déterminée par la méthode BET⁷⁵ et la porosité avec un porosimètre ou par la distribution de la taille des pores selon la méthode BJH⁹¹. La porosité et la surface BET ont été déterminées au Laboratoire des Matériaux Surface et Procédés pour la Catalyse (LMSPC) de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg. Les échantillons ont été analysés à l'aide d'un appareil *Micromeritics Tristar 3000*.

II.3.4.2 Caractérisation chimique (analyse de Boehm)

De nombreuses études ont été consacrées à la caractérisation de ces groupements fonctionnels de surface. Une des plus populaires est celle de Boehm⁹². Cette méthode consiste en la neutralisation des différents groupements oxygénés. Ainsi, Boehm montre que les groupements carboxyles peuvent être neutralisés par l'hydrogencarbonate de sodium (NaHCO_3) à un pH donné. Par suite, les autres fonctions acides (lactone et phénols) seront dosés par des bases de force croissante, le carbonate de sodium (Na_2CO_3) et la soude (NaOH). Les fonctions et les sites basiques sont dosés selon le même principe mais avec de l'acide chlorhydrique. Cependant, dans nos dosages, nous avons préféré le dosage pH-métrique plus précis que le dosage volumétrique utilisé d'habitude.

II.3.5 Oxydation ménagée des charbons activés sous air

II.3.5.1 Analyse thermogravimétrie (ATG) du charbon actif sous air

L'analyse thermogravimétrique effectuée sur le charbon actif sous air, avait pour objectif d'étudier le comportement des charbons actifs lors de l'oxydation sous air. Cette étude nous permettra de déterminer, la température maximale d'oxydation et les différentes étapes de l'oxydation. La **Figure II. 10** décrit les différents plateaux de températures programmés pendant l'oxydation.

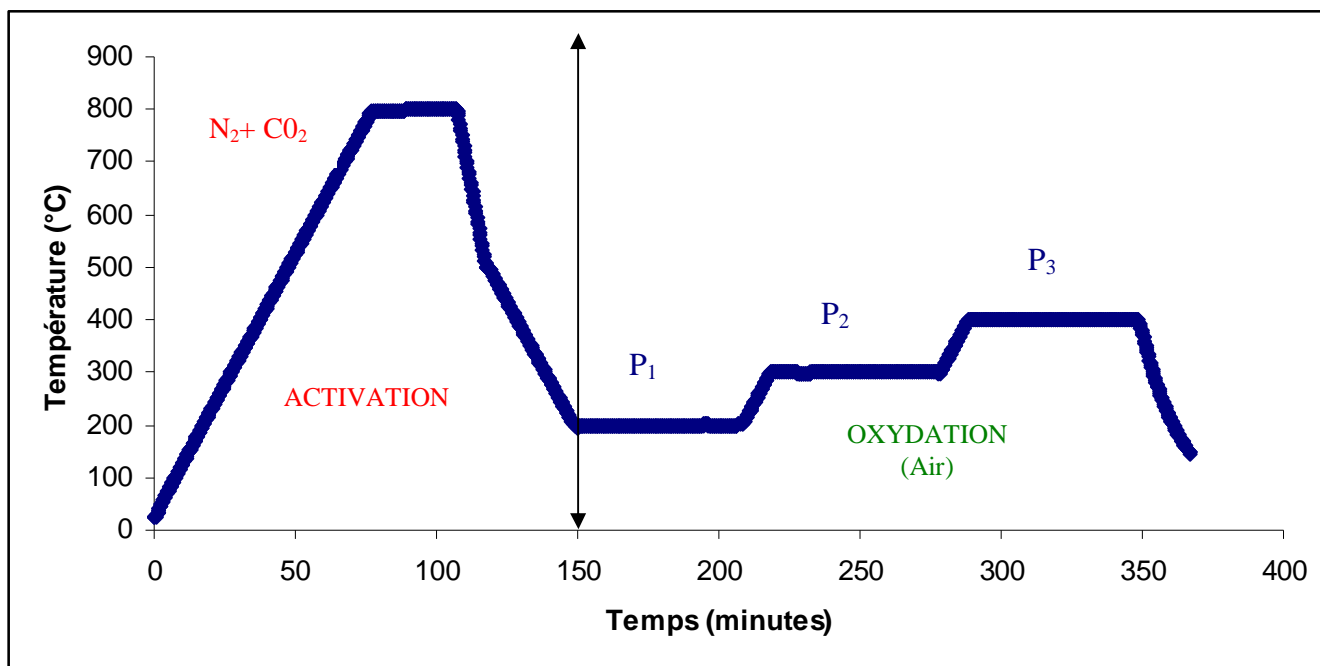


Figure II. 10: Thermogramme de l'activation suivie l'oxydation ménagée. Les différentes phases sont présentées par les plateaux (P1, P2 et P3) correspondent à des réactions (oxydation-transition oxydation/combustion-combustion).

II.3.5.2 Mode opératoire de l'oxydation douce effectuée au laboratoire

Environ 30 grammes de charbons actifs sont mis dans un four au laboratoire et sous un flux d'air, pendant une heure à 340°C (dû au récipient métallique utilisé pour l'oxydation, la programmation était de 280°C, mais à la fin de la réaction nous avons obtenu un plateau de 340°C). La température programmée est passée de 20 à 340°C. Le charbon actif oxydé est comparé au charbon non oxydé.

II.3.6 Adsorption de quelques molécules modèles en solution aqueuse

Dans ce paragraphe, nous utilisons différentes molécules et ions pour caractériser les propriétés d'adsorption des différents charbons actifs utilisés. Dans un premier temps, le diuron a été choisi puisque cette molécule est une des cibles de notre travail. Pour caractériser les capacités d'adsorption en phase aqueuse le Cu^{2+} a été choisi, car cet ion métallique a fait l'objet de plusieurs travaux scientifiques. Enfin, le bleu de méthylène a été choisi parce qu'il est un excellent indicateur de la surface accessible pour l'adsorption en phase aqueuse.

II.3.6.1 Molécules-sondes étudiées

II.3.6.1.1 Diuron

Le diuron, N – (3,4 – dichlorophényl) – N', N' – diméthyl – urée est un herbicide appartenant à la famille des urées et précisément au sous – groupe des phénylurées⁹³. Cette urée substituée se présente sous la forme d'un solide incolore, inodore et peu soluble dans l'eau. Selon Giacomazzi et *al.*⁹⁴, c'est un produit non ionique, sa solubilité est très modérée de l'ordre de 42 mg/L à 20°C. Son taux d'hydrolyse est négligeable à pH neutre mais augmente dès que les conditions deviennent fortement acides ou basiques⁹⁵.

II.3.6.1.2 Cuivre (Cu^{2+})

Le cuivre est utilisé, comme modèle des cations métalliques, pour évaluer l'effet de l'oxydation de la surface du charbon actif. Des auteurs⁹⁶ ont montré déjà l'efficacité des charbons actifs sur la captation des métaux lourds. Aussi, l'utilisation du cuivre, permettra de vérifier la présence d'acide carboxylique à la surface du charbon actif et de préciser ainsi le caractère hydrophile de l'adsorbant.

II.3.6.1.3 Bleu de méthylène(BM)

Le bleu de méthylène ($C_{16}H_{18}ClN_3S$), chlorure de bis-(diméthylamino)-3,7 phenazathionium est un exemple de composé organique largement utilisé dans les études d'adsorption^{97,98}. Nous avons utilisé le bleu de méthylène pour montrer l'effet de l'oxydation de la surface du charbon actif sur les capacités d'adsorption des charbons actifs.

II.3.6.2 Adsorption des polluants sur les charbons actifs

Les études d'adsorption sur les sondes utilisées ont été faites en deux étapes distinctes :

- ✚ le diuron est utilisé en tant que sonde, pour l'optimisation des charbons actifs (échantillons C₁, C₂, C₃ et C₄) ;
- ✚ les ions Cu^{2+} et le BM ont été utilisés pour évaluer l'effet de l'oxydation (échantillons A et Aox).

Les différents modes opératoires sont décrits dans les paragraphes ci-dessous.

II.3.6.2.1 Mode opératoire de l'adsorption du diuron sur les différents échantillons de charbons actifs

Dans un volume de 250 mL d'une solution aqueuse de diuron de concentration 20 mgL^{-1} , est ajoutée une masse de 125 mg de chaque charbon actif (C_1 , C_2 , C_3 , C_4) préparé à partir des coques de noix de coco. Le mélange est maintenu sous agitation pendant toute la durée de l'expérience à l'abri de la lumière. Des échantillons sont prélevés au cours de l'expérience, filtrés et analysés par spectroscopie UV (LIBRA S12, BIOCHROM) à $\lambda = 248 \text{ nm}$.

II.3.6.2.2 Mode opératoire de l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre II sur les échantillons oxydé et non-oxydé

Le protocole expérimental est semblable au précédent ; mais dans ce cas, les concentrations sont de 10 mgL^{-1} pour le BM et de 100 mgL^{-1} pour le Cu^{2+} . Des échantillons sont prélevés par intervalles de temps défini, filtrés et analysés aussi, par spectroscopie UV (LIBRA S12, BIOCHROM) à $\lambda = 334 \text{ nm}$ (bleu de méthylène), et par spectroscopie d'adsorption atomique (Spectrometer UNICAM SOLAAR 939) à $\lambda = 324,6 \text{ nm}$ (cuivre II).

II.4 RESULTATS ET DISCUSSIONS

II.4.1 Optimisation des charbons activés (échantillons C_1 , C_2 , C_3 et C_4)

II.4.1.1 Caractérisations physiques et chimiques des échantillons

II.4.1.1.1 Surface spécifique (BET) et porosité

Les résultats des isothermes d'adsorption de l'azote (N_2) à 77 degrés Kelvin (K) et la distribution de la taille des pores montrent que nos échantillons ont les mêmes allures (**Figure II. 12** et **Figure II. 14**). D'après la classification IUPAC des courbes d'isothermes d'absorption, nos courbes seraient du type I. Ce type d'isotherme est fréquent dans le cas des charbons actifs et serait principalement microporeux. De plus la **Figure II. 14**, représente, les

transformées des courbes ($\frac{P/P_0}{Q_{ads}(1-P/P_0)} = f(P/P_0)$) d'isothermes d'adsorption du N_2 à 77K

des échantillons, semble confirmer nos résultats. N'goc et al⁹⁹, ont publié des résultats similaires sur les charbons actifs, préparés à partir des jutes de noix de coco, en affirmant que leurs charbons actifs seraient essentiellement microporeux. Et, cette microporosité serait liée à

la stabilité thermique des différents composants des fibres de coco (lignite, cellulose et hémicellulose).

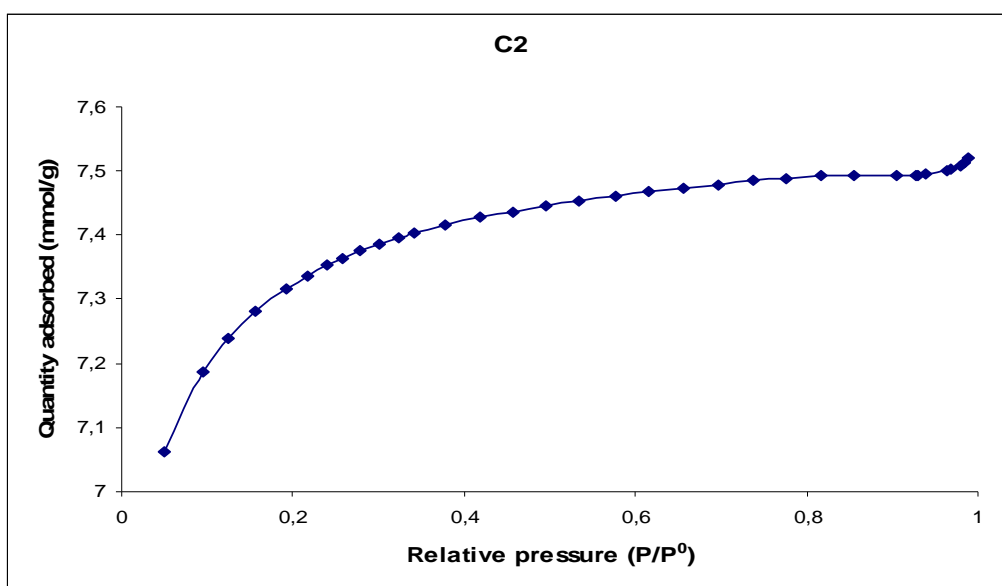
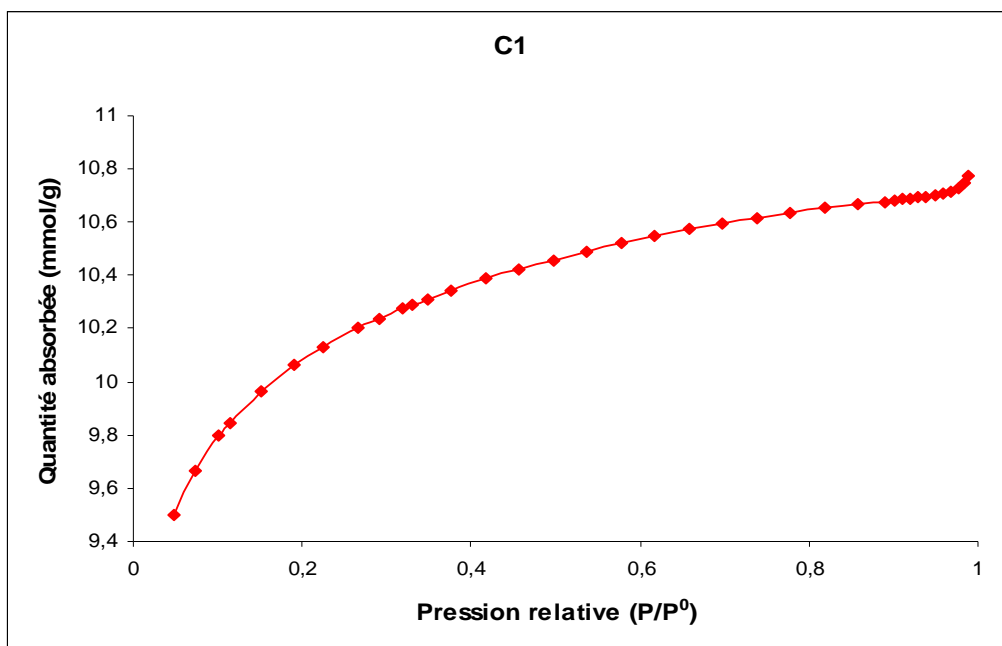


Figure II. 11a: Courbes d'isothermes d'adsorption du N₂ à 77K, sur les échantillons (C₁, C₂) de charbons actifs.

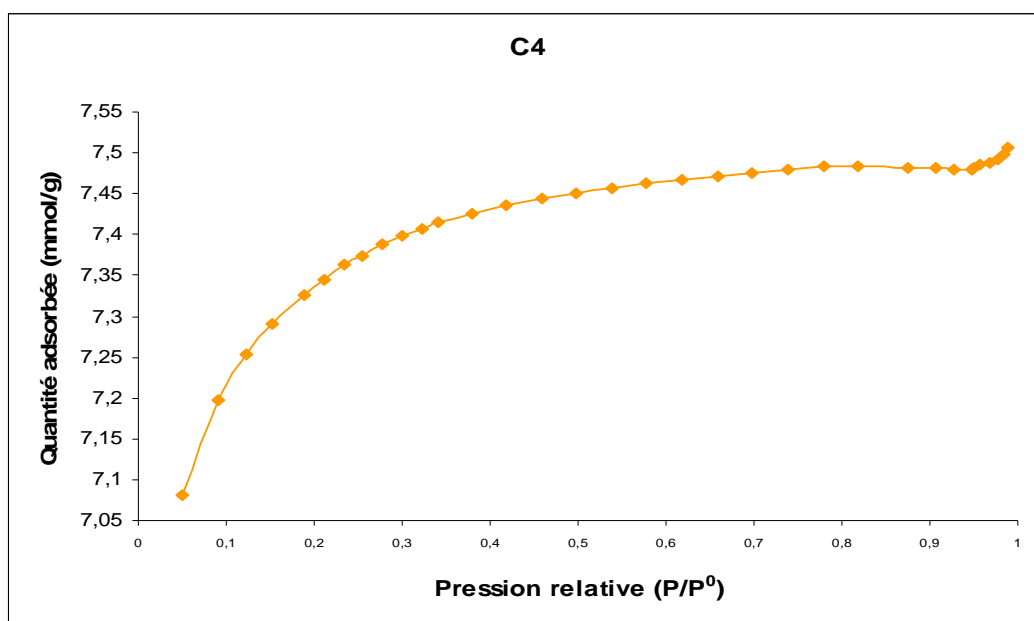
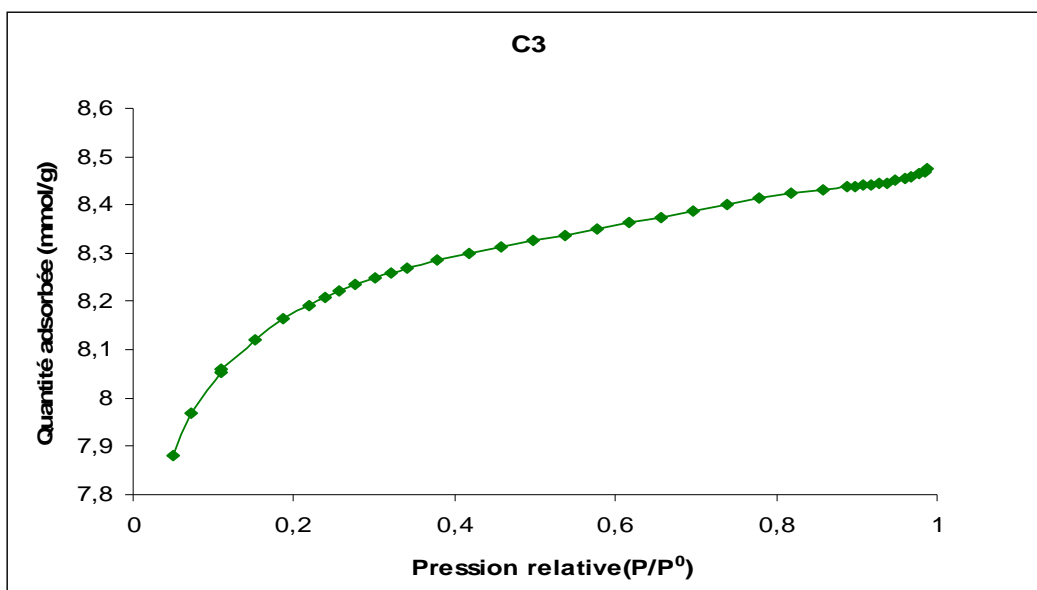


Figure II. 12b: Courbes d'isothermes d'adsorption du N₂ à 77K, sur les échantillons (C₃, C₄) de charbons actifs.

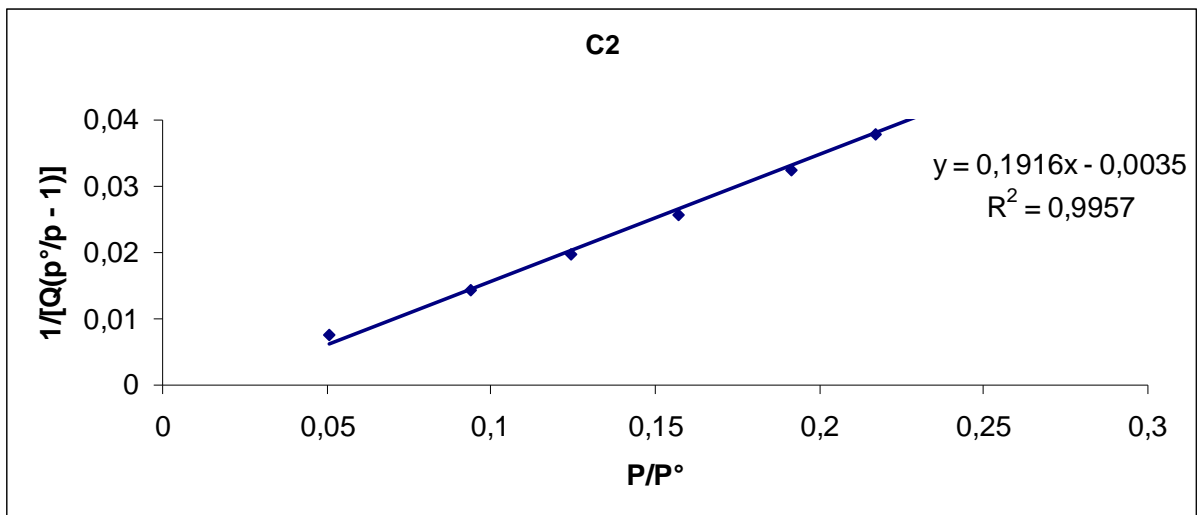
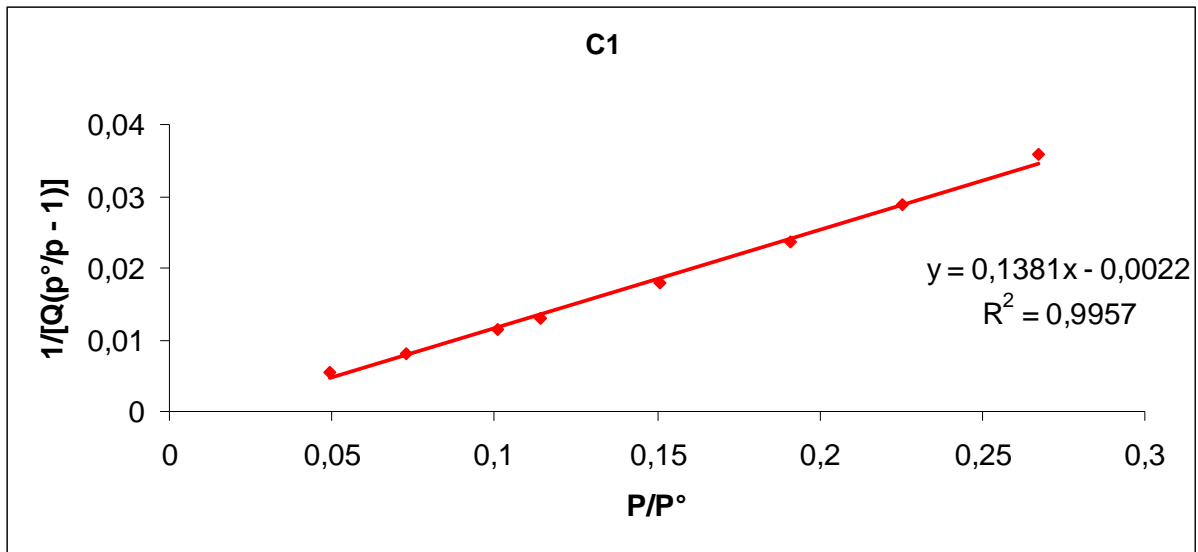


Figure II. 13a: Transformées de l'équation de BET de nos échantillons (C₁, C₂) de charbons actifs.

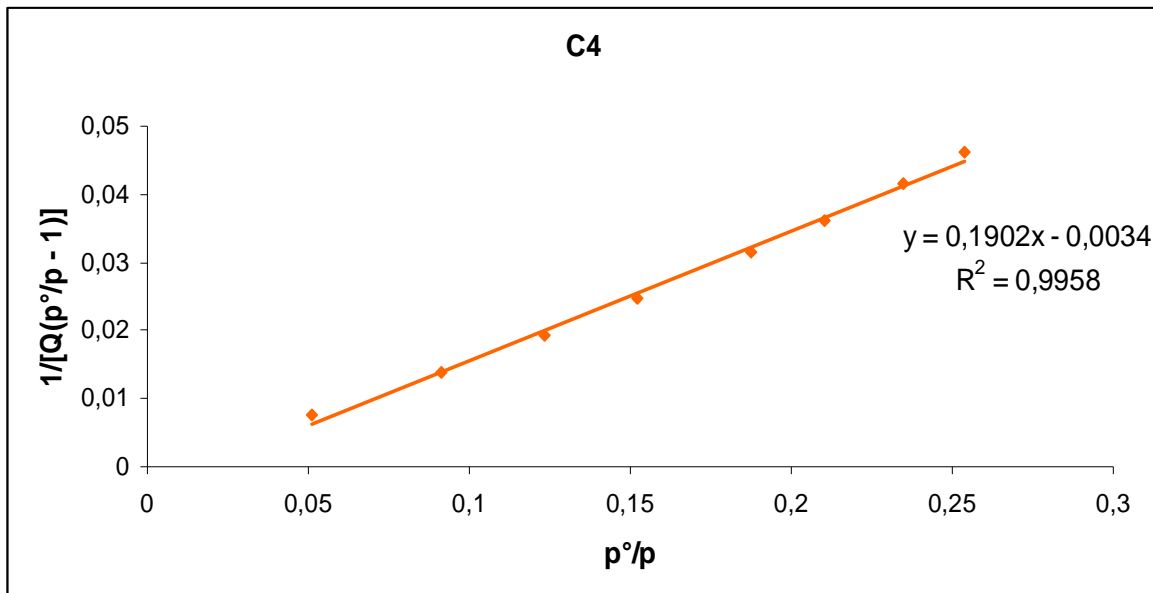
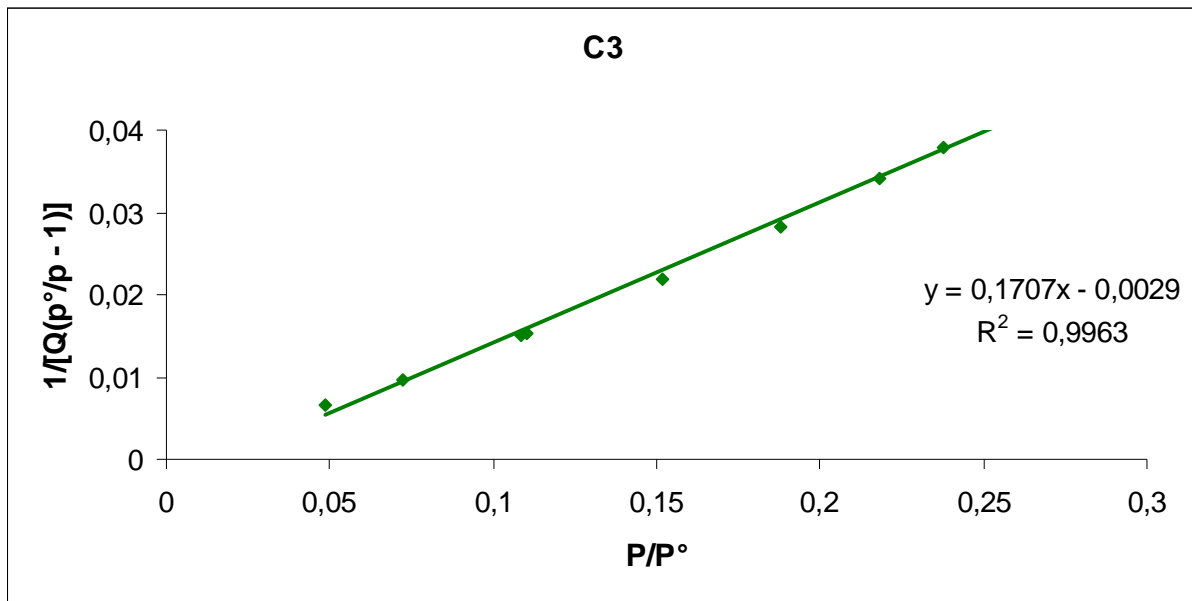


Figure II. 14b: Transformées de l'équation de BET de nos échantillons (C₃, C₄) de charbons actifs.

La distribution de la taille des pores est calculée selon la technique de BJH⁹¹. Le calcul de la distribution des pores à partir de la courbe d'adsorption donne des informations sur la distribution réelle des diamètres des pores. La **Figure II. 15** présente la distribution du volume des pores des charbons actifs préparé. Cette figure montre que le volume des pores obtenu par adsorption est majoritairement microporeux.

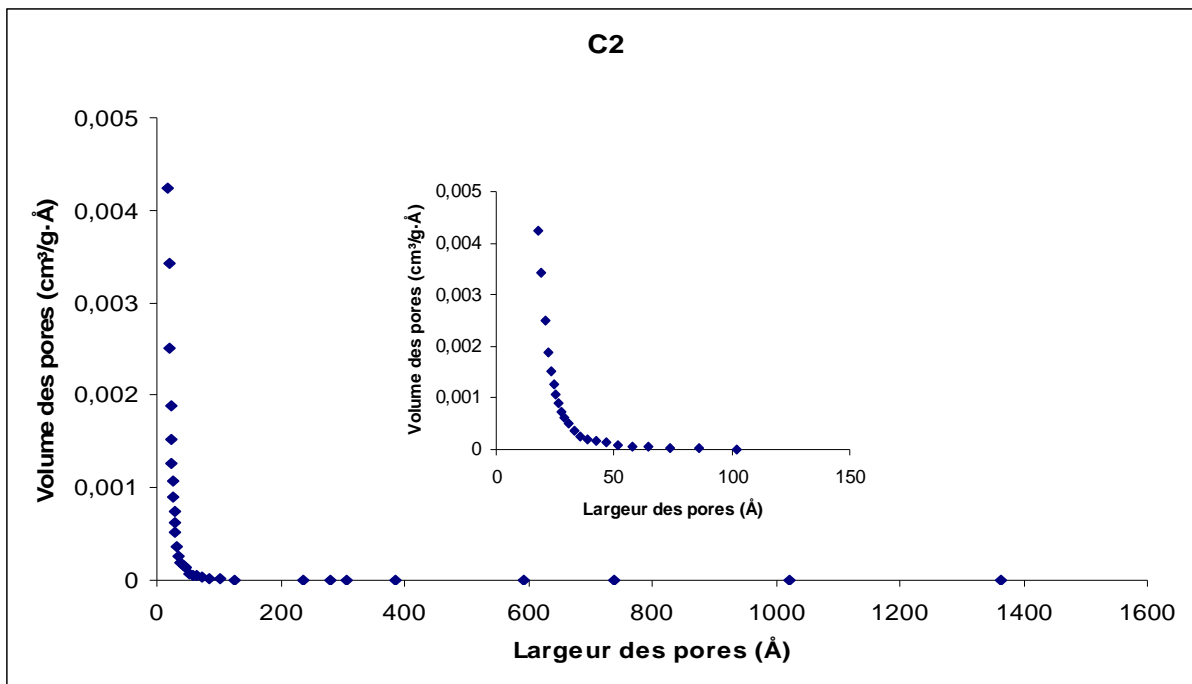
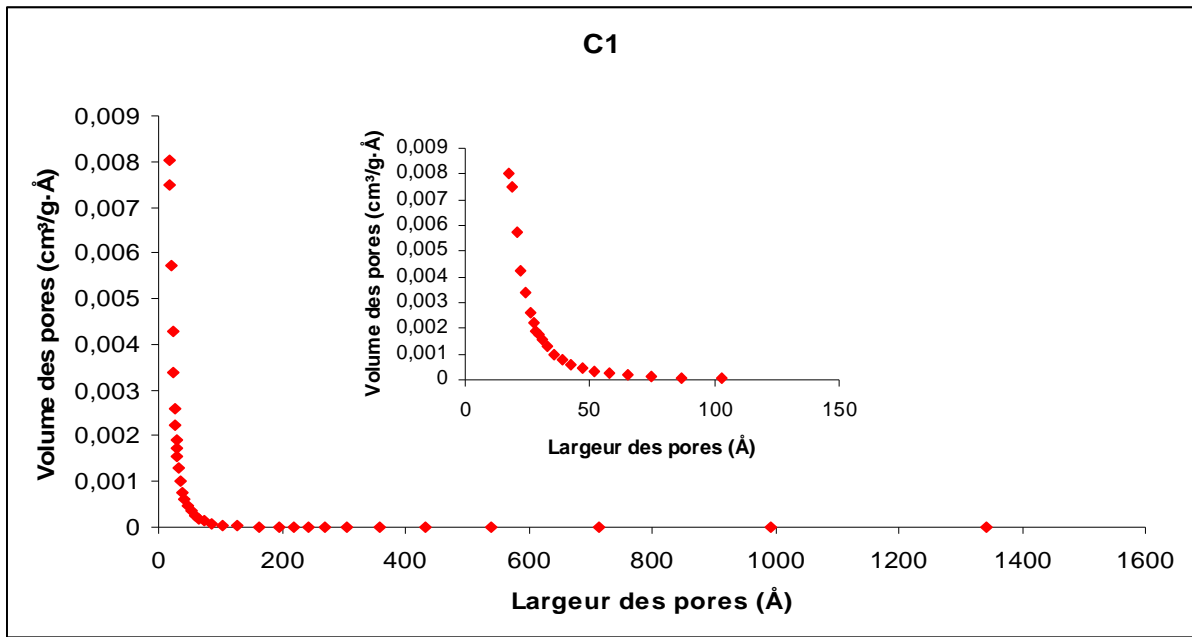


Figure II. 15: Distribution de la taille des pores de nos échantillons (C₁, C₂) de charbons actifs.

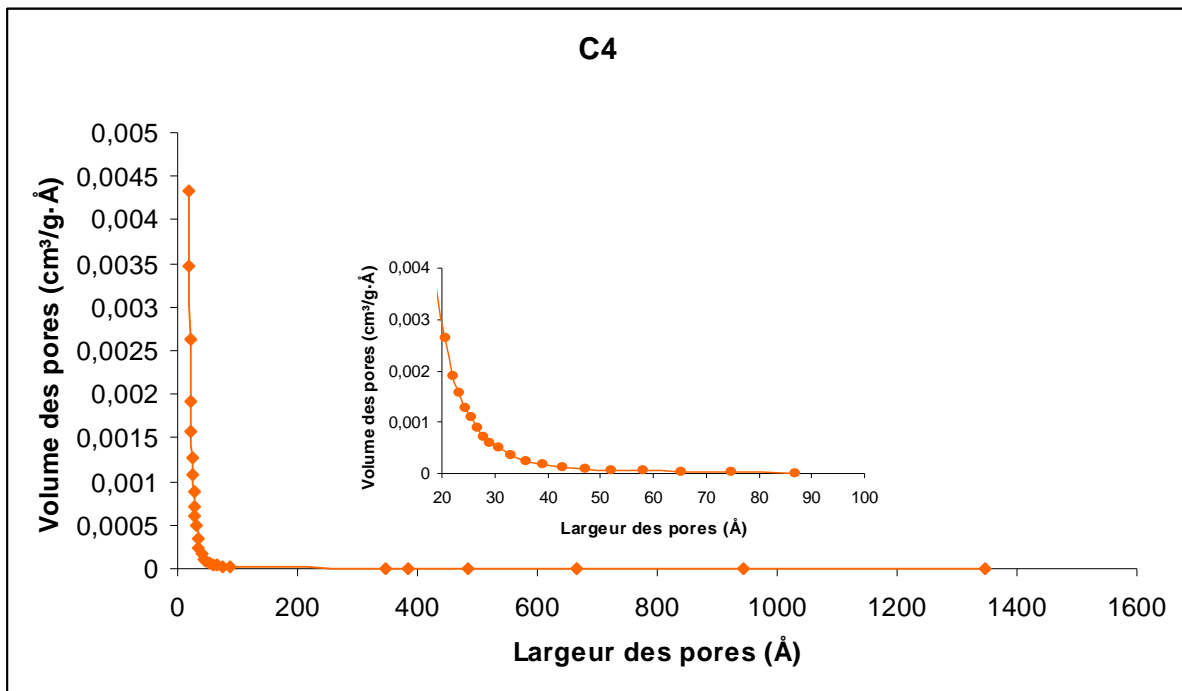
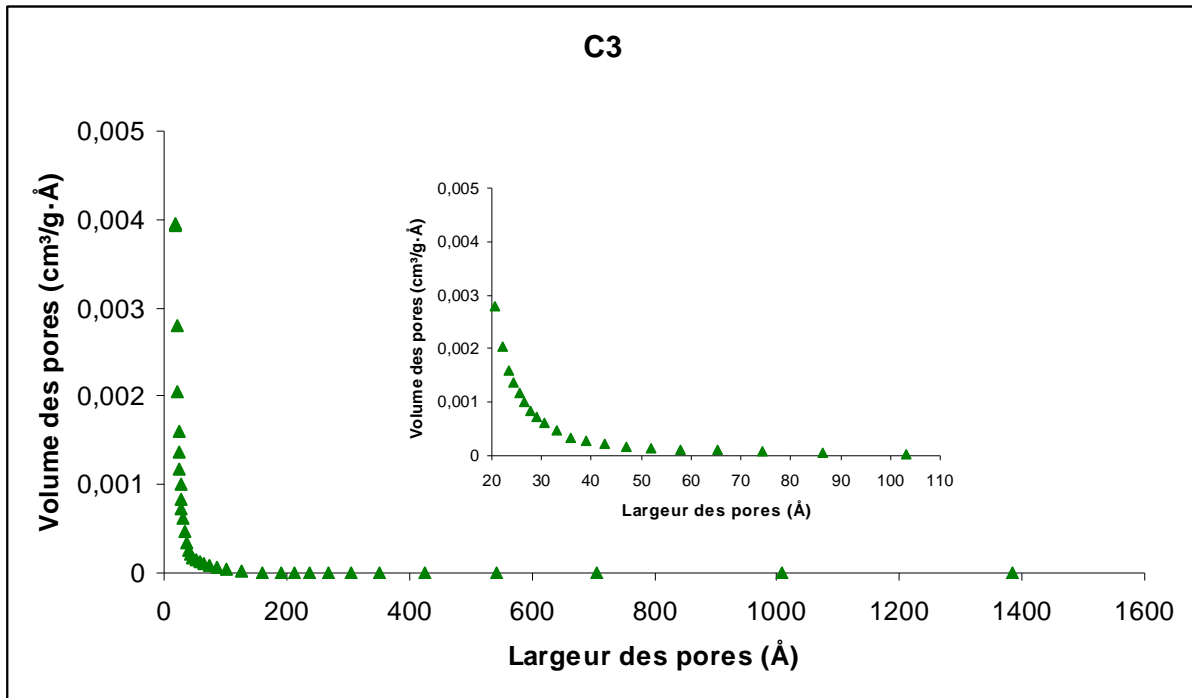


Figure II. 16: Distribution de la taille des pores de nos échantillons (C₃, C₄) de charbons actifs.

La surface spécifique calculée, selon la méthode BET⁷⁵ (**Tableau II. 4**) montre que l'échantillon C₁ a une surface spécifique (718 m²g⁻¹) plus élevée que celle des échantillons C₂ (519 m²g⁻¹), C₃ (581 m²g⁻¹) et C₄ (522 m²g⁻¹) ; de même que la quantité de N₂ adsorbée pour le C₁ (7,36 mmol/g) est plus grande que celle des autres échantillons C₂(5,32 mmol/g), C₃

(5,96 mmol/g) et C₄ (5,35 mmol/g). Cela serait dû à la nature des gaz utilisés lors de l'activation physique. En effet, l'activation de l'échantillon C₁ a été effectuée en atmosphère inerte (sous N₂) en plus de l'agent oxydant (CO₂), tandis que celle des trois autres (C₂, C₃ et C₄) a été faite en présence de CO₂ uniquement. Des auteurs^{100,101} ont montré que la présence de l'azote lors de l'activation module la consommation de carbone entraînant une augmentation de la taille des pores. Ce qui pourrait augmenter la surface spécifique des charbons actifs. Nos résultats sont conformes à ceux publiés ultérieurement.

Tableau II. 4: Quelques caractéristiques physiques de nos échantillons (C₁, C₂, C₃ et C₄).

Echantillons	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄
Rendement (%)	38,9	59,6	56,5	61,6
Q _m (mmol g ⁻¹)	7,36	5,32	5,96	5,35
R ²	0,9978	0,9978	0,9984	0,9979
S_{BET} (m²g⁻¹)	718	519	581	522

D'après les résultats des caractérisations chimiques, l'échantillon C₁ serait le meilleur. Dans la suite du travail, nous allons étudier la caractérisation chimique des échantillons. Une étude d'adsorption du Diuron sur les échantillons sera effectuée pour évaluer leur efficacité sur cette molécule sonde.

II.4.1.1.2 La chimie de surface

Le

Tableau II. 5 représente les résultats obtenus lors de la détermination de la concentration des fonctions acides et de la concentration en fonctions basiques.

Tableau II. 5: Concentrations (méq/g de charbon) des groupements acides et basiques de surface.

Echantillons	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄
Carboxylique (-COOH)	1,654	1,140	1,750	0,600
Lactone (-COO-)	1,810	1,970	0,875	3,800
Phénolique (-OH)	0,017	0,394	0,125	0,000
Acidité Totale	3,481	3,504	2,750	4,400

Basicité Totale	2,898	1,487	1,110	1,700
Nature de la surface	ACIDE	ACIDE	ACIDE	ACIDE

Les charbons activés au CO₂ (C₂, C₃ et C₄) sont plus acides, mais possèdent des sites basiques (C_π aromatique et oxydes minéraux basiques). L'échantillon activé sous atmosphère inerte en présence de CO₂ comme agent oxydant (C₁), présente des valeurs moyennes supérieures en acidité totale, avec des sites basiques plus représentatifs que ceux des autres échantillons (C₂, C₃ et C₄). Ce qui lui confère une double efficacité vis-à-vis de la nature chimique du polluant à traiter. Nous allons tester, dans le paragraphe suivant, l'efficacité de nos charbons actifs, sur la solution de diuron, afin de conclure sur l'optimisation de la méthode d'activation physique des coques de noix de coco d'origine ivoirienne.

II.4.1.2 Adsorption du diuron sur les différents charbons actifs préparés

Les résultats de l'adsorption du diuron sur les échantillons de charbons actifs sont présentés sur la **Figure II. 17**. La première hypothèse que nous avons vérifiée est l'existence de la corrélation entre la surface spécifique BET et l'adsorption du diuron en solution aqueuse sur les charbons actifs. Lorsque nous observons les valeurs des surfaces spécifiques, nous remarquons que, plus la surface spécifique est grande, plus la captation du diuron est prononcée, même si nous constatons une légère différence entre les échantillons (C₂, C₃ et C₄).

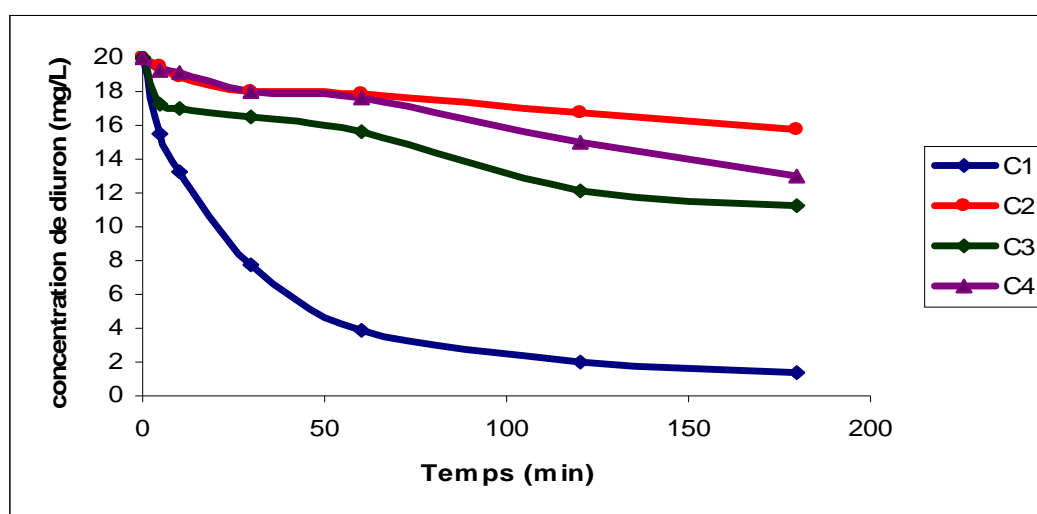


Figure II. 17: Cinétique de l'adsorption du diuron sur les échantillons de charbons actifs préparés (C₁, C₂, C₃ et C₄).

Des études antérieures^{101,102} ont prouvés que la microporosité serait favorisée par la présence d'azote dans les milieux réactionnels, en plus, les micropores seraient accessibles à l'adsorption en milieux aqueux, ce qui prouve l'efficacité du processus d'adsorption des charbons actifs dans notre étude sur la solution de Diuron.

II.4.1.3 Critères et choix du charbon actif optimisé

Nous pouvons affirmer que l'échantillon C₁ présente un bon compromis entre l'efficacité et le mode de la préparation; ce qui justifie notre choix . Le traitement oxydant a pour objectif de modifier la surface pour la rendre plus hydrophile et donc favoriser le travail en solution aqueuse.

II.4.2 Oxydation ménagée du charbon actif

Le traitement oxydatif sous air est intéressant, car il permet d'améliorer l'acidité de surface, sans utiliser des produits chimiques, tels que les agents chimiques d'oxydation (H₃PO₄, NaOH, KOH et ZnCl₂). Il est une méthode propre et moins coûteuse. Dans une première approche, nous avons optimisé l'oxydation sous air, par ATG (environ 30mg de charbon utilisés) et oxydé du charbon actif (environ 30 g) dans un récipient métallique plus volumineux. L'étude comparée de ces ceux charbons actifs à été faite afin de vérifier l'influence de l'oxydation.

II.4.2.1 ATG de l'oxydation sous air

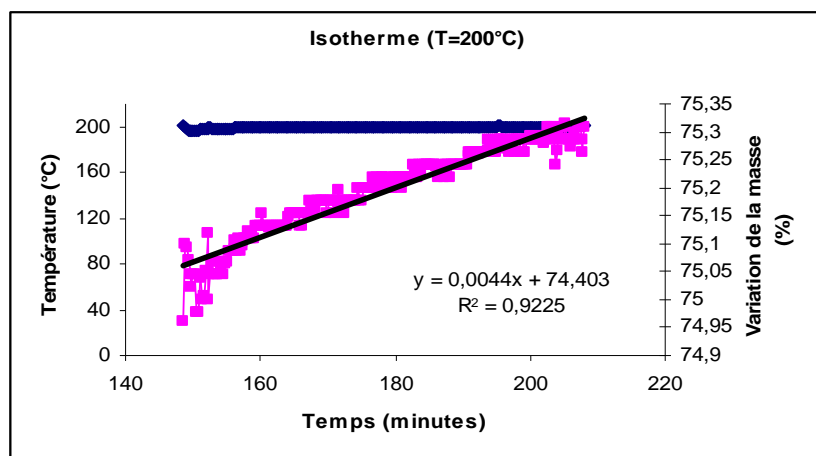


Figure II. 18: Faible gain de masse (0,45%) pendant l'oxydation sous air (plateau de 200°C), amorce de l'oxydation.

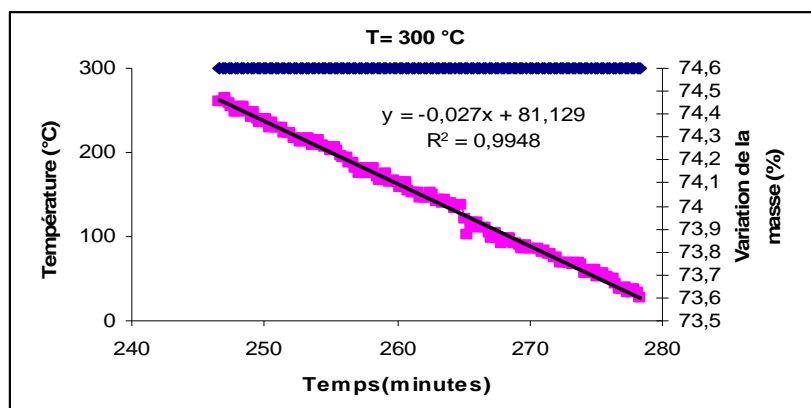


Figure II. 19: Perte de masse (1,1%) pendant l'oxydation sous air (plateau de 300°C), fin de l'oxydation.

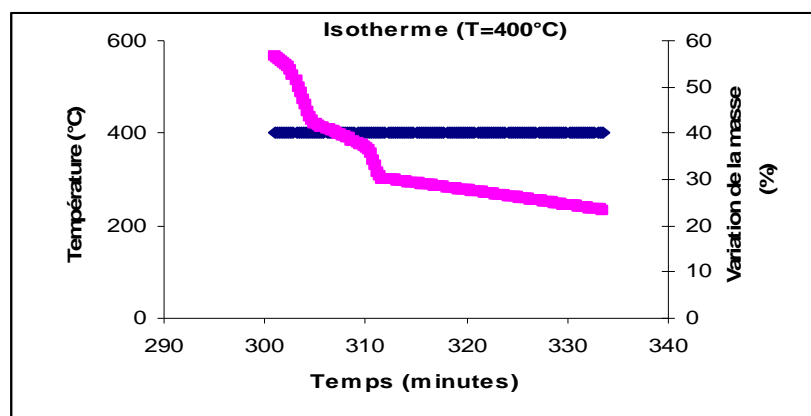


Figure II. 20: Combustion de l'échantillon (plateau de 400°C).

Les analyses (**Figure II. 18**, **Figure II. 19** et **Figure II. 20**) présentent les différents plateaux programmés (50 minutes environ) lors de l'oxydation douce (sous air) du charbon actif. Sur les trois plateaux (200, 300 et 400°C). Celui de 400°C a une variation de masse plus significative (de 55,6 à 23,4%), ce qui correspondrait à la combustion du charbon actif. Cette réaction conduit à la formation de CO₂ et de cendres. A la fin de l'expérience, la masse de cendres restante est de 17,81% en masse. Le plateau obtenu à 200°C décrit une courbe ascendante avec un coefficient de corrélation de 0,922, correspondrait à la phase d'oxydation contrôlée conduisant à la formation de groupements acides (acides carboxyliques majoritaires). Enfin, le graphe à 300°C serait la phase d'équilibre, c'est-à-dire la phase qui se trouverait entre la formation de groupements acides de surface d'une part, et la formation de dioxyde de carbone et de cendres d'autre part.

Il serait utile d'optimiser l'oxydation entre les deux paliers de températures ($200^{\circ}\text{C} < T < 300^{\circ}\text{C}$) et de comparer les surfaces BET et les surfaces de Boehm

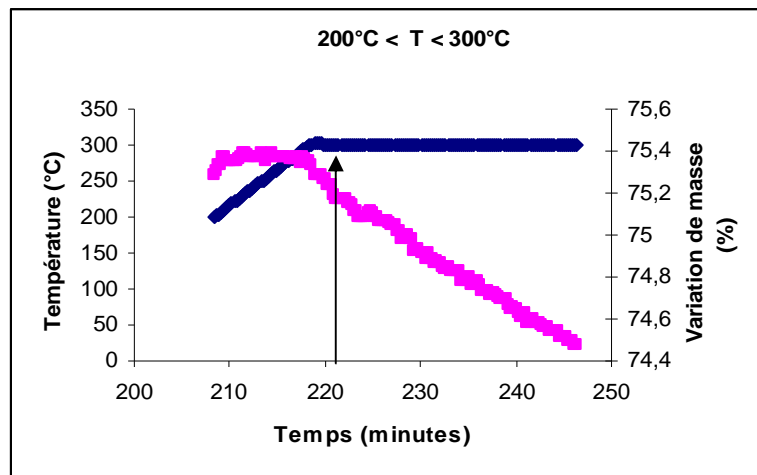


Figure II. 21: Point où la température d'oxydation est maximale et limite ($T=280^{\circ}\text{C}$), juste après ce point, nous observons une amorce de la combustion, conduisant à la formation de cendres (diminution de la masse 1,2%).

Nous avons analysé le graphe compris entre 200 et 300°C (**Figure II. 21**). Ce tracé, décrit une courbure en cloche (avec un maximum), aux environs de 280°C . Cette température serait, la température à partir de laquelle on aura une bonne oxydation et au-delà de celle-ci, c'est la combustion qui s'amorce. Nous remarquons encore, de l'influence de la température. En effet, Pis et al¹⁰³, affirment que, l'augmentation de la température d'oxydation, améliore la vitesse de diffusion de l'oxygène dans la structure du charbon actif. Mais, dans notre cas, nous avons observé une limite de celle-ci, par la température optimale.

L'ATG de l'oxydation a été faite dans les mêmes conditions que l'étude précédente, mais pendant deux heures à 280°C , nous avons remarqué une faible variation de masse (moins de 3%) pendant ce laps de temps. Il semblerait que le post-traitement consomme peu de charbon. Les précédents travaux¹⁰⁴ ont montré que la légère perte de masse pourrait être due à deux phénomènes contraires: l'addition d'oxygène (de l'air) augmente la masse, et l'élimination des gaz produits (CO , CO_2 et H_2O vapeur) diminuent la masse du charbon. C'est donc la résultante de ces deux phénomènes qui donnent la légère perte de masse (3%).

Nous pouvons dire que l'oxydation sous air dépend aussi⁸⁵ de la nature du charbon et des conditions expérimentales. Le plus important reste toujours la température.

II.4.2.2 Influences de l'oxydation sur quelques facteurs clés des charbons actifs (échantillons A et Aox)

II.4.2.2.1 Effet de l'oxydation sur les porosités et surfaces spécifiques BET

Les caractéristiques physiques des échantillons sont présentées dans les figures ci-dessous. Les surfaces BET de nos échantillons sont respectivement $483 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (Aox) et $448 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (A), on observe une augmentation de la porosité de $(35 \text{ m}^2\text{g}^{-1})$. L'échantillon oxydé augmente la teneur en oxygène, la surface spécifique et le volume des micropores et des mésopores. Ces résultats sont observés dans les courbes d'isothermes d'adsorption et l'augmentation de la porosité de $35 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Pis et al¹⁰³., ont affirmé que l'amélioration des propriétés physiques observées serait due à la destruction des macropores; ce qui augmente la quantité de micropores et de mésopores du charbon actif oxydé sous air. Les courbes d'isothermes (**Figure II. 22**), ont les mêmes allures et sont du type I (caractéristiques des charbons actifs). Le tracé représentatif des capacités d'adsorption présente des valeurs supérieures pour l'échantillon oxydé ($Q_m(\text{Aox}) = 111 \text{ m}^3/\text{g}$), à celles du charbon activé non oxydé ($Q_m(\text{A}) = 103 \text{ m}^3/\text{g}$). De plus, la distribution des tailles pores est semblable à celle observée pour les échantillons précédents (C_1, C_2, C_3 et C_4). Nos charbons actifs, sont bien reproductibles.

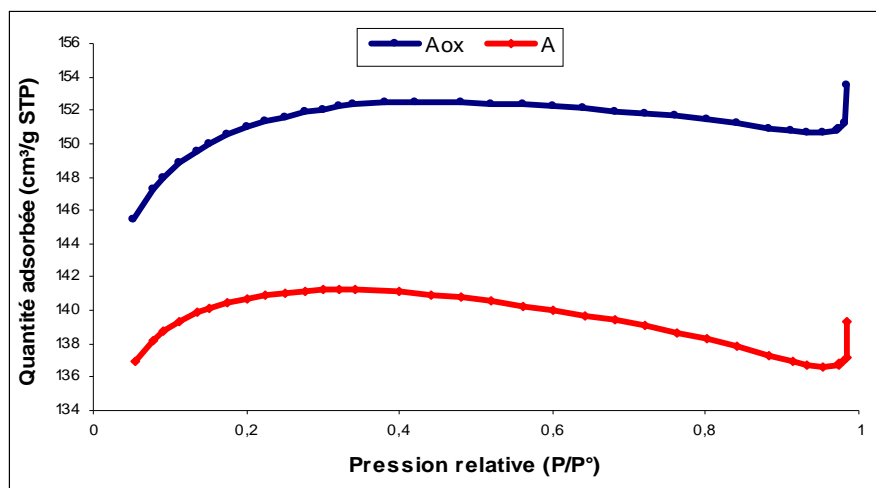


Figure II. 22: Courbes d'isothermes d'adsorption du N_2 à 77K, sur les échantillons (A et Aox) de charbons actifs.

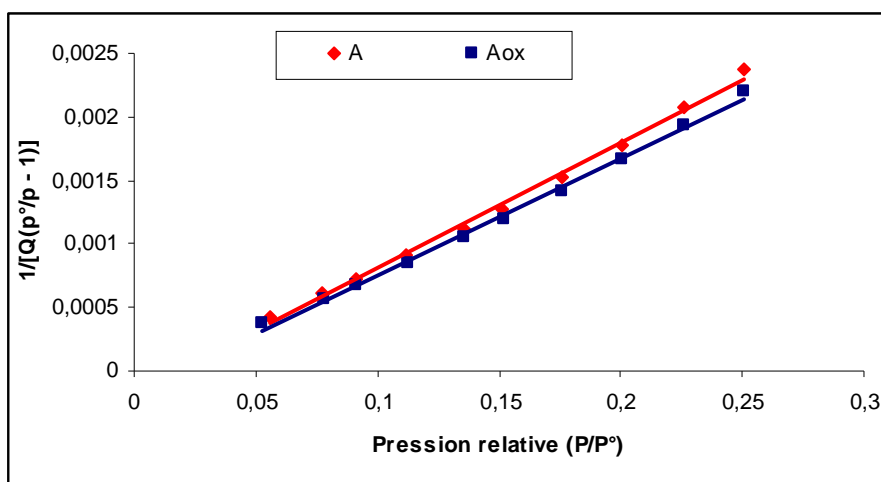


Figure II. 23: Transformées de l'équation de BET de nos échantillons (A et Aox de charbons actifs).

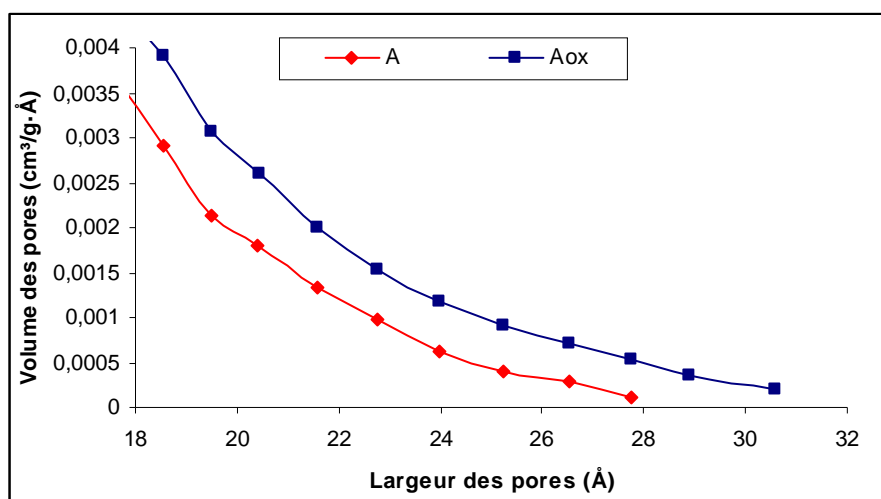


Figure II. 24: Distribution de la taille des pores de nos échantillons (A et Aox) de charbons actifs.

L'oxydation ménagée conduit à une augmentation modérée de la surface spécifique (+7,8%) et à un élargissement de la taille des pores. Ceci peut aisément s'expliquer par la consommation partielle des parois des pores qui conduisent à l'augmentation de la porosité (ou à l'élargissement des pores).

II.4.2.2.2 Effet de l'oxydation sur les fonctions de surface

L'évolution des propriétés de surfaces est évaluée par le test de Boehm. La distribution des groupements, acides (lactone, carboxylique et phénol) et le groupement basique (pyrone et cendres), est détaillée dans le **Tableau II. 6**. Nos charbons ont une basicité totale, plus importante que l'acidité totale (en méqg⁻¹).

✚ pour Aox : Acidité totale = 0,800 et basicité totale : 1,350 ;

✚ Pour A : Acidité totale : 0,600 et basicité totale : 0,900.

L'acidité de surface, après oxydation augmente moins ($0,20 \text{ méqg}^{-1}$) que la basicité ($0,45 \text{ méqg}^{-1}$).

Tableau II. 6: Concentrations (méqg/g de charbon) des groupements acides et basiques de surface.

Echantillons	Carboxylique (-COOH)	Lactone (-COO-)	Phénolique (-OH)	Acidité Totale	Basicité Totale	Nature de la Surface
A	0,210	0,372	0,018	0,600	0,900	BASIQUE
Aox	0,024	0,558	0,218	0,800	1,350	BASIQUE

L'acidité totale de l'échantillon oxydé est plus élevée ($0,8 \text{ méqg}^{-1}$) que celle de l'échantillon non oxydé ($0,6 \text{ méqg}^{-1}$). La plus forte évolution a été observée pour le phénol, plus de $0,200 \text{ méqg}^{-1}$ et une diminution est observée au niveau de l'acide carboxylique, moins de $0,186 \text{ méqg}^{-1}$.

La diminution de la teneur en acide carboxylique de surface observé pour l'échantillon oxydé est essentiellement due à la température du plateau (340°C), plus élevée que la température maximale d'oxydation (280°C). Or, aux valeurs supérieures à 280°C et inférieure à 400°C , nous sommes dans une étape transitoire, d'où la formation de composés intermédiaires, tendant vers la combustion (gazéification : CO_2 et de cendres) ; c'est ce qui montre la diminution du groupement (-COO). De plus, cette légère hausse constatée, pour l'acidité totale est la résultante de la diminution des groupements carboxyliques ($0,186 \text{ méqg}^{-1}$) et de l'augmentation des groupements lactones ($0,186 \text{ méqg}^{-1}$) et phénoliques ($0,200 \text{ méqg}^{-1}$). Bien que nous ayons peu d'acides carboxyliques (température d'oxydation élevé 340°C), nos charbons oxydés sont efficaces et cette efficacité avait déjà été prouvée par des auteurs, qui ont travaillé sur l'oxydation des coques actifs.

Les groupements basiques ont augmenté après l'oxydation. La basicité est généralement attribuée à la présence de groupement pyrone et à la teneur en cendres¹⁰⁵. Dans notre étude, nous pouvons dire que cette augmentation serait causée par la gazéification et la température

(340°C), plus élevée que la température optimale d'oxydation; ce qui favoriserait la formation de cendres (25% en masse), en plus des fonctions pyrone.

II.4.2.2.3 Adsorption du bleu de méthylène et du cuivre II sur les charbons oxydés et non oxydés

L'effet de l'oxydation sur l'adsorption des BM et Cu^{2+} , sur les charbons actifs (A et Aox) est représenté aux **Figure II. 25** et **Figure II. 26**. La captation des BM et Cu^{2+} est plus prononcée pour l'échantillon oxydé (Aox), que pour le non oxydé (A).

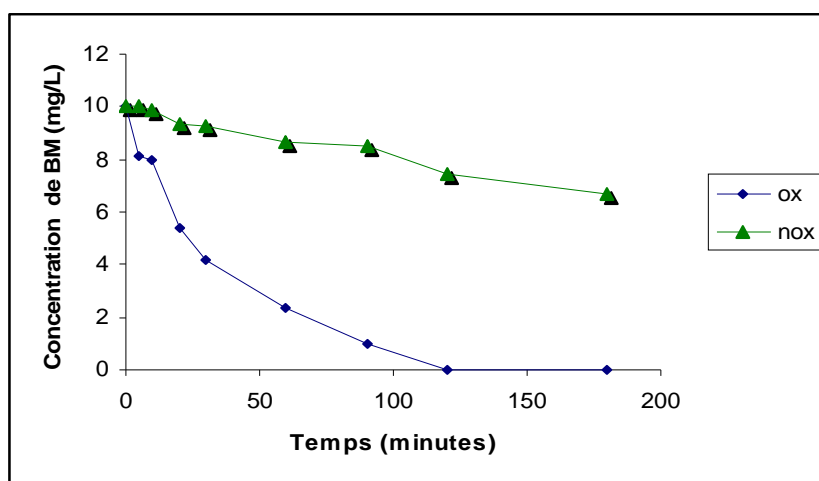


Figure II. 25: Effet de l'oxydation du charbon actif, sur la cinétique d'adsorption du BM.

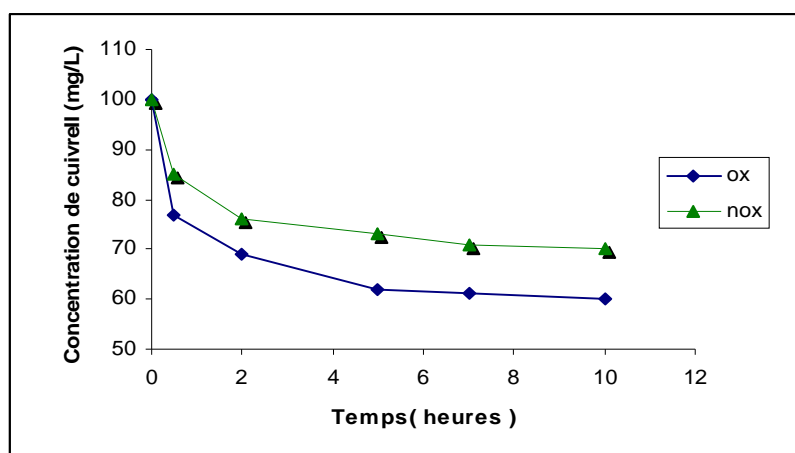


Figure II. 26: Effet de l'oxydation du charbon actif sur la cinétique d'adsorption du Cu^{2+} .

Nous constatons une amélioration sensible de la cinétique d'adsorption dans le cas des charbons actifs oxydés (**Tableau II. 7**). L'effet est remarquable dans le cas du BM, mais plus modéré dans le cas du Cu^{2+} . Dans tous les cas, il semble démontrer que le post-traitement

d'oxydation favorise la cinétique d'adsorption en phase aqueuse. Par ailleurs, nous observons aussi une sensible augmentation de la capacité d'adsorption.

Tableau II. 7: Vitesses d'adsorption du MB ($V_{\text{initiale}} = 10 \text{ mg/L}$) et du Cu^{2+} ($V_{\text{initiale}} = 100 \text{ mg/L}$) sur les charbons actifs oxydés et non oxydés.

	Vitesse BM (mg/L/min)	Vitesse Cu^{2+} (mg/L/min)
Charbon oxydé	$20 \cdot 10^{-2}$	24
Charbon non oxydé	$2 \cdot 10^{-2}$	15

L'oxydation sous air crée des groupements oxygénés à la surface du charbon. Cela favorise des cations Cu^{2+} et du BM (cationique en solution aqueuse). La bonne adsorption du 4-nitrophénol et du plomb sur les coques actifs oxydés, étudiés par Finqueneisel et *al.*¹⁰⁵, et ceux de Alvarez-Merino et *al.* en 2005¹⁰⁶, sur l'adsorption du zinc par le charbon actif oxydé, confirment nos résultats. Ces auteurs, ont affirmé que l'oxydation des charbons actifs pourrait améliorer la teneur en acidité de surface des charbons actifs, et plus particulièrement la teneur en acides carboxyliques. Ces derniers étant très impliqués dans les interactions adsorbant-adsorbat.

On pourra aussi expliquer la vitesse d'adsorption plus grande pour le charbon actif oxydé ($A_{\text{ox}} = 24 \text{ mg/L/mn}$) par rapport à celle du charbon actif non oxydé ($A = 15 \text{ mg/L/mn}$), par le complexe formé par le Cu^{2+} et les groupes fonctionnels acides, de surface du charbon actif oxydé plus significatif. La formation du complexe est généralement utilisée sur les métaux lourds (plomb et cadmium¹⁰⁵, par exemple), pour estimer l'acidité de surface des charbons actifs.

Il a déjà été prouvé que l'oxydation augmente la teneur en oxygène de surface des charbons actifs¹⁰⁷. L'adsorption des polluants nécessite la présence de groupements acides à la surface des charbons actifs généralement. Cette adsorption est plus prononcée pour l'échantillon oxydé (A_{ox}) que pour le non oxydé. D'après les remarques précédentes, l'élimination des métaux lourds et des polluants en solutions aqueuses, est améliorée par l'oxydation douce (sous air) des charbons actifs. Ces résultats conviendraient aux traitements des eaux usées dans nos pays en voies de développement (exemple : la potabilisation des eaux de puits des quartiers précaires et de l'hydraulique villageoise, permettra de lutter contre les maladies hydriques).

II.5 CONCLUSION

Nous avons produit et optimisé des charbons actifs à partir des déchets de noix de coco. Nous avons démontré que l'oxydation favorise la cinétique d'adsorption en phase aqueuse ($\times 10$ au moins) dans le cas d'une molécule organique comme le bleu de méthylène (A : vitesse d'adsorption = 0,02 mg/L/min ; Aox : vitesse d'adsorption = 0,25 mg/L/min).

Du point de vue technique, nous avons mis au point une méthode d'activation de charbon actif, à partir des coques de coco, en fonction des facteurs suivants :

- ✚ la température (650-800°C) ;
- ✚ la méthode de carbonisation (sous azote);
- ✚ les gaz utilisés CO₂, N₂ et l'air ;
- ✚ le temps de plateau (pendant les carbonisations et activations).

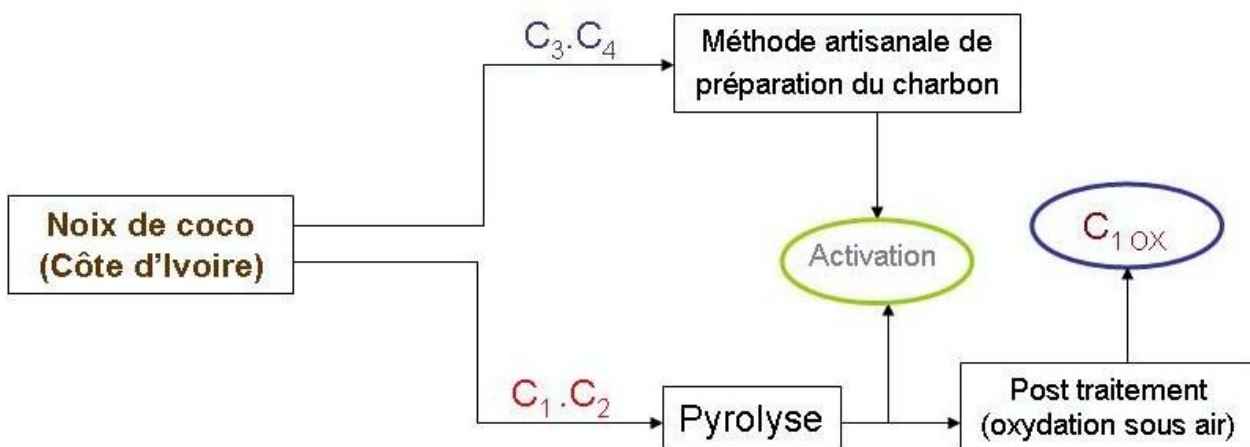


Figure II. 27 : Schéma global des traitements effectués sur les charbons actifs.

Le charbon C₁ retenu présente les caractéristiques suivantes:

- ✚ S_{BET} : 718 m²/g ;
- ✚ Rendement en solide : presque 30% ;
- ✚ groupement carboxylique : 1,654 méqg/g de charbon ;
- ✚ groupement lactone : 1,810 méqg/g de charbon ;
- ✚ groupement phénol : 0,017 méqg/g de charbon ;

- ✚ basicité totale (pyrone et cendres) : 2,90 méqg/g de charbon ;
- ✚ vitesse d'adsorption du Diuron mesurée : 0,104 mg/L/min.

Economiquement, nous utilisons peu d'intrants (N₂, CO₂ et air). Les "déchets" solides de coques de noix de coco abondants en Côte d'Ivoire, sont valorisés en charbons actifs. Dans ce procédé d'activation, la pénibilité du travail est réduite (moins d'étapes, en comparaison à l'activation physique sous vapeur d'eau et l'activation chimique qui utilise de nombreux produits chimiques). Le rendement de la préparation du charbon actif est acceptable (environ 30%).

Socialement, les acteurs de la filière coco seront mieux valorisés, car en plus de l'amande et des fibres, les coques de noix de coco seront commercialisées. Ce boom économique permettra la création de nouvelles sources de richesse et pourra diminuer le taux de chômage au niveau des populations actives.

Nous sommes *dans l'ère de l'environnement* et des énergies renouvelables. Les domaines d'utilisation des charbons actifs sont nombreux et variés :

- ✚ Traiter des eaux usées domestiques et industrielles (amélioration du cadre de vie des populations) ;
- ✚ réutiliser les déchets (limiter la pollution) ;
- ✚ ajouter de la valeur aux coques de noix de coco ;
- ✚ limiter les transports des coques de noix de coco (exportation de charbons actifs).

Après cette étude consacrée à la valorisation des « déchets » de coques de noix de coco en charbon actif, nous traiterons d'une application combinée à la photocatalyse solaire.

Après cette étude sur les charbons actifs, nous combinerons les deux procédés.

Concernant le couplage **photocatalyse/adsorption** sur charbon actif une étude sera menée au laboratoire afin d'étudier l'efficacité et la synergie d'un couplage photocatalyse /adsorption sur charbon actif ou de l'utilisation successive de ces deux procédés pour traiter de pour les polluants aqueux. Ce dernier chapitre traitera de la question essentielle de ce travail est : « **comment dépolluer l'eau à partir du soleil et des « déchets » de coque de coco, si abondants en Côte d'Ivoire ?** »

CHAPITRE III

**COMBINAISON PHOTOCATALYSE-ADSORPTION SUR CHARBON ACTIF
POUR LE TRAIT EMENT DES EAUX USEES**

Chapitre III : UTILISATION DU CHARBON ACTIF EN COMPLEMENT DE LA PHOTOCATALYSE SOLAIRE POUR LE TRAITEMENT DES EAUX USEES

III.1 Introduction

Nous avons vu dans le chapitre 1, que la photocatalyse hétérogène en présence de TiO_2 est une technique d'oxydation avancée très utilisée pour le traitement des gaz et des eaux^{108,109,110}. Il est possible d'utiliser le rayonnement solaire comme source d'énergie pour la dépollution des eaux résiduaires d'origine industrielle, agricoles ou domestiques, avant leur rejet dans la nature. Elle semble apporter une solution intéressante en offrant une alternative viable économiquement et techniquement pour le traitement des eaux. Cependant, la photocatalyse ne peut être utilisée seule comme procédé de traitement de l'eau (lixiviats, effluents domestiques, agricoles et industriels). Elle est peu adaptée aux effluents ayant une Demande Chimique en Oxygène (DCO)¹¹¹ élevée.

D'après les résultats obtenus dans le Chapitre I, nous avons montré que pour éliminer 90% du Diuron contenu dans une solution à $[\text{Diuron}] = 10 \text{ mg/L}$ (temps ensoleillé, le catalyseur utilisé est le papier cellulosique, mode recirculation), il fallait irradier pendant deux heures. Alors que pour les dix derniers pourcents il faut environ deux heures et demie de traitement supplémentaire.

La photocatalyse doit être combinée à d'autres techniques de traitement des eaux, comme l'adsorption complémentaire sur **charbons actifs**, pour être plus efficace.

"L'idée" est de trouver une méthode complémentaire à la photocatalyse solaire qui éliminera ces dix derniers pourcents dans une durée acceptable et avec un coût relativement faible telle que l'adsorption sur charbon activé (par exemple en période nuageuse ou la nuit).

Nous utiliserons le charbon actif, issu des déchets de coco abondants en Côte d'Ivoire. Dans le deuxième chapitre, nous avons optimisé les opérations de préparation du charbon actif à partir de ces coques de coco. Les tests d'adsorption effectués ont montré qu'il serait possible de traiter les eaux usées uniquement par adsorption sur ces charbons actifs. Mais, ce procédé qui est un phénomène de transfert, nécessite une grande quantité de charbon actif et déplace la pollution (ce qui pose le problème du devenir des charbons actifs saturés de polluants).

La combinaison des deux procédés permettra donc d'utiliser moins de charbons actifs. En effet, l'utilisation en "affinage" du charbon actif diminue le risque d'atteindre le point de saturation trop rapidement, ce qui permettra de traiter de plus grands volumes considérables de solution avant de changer la cartouche de charbon actif. De plus techniquement nous pouvons imaginer un procédé de photocatalyse le jour et d'adsorption la nuit.

L'objectif de ce chapitre est donc d'étudier la combinaison des deux procédés : photocatalyse solaire et adsorption, de montrer les avantages éventuels (notamment par rapport à l'adsorption seule) et enfin de proposer une installation à l'échelle du laboratoire qui permettra de traiter plusieurs litres d'une solution contenant des pesticides.

III.2 Etat de l'art de la Photocatalyse combinée à d'autres types de procédés

III.2.1 Introduction

La photocatalyse est une nouvelle méthode capable d'éliminer plusieurs composés organiques récalcitrants. Toutefois, bien que la photocatalyse se soit avérée être suffisante pour la destruction d'une grande variété de composés, dans certains cas, la minéralisation complète est difficile à atteindre. Dans certains cas, elle peut être complétée par des méthodes classiques (adsorption, filtration, floculation, traitement biologique, traitement physique ou chimique), ou d'autres méthodes d'oxydation avancées (Fenton, sonolyse, peroxyde, ozone). Dans ces combinaisons, un effet de synergie est généralement observé. La photocatalyse combinée à un autre type de traitement pourrait améliorer l'efficacité des traitements des eaux. Nous décrirons dans ce paragraphe quelques couplages photocatalyse/autre procédé qui ont été décrits.

III.2.2 Photocatalyse et Plasma froid

Les résultats du couplage **plasma froid/photocatalyse** pour le traitement du méthanol contenu dans l'air, ont montré un effet de synergie entre ces deux technologies de purification de l'air, principalement attribué à l'ozone généré par plasma et qui améliore la production des radicaux hydroxyles, bénéfiques à la photocatalyse^{112,113}. Dans l'utilisation simultanée du

plasma et de la photocatalyse, les espèces générées par le plasma sont facilement désactivées au contact du photocatalyseur. Il est difficile d'assurer, dans le même réacteur, la formation du plasma et une optimisation d'irradiation du photocatalyseur par la lampe à UV (les UV produits par le plasma sont faibles)¹¹⁴.

III.2.3 Photocatalyse et réactions biologiques

Le traitement des effluents (urbains ou industriels) fait souvent intervenir des processus biologiques aérobies. Toutefois, lorsque les rejets présentent une faible part de composés biodégradables (comme par exemple les lixiviats des décharges municipales anciennes, certains rejets de l'industrie chimique...), les traitements biologiques sont peu efficaces ou insuffisants. Le couplage **photocatalyse/traitement biologique** permet d'améliorer le traitement des lixiviats¹¹⁵. Dans une thèse effectuée au laboratoire¹¹⁶ à Saint Avold, des études expérimentales ont mis en évidence une augmentation de la biodisponibilité du carbone organique pendant l'irradiation des acides humiques, indiquant que la photocatalyse a permis de fractionner les macromolécules de ces composés pour les rendre biodégradables¹¹⁷. Les tests de laboratoire suggèrent un mécanisme en deux étapes : une première étape de photodépolymérisation, et une seconde de dégradation photocatalytique des petites molécules formées. C'est un résultat très encourageant pour l'application d'un système photocatalytique et biologique couplé pour le traitement des lixiviats de décharges, illustré par la **Figure III. 1**, où le procédé photocatalytique est placé entre deux traitements biologiques.

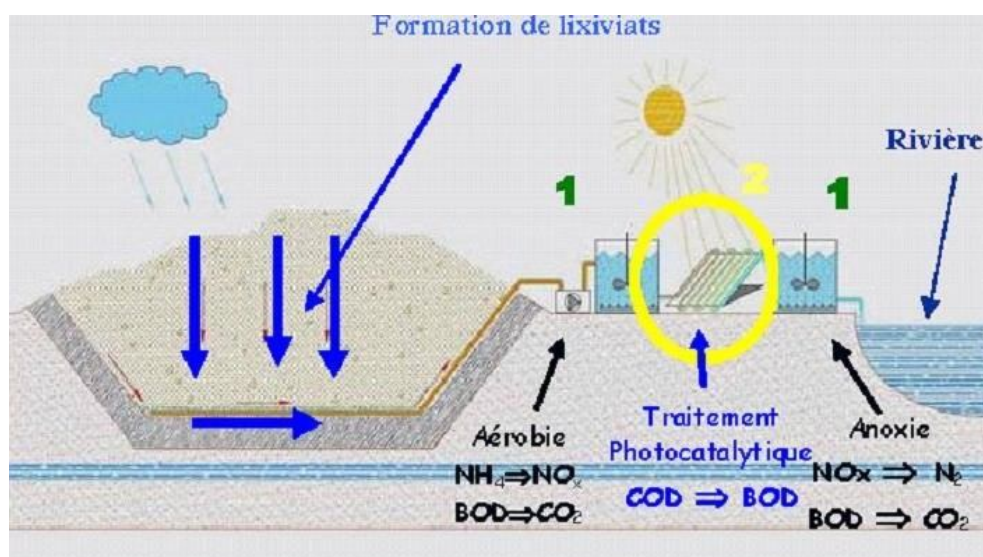
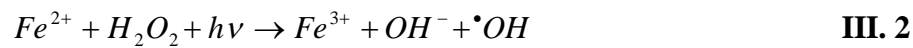
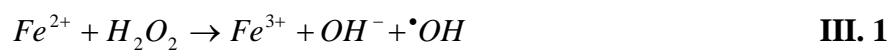


Figure III. 1 : Co-traitement biologique et photocatalytique des lixiviats. La photocatalyse permet de transformer le carbone organique dissous (COD) en dérivé biodégradable (DBO) consommé lors de la dénitrification de l'azote dans le bassin anoxique situé en aval du traitement photocatalytique¹⁰.

III.2.4 photocatalyse et réactions de Fenton

Le **procédé photo-Fenton**, est un procédé de détoxification de photocatalyse homogène. Il est basé sur la production des radicaux hydroxyles (HO^\bullet) par le réactif de Fenton (H_2O_2 ajouté au sel de Fe^{2+}). Le réactif de Fenton se compose d'une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène et d'ions ferreux qui est une source importante de production de radicaux hydroxyles (**III.1**). La réaction photo-fenton (**III.2**) produit des radicaux hydroxyles supplémentaires.



Le principal avantage du procédé photo-Fenton est sa sensibilité à la lumière à des longueurs d'onde ≤ 600 nm (≤ 400 nm pour le TiO_2). Ce qui favorise une bonne pénétration de la lumière. Le contact entre les polluants et l'agent oxydant est intime, en raison de la phase homogène (**Figure III. 2**).

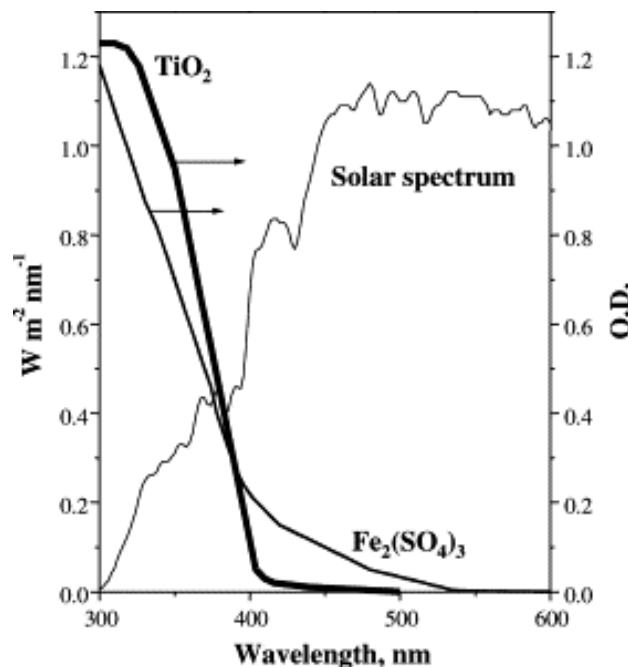


Figure III. 2: Spectre solaire typique de la plate forme solaire de Almeria (Espagne), comparé à la densité optique (OD, longueur du chemin optique 1 cm) d'une solution de $Fe_2(SO_4)_3$ (0,25 mM, en Fe) et le spectre d'absorption de la poudre de TiO_2 .

Le pH acide requis ($2 \leq \text{pH} \leq 4$) et la nécessité d'éliminer le fer après la réaction, sont des paramètres défavorables à la réaction photo-fenton. La faisabilité du procédé photo-fenton pour le traitement des eaux fortement contaminées par les pesticides, a été démontrée dans les expériences sur le 4-chlorophenol¹¹⁸, le metabromuron et l'isoproturon¹¹⁹, l'acide p-nitrotoluène-o-sulfonique¹²⁰, et le mélange de dix pesticides¹²¹.

III.2.5 Photocatalyse et ozonation

La **photocatalyse et l'ozonation** sont les technologies de traitements les plus populaires comparées aux autres procédés d'oxydation avancées (POAs) comme le présente la large quantité de travaux disponibles dans la littérature. Le principe des POAs est la production des radicaux libres ($^{\circ}\text{OH}$) très réactifs. Par conséquent, la combinaison de deux ou plusieurs POAs améliore la formation de radicaux libres. Ce qui contribue à l'augmentation du taux d'oxydation. L'utilisation combinée de la photocatalyse et de l'ozonation est prometteur, car la combinaison de ces deux procédés conduit à un puissant oxydant capable de détruire les composés organiques récalcitrants. Ces composés organiques les plus récalcitrants se décomposent ensuite rapidement en CO_2 , H_2O ou en ions (Cl^- , NH_4^+ , ...). Sanchez et al.¹²² ont combiné les deux méthodes pour éliminer l'aniline contenue dans l'eau, et ont constaté que sa vitesse de décomposition est plus grande. En effet, selon ces auteurs, l'aniline est minéralisée à 97% au bout de sept heures en présence du couplage TiO_2/O_3 , tandis que dans ce même laps de temps, il est de 8,8 % et 44 % de réduction du TOC, respectivement pour la photocatalyse ou seules l'ozonation. Wang et al.¹²³ sont allés plus loin dans l'étude de la décomposition de l'acide formique dans une solution aqueuse par photocatalyse, ozonation et leur combinaison. Ils ont montré que la constante vitesse de dégradation de l'acide formique par la combinaison photocatalyse/ozonation est même plus élevée que la somme des constantes de vitesses de dégradation lorsque l'acide formique est traité individuellement par photocatalyse ou ozonation ($k_{\text{photoca}} = 0,0648 \text{ g/m}^3/\text{mn}$; $k_{\text{ozonat}} = 0,0944 \text{ g/m}^3/\text{mn}$; $k_{\text{combin.}} = 0,2090 \text{ g/m}^3/\text{mn}$). Ce qui indique la présence d'un effet synergétique de la photocatalyse combinée à l'ozonation.

II.2.6 Couplage photocatalyse/adsorption sur charbon actif

La plupart des études de couplage photocatalyse/adsorption, portent sur les modes de fabrication de nouveaux matériaux composites : TiO_2 -adsorbant. Plusieurs types d'absorbants peuvent être utilisés : silice, alumine, zéolithe¹²⁴ et surtout le charbon actif (CA) qui est l'objet

de notre étude. Le charbon actif peut être combiné à la photocatalyse sous diverses formes : particules¹²⁵, fibres¹²⁶ ou de poudre¹²⁷.

L'utilisation de filtres de charbon actif enduits de TiO₂ a permis de mettre en évidence l'influence de l'humidité et la formation de sous-produits. Par exemple, une augmentation de l'efficacité de dégradation de NO et des BTX d'un facteur sept pour de fortes humidités a ainsi été constatée¹²⁸ en phase gaz.

Il a été démontré que l'efficacité du mélange mécanique TiO₂/CA dépend de la nature du CA et du TiO₂. L'adsorption dépend de la chimie de surface du CA. En effet, le mécanisme d'adsorption du CA est lié à la nature des groupes fonctionnels de surface^{129,127}. L'hypothèse de la concentration des polluants sur l'adsorbant, de leur diffusion vers le TiO₂ puis de leur oxydation est alors avancée¹³⁰. Dans le mélange mécanique TiO₂/CA, le CA perturbe la transmission de la lumière UV-Vis vers la surface de TiO₂, mais, il compense largement cet inconvénient par l'effet bénéfique qu'il a sur la sorption du polluant et donc sur son transfert vers le TiO₂. D'après les auteurs, cela a pour effet de diminuer de façon importante, la concentration dans la solution des intermédiaires de dégradation, mais aussi d'accélérer la réaction de photocatalyse (minéralisation des composés)^{131,132}. On note aussi, une décantation rapide des particules de TiO₂/CA qui permet une bonne séparation sur filtre des matériaux et de l'eau.

Enfin, le couplage des techniques de photocatalyse et d'adsorption peut également être abordé de façon séparée. La photocatalyse du Diuron peut être suivie de son adsorption sur charbon actif, dans les conditions expérimentales définies. Notre objectif est de traiter des eaux polluées à partir d'éléments simples et facilement utilisables (les coques de noix de coco et le soleil). Il serait intéressant de combiner les deux techniques complémentaires mais avec deux réacteurs séparés pour obtenir un effet synergique conduisant à la réduction du carbone organique total, et donc de la pollution.

Il s'agit en fait d'élaborer un système efficace et peu coûteux, facile à utiliser avec peu de maintenance et peu gourmand en énergie. Dans ce système l'adsorption viendra en complément de la photocatalyse pour traiter les eaux usées destinées aussi à l'alimentation. On envisagera un traitement alterné en mode jour (photocatalyse solaire) et mode nuit (adsorption sur charbon actif).

III.3 Etudes préliminaires au couplage photocatalyse/adsorption sur charbon actif pour le traitement des eaux

Nous avons pour objectif d'étudier l'efficacité et les avantages éventuels d'un couplage photocatalyse/adsorption ou d'une utilisation successive de ces deux procédés. Notre but est de trouver un procédé propre et économique. Nous avons effectué une série de tests photocatalytiques et d'adsorption sur le charbon activé (déchets de coques de noix de coco d'origine ivoirienne), dont l'issue nous permettra de justifier le choix des procédés que nous utiliserons pour la suite de nos investigations.

III.3.1 Tests Photocatalytiques sur des réacteurs à lit fixe ruisselant

Nous avons montré dans le chapitre 1, qu'il était possible de traiter l'eau contenant du Diuron par photocatalyse hétérogène. Le traitement des eaux naturelles doit se faire sur des volumes beaucoup plus importants (plusieurs centaines de litres). L'utilisation de la lumière solaire serait un avantage dans la mise au point des stations de traitements pour les pays en développement. L'énergie solaire est gratuite, accessible et abondante dans les zones tropicales et désertiques.

III.3.1.1 Etudes expérimentales de la photocatalyse solaire en fonction des réacteurs

Des expériences ont prouvé que la photocatalyse est un phénomène de surface¹³³. Elle est fonction de la surface d'irradiation et de la quantité de catalyseur utilisée. La réalisation d'un réacteur ou d'une série de réacteurs pour traiter des grands volumes d'eau reviendrait à augmenter la surface à la lumière de ceux-ci. La réalisation de nos expériences sur des réacteurs de différentes surfaces a été faite dans l'optique d'utiliser la lumière solaire, mais également de traiter des volumes relativement importants en augmentant la surface irradiée du réacteur.

Nous étudierons la faisabilité de la jonction des réacteurs pour le traitement de l'eau en un seul passage par « ruissellement », en vue de le coupler à l'adsorption sur du charbon actif en un seul passage sur la colonne. Pour ce faire, nous avons utilisé deux réacteurs photocatalytiques, que nous avons disposés comme suit :

- ✚ le petit réacteur seul : r (**Figure III. 3**)
- ✚ le grand réacteur seul : R (**Figure III. 4**)
- ✚ la jonction des deux réacteurs : R+ r (**Figure III. 5**)

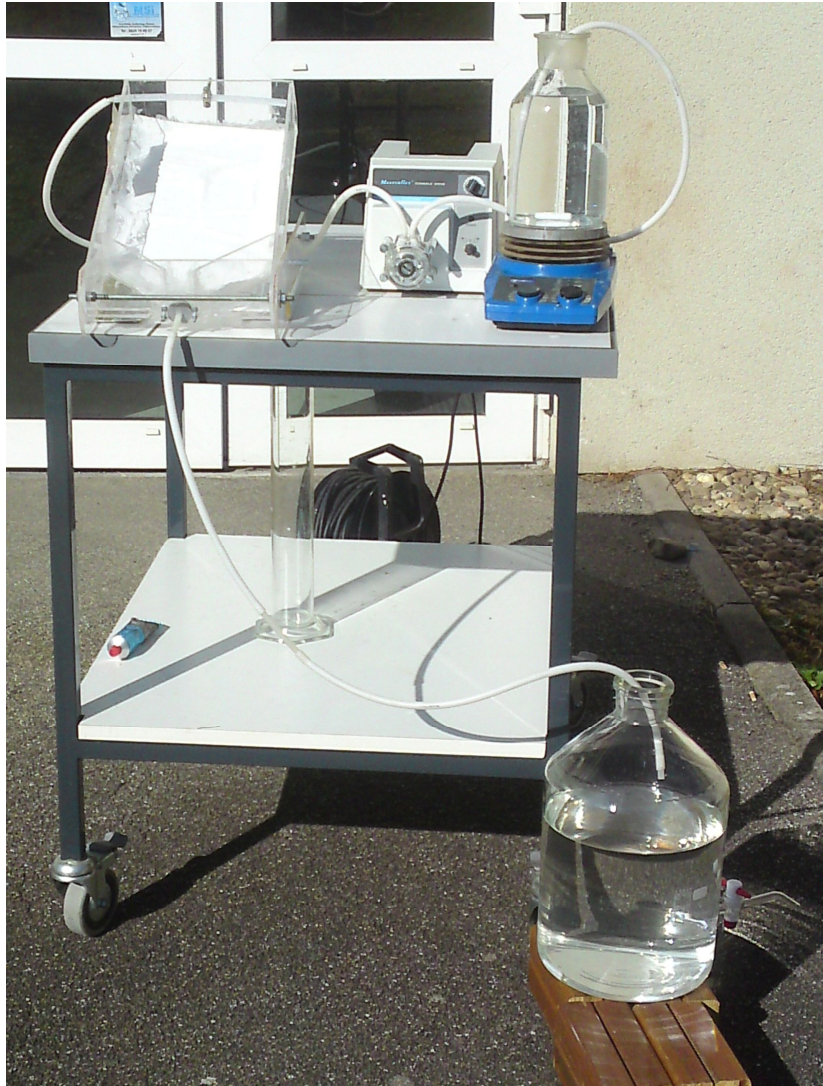


Figure III. 3 : Dispositif expérimental utilisé pour les tests photocatalytiques effectués sur le petit réacteur simple (r).



Figure III. 4 : Dispositif expérimental utilisé pour les tests photocatalytiques effectués sur le grand réacteur simple (R).



Figure III. 5 : Dispositif expérimental utilisé pour les tests photocatalytiques effectués sur la jonction des deux réacteurs simples (R+r).

Les conditions expérimentales présentées sont décrites dans le **Tableau III. 1**. Le support cellulosique a été utilisé, car il convient plus à notre dispositif expérimental (Voir la conclusion du Chapitre 1).

Tableau III. 1: Récapitulation des conditions expérimentales de photocatalyse solaire du Diuron (10mg/L) effectuées avec les différents réacteurs au mois de Juin 2009 à Saint Avold (France)

REACTEUR		Petit réacteur (r)	Grand réacteur (R)	Jonction (R+r)
Dimensions du réacteur	Longueur (cm)	43	100	143
	Largeur (cm)	23	50	73
Le support cellulosique	Surface (cm ²)	782	4050	4832
	Masse (g)	9	35	44
	Masse TiO ₂ (g)	1,8	7	8,8
Débit (pompe seule 100ml/min)		80 mL/min	69 mL/min	45 mL/min
Date, Condition météo	Date	25/05/2009	26/05/2009	27/05/2009
	Condition météo	ensoleillé	nuageux	Très ensoleillé
Δt entre deux tests successifs		5 minutes	5 minutes	5 minutes

Nous avons effectué trois séries de tests en fonction des réacteurs et donc de la surface du photocatalyseur irradiée (r, R ou R+r). Pour chaque série, nous effectuons quatre tests photocatalytiques à l'extérieur en fonction des conditions atmosphériques (**Tableau III. 1**) :

- ✚ le premier test consiste à faire ruisseler une fois sur le réacteur (r, R ou R+r) une solution de Diuron (10mg/L ; 2 L), toute la solution est recueillie dans un récipient en verre. Avant sa réutilisation pour le second test, une quantité est prélevée à l'aide d'une pipette pasteur pour être analysée à l'HPLC et au TOC. L'énergie reçue par le(s) photoréacteur(s) est suivie avec le radiomètre (sonde 300-400 nm). D'après Malato et al⁵², les équations suivantes sont appliquées :

$$E_{UV,n} = E_{UV,n-1} + \Delta t \cdot UV_{G,n} \cdot \left(\frac{A_r}{V_t} \right)$$

$$\Delta t = t_n - t_{n-1} [s]$$

Où, $E_{UV,n}$ est l'énergie cumulée par le réacteur à un instant t donné (en J/L) ;

$UV_{G,n}$ est la puissance reçue par le réacteur à l'instant t_n (en J/s m²) ;

Δt est l'espace temps entre deux mesures consécutives (en s) ;

A_r est la surface d'irradiation (en m²) ;

V_t est le volume total de la solution à traiter (en L).

- ✚ le second test est similaire au premier, la différence est due à la réutilisation de la solution résiduelle du précédent test, contrairement à l'étude du vieillissement (on utilisait une nouvelle solution de diuron) ;
- ✚ dans ce troisième test, le même protocole est utilisé ici, avec la solution résiduelle du second test ;
- ✚ de idem pour le quatrième test, toujours avec la solution résiduelle du trois.

Les résultats obtenus seront analysés dans le paragraphe suivant.

III.3.1.2 Analyses des résultats de la photocatalyse solaire en fonction des réacteurs

L'ensemble des résultats de cette étude préliminaire a été reporté dans le **Tableau III. 2**. Chaque test correspond à un passage complet d'une solution aqueuse de Diuron (2 litres). Il faut 25, 29 et 45 minutes pour que l'ensemble de la solution s'écoule dans le réacteur (respectivement r, R et r+R). dans la dernière colonne nous avons calculé l'énergie reçue cumulée par la solution en fonction du nombre de passage.

Tableau III. 2 : Récapitulation des résultats des tests photocatalytiques sur le Diuron (10mg/L) réalisés à l'extérieur sur les différents réacteurs (solution de départ : TOC = 7,62 mol/L ; $C_0=10$ mg/L).

Réacteurs		C (mg/L)	TOC (mg/L)	E _{UV} (KJ/L)	
				Par passage	Cumulée
Petit réacteur (r)	Test 1	6,9	6,93	0,45	0,45
	Test 2	4,7	6,1	0,31	0,76
	Test 3	3,2	5,26	0,25	1,01
	Test 4	1,82	3,73	0,28	1,29
Grand réacteur (R)	Test 1	6,2	6,02	0,60	0,60
	Test 2	3,6	5,43	0,57	1,17
	Test 3	1,6	4,67	0,57	1,74
	Test 4	0,9	4,04	0,49	2,26
Jonction (R+r)	Test 1	3,8	4,27	2,20	2,20
	Test 2	1,6	3,81	2,71	4,91
	Test 3	0,8	3,43	1,76	6,67
	Test 4	0,0	2,90	2,61	9,28

L'évolution de la concentration en Diuron et en Carbone Organique Total montre fort heureusement que la surface du réacteur est un critère important dans la construction d'une installation de traitement de l'eau par ce procédé. On remarque que même si le temps est nuageux, le système est quant même efficace (test avec le grand réacteur). Il semble également que la minéralisation soit plus dépendante de l'ensoleillement que la dégradation du Diuron.

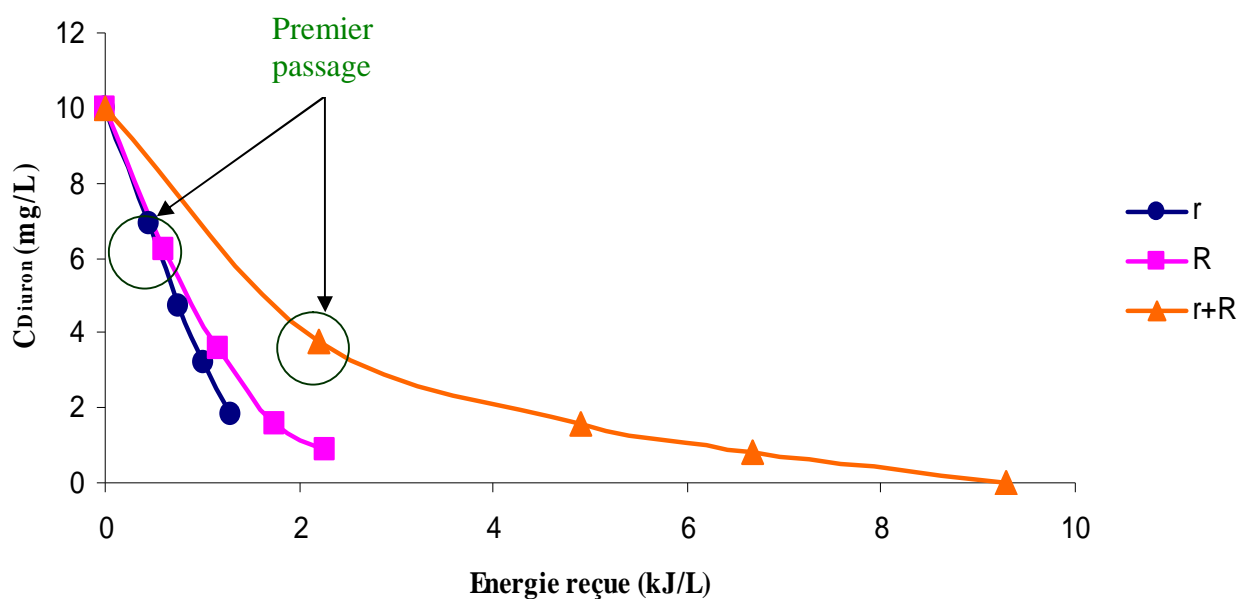


Figure III. 6 : Evolution des concentrations en Diuron en fonction de l'ensoleillement.

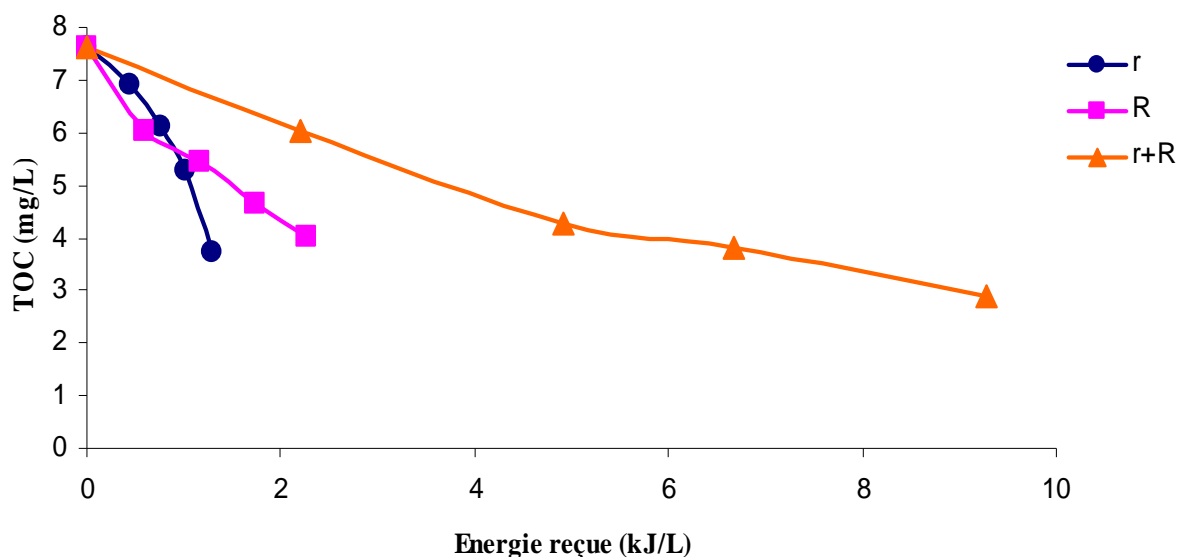


Figure III. 7 : Evolution des concentrations en TOC en fonction de l'ensoleillement.

Figure III. 6 et

Figure III. 7 nous avons tracé l'évolution des concentrations en Diuron et en TOC en fonction de l'ensoleillement.

Les résultats confirment l'efficacité du système pour éliminer le Diuron (**Figure III. 6**), mais aussi la faible vitesse de minéralisation (

Figure III. 7).

On remarque également qu'il n'est pas nécessaire d'avoir un soleil intense mais qu'il faut que la durée de l'irradiation soit importante.

En conclusion, avec nos réacteurs il n'est pas possible de faire le traitement de la solution avec un seul passage dans le réacteur puis de l'envoyer sur la cartouche de charbon activé. Nous avons donc décidé de faire un premier traitement photocatalytique en recirculation jusqu'à avoir un abattement d'environ 90% de la solution de Diuron. Puis de prendre cette solution pour la traiter sur charbon actif afin d'éliminer l'ensemble des composés organiques (Diuron et ses sous produits de photodégradation) encore présents dans l'eau.

III.3.2 Le charbon actif utilisé

III.3.2.1 Préparation et caractérisations du charbon actif

Nous avons utilisé du charbon de coques de noix de coco préparé de façon artisanal en Côte d'Ivoire pour élaborer notre charbon actif. Les conditions expérimentales sont celles qui ont été optimisées au chapitre 2. Elles sont rappelées dans le

Tableau III. 3. Notre objectif était de valoriser les déchets de coque de coco en matière première pour des applications industrielles et/ou environnementales (réduction des odeurs, traitements des eaux), ce qui permettrait à ces producteurs locaux de créer une filière économique à partir de ces charbons obtenus de façon artisanale. Aussi, nous pouvons mieux valoriser ces charbons préparés de manière artisanale, en charbon actif directement. Ce qui serait un gain du point de vu, énergétique, économique et logistique dans l'élaboration industrielle des charbons actifs.

Tableau III. 3 : Caractéristiques des étapes de la préparation au Laboratoire de Chimie et Méthodologie pour l'environnement (LCME, Université de Metz) du charbon (carbonisation artisanale) actif utilisé dans nos tests.

ECHANTILLON DE CHARBON ACTIF PREPARE		
<u>PYROLYSE</u>	Lieu de la pyrolyse artisanale	Assinie Village, Côte d'Ivoire
	Paramètres (gaz, débit de gaz, température du four, temps de pyrolyse)	VARIABLES
<u>ACTIVATION</u>	Durée du plateau	3 heures
	Gaz utilisés	N ₂ + CO ₂
	Débit du gaz (mL /mn)	100
	Température du plateau (°C)	800
	Vitesse de montée en température	20°C/mn (de 20°C à 800°)
<u>POST-TRAITEMENT OXYDATIF (sous air)</u>	Durée du plateau	2 heures
	Gaz utilisés	Air
	Débit du gaz (mL /mn)	100
	Température du plateau (°C)	290
	Vitesse de montée en température	5°C/mn (de 20°C à 290°C)

Après l'activation, des tests de caractérisations ont été effectués suivant les protocoles décrits au Chapitre 2. Nous avons déterminé la surface spécifique (BET), le pH du charbon actif et les paramètres de Boehm (

Tableau III. 4).

Tableau III. 4 : Quelques caractéristiques physiques, chimiques et structurales de l'échantillon préparé à partir des charbons de coque de coco d'origine ivoirienne (masse de départ : 500g et masse de charbon actif obtenu après tous les traitements : 215g).

ECHANTILLON DE CHARBON ACTIF PREPARE			
PHYSIQUES	Rendement (%)	43	
	Q_m (mmol g^{-1})	4,54	
	R^2	0,998	
	S_{BET} (m $^2g^{-1}$)	443	
CHIMIQUE (Boehm, pH)	Acides (méq/g)	-OH	0,172
		-COO-	1,038
		-COOH	2,780
	Bases (méq/g)	1,075	
	pH résiduel	10,2	
STRUCTURES	Taille des grains	1 mm < ϕ < 2 mm	
	Aspect	Paillettes	

Le charbon préparé a une acidité totale (3,89 méq/L) de surface plus élevée que sa basicité totale (1,075 méq/L) à cause de la forte présence des groupements carboxyliques à la surface. Le pH de l'eau résiduelle après imprégnation du charbon actif, est essentiellement basique. Cette basicité de cette eau filtrée pourrait être due à la présence de minéraux dans le matériau de départ. Cependant, la détermination de la composition de ces minéraux n'a pu être faite. La surface spécifique calculée (443 m $^2/g$), est similaire à celle au charbon actif oxydé dans le chapitre 2. Nous avons utilisé le même protocole. Ce charbon de départ a été préparé à la manière artisanale, à partir des coques de coco. Ces résultats sont similaires et montrent la bonne reproductibilité des expériences.

III.3.2.2 Isotherme d'adsorption du Diuron et modélisation sur le charbon actif préparé au LCME (Université de Metz)

L'adsorption du Diuron à différentes concentrations initiales en Diuron a été réalisée sur le charbon actif. Les paramètres des modèles de Langmuir et de Freundlich ainsi que les

coefficients de corrélation entre les données expérimentales et les données calculées par ces deux modèles sont résumés dans le **Tableau III. 5**.

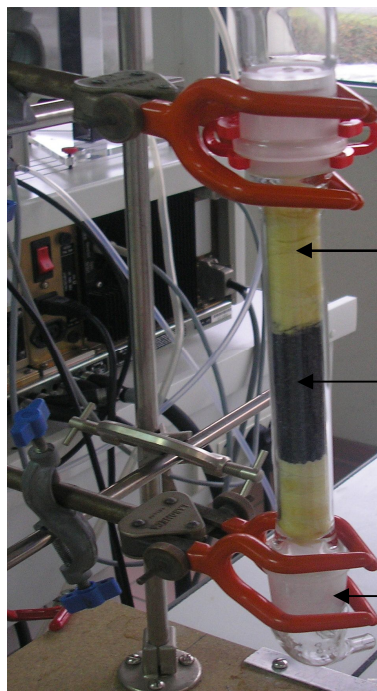
Tableau III. 5 : Paramètres des modèles de Langmuir et Freundlich pour la modélisation de l'isotherme d'adsorption du Diuron sur le charbon actif

Modèle de Langmuir			Modèle de Freundlich		
$Q_e = \frac{Q_{\max} (C_e \cdot K_L)}{1 + C_e \cdot K_L}$			$Q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}}$		
Q_{max} (mg/g)	K_L (L/mg)	R² (Coefficient de corrélation)	K_F (mg/g).(mg/L) ^{1/n}	1/n	R² (Coefficient de corrélation)
24,45	0,404	0,98	0,845	1,11	0,96

Les deux types de modélisation ont des résultats différents avec des coefficients de corrélation proches. La quantité adsorbée à l'équilibre est assez faible ($Q_{\max} = 24,45$ mg/g). Cette faible capacité est due au fait qu'en présence d'une concentration faible en adsorbat, les forces de diffusion du soluté vers l'adsorbat deviennent plus faibles¹³⁴.

III.3.2.3 Etude de l'adsorption du Diuron sur une colonne de charbon actif

Dans ce paragraphe nous comparerons l'efficacité de l'adsorption du Diuron sur une colonne de charbon actif (**Figure III. 8**) en fonction du mode de traitement utilisé. Ces expériences nous permettront de choisir le mode de traitement pour le traitement couplé photocatalyse / adsorption sur charbon actif.



Diamètre de la colonne : 32 mm

Longueur moyenne du lit : 65 mm

Laine de verre

Charbon actif préparé au laboratoire (10g)

Embout en verre

Figure III. 8 : Cartouche de charbon actif préparée au laboratoire (10 g de charbon actif).

Dans les expériences suivantes, nous avons utilisé une cartouche de charbon actif (10 g, choisi arbitrairement) sur laquelle nous traitons des solutions résiduelles de Diuron.

La solution résiduelle de Diuron a été préalablement traitée par photocatalyse solaire (2 heures, 75 à 80% de dégradation). 20 litres de solution résiduelle (Diuron et ses sous produits de dégradation) ont été obtenues en traitant quatre solutions de 5L (10 mg/L), pendant 2 heures. Après chaque opération, nous recueillons la solution résiduelle. A la fin de ces traitements, nous avons mesuré la concentration totale de Diuron résiduelle (4 mg/L). Les deux expériences effectuées sont décrites **Figure III. 9** et **Figure III. 10**.

III.3.2.3.1 Traitement en mode dynamique (« dropwise »)

Les conditions expérimentales sont décrites comme suit :

- ✚ Volume de la solution traitée : 10 L ;
- ✚ Type de solution : Solution résiduelle de Diuron traitée. pendant deux heures en photocatalyse solaire contenant des sous produits de la réaction et environ 4 mg/L de Diuron ;
- ✚ Masse du charbon actif utilisé dans la colonne : 10 grammes ;

- Fréquence de prélèvement : les échantillons sont prélevés à l'aide d'une pipette pasteur à 1, 2, 3, 4, 6,8 et 10 litres. Soit 30 mn/L
- Durée de l'expérience : environ 300 minutes ;
- Débit de la pompe : 30 mL/mn choisis arbitrairement pour mieux apprécier les résultats obtenus.

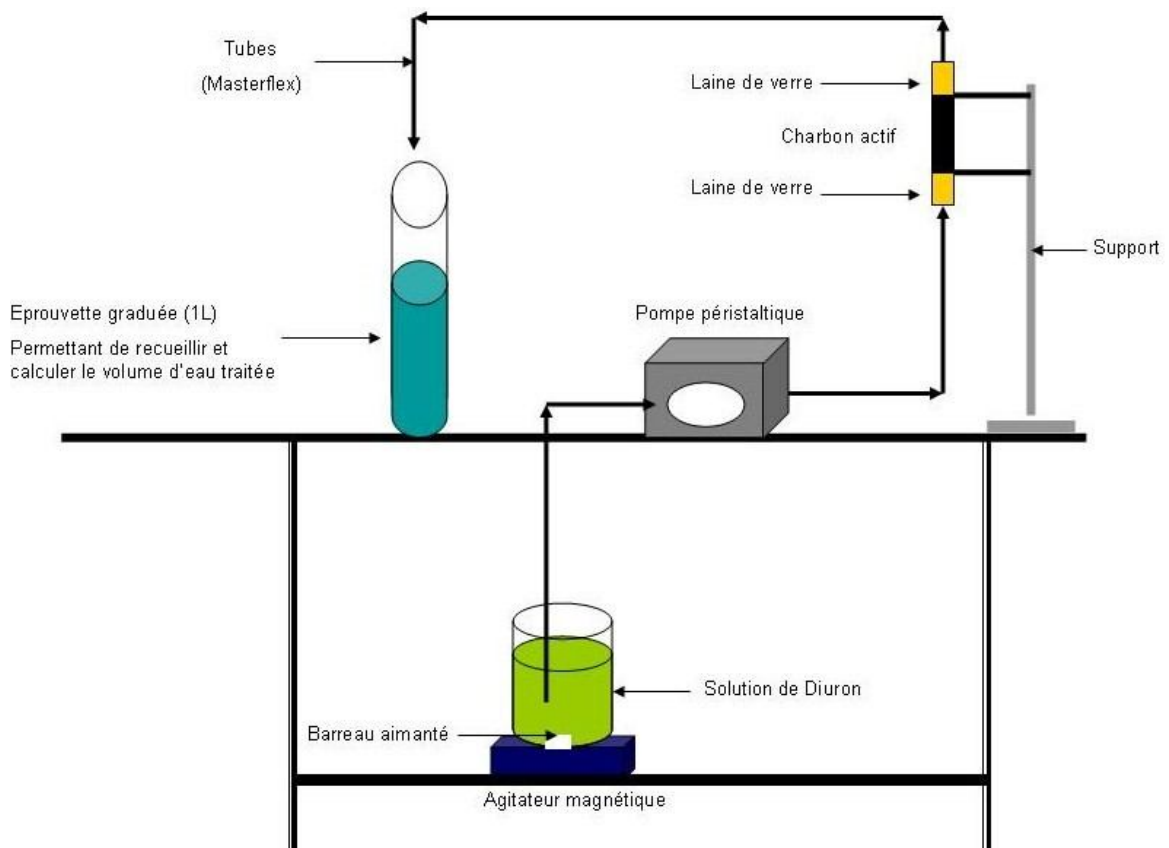


Figure III. 9 : Schéma synoptique du traitement de la solution résiduelle obtenue après photocatalyse du Diuron (10 mg/L initial) par adsorption sur C.A. pendant 120 minutes à l'extérieur (60% d'élimination observée expérimentalement).

III.3.2.3.2 Traitement en mode Batch (« recirculation »)

Les conditions expérimentales sont décrites comme suit :

- Volume de la solution traitée : 10 L ;
 - Type de solution : Solution résiduelle de Diuron traitée. pendant deux heures en photocatalyse solaire contenant des sous produits de la réaction et environ 4 mg/L de Diuron ;
- Masse du charbon actif utilisé dans la colonne : 10 grammes ;

- ✚ Fréquence de prélèvement : les échantillons sont prélevés à l'aide d'une pipette pasteur par intervalles de temps;
- ✚ Durée de l'expérience : environ 300 minutes ;
- ✚ Débit de la pompe : 500 mL/mn.
- ✚ Nombre de passage de la solution totale : 15 passages

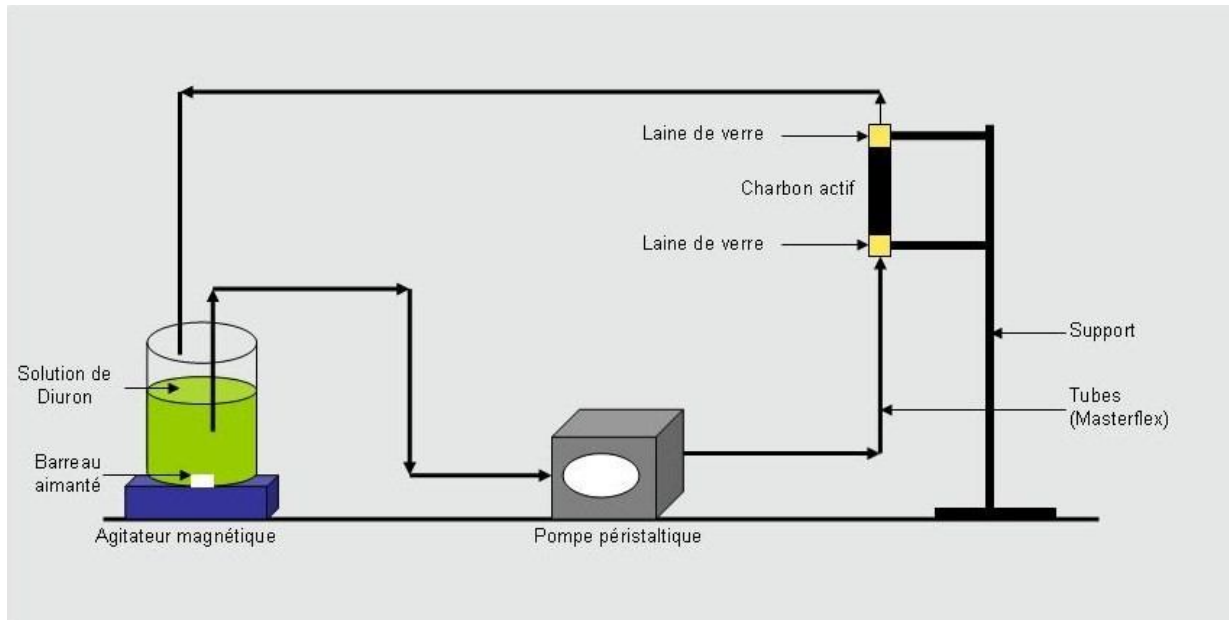


Figure III. 10 : Schéma synoptique de l'élimination du Diuron et sous produits par adsorption sur C.A. (recirculation).

Les concentrations en Diuron sont déterminées par spectroscopie UV-Visible, sur l'appareil LIBRA S12. La courbe de la concentration résiduelle de Diuron (mg/L) en fonction du temps (minutes) de traitement est présentée à la **Figure III. 11**.

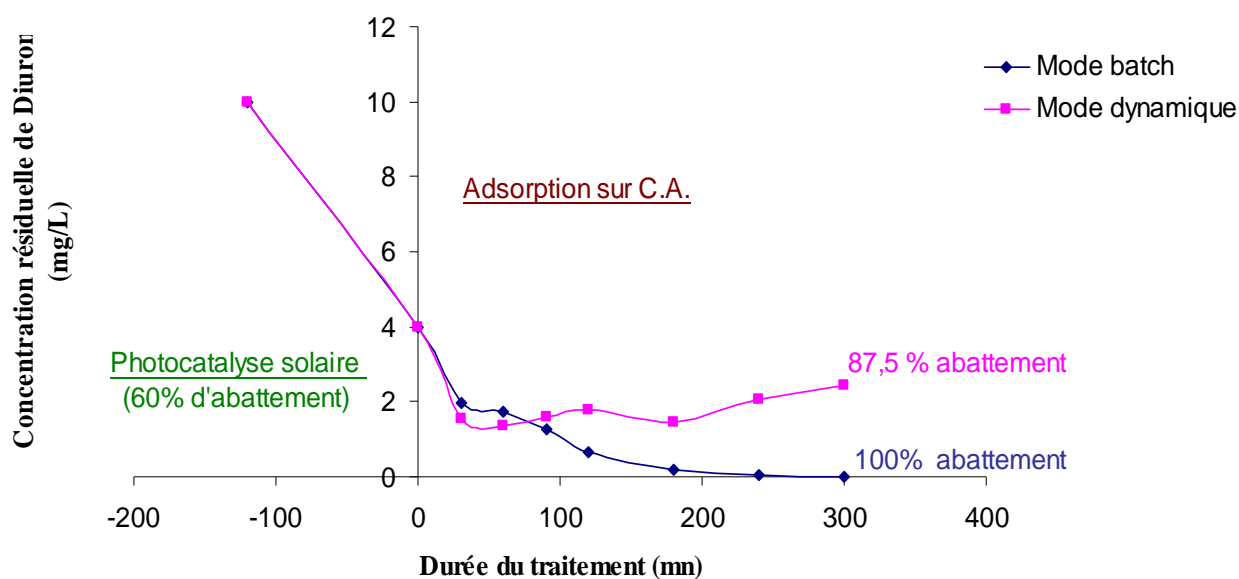


Figure III. 11 : Cinétiques d'adsorption du Diuron sur le charbon actif, après photocatalyse (60% de diuron dégradé) : deux types de traitements sont utilisés : recirculation et un seul passage lent.

Les résultats de l'expérience effectuée en recirculation sont meilleurs que ceux effectués en mode dynamique. En effet, en mode dynamique, nous avons un seul passage de la solution, nous avons ici une « courbe de percée » pour laquelle le phénomène d'adsorption/désorption est visible, tandis que dans la recirculation, ce phénomène est moins visible. De plus lorsque nous calculons la fréquence de passage en recirculation en fonction du débit, nous avons quinze passages. Ce qui est assez significatif pour adsorber la totalité du Diuron et des sous-produits de la photodégradation. La méthode de recirculation convient mieux au traitement combiné photocatalyse /adsorption sur charbon actif.

En conclusion, nous avons montré que dans notre cas, il est plus avantageux d'effectuer un traitement par photocatalyse suivie de l'adsorption sur charbon actif, en recirculation pour traiter une solution de Diuron.

Pour la suite de nos travaux, nous allons étudier la procédure suivante :

- ✚ Photodégradation au soleil pendant environ 2 heures (75 à 90% de décomposition photocatalytique du Diuron) ;
- ✚ Traitement de la solution résiduelle par adsorption sur charbon actif pendant 90 minutes environ (pour éliminer les composés organiques restants).

Nous étudierons les effets de synergie du couplage. Pour cela nous comparerons les trois types de procédés : Photocatalyse-Adsorption sur charbon actif-Photocatalyse/adsorption sur charbon actif.

III.4 Protocole expérimental de l'utilisation successive de la photocatalyse et de l'adsorption sur charbon actif

Les conditions opératoires des expériences que nous effectuerons dans cette partie ont été déduites de nos précédents travaux. Ces tests ont pour objectifs d'optimiser le traitement combiné (photocatalyse/Adsorption sur charbon actif), qui est le but de cette thèse. Les expériences visent à comparer les performances des procédés séparés (photocatalyse solaire et adsorption sur charbon actif), avec le système combiné. Nous décrivons les conditions expérimentales adoptées dans ce paragraphe. Les conditions générales des expériences sur la dégradation photocatalytique et l'adsorption sur le charbon actif du diuron sont les suivantes :

- ✚ Volume de la solution aqueuse de Diuron : 2L ;
- ✚ Concentration initiale de la solution : 10 mg/L ;
- ✚ Débit moyen de la pompe péristaltique : 250 mL/mn ;
- ✚ Durée de l'expérience : 240 minutes.

III.4.1 Dégradation photocatalytique (voir Chapitre 1)

Le mode opératoire de l'expérience de dégradation photocatalytique est décrit dans le chapitre 1 sur la photocatalyse et présenté dans les **Figure III. 12** et **Figure III. 13**. Les expériences ont été réalisées à l'extérieur sous différentes conditions climatiques (temps ensoleillé, parfois nuageux). Elles ont été effectuées le 26 Août 2009 à 14 heures.



Figure III. 12 : Réacteur simple réalisé à partir de chutes de PMMA. Cette installation est utilisée à l'extérieur du laboratoire, pour les expériences au soleil (le 26 Août 2009 à 14h).

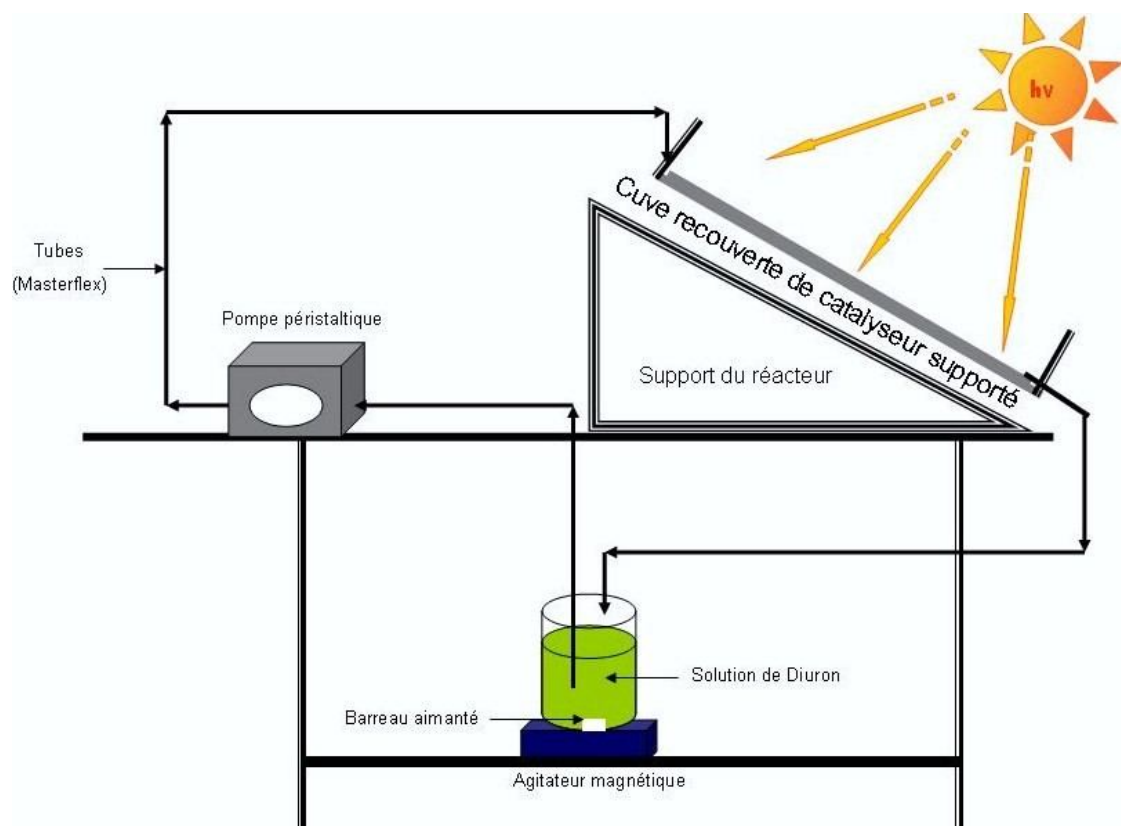


Figure III. 13 : Schéma synoptique de la photocatalyse solaire. Le dispositif est incliné (26°) de sorte à recevoir un bon rayonnement solaire avec un écoulement de la solution optimale.

III.4.2 Adsorption sur charbon actif

Le mode opératoire de l'expérience sur l'adsorption du Diuron sur charbon actif utilisé, a été décrit au paragraphe III.3.2.3.2. Dans cette expérience, l'adsorption est effectuée en boucle pendant 4 heures (**Figure III. 14**).



Figure III. 14 : Dispositif expérimental de l'adsorption sur charbon actif effectué au laboratoire (2L de solution de Diuron à 10 mg/L) pendant 4 heures en recirculation (boucle).

III.4.3 Photocatalyse solaire (UV-Vis/TiO₂) suivie de l'Adsorption sur charbon actif (CA)

1- Traitement par photocatalyse de la solution de Diuron (V= 2 et 5L)

Cette première étape de la combinaison TiO₂/CA a pour but d'effectuer un abattement d'environ 75 à 90% du Diuron en solution. D'après les études menées dans le chapitre 1 paragraphe **I.4.4.1**, il faut environ 2 heures pour atteindre ce taux. Nous n'effectuerons que deux prélèvements (temps initial et final), pour calculer le taux d'abattement et utiliser la solution résiduelle pour la suite du traitement.

2- Traitement final sur charbon actif

La solution résiduelle est ensuite traitée par adsorption sur charbon actif. Les composés organiques restants (Diuron et sous produits de dégradation) sont ensuite éliminés, ainsi que les éventuels ions (Cl⁻, NO₃⁻, NH₄⁺,...). Le mode opératoire a été décrit au paragraphe *III.3.2.3.2*.

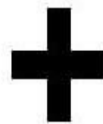


Figure III. 15: Dispositifs expérimentaux de la combinaison photocatalyse solaire et adsorption sur charbon actif

III.5 RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.5.1 Etudes comparées des trois procédés

Il est très difficile d'entreprendre une simple étude cinétique pour comparer l'efficacité des 3 types d'expériences misent en jeu. En effet, même si (comme nous le verrons par la suite) les ordres de grandeur des vitesses de réactions sont comparables, nous avons affaire à des phénomènes très différents : physi- et chimisorption dans un cas et enchainement de réactions photochimiques dans l'autre, conduisant à éliminer ou à extraire le Diuron de l'eau.

C'est pour cette raison que nous nous sommes focalisé sur le temps nécessaire pour éliminer le Diuron de la solution. Nous avons comparés les résultats après 90 et 180 minutes de traitement de la solution aqueuse contenant 10 mg/L de pesticides.

III.5.1.1 Elimination du Diuron

Les résultats obtenus à partir des analyses par HPLC sont regroupés dans le **Tableau III. 6**.

Tableau III. 6: Résultats obtenus à partir des analyses par HPLC des trois procédés. Les taux d'abattements sont donnés en pourcentage.

	Procédés		
Durée du traitement	Charbon actif	Photocatalyse	Photocatalyse + charbon actif
0- 90 min.	63	65	65
90- 180 min.	17	25	35
TOTAL	80	90	100

Les pourcentages indiqués correspondent aux molécules de Diuron restants dans la solution. En étudiant les résultats du **Tableau III. 6**, on s'aperçoit que dans la première partie du traitement (0-90 min.) les pourcentages d'élimination du Diuron sont quasiment les mêmes pour les trois expériences. Par contre le procédé combiné devient beaucoup plus intéressant

ensuite (90-180 min.) puisqu'il permet d'éliminer la totalité du polluant présent dans la solution (aucune trace de Diuron n'est mesurable par HPLC). Dans ce cas, 65 % de Diuron est éliminé par dégradation photocatalytique ensuite la solution est envoyée sur la cartouche de charbon activé qui va adsorber les 35 % restant.

III.5.1.2 Minéralisation du Diuron

Le suivi de la concentration en carbone organique contenu dans la solution en fonction du temps de traitement est le critère le plus pertinent pour mesurer l'état de pollution d'une eau. En effet, l'évolution de la concentration en Diuron n'est pas une donnée suffisante permettant d'affirmer que l'eau est potable. Comme toute molécule organique soumise à une irradiation en présence de dioxyde de titane, celle-ci va subir différentes étapes de transformation conduisant à la formation d'une multitude de composés organiques. Ces derniers pouvant être aussi toxiques voire plus que le produit initial. Les résultats des mesures en TOC (carbone organique total) sont indiqués dans le **Tableau III. 7**.

Tableau III. 7: Résultats obtenus à partir des analyses par HPLC des trois procédés. Les taux d'abattements sont donnés en pourcentage.

	Procédés		
Durée du traitement	Charbon actif	Photocatalyse	Photocatalyse + charbon actif
0- 90 min.	62	20	20
90- 180 min.	23	24	74
TOTAL	85	44	94

En examinant les résultats du **Tableau III. 7**, on s'aperçoit que les résultats du TOC dans le cas du charbon actif sont concordants avec ceux de l'analyse HPLC. C'est logique puisque dans ce procédé on ne dégrade pas mais on déplace la pollution de la phase aqueuse vers la phase solide (le charbon de noix de coco). Par contre, nous confirmons ce que nous avons observé dans le chapitre 1: la minéralisation est lente (seulement 44 % du carbone organique de la solution de départ a été minéralisé après trois heures d'irradiation) c'est un des points faibles de la photocatalyse hétérogène.

Néanmoins, ce point faible peut être grandement amélioré en combinant les deux techniques comme on le voit dans le **Tableau III. 7**. Ainsi 94% du TOC est éliminé après trois heures de traitement: 20% par photocatalyse au cours des 90 premières minutes et 74 % par adsorption sur charbon actif pendant les 90 minutes suivantes.

En conclusion, nous avons montré l'efficacité du traitement combiné par rapport aux traitements pris séparément. Il faut privilégier la partie photocatalyse car les molécules organiques sont transformées jusqu'à minéralisation complète. Cependant celle-ci n'est pas suffisamment efficace pour obtenir de l'eau de consommation dans un délai raisonnable. C'est pourquoi elle doit être combinée à l'adsorption (par exemple par mauvais temps ou la nuit). Les adsorbant carbonés vont d'une part piéger le Diuron restant mais aussi ses intermédiaires réactionnels ainsi que le cas échéant, les anions (chlorure, ammonium, nitrate...), les cations et les métaux lourds présents en solution.

III.5.2 Application du couplage sur une solution de Diuron de 5 L

Nous avons évalué l'efficacité de notre procédé sur un volume plus grand (5L) de solution de Diuron (concentré à 10 mg/L). Nous avons utilisé le même mode opératoire de celui du paragraphe III.3.3. Nous avons utilisés 5 litres de solution et l'ensoleillement était plus fort que celui de l'expérience précédent (paramètre naturel, très variable). Les résultats sont présentés dans la **Figure III. 16**. Nous observons qu'au bout de deux heures, tout le Diuron est éliminé. Et comme c'est une réaction d'adsorption, certains sous-produits de la dégradation seront eux aussi captés. Ces résultats confirment ceux que nous avons observés précédemment. Cette technique est une bonne piste pour les traitements d'effluents aqueux.

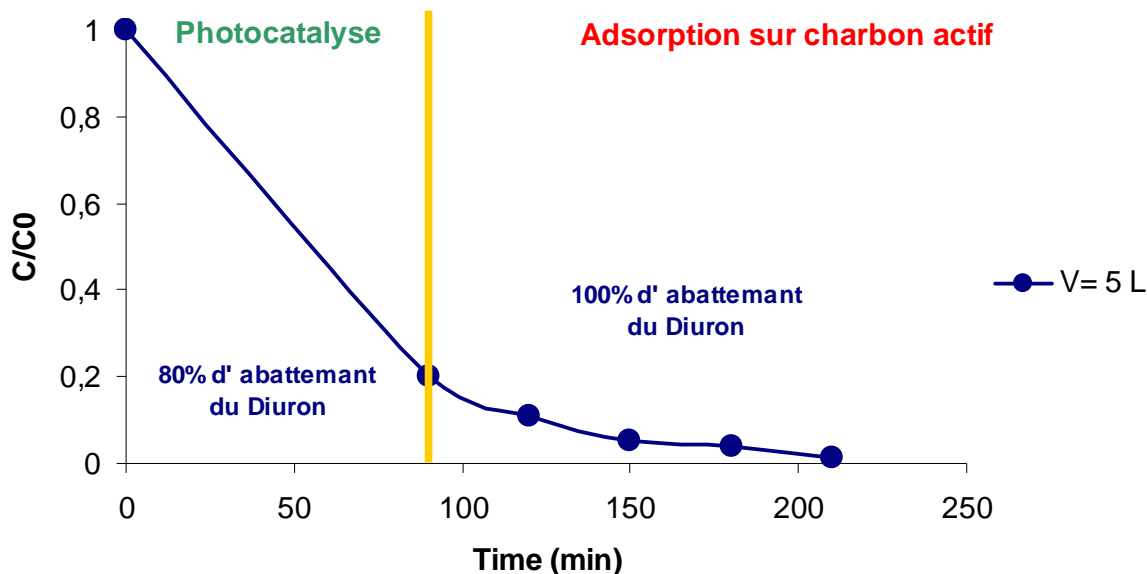


Figure III. 16 : Photocatalyse du Diuron suivie par l'adsorption sur charbon actif (le 27 mai 2009 à 13h).

III.5 CONCLUSION

Nous avons combiné deux procédés pour améliorer le traitement des eaux usées : Photocatalyse et adsorption sur CA.

La photocatalyse seule dégrade dans nos conditions totalement le Diuron, mais le taux de minéralisation est modeste (40% en 4 heures). L'utilisation du charbon actif seul serait possible, mais nécessite de grandes quantités de charbons actifs. Il va y avoir de grandes quantités de déchets de charbon actif souillés par les polluants. La combinaison des deux permet d'utiliser moins de charbon actif et de traiter un volume plus important.

Nous avons confirmé que le soleil est une source de traitement des eaux usées. Ce serait un effet bénéfique pour les pays à fort taux d'ensoleillement. On pourrait même envisager mettre un procédé séquentiel qui fonctionnera en mode jour par photocatalyse solaire et en mode nuit par adsorption sur charbon actif, préparé à partir du charbon de coco ivoirien.

La combinaison améliore l'élimination du Diuron et de ses sous produits. Nous pouvons traiter de grands volumes d'eaux usées (environ 200 Litres/ jour avec le grand réacteur).

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Les procédés de destruction des polluants organiques en solution aqueuse par photocatalyse solaire ont reçu ces dernières années beaucoup d'attention dans le cadre de la purification de l'eau en tant que procédé d'élimination de micropolluants (pesticides, colorants, solvants). C'est également un procédé propre à énergie renouvelable et s'inscrit dans une perspective de développement durable. Dans notre travail nous avons étudié la possibilité de combiner la photocatalyse à l'adsorption sur charbon actif.

Dans le **CHAPITRE I**, nous avons fabriqué un réacteur simple sur lequel nous avons testé deux catalyseurs commerciaux. Nos études réalisées sous irradiation artificielle et naturelle ont montré des résultats semblables sous les deux sources d'irradiations. En effet, la photodégradation et la minéralisation du Diuron effectuées en fonction de ces deux sources d'irradiations sur le support cellulosique a donné des résultats similaires. La cinétique de photodégradation est d'ordre un et la minéralisation est très lente.

De plus, le support en quartz dégrade mieux le Diuron que le support cellulosique dans nos expérimentations. Mais le support cellulosique est plus adapté à notre réacteur et reste efficace après plusieurs réutilisations. L'activité photocatalytique du Quartzel diminue après plusieurs usages. Le Quartzel que nous avons utilisé a été fabriqué pour des applications sur les gaz.

Nous avons utilisé le support cellulosique dans la suite de nos travaux.

Le **CHAPITRE II** s'est consacré à la valorisation des « déchets » de coques de coco provenant de Côte d'Ivoire. Dans ce chapitre, nous avons développé une méthode de préparation du charbon actif à partir des coques de noix de coco provenant de Côte d'Ivoire. Les charbons actifs ont été activés physiquement en utilisant moins d'intrants (azote, dioxyde de carbone). Après l'activation, nous avons effectué des tests de caractérisation classique (test de Boehm, pH de la solution résiduelle, BET, isothermes d'adsorption et porosité). Nos charbons actifs ont des porosités comprises entre 400 et 800 m²/g. Le charbon actif choisi en tenant compte des tests de caractérisation, des méthodes de préparation. Ce charbon actif optimisé a été oxydé sous air, pour augmenter la quantité de groupements acides à sa surface. Nous avons montré qu'il est possible d'utiliser les coques de noix de coco comme matière première pour la fabrication de très bons charbons actifs.

Dans ce **CHAPITRE III**, nous avons montré qu'il est possible d'utiliser séquentiellement la photocatalyse solaire et l'adsorption sur charbon actif. En effet, l'adsorption du Diuron et ses sous produits de dégradation a été effectuée grâce au charbon actif utilisé en complément. Cela nous a permis d'obtenir un taux de minéralisation plus élevé (environ 75% en 3 heures par rapport à 40% en 4 heures pour la photocatalyse seule). Nous pouvons imaginer un procédé de photocatalyse le jour et d'adsorption la nuit.

COMMUNICATIONS ET PUBLICATIONS

COMMUNICATIONS ET PUBLICATIONS

COMMUNICATIONS

1. **P. ATHEBA, D. BAMBA, A. TROKOUREY, D. ROBERT, AND J.V. WEBER,** *Use of natural resources for the wastewater treatment : solar photocatalysis completed by carbon adsorption*, European Symposium on Photocatalysis (JEP 2009, Bordeaux, 21-22 September).
2. **D. BAMBA, G. P. ATHEBA, B. DONGUI, A. TROKOUREY, D. ROBERT, J.-V. WEBER:** *Elimination du diuron des par adsorption sur du charbon actif préparé à partir de coques de noix de coco de Côte d'Ivoire*, 12ième journées Scientifiques Annuelles de la SOACHIM, 10 – 14 Août 2009, Yamoussoukro – Côte d'Ivoire
3. **P. ATHEBA, D. BAMBA, A. TROKOUREY, D. ROBERT, B. DONGUI AND J.V. WEBER,** *Evaluation et comparaison de deux matériaux photocatalytiques pour la dégradation du Diuron (herbicide) sous irradiation solaire et artificielle*. Journée de printemps 2009 du Groupe Français de Photochimie, Photophysique et photosciences (Ensic-Nancy, 13-15 Mai 2009).
4. **P. ATHEBA, D. BAMBA, A. TROKOUREY, D. ROBERT, B. DONGUI AND J.V. WEBER,** *use of natural resources for the wastewater treatment in Ivory Coast: activated carbon adsorption combined photocatalysis solar*. 5th European Meeting on solar chemistry and photocatalysis: environmental applications (Palermo 4th-8th October 2008).
5. **D. BAMBA, G. P. ATHEBA, D. ROBERT, B. DONGUI, A. TROKOUREY, J. V. WEBER:** *Photodégradation du diuron par le dioxyde de titane : Effet du pH et de quelques ions*, SFC Grand – Est.5, Le congrès des Chimistes du Grand – Est, 22 – 23 mai 2008
6. **P. ATHEBA, D. BAMBA, D. ROBERT, A. TROKOUREY, B. DONGUI, J. V. WEBER:** *Use of Ivory – Coast natural resource for the wastewater treatment:*

Preparation and optimization of activated carbon from coconut chars, New Achievements in Materials and Environmental Sciences, The 3rd French – Russian seminar (Metz, France, 7-9 November 2007)

7. **P. ATHEBA, D. BAMBA, D. ROBERT, A. TROKOUREY, B. DONGUI, J. V. WEBER:** *Nouvelle technologie de traitement des eaux combinant la photocatalyse solaire et les adsorbants carbonés: Application au traitement de l'eau dans la région d'Abidjan, Journées Francophones de Photochimie, Photocatalyse et Catalyse Environnementale, 3 – 4 mai 2007 à Saint Avold, France*

PUBLICATIONS

1. **P. ATHEBA, D. ROBERT, A. TROKOUREY, D. BAMBA, J.V. WEBER,** (2009), Design and study of an solar photoreactor for the water treatment. *Water Science and Technology*. 60 (8) 2187-2193.
2. **D. BAMBA, P. ATHEBA, D. ROBERT, A. TROKOUREY, B. DONGUI,** (2008) *Photocatalytic degradation of the diuron pesticide*, Environmental Chemistry Letters. 6 (3)163-167
3. **P. ATHEBA, B.DONGUI, A. TROKOUREY, D. ROBERT, D. BAMBA, J.V. WEBER,** *Improvement of the adsorptive properties by mild oxidation of the activated carbon* (in preparation).
4. **P. ATHEBA, D. BAMBA, A. TROKOUREY, D. ROBERT, B. DONGUI, J.V. WEBER,** *Use of Ivory Coast natural resource for the wastewater treatment: Preparation and optimization of activated carbon from coconut chars* (in preparation).

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

- ¹**DUFOUR M., LEROY T., CARASCO-LACOMBE C., PHILIPPE R., FENOUILLET C.**, - Insect resistance. *Coffee Biotechnology and quality*, (2001) 206-217.
- ²**MALATO S., BLANCO J., VIDAL A., RICHTER C.**, - Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview *Applied Catalysis B: Environmental*, **37**(2002) 321-327
- ³**AJONA J.L., VIDAL A.**, - The use of CPC collector for detoxification of contaminated water: design, construction and preliminary results. *Solar Energy*, **68** (2000) 109-120
- ⁴**LI PUMA G., YUE PO L.**, - Modeling and design of thin-film slurry photocatalytic reactors for water purification. *Chemical Engineering Science*, **58** (2003) 2269-2281.
- ⁵**ANDREOZZI R., CAPRIO V., INSOLA A., MAROTTA R.**, Advanced oxidation process (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today*, **53**(1999) 51-59.
- ⁶**HUCHON R.**,- *Activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports (« médias ») : application à la conception d'un photoréacteur pilote*, Thèse de Doctorat, Université de Lyon I, (2006) pp 235
- ⁷**HERMANN J.-M.**,- Heterogeneous Photocatalysis: Fundamentals and applications to removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*, **53** (1999) 115-129.
- ⁸**HERMANN J.M, GUILLARD C., AGUELLERO A., TEJEDOR A., PIEDRA L., FERNADEZ-ALBA A.**,-Photocatalytic degradation of pesticide pirimiphos-methyl determination of the reaction pathway and identification of intermediate products by various analytical methods. *Catalysis Today*, **54** (1999) 353-367.
- ⁹**KONSTANTINO K.I., ALBANIS A.T.**, - Photocatalytic transformation of pesticides in aqueous titanium dioxide suspension using artificial and solar light: intermediates and degradation pathways. *Applied Catalysis B: Environmental*, **42** (2003) 319-335.
- ¹⁰**LACOMBE S., TRAN-HI T.-H., GUILLARD C., HERMANN J.M., KELLER-SPITZER V., KELLER N., MAURETTE M.-T., PICHAT P., PIGOT T., PULGARIN C., RINCON A.-G, ROBERT D.**, - La photocatalyse pour l'élimination des polluants. *L'actualité chimique*, **308-309** (mai-juin 2007) 2-16.
- ¹¹**QOURZAL S., TAMIMI M., ASSABBANE A., AIT-ICHOU Y.**, - Influence de certains ions inorganiques, de l'éthanol et du peroxyde d'hydrogène sur la photominéralisation du β -naphthol en présence de TiO₂. *Comptes Rendus Chimie*, **10** (2007) 1187-1194.
- ¹²**MILLS A., LEE S.-K.**, - An overview of semiconductor photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **108**, (1997) 1-35.

-
- ¹³**OFFMANN M. R., MARTIN S. T., CHOI W., BAHNEMANN D.W.,** - Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical Reviews.*, **95**(1995) 69-96.
- ¹⁴**GERISCHER H., HELLER A.,** - the role of oxygen in photooxidation of organic molecules on semiconductor particles. *Journal of Physical Chemistry*, **95** (1991), 5261-5267.
- ¹⁵**PERAL J., DOMENECH X., OLLIS D.F.,**- Heterogeneous photocatalysis for purification, decontamination and deodorization of air. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology.*, **70**(1997) 117-140.
- ¹⁶**ROBERT D., PISCOPO A., WEBER J.V.,** - Selective solar photodégradation of organopollutant mixtures in water. *Solar Energy*, **77** (2004) 553-558.
- ¹⁷**PAZ Y.,** - Preferential photodegradation- why and how? *Comptes Rendus Chimie*, **9** (2006) 774-787
- ¹⁸**PISCOPO A., ROBERT D., WEBER J.V.,** - *Applied Catal. B: Env.* **35**(2001) 117-114
- ¹⁹**BASSAID S., ROBERT D., CHAIB M.,** - Use of oxalate sacrificial compound to improve the photocatalytic performance of titanium dioxide. *Applied Catalysis B: Environmental*, **86**(2009) 93-97.
- ²⁰**HERMANN J.-M.,** - Heterogeneous catalysis: state of art and present applications. *Topics in catalysis*, **34** (2005) 49 - 65.
- ²¹**HERRMANN J.-M.,** - Heterogeneous photocatalysis: an emerging discipline involving multiphase systems. *Catalysis Today*, **24** (1999) 157-164.
- ²²**OLLIS D.F.,** - Kinetics of liquid phase photocatalysed reactions: an illuminating approach. *Journal of Physical Chemistry B*: **109** (2005) 2439-2444.
- ²³**ANDREOZZI R., CAPRIO V., INSOLA A., MAROTTA R.,**- Advanced oxidation process (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today* , **53** (1999) 51-59
- ²⁴**POULIOS I., TSACHPINIS I.,** - Photodegradation of the textile dye reactive black 5 in presence of semiconducting oxides. *Journal of Chemistry Technology and Biotechnology*, **71** (1999), 349-357.
- ²⁵**FOX M.A., DULAY M.T.,** - Heterogeneous photocatalysis. *Chemical Reviews* , **93** (1993) 341-357
- ²⁶**MODESTOV A.D., LEV O.,** - Photocatalytic oxidation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid with titania photocatalyst. Comparison of supported and suspended TiO₂ . *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry*, **113** (1998) 251-256

-
- ²⁷ **CRITTENDEN J.C., ZHANG Y., HAND D. W., PERRAM D.L., MARCHAND E. G.**, Solar detoxification of fuel-contaminated groundwater using fixed-bed photocatalysts. *Water Environment Research* **68** (1996) 270-278
- ²⁸ **ABDULLAH M., LOW G.K.C.**, - Effects of common inorganic anions on rates of photocatalytic oxidation of organic carbon over illuminated titanium dioxide. *Journal of Physical Chemistry*, **94** (1990) 6820-6825
- ²⁹ **ROBERT D., PARA S., PULGARIN C., KRZTON A., WEBER J.-V.**, - Chemisorption of phenols and acids on TiO₂ surface. *Applied Surface Science* **167** (2000) 51-58.
- ³⁰ **FRÖHLICH C.**, - Solar Radiation and its variation in time. *Solar Physics*, **74** (1981) 209-215
- ³¹ www.bahut.chez.com/tpe/uv/images/1.1.2.gif (24/10/2009)
- ³² **LABOURET A., VILLOZ M.**, - Energie solaire voltaïque, 3^{ème} éd., *DUNOD* pp 342-344
- ³³ **PISCOPO A.**, - Chimie solaire et traitement des eaux polluées : application aux traitements sélectifs et exemple d'utilisation de catalyseurs supportés. *Thèse de Doctorat, Université de Metz (2002)*.
- ³⁴ **BESSEKHOUD Y., ROBERT D., WEBER J.-V.**, - Photocatalytic activity of Cu₂O/TiO₂, Bi₂O₃/TiO₂ and ZnMn₂O₄/TiO₂ heterojunctions. *Catalysis Today*, **101** (2005) 315-321.
- ³⁵ **SERPONE N., MARUTHAMUTHU P., PICHA P., PELIZZETTI E., HIDAKA H.**, - Exploiting the interparticle electron transfer process in the photocatalysed oxidation of phenol, 2-chlorophenol and pentachlorophenol: chemical evidence for electron and hole transfer between coupled semiconductors. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **85** (1995) 247-255.
- ³⁶ **LINSEBIGLER A.L., LU G., YATES J.T.**, - Photocatalysis on TiO₂ surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chemical Reviews*, **95** (1995) 735-758.
- ³⁷ **ROBERT D., DONGUI B., WEBER J.-V.**, - Heterogeneous photocatalytic degradation of 3-nitroacetophenone in TiO₂ aqueous suspension. *Journal of Photochemistry and Photobiology: A Chemistry*, **156** (2003) 195-200.
- ³⁸ **MALINOWSKA B., WALENDZIEWSKI J., ROBERT D., WEBER J.V., STOLARSKI M.**, - The study of photocatalytic activities of titania and titania-silica aerogels. *Applied Catalysis B: Environmental*, **46** (2003) 441-451.

-
- ³⁹**PISCOPO A., ROBERT D., WEBER J.V.,** - Comparison between the reactivity of commercial and synthetic TiO₂ photocatalysts. *Journal of Photochemistry and Photobiology: A Chemistry*, **139** (2001) 253- 256.
- ⁴⁰**LI PUMA G., YUE P.L.,** - A novel fountain photocatalytic reactor: model development and experimental validation. *Chemical Engineering Science*, **56** (2001) 2733-2744
- ⁴¹**DUTTA P. K., RAY A. K.,** - Experimental investigation of Taylor vortex photocatalytic reactor for water purification. *Chemical Engineering Science*, **59** (2004) 5249-5259.
- ⁴²**DIONYSIOU D.D., BALASUBRAMANIAN G., SUIDAN M.T., KHODADOUST A. P., BAUDIN I., LAINE J. M.,** - Rotating disk photocatalytic reactor : development, characterization, and evaluation of organic pollutants in water. *Water Research*, **34** (2000) 2927-2940.
- ⁴³**GALLAY R.,**- Etude de la dégradation de composé récalcitrants par le procédé Photo-Fenton. *Thèse de magistère, Ecole polytechnique de Lausanne, (2006)* pp 24-27.
- ⁴⁴**DANION A.,**- Développement d'un réacteur à base de fibres optiques photocatalytiquement actives pour la dépollution de l'eau. *Thèse de doctorat, Ecole Centrale de Lyon (2004)*
- ⁴⁵**BAHNEMANN D.,** - Photocatalytic water treatment solar energy applications. *Solar Energy*, **77**(2004) 445-459.
- ⁴⁶**BANDALA E.R., ARANCIBIA-BULNES C.A., OROZCO S.L.,ESTRADA C.A.,** - Solar photoreactors comparison based on oxalic acid photocatalytic degradation. *Solar Energy*, **77**(2004) 503-519.
- ⁴⁷ **MUSZKAT L., BIR L., FEIGELSON L.,** - Solar photocatalytic mineralisation of pesticides in polluted waters. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **87** (1995) 85-88.
- ⁴⁸**TOPALOV A., MOLNAR-GABOR D., CSANADI J.,** - Photocatalytic oxidation of the fungicide metalaxyl dissolved in water over TiO₂. *Water Resources*, **33** (1999) 1371-1376
- ⁴⁹**ZALESKA A., HUPKA J., WIERGOWSKI M. and BIZIUK M.,** - Photocatalytic degradation of lindane, *p,p'*-DDT and methoxychlor in aqueous environment. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **135** (2000) 213-220
- ⁵⁰**BLAKE D. M.,** - Bibliography of Work on the Heterogeneous Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds from Water and Air ; *RREL/TP-430-22197, National Renewable Energy Laboratory, Golden Co., 1997, 1999 and 2001.*
- ⁵¹**HERMANN J.-M.,** - Solar detoxification of waste waters. In *Industrial Applications of Solar Chemistry. CIEMAT Editor* (2000) 33-62

-
- ⁵²**MALATO S., BLANCO J., RICHTER C., FERNANDEZ P., MALDONADO M.I.,** - Solar photocatalytic mineralization of commercial pesticides: Oxamyl. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **64** (2000) 1-14.
- ⁵³**AHLSTROM**, European Patent EP1069950B1(1999)
- ⁵⁴**CLUZEAU S.,** - Index Phytosanitaire. *Paris: 33 éditions ACTA*, 1997.
- ⁵⁵**TORSTENSON L., CEDERLUND H., BORJESSON E., STENSON J.,**- Environmental problems with the use of diuron Swedish railways. *Pesticide Outlook*, **3** (2003) 108-111
- ⁵⁶**COHEN Z. Z., EIDEN C., LOBER M.N.,** - Evaluation of pesticide in groundwater. *Washington DC: American Chemical Society*, 1986.
- ⁵⁷**GOODY D.C., CHILTON J.P., HARRISON I.A.,** - Field study to asses the degradation and transport of diuron and its metabolites in a calcareous soil. *Science Total Environmental*, **297** (2002) 67-83.
- ⁵⁸**TIXIER C., BOGAERTS P., SANCELME M., BONNEMOY F., TWAGILIMANA L., CUER A., BOHATIER J., VESCAMBRE H.,** - Fungal degradation of phenylurea herbicide, diuron: structure and toxicity of metabolites. *Pesticides Science*, **56** (2000) 455-462.
- ⁵⁹**ROBERT D., PISCOPO A., HEINTZ O., WEBER J.-V.,** - Photocatalytic detoxification with TiO₂ supported on glass-fibre by using artificial and natural light. *Catalysis Today*, **54** (1999) 291-296.
- ⁶⁰**LHOMME L., BROSILLON S., WOLBERT D., DUSSAUT J.,** - Photocatalytic degradation of a phenylurea, chlortoluron, in water using an industrial titanium dioxide coated media. *Applied Catalysis B: Environment*, **61** (2005) 227-235.
- ⁶¹**MALATO S., CCERES J., FERNANDEZ-ALBA A.R., PIERDRA L., HERNANDO M.D., AGERA A., VIAL J.,**- Photocatalytic Treatment of Diuron by Solar Photocatalysis: Evaluation of main intermediates and Toxicity. *Environmental Science and Technology*, **37** (2003) 2512-2524.

CHAPITRE II: PREPARATION DU CHARBON ACTIF A PARTIR DES COQUES DE NOIX DE COCO PROVENANT DE CÔTE D'IVOIRE

- ⁶²**KATSUMATA H., SADA M., NAKAOKA Y., KANECO S., SUZUKI T., OHTA K.,** - Photocatalytic degradation of diuron in aqueous solution by platinised TiO₂. *Journal of Hazardous Materials*, **171** (2009) 1081-1087.

-
- ⁶³**IANNIDOU O., ZABANIOTOU A.,** - Agricultural residues as precursors for activated carbon production-A review. *Renewable and Sustainable Energy Review*, **11** (2007) 1966-2005.
- ⁶⁴**NOLL K.E., GOURANIS V., HOU W.,** - Adsorption technology for air and water pollution control, *LEWIS Publishers Ed., INC, USA* (1992).
- ⁶⁵**IUPAC,** *Pure Applied Chemistry* **31**, (1972),pp 578
- ⁶⁶**ATTIA A. A., GIRGIS B. S., FATHY N. A.,** removal of methylene blue by carbons derivated from peach stones by H₃PO₄ activation : Batch and column studies, *Dyes and Pigments* **76** (2008) 282-289
- ⁶⁷**FERRANDON O., BOUABANE H.,** - Influences d'alcools aliphatiques sur l'adsorption d'acides aminés sur charbon actif. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Paris, Chimie / Chemistry*, **4** (2001), 879-883
- ⁶⁸**RADHIKA M., PALANIVELU K.,** - Adsorptive removal of chlorophenols from aqueous solution by low cost adsorbant: Kinetics and isotherm analysis. *Journal of Hazardous materials B* **138** (2006), 116-124.
- ⁶⁹**BAMBA D., ATHEBA G.P.,ROBERT D., TROKOUREY A., DONGUI B.,** - Photocatalytic degradation of the diuron pesticide. *Environmental Chemistry Letters* **6** (2008), 163-167.
- ⁷⁰**FREUNDLICH H.,** - Adsorption in solution. *Zeitschrift für Physickalische Chemie*, **57**, (1906), 385-470.
- ⁷¹**KIFUANI K.M., NOKI V., MUSIBONO E., NDELO-DI-PHANZU, NZUZI P., KUNYIMA B.,** - Adsorption de bleu de méthylène en solution aqueuse sur charbon actif obtenu à partir des sciures végétales, préparation et caractérisation du charbon actif. *Revue Congolaise de Sciences Nucleaire*, **1** (2004), 209-214.
- ⁷²**PARRA S., OLIVERO J., PULGRARIN C.,** - Relationships between physicochemical properties and photoreactivity of four biorecalcitrant phenylurea herbicides in aqueous TiO₂ suspension. *Applied Catalysis B : Environmental* **56** (2002) ,75-85.
- ⁷³**WEBER W. J. Jr.,** - Evolution of technology. *Journal of Environmental Engineering*, **110** (1984) 899-917.
- ⁷⁴**ABUZOID N. S., NAKHLA G.,** Effect of solution pH on the kinetics of phenolics uptake on granular activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, **49** (1996) 217-230
- ⁷⁵**BRUNAUER S., EMMETT P. H., TELLER E.,** Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society* **60** (1938) 309-319

-
- ⁷⁶ **DEBOER J.H., LIPPENS B.C.**, - Studies on pore system in catalysts III. Pore-size distribution curves in aluminium oxide systems. *Journal of catalysis*, **3** (1964) 38-43.
- ⁷⁷ **BARRETT E. P., JOYNER L. G., HALENDA P. P.**, - The determination of pore volume and area distributions in porous substances I: Computations from nitrogen isotherms. *Journal of the American Chemistry Society* (1951) **73**, 373 – 380.
- ⁷⁸ **DIMOTAKIS E., CAL M., ECONOMY J., ROOD M., LARSON S.**, - Water vapor adsorption on chemically treated activated carbon cloths. *Chemistry of materials* **7**(1995), 2269-2272.
- ⁷⁹ **BOEHM H.P.**, - Some aspects of the surface chemistry of carbon black and other carbon *Carbon* **32**(1994), 759-769.
- ⁸⁰ **KHUR J.H., ROBERTSON J.D., LAFFERTY C.J., WONG A.S., STALNAKER N.D.**, - Ion exchange properties of a western Kentucky low-rank coal *Energy and Fuels*, **11**(1997), 323-326.
- ⁸¹ **VOLL M., BOEHM H. P.**, - Basische oberflächenoxide auf Kohlenstoff-III. Aktiver wasserstoff und polare adsorptionszentren. *Carbon* **9**(1971), 473-481.
- ⁸² **LEON Y LEON C. A., SOLAR J., CALEMMMA V., RADOVIC L. R.**, Evidence for protonation of basal plane site on carbon. *Carbon*, **30**(1992), 797-811
- ⁸³ **MONTES-MORAN M.A., MENENDEZ J.A., FUENTES E., SUAREZ D.J.**, Contribution of the basal planes to carbon basicity: An ab initio study of the $H_3O^+-\pi$ interaction in cluster models. *Journal of Physical Chemistry B*, **102** (1998) 5595-5601.
- ⁸⁴ **PARRA S., OLIVERO J., PULGRARIN C.**, - Deactivation of Pt/CeO₂ water-gas shift catalysts due to shutdown/startup modes for fuel cell application. *Applied Catalysis B : Environmental*, **56** (2002) ,75-85.
- ⁸⁵ **HU Z., SRINIVASAN M. P.**, - Mesoporous high-surface-area activated carbon. *Microporous and Mesoporous Materials*, **43**(2001) 267-275
- ⁸⁶ **SALAME I. I., BANDOSA T.J.**, - Study of water adsorption on activated carbons with different degrees of surface oxidation. *Journal of Colloid and Interface Science*, **210** (1999) 367-374.
- ⁸⁷ **BOEHM H. P.**, *Structure and Reactivity of Surfaces*, Ed. Elsevier, Amsterdam, (1989) pp 145-157
- ⁸⁸ **GOMEZ-SERRANO V., PIRIZ-ALMEIDA F., DURAN-VALLE C.J., PASTOR-VILLEGAS J.**, - Formation of oxygen structure by air activation. Study by FT-IR spectroscopy. *Carbon*, **37**(1999), 1517-1528.

-
- ⁸⁹ **DO D.D., AHMADPOUR A.**, - Characterization of modified activated carbons: Equilibria and dynamics studies. *Carbon*, **33** (1995), 1393-1398.
- ⁹⁰ **WALKER P. L. Jr., TAYLOR R. L., RANISH J. M.**, - An update on the carbon-oxygen reaction. *Carbon*, **29** (1991), 411- 421.
- ⁹¹ **BARRETT E. P., JOYNER L. G., HALENDA P. P.**, - The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from Nitrogen isotherms. *Journal of American Chemistry Society* **73** (1951), 373 – 380.
- ⁹² **SALAME I. I., BAGREEV A., BANDOSZ T. J.**, - Revisiting the effect of surface chemistry on adsorption of water on activated carbons. *Journal of Physical Chemistry B*, **103** (1999), 3877- 3884
- ⁹³ **RAMIREZ ZAMORA R. M., SEUX R.**, - Oxydation du diuron et identification de quelques sous-produits de réaction. *Revue des sciences de l'eau* **12** (1999), 545 – 560.
- ⁹⁴ **GIKOMAZZI S., COCHET N.**, - Environmental impact of diuron transformation : a review. *Chemosphere* **56** (2004) ,1021 – 1032.
- ⁹⁵ **SALVESTRINI S., DI CERBO P., CAPASSO S.**, - Kinetics of the chemical degradation of diuron. *Chemosphere*, **48** (2002), 69-73.
- ⁹⁶ **PETROV N., BUDINOVA T., KHAVESOV I.**, - Adsorption of the ions zinc, cadmium, copper, and lead on oxidized anthracite. *Carbon*, **30** (1992), 135-139.
- ⁹⁷ **FERRANDON O., BOUABANE H.**, - Influence d'alcools aliphatiques sur l'adsorption d'acides sur actif. *Compte de l'Academie des Sciences Paris, Chimie / Chemistry* **4** (2001) 879-883
- ⁹⁸ **BAMBA D., ATHEBA P., ROBERT D., TROKOUREY A., DONGUI B.**, - Photocatalytic degradation of the diuron pesticide. *Environmental Chemistry Letters* **6** (2008) 163-167
- ⁹⁹ **N'GOC H.P., RIO S., FAUR C., LE COCK L., LE CLOIRET P., NGUYEN H.T.**, - Production of fibrous activated carbons from natural cellulose (jute, coconut) fibers for water treatment applications. *Carbon*, **44** (2006), 2569-2577.
- ¹⁰⁰ **MOULIJN J. A., KAPTEIJN F.**, - Towards a unified theory reactions of carbon with oxygen-containing molecules. *Carbon* **33** (1995) 1155-1165.
- ¹⁰¹ **DAUGHTER-IN-LAW K, BLIN J., JULBE A., VOLLE G.**, - Pyrolysis of metal impregnated biomass: An innovative catalytic way to produce gas fuel. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **78** (2007), 291-300.

-
- ¹⁰²**SENTHILKUMAAR S., KALAAMANI P., SUBBURAAM C.V.,**- Liquid phase adsorption of Crystal violet onto activated carbons derived from male flowers of coconut tree *Journal of Hazardous Materials B* **136** (2006), 800-808.
- ¹⁰³**PIS J. J., CENTENO T. A., MAHUMUD M., FUERTES A. B., PARRA J. B., PAJARES J. A., BANSAL R. C.,** - Preparation of active carbons from coal Part I. Oxidation of coal. *Fuel Processing Technology* **47**(1996),119-138.
- ¹⁰⁴**EL-SHEIKH A. H., NEWMAN A. P, AL-DAFFAEE H. K., PHULL S., CRESSWELL N.,** - Characterization of activated carbon prepared from a single cultivar of Jordanian olive stones by chemical and physicochemical techniques. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **71**(2004), 151-164.
- ¹⁰⁵**FINQUENEISEL G., ZIMNY T., ALBINIAK A., SIEMIENIEWSKA T., VOGT D., WEBER J.-V.,**- Cheap adsorbent. Part 1: Active cokes from lignites and improvement of their adsorptive properties by mild oxidation. *Fuel* **77**(1998) 549-556
- ¹⁰⁶**ALVAREZ-MERINO M.A., LOPEZ-RAMON V., MORENO-CASTILLA C.,** - A study of the static and dynamic adsorption of Zn (II) ions on carbon materials from aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, **288** (2005)335-341
- ¹⁰⁷**NOH J. S., SCHWARZ J. A.,**- Effect of HNO₃ treatment on the surface acidity of activated carbons. *Carbon* **28**(1990), 675-682.
- ¹⁰⁸**PICHAT P., MAILLARD C., GUILLARD C.,**- Photodegradation of benzamide in TiO₂ aqueous suspension. *New Journal Chemistry* **16** (1987) 821-825
- ¹⁰⁹**FOX M., DULAY M.,**- Heterogeneous photocatalysis. *Chemical Reviews* **93**(1993) 341-357
- ¹¹⁰**PELIZZEETI E., MINERO C.,**- Photocatalytic transformation of sulfonylurea herbicides over irradiated titanium dioxide particules. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **151** (1999) 321
- ¹¹¹**ANDREAZZI R., CAPRIO V., INSOLA A., MAROTTA R.,** Advanced oxidation process (AOP) for water purification and recovery, *Catalysis Today*, **53** (1999) 51-59.
- ¹¹²**TARANTO J., FROCHOT D., PICHAT P.,** - Combining Plasma and TiO₂ photocatalysis to purify gaseous effluents: A preliminary study using methanol-contaminated air, *Industrial Engineering Chemistry Research* **46** (2007) 7611-7614.

-
- ¹¹³**GUAITELLA O., THENENET F., PUZENAT E., GUILLARD C., ROUSSEAU A.,** *Applied Catalysis B: Environmental* **80** (2008) 296-305.
- ¹¹⁴**HUANG H., YE D.,**- Combination of photocatalysis downstream the non-thermal plasma reactor for oxidation of gas-phase toluene, *Journal of Hazardous Materials*, **171** (2009) 535-541.
- ¹¹⁵**WISZNIOWSKI J., D. ROBERT, J. SUMACZ-GORSKA, K. MIKSCH, J.-V. WEBER,** Photocatalytic decomposition of humic acids on TiO₂: Part I: Discussion of adsorption and mechanism. *Journal of Photochemistry Photobiology A: Chemistry*, **152** (2002) 267-273
- ¹¹⁶**WISZNIOWSKI J.,** - Combination of the biological and the photocatalytic methods in the process of municipal landfill leachate treatment. *Thèse de Doctorat (2004) Universités de Metz(France) et de Silesian (Pologne)*
- ¹¹⁷**WISZNIOWSKI J., D. ROBERT, J. SUMACZ-GORSKA, K. MIKSCH, S. MALATO, J.-V.WEBER,** Solar photocatalytic degradation of humic acids as a model of organic compounds of landfill leachate in pilot-plant experiments: influence of nitrogenic salts, *Applied Catalysis B: Environmental* , **53** (2004) 127-137.
- ¹¹⁸**KRUTZER T., FULLMANN H., MALETZKY P., BAUER R., MALATO S., BLANCO J.,** - Solar driven degradation of 4-chlorophenol. *Catalysis Today*, **54** (1999) 321-327
- ¹¹⁹**PARRA S., SARRIA V., MALATO S., PERINGER P., PULGARIN C.,** - Photochemical versus coupled photochemical-biological flow system for the treatment of two biorecalcitrant herbicides: metobromuron and isoproturon. *Applied Catalysis B: Environmental*, **27**(2000) 153-168.
- ¹²⁰**PARRA S., MALATO S., BLANCO J., PERINGER P., PULGARIN C.,** - Concentrating versus non-concentrating reactor for solar photocatalytic degradation of *p*-nitrotoluene-*o*-sulfonic acid. *Water Science and Technology*, **44** (2001) 219-227
- ¹²¹**FALLMANN H., KRUTZLER T., BAUER R., MALATO S., BLANCO J.,** - Applicability of the Photo-Fenton method for treating water containing pesticides. *Catalysis Today*, **54** (1999) 309-319.
- ¹²²**SANCHEZ L., PERAL J., DOMENECH X.,** - Aniline degradation by combined photocatalysis and ozonation. *Applied Catalysis B: Environmental* **19** (1998) 59-65

-
- ¹²³ **WANG S., SHIRAIISHI F., NAKANO K.,** - A synergetic effect of photocatalysis and ozonation on decomposition of formic acid in an aqueous solution. *Chemical Engineering Journal* **87** (2002) 261-271.
- ¹²⁴ **ICHIURA H., KITAOKA T., TANAKA H.,** – Removal of indoor pollutants under UV irradiation by a composite TiO₂-zeolite sheet prepared using a papermaking technique. *Chemosphere*, **50** (2003) 70-83.
- ¹²⁵ **MATOS J., LAINE J., HERRMANN J.-M.,**- Synergy effect in photocatalytic degradation of phenol on a suspended mixture of titania and activated carbon. *Applied Catalysis B: Env.* **18** (1998) 281-291.
- ¹²⁶ **NOZAWA M., TANIGAWA K., HOSOMI M., CHIKUSA T., KAWADA E.,** - Removal and decomposition of malodorants by using titanium dioxide photocatalyst supported on fiber activated carbon. *Water Science and Technology*, **44**(2001) 127-133.
- ¹²⁷ **MATOS J., LAINE J., HERRMANN J.-M.,** Effect of the type of activated carbon on the photocatalytic degradation of aqueous organic pollutants by UV-irradiated titanium. *Journal of Catalysis*, **200** (2001) 10-20.
- ¹²⁸ **AO C.H., LEE S.C.,** - Enhancement effect of TiO₂ immobilized on activated carbon filter for the degradation of pollutants at typical indoor air level. *Applied Catalysis B: Env.*, **44** (2003) 191-205.
- ¹²⁹ **DING Z., HU X., YUE P. L., LU Q.G., GREENFIELD P. F.,** - Synthesis of anatase TiO₂ supported on porous solids by chemical vapour deposition, *Catalysis Today*, **68** (2001) 173-182.
- ¹³⁰ **TAO Y., WU C.Y., MAZYCK D.W.,** - Removal of methanol pulp and paper mills using combined activated carbon and photocatalysis regeneration. *Chemosphere*, **65** (2006) 35-42
- ¹³¹ **QOURZAL S., ASSABBANE A., AIT-ICHOU Y.,** Synthesis of TiO₂ via hydrolysis of titanium tetraisopropoxide and its photocatalytic activity on a suspended mixture with activated carbon in the degradation of 2-naphthol. *Journal of Photochemistry Photobiology A: Chemistry*, **163** (2004) 223-228.
- ¹³² **COLON G., HIDALGO M.C., MACIAS M.,** Influence of residual carbon on the photocatalytic activity of TiO₂/C samples for phenol oxidation. *Catalysis Today*, **43** (2003) 163-173.
- ¹³³ **QOURZAL S., TAMIMI M., ASSABBANE A., ICHOU Y. A.,** Photocatalytic degradation of 2-naphthol on suspended TiO₂ surface in dynamic reactor, *Journal of Colloids and Interfaces Sciences* **286** (2005) 621-626.

¹³⁴**CHITOUR S.E.**, - Chimie des surfaces : Introduction à la Catalyse, *Office Publication Universitaire 2è Ed, Alger, 1981*