

L'élimination du diuron dans l'eau à partir des ressources naturelles de la Côte d'Ivoire : photocatalyse solaire et adsorbants carbones à base de coques de noix de coco

Drissa Bamba

▶ **To cite this version:**

Drissa Bamba. L'élimination du diuron dans l'eau à partir des ressources naturelles de la Côte d'Ivoire : photocatalyse solaire et adsorbants carbones à base de coques de noix de coco. Autre. Université Paul Verlaine - Metz, 2007. Français. NNT : 2007METZ048S . tel-01752683

HAL Id: tel-01752683
https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01752683

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 à

L'UNIVERSITE DE COCODY – ABIDJAN

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DES UNIVERSITES DE COCODY-ABIDJAN ET DE METZ

Mention : Chimie-Physique

Par

BAMBA Drissa

Maître ès Sciences Physiques

ELIMINATION DU DIURON DES EAUX PAR DES TECHNIQUES UTILISANT LES RESSOURCES NATURELLES DE LA CÔTE D'IVOIRE : PHOTOCATALYSE SOLAIRE ET CHARBON ACTIF DE COQUES DE NOIX DE COCO

Soutenance prévue le 27 octobre 2007 devant la commission de Jury :

Rapporteurs :

Mr. François GARIN, Directeur de recherche CNRS, Université Louis Pasteur Strasbourg
Mr. Bamba EL-HADJI, Professeur, Université de Cocody d'Abidjan

Membres du jury :

M. Jean-Victor WEBER, Professeur, Université Paul Verlaine Metz
M. Albert TROKOUREY, Maitre de conférences Université de Cocody Abidjan
M. Bini DONGUI KOUAME, Maitre de conférences Ecole normale supérieure d'Abidjan
M. Didier ROBERT, Maitre de conférences, Université Paul Verlaine Metz

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE

CHAPITRE I : PARTIE BIBLIOGRAPHIE : GENERALITES SUR L'EAU ET SON TRAITEMENT

I.1. GENERALITES SUR L'EAU P4

I.1.1. Qualité d'une eau de consommation P4

I.1.2. Normes de qualité des eaux de consommation P4

I.1.3. Pollution des eaux souterraines P5

I.1.3.1. Causes de la pollution des eaux P5

I.1.3.2. Conséquences de la pollution des eaux P6

I.2. QUELQUES TECHNIQUES DE TRAITEMENT DES EAUX P7

I.2.1. Clarification P8

I.2.2. Rétention membranaire P8

I.3. ADSORPTION ET ADSORBANTS CARBONES P9

I.3.1. Principe de l'adsorption P9

I.3.1.1. Adsorption physique P10

I.3.1.2. Adsorption chimique P11

I.3.2. Adsorbants P11

I.3.2.1. Processus de carbonisation de la matière végétale P12

I.3.2.1.1. Procédé d'activation physique P12

I.3.2.1.2. Procédé d'activation chimique P13

I.3.2.2. Volume poreux et taille des pores P13

I.3.2.3. Surface spécifique P14

I.3.2.3.1. Isothermes d'adsorption P14

I.3.2.3.2. Isothermes de désorption P16

I.3.2.3.3. Détermination de la surface spécifique P17

I.3.2.4. Fonctions de surface P17
I.3.3. Utilisation usuelle des charbons actifs P19

I.4. TECHNIQUES D'OXYDATION AVANCEES (TOAs) P21
I.4.1. Généralités P21
I.4.2. Photocatalyse P22
I.4.2.1. Catalyse P22
I.4.2.2. Principe de la photocatalyse P22
I.4.2.3. Choix du semi-conducteur P23
I.4.2.4. Formes allotropiques P25
I.4.2.5. Production de radicaux $OH^{\bullet}$ P26
I.4.2.6. Processus d'attaque du polluant P27
I.4.3. Facteurs influençant la photocatalyse P28
I.4.3.1. Considérations thermodynamiques P28
I.4.3.2. Considérations cristallographiques P29
I.4.3.3. Influence due à la surface du catalyseur P30
I.4.3.4. Effet du pH P31
I.4.3.5. Effet de la concentration en catalyseur P31
I.4.3.6. Effet de la concentration initiale du polluant P32
I.4.3.7. Effet du flux lumineux P33
I.4.3.8. Effet d'ions en solution P35

I.5. REACTEURS PHOTOCHIMIQUES ET SOURCES D'IRRADIATION P36
I.5.1. Quelques réacteurs photochimiques P36
I.5.1.1. Réacteurs de laboratoire P36
I.5.1.2. Réacteurs semi industriels P38
I.5.2. Sources lumineuses P40
I. 5.2.1. Irradiation solaire P40
I. 5.2.1. Irradiation artificielle P40

I.6. CONCLUSION ET BUT DE L'ETUDE P41

RÉFÉRENCES P43

CHAPITRE II : CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES EAUX D'ABIDJAN

II.1. GENERALITES P58

II.1.1. Situation géographique d'Abidjan P58

II.1.2. Situation sociale et environnementale P59

II.1.3. Sols d'Abidjan P60

II.2. MATERIELS D'ANALYSE P60

II.2.1. Puits de Bolibana P60

II.2.2. Mode d'approvisionnement en eau domestique à Bolibana P61

II.2.3. Etat des puits P62

II.2.4. Verreries P63

II.2.5. Balances P63

II.2.6. Spectrophotomètres P63

II.3. METHODES DE TRAVAIL ET D'ANALYSE P64

II.3.1. Echantillonnage des eaux P64

II.3.2. Analyse des eaux P64

II.3.3. Paramètres in situ P64

II.3.3.1. pH P64

II.3.3.2. Oxygène dissous P64

II.3.3.3. Couleur P65

II.3.3.4. Matières en suspension (M.E.S.) P65

II.3.3.5. Conductivité et température P65

II.3.4. Ions minéraux P65

II.3.4.1. Ions chlorure P65

II.3.4.2. Ions sulfate P66

II.3.4.3. Ions ammonium P66

II.3.4.4. Ions nitrate P66

II.3.4.5. Ions nitrite P67

II.3.5. Dosage de quelques métaux P68

II.3.6. Mesure de la pollution organique P68

II.4. RESULTATS ET DISCUSSIONS P69
II.4.1. Caractéristiques physico-chimiques P69
II.4.1.1. Résultats des analyses P69
II.4.1.2. Interprétation des résultats P70
II.4.2. Ions majeurs P72
II.4.2.1. Résultats des analyses P72
II.4.2.2. Interprétation des résultats P72
II.4.2.2.1. Nitrate – Nitrite – Ammonium – Sulfate P72
II.4.2.2.2. Chlorure – Sodium – Potassium P74
II.4.3. Polluants métalliques P75
II.4.3.1. Résultats des analyses P75
II.4.3.2. Interprétation des résultats P75
II.4.4. Pollution organique P76
II.4.4.1. Estimation à partir de l'indice permanganate P76
II.4.4.1. Estimation par le COT P77
II.4.5. Effet des saisons sur la qualité des eaux P77

II.5. CONCLUSION P78

REFERENCES P80

CHAPITRE III : ELIMINATION DU DIURON DE L'EAU PAR PHOTOCATALYSE HETEROGENE

III.1. CHOIX DU POLLUANT A DEGRADER P82
III.1.1. Définition et caractéristiques principales du diuron P82
III.1.2. Usage du diuron P82
III.1.3. Rejets et présence du diuron dans l'environnement P83
III.1.4. Motivation du choix : cas de la Côte d'Ivoire P83

III.2. PHOTOCATALYSEUR UTILISE P86
III.2.1. TiO_2 en poudre P86

III.2.2. TiO_2 supporté sur du papier P86

III.3. MATERIELS ET METHODES D'ANALYSE P87

III.3.1. Dispositif expérimental P87

III.3.2. Mode opératoire P88

III.3.3. Chromatographe Liquide à Haute Performance (CLHP) P89

III.3.4. Analyseur de Carbone Organique Total (COT) P89

III.3.5. Evaluation de la minéralisation de l'azote P89

III.4. DEGRADATION PHOTOCATALYTIQUE DU DIURON PAR LE CATALYSEUR EN SUSPENSION P90

III.4.1. Photolyse directe du diuron P90

III.4.2. Adsorption du diuron par le photocatalyseur P90

III.4.3. Cinétique de la photodégradation du diuron par le TiO_2 P91

III.4.4. Etude de la minéralisation du diuron au cours de sa photodégradation P93

III.4.4.1. Minéralisation du carbone organique P93

III.4.4.2. Minéralisation de l'azote P94

III.5. DEGRADATION PHOTOCATALYTIQUE DU DIURON PAR LE CATALYSEUR SUPPORTE P95

III.5.1. Adsorption du polluant sur le "*média 1048"* P96

III.5.2. Photodégradation du diuron par catalyseur supporté P96

III.5.3. Vieillissement du catalyseur supporté P98

III.6. ETUDE DE L'INFLUENCE DE QUELQUES PARAMETRES SUR LA PHOTODEGRADATION DU DIURON P99

III.6.1. Effet de la masse de TiO_2 P99

III.6.2. Effet de la concentration initiale du polluant P100

III.6.3. Effet du pH P105

III.6.4. Effet d'ions P106

III.6.4.1. Effet d'ions nitrate P107

III.6.4.2. Effet d'ions ammonium P108

III.6.4.3. Effet d'ions sulfate P109

III.6.4.4. Effet de mélange d'ions nitrate, ammonium et sulfate P110

III.6.4.5. Conclusion sur l'effet des ions P112

III.7. REALISATION ET UTILISATION DE REACTEUR SEMI – PILOTE P112

III.7.1. Réalisation du réacteur P112

III.7.2. Dégradation photocatalytique du polluant P113

III.8. CONCLUSION P115

REFERENCES

CHAPITRE IV : ELIMINATION DU DIURON DE L'EAU PAR ADSORPTION SUR CHARBON ACTIF PREPARE A PARTIR DE COQUES DE NOIX DE COCO

INTRODUCTION P123

IV.1. MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES P123

IV.1.1. Matières premières utilisés P123

IV.1.2. Réacteur d'activation (four) P124

IV.1.3. Analyse thermogravimétrique et rappels théoriques P124

IV.1.3.1. Thermogravimètre P125

IV.1.3.2. Méthode de Kissinger P127

IV.1.3.3. Méthode de Flynn – Wall – Ozawa P127

IV.1.4. Prétraitement des coques de noix de coco ou carbonisation P127

IV.1.5. Méthodes d'activation P128

IV.1.5.1. Activation physique P128

IV.1.5.2. Activation chimique P129

IV.1.6. Analyseur micromeritics P129

IV.2. RESULTATS ET DISCUSSIONS P130

IV.2.1. Résultats et discussions des analyses thermogravimétriques P130

IV.2.1.1. Caractéristiques de la pyrolyse P130

IV.2.1.2. Rendement en matières volatiles et en solides P131
IV.2.1.3. Paramètres cinétiques P132
IV.2.2. Résultats et discussions des propriétés structurales du charbon actif P134
IV.2.2.1. Isothermes d'adsorption et de désorption P135
IV.2.2.2. Surface spécifique du charbon actif P136
IV.2.2.3. Volume microporeux et taille des pores P137
IV.2.3. Etude des fonctions de surface P140
IV.2.3.1. Méthode de Boehm P140
IV.2.3.2. Méthode par spectroscopie infrarouge P141
IV.2.3.3. Mesures du pH des charbons P142

IV.3. APPLICATION DU CHARBON ACTIF AU TRAITEMENT DE L'EAU P143

IV.4. CONCLUSION P144

REFERENCES P145

CONCLUSION GENERALE

P149

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

L'eau est un élément essentiel à la vie, nécessaire à l'homme d'abord pour ses besoins alimentaires, ensuite pour ses activités agricoles et industrielles. Il en résulte que de tout temps, l'installation des populations humaines sur la terre s'est faite en fonction des ressources en eau douce. Ces eaux douces n'occupent que 2% du volume total des eaux sur la planète. Pourtant l'attitude de l'homme montre qu'il sous-estime son importance et surestime son abondance, surtout en ce qui concerne l'eau potable.

Dans les pays tropicaux et particulièrement dans les zones périurbaines et rurales la situation est préoccupante d'autant que la plupart des maladies sont dues à une mauvaise qualité des eaux consommées. Contrairement à ce que pensent les consommateurs, cette pollution n'est pas uniquement microbienne mais aussi physico-chimique.

Cependant la distribution d'eau saine ne se traduit pas toujours par une eau ayant une qualité suffisante pour être consommée. C'est pourquoi les recherches visant à mieux connaître la potabilité ou la qualité générale des eaux dont disposent les populations et à surveiller ou à améliorer l'état de ces ressources sont de plus en plus nombreuses et nécessaires. Dans la plupart des pays développés et en voie de développement, l'activité de contrôle de la qualité de l'eau s'exerce en priorité sur les zones de captage destinée à l'alimentation des villes ou des agglomérations.

Si dans de nombreux pays d'Europe, la majorité des habitants bénéficient de ces réseaux de distribution, dans beaucoup d'autres pays au contraire, il n'en est pas de même. En effet, les pays sous-développés et ceux de l'Afrique en particulier possèdent les plus grands taux de naissance, entraînant une croissance démographique de plus en plus importante. Cette croissance est rarement suivie de création de centres de santé et d'infrastructures sanitaires. Ainsi l'approvisionnement des populations en eau de bonne qualité devient une préoccupation majeure, voire un défi à relever surtout dans les grandes villes. Abidjan fait partie de ces villes. Située essentiellement en bordure de la lagune Ebrié, la majorité de ses habitants bénéficient de réseaux de distribution d'eau, cependant, dans d'autres quartiers précaires au contraire, il n'en est pas de même et la population ne dispose que des eaux souterraines accessibles au niveau des puits et des sources, ou parfois de l'eau de surface des cours d'eau. Pourtant la Côte d'Ivoire est couramment confrontée comme la plupart des pays de l'Afrique de l'Ouest à de sérieux problèmes de pollution. Son économie est basée sur l'agriculture. Première productrice de cacao, troisième productrice de café, elle produit également de la banane, de l'ananas, du coton, etc. Pour accroître ses productions, elle utilise des engrais, des

produits phytosanitaires tels que les herbicides, les insecticides, les fongicides, etc. Ces pesticides utilisés ont des stabilités dans les milieux naturels très variables puisque leur demi-vie va de cinq jours à plus de trois ans. Ils constituent donc un danger pour l'homme et les organismes aquatiques d'autant plus que certains donnent lieu à des accumulations importantes car ils sont très solubles dans les lipides et les graisses. Ils se retrouvent dans les eaux selon deux voies essentielles. Une partie est adsorbée par les sols et traverse les couches sédimentaires pour ensuite se retrouver souvent dans les eaux souterraines. Quant au reste, il est transporté par ruissellement et déversé dans les eaux de surface. Ces produits sont pour la plupart des composés organochloré tel le diuron qui fera l'objet de notre étude.

Les ressources en eau se raréfient et leurs traitements deviennent de plus en plus difficiles et coûteux. Les maladies, l'insalubrité et bien d'autres maux freinent la marche rigoureuse vers le développement. C'est pourquoi nos pays doivent s'intéresser davantage aux moyens adéquats à mettre en place pour offrir une vie saine à l'ensemble de ses habitants.

L'objectif du présent travail est de proposer une alternative au traitement des eaux par des méthodes simples efficaces et peu coûteuses. Pour cela il est indispensable que ces méthodes soient basées sur les ressources naturelles du pays. Ainsi nous avons choisi d'étudier et d'optimiser le traitement d'une eau contenant un pesticide par photocatalyse hétérogène solaire. Cependant, cette technique ne peut être utilisée comme procédé unique de traitement de l'eau. Pour être efficace à une échelle économique viable, elle doit être combinée à une autre technologie qui a déjà montré son efficacité dans le traitement des effluents aqueux comme par exemple l'adsorption sur matériaux carbonés (notamment issu du traitement des déchets de noix de coco).

Ce travail est exposé en quatre chapitres.

Dans le premier chapitre, nous donnerons les généralités sur la qualité de l'eau, sa pollution (origine) et les principales techniques de traitement des eaux en général et des eaux de consommation en particulier. Les raisons du choix des techniques employés dans ce travail sont également exposées. La première méthode : la photocatalyse hétérogène représente une source d'espoir énorme pour les pays tropicaux où ***l'énergie solaire*** est abondante. La deuxième méthode est l'adsorption sur charbon actif préparé à partir de coques de noix de coco. Les coques de noix de coco constituent des ***déchets abondants*** difficilement biodégradables dans les pays tropicaux et particulièrement en Côte d'Ivoire. En effet après extraction du lait de coco, les coques de noix de coco sont déversées comme déchets

domestiques. C'est pourquoi l'utilisation de charbon actif fait à partir de coques de noix de coco constituerait un double gain pour l'environnement en Côte d'Ivoire.

Dans le second chapitre, nous avons tentés d'établir un état des lieux sur la qualité des eaux d'Abidjan en général mais surtout aux eaux de puits de quartiers précaires tels que Bolibana dans la commune d'Attécoubé. Les eaux de ces puits sont diversement utilisées par la population, et il convenait de se demander quelle qualité d'eau peut produire des puits paysans si proches de la lagune Ebrié dont la pollution n'est plus à démontrer. De plus, traiter une eau suppose connaître au préalable ses caractéristiques chimiques et physico-chimiques. L'importance de ces puits pour la population de Bolibana, les résultats expérimentaux ainsi que leur interprétation y sont exposés.

Dans le troisième chapitre, nous avons étudié et optimisé la dégradation photocatalytique de solutions aqueuses de diuron en présence de TiO_2 en suspension puis avec du TiO_2 supporté. Dans tout les cas, nous avons évalué l'influence d'un certain nombre de facteurs sur les vitesses de dégradation, comme le pH, la concentration du polluant, la quantité du catalyseur et la présence de composés inorganiques. Le choix et la concentration de ces composés ont été déduits des résultats obtenus au chapitre II. Enfin nous avons construit et testé un photoréacteur pilote permettant d'utiliser le soleil comme source d'irradiation.

Pour terminer le quatrième chapitre est consacré à la préparation et à la caractérisation de charbon actif à partir de coques de noix de coco de Côte d'Ivoire. Le but de cette partie était de mettre au point un procédé simple et peu couteux d'activation de ces déchets de noix de coco, avec pour objectif final la possibilité d'adapter ce procédé pour produire industriellement des charbons actifs à Abidjan. La détermination de la température maximale de prétraitement a été possible grâce aux techniques d'analyse thermogravimétrique. Deux méthodes d'activation ont été étudiées. L'influence de la durée d'activation en ce qui concerne la méthode physique et la quantité de l'agent réactant dans le cas de la méthode chimique sur les propriétés physico-chimiques des charbons a été déterminée en termes de surface spécifique, d'évolution de la distribution des pores et de fonctions de surface. Enfin nous avons évalué la capacité de ces charbons à adsorber le diuron.

L'originalité de ce travail réside dans la combinaison des deux types de traitement pour l'élimination des composés organiques biorécalcitrants tels que les pesticides et les herbicides.

CHAPITRE I

PARTIE BIBLIOGRAPHIE : GENERALITES SUR L'EAU ET SON TRAITEMENT

I.1. GENERALITES SUR L'EAU

I.1.1. Qualité d'une eau de consommation

La qualité est l'aptitude d'un ensemble de critères intrinsèques à satisfaire des exigences. Dans le cadre de notre étude, elle concerne l'état d'altération de l'eau en général et l'eau de puits en particulier. En effet, une eau destinée aux usages domestiques doit avoir des caractéristiques bactériologiques et chimiques particulières. Elle doit être incolore, inodore et avoir des caractéristiques organoleptiques acceptables ; chimiquement elle ne doit pas contenir en excès un certain nombre d'éléments [1].

Ainsi des organisations mondiales et bon nombre de pays ont établi des normes de qualité de l'eau de consommation ; à cet effet que nous publions quelques-unes de ces normes dans le tableau I.1 ci-dessous.

I.1.2. Normes de qualité des eaux de consommation

Tableau I.1 : Normes internationales de qualité des eaux destinées à la consommation humaine

Paramètres		Normes O.M.S. (1998)	
		Niveau guide	Maximum admissible
1	Couleur (mg.L^{-1} de Pt/Co)	5	15
2	Turbidité (NTU)	1	5
3*	pH		6,5≤ pH ≥8,5
4	Conductivité (µS.cm^{-1})	400	---
5	Chlorures (mg.L^{-1})	200	250
6	Sulfates (mg.L^{-1})	200	250
7	Calcium (mg.L^{-1})	75	200
8	Magnésium (mg.L^{-1})	30	150
9	Sodium (mg.L^{-1})	---	200
10	Potassium (mg.L^{-1})	10	12
11	Aluminium (mg.L^{-1})	0,05	0,2
12	Oxygène dissous (mg.L^{-1})	---	5
13	Nitrates (mg.L^{-1})	---	50
14	Nitrites (mg.L^{-1})	0,01	0,2
15	Ammonium (mg.L^{-1})	0,05	0,5
16*	Oxydabilité (mg.L^{-1} de O_2)	---	5
17*	Fer (µg.L^{-1})	200	300
18	Manganèse (µg.L^{-1})	100	500
19	Cuivre (µg.L^{-1})	50	1000

20	Cadmium ($\mu g.L^{-1}$)	---	3
21	Plomb ($\mu g.L^{-1}$)	---	10
22	M.E.S. ($mg.L^{-1}$)	Absence	---

*Valeurs imposées par la SODECI

3* : pH : 6,5 à 8,5

16* : Oxydabilité : 5 $mg.L^{-1}$

17* : Fer : 200 à 300 $\mu g.L^{-1}$

Cette liste n'est pas exhaustive.

I.1.3. Pollution des eaux souterraines

A partir de ce tableau, nous dirons d'une eau qu'elle est polluée si elle contient en excès certains de ces éléments chimiques.

I.1.3.1. Causes de la pollution des eaux

Les causes et les mécanismes de la pollution sont multiples. L'eau d'une nappe est d'autant plus vulnérable que son toit est proche de la surface du sol, que les terrains qui surmontent l'aquifère sont perméables, et que les sources superficielles de pollution sont importantes, nombreuses et proches de la région étudiée [2].

Elle est d'origine domestique lorsqu'elle provient des habitations et est véhiculée par le réseau d'assainissement. La proximité des fumiers et des latrines construites ou des lieux utilisés par la population pour la défécation constitue une grande source de pollution.

Lorsque la pollution provient des fermes et se caractérise par de fortes teneurs en sels minéraux et la présence de produits phytosanitaires, elle est d'origine agricole. En effet, l'agriculture est responsable de la majeure partie de la pollution des eaux souterraines notamment à cause de l'utilisation intensive des engrais, des pesticides et d'autres produits phytosanitaires.

Lorsqu'on trouve comme produits les matières organiques, les hydrocarbures, les métaux et les matières radioactives, la pollution est dite d'origine industrielle. Elle provient des usines, des petites entreprises (soudure, poterie, peinture…) et se caractérise par une grande diversité.

I.1.3.2. Conséquences de la pollution des eaux

Les conséquences de la pollution des eaux sont liées aux origines et à la nature du polluant. Les normes nous permettent de dire que la demande en métaux dans les eaux de consommation est très limitée et ceci du fait de leur toxicité. Par exemple, le plomb et le

cadmium présents à une certaine dose (50 µg/L pour le plomb et 5 µg/L pour le cadmium) dans les eaux de consommation sont des poisons cumulatifs responsables de saturnisme, d'atteinte neurophysiologique se manifestant par une fatigue ou un retard intellectuel chez l'enfant, de troubles rénaux et cardio-vasculaires, mais surtout d'hypertension artérielle [1].

L'eau, elle-même est le véhicule privilégié de pollution. Tout au long de son drainage dans le sol ou à la surface de la terre, elle se charge d'impuretés en suspension ou dissoutes, la rendant souvent inutilisable pour la consommation humaine [3]. C'est le cas des nitrates, des nitrites, des sulfates, de l'ammonium et du potassium. L'azote étant un constituant essentiel des protéines, la majorité des engrais est azotée. L'azote se trouve principalement sous deux formes ; l'ion nitrate (NO_3^-) et l'ion ammonium (NH_4^+). Pourtant, le nitrate est dangereux pour la santé humaine. Une dose élevée de nitrate provoquerait l'apparition de nitrosamines qui sont cancérigènes. Cependant, il convient de relever que si l'on attribue à la présence des nitrosamines un rôle dans la recrudescence de certains cancers, on connait mal la dose-seuil qui entraîne le déclenchement de la cancérogène. Leurs formations chez l'homme n'a actuellement qu'un caractère potentiel. Certains produits comme la vitamine C seraient susceptibles de jouer un rôle inhibiteur dans la formation des nitrosamines [4]. Quant à l'ion ammonium, il est dangereux car il forme de l'ammoniac à pH basique (gaz toxique et très soluble dans l'eau). L'autre composé azoté, le nitrite (NO_2^-), fixe l'hémoglobine plus vite que l'oxygène. Il conduit donc à l'étouffement [4].

Les pesticides sont des polluants très préoccupants dans les eaux car très toxiques, difficilement biodégradables, même à long terme, par suite de leur grande stabilité. Ils sont généralement appelés polluants organiques persistants (POP). Ils se caractérisent par une faible solubilité dans l'eau et mais élevée dans les lipides, ce qui entraîne leur bioaccumulation dans les tissus adipeux. Les POP sont également remarquables par leur semi volatilité, une propriété physico-chimique qui leur permet d'exister sous forme de vapeur ou adsorbés sur des particules dans l'atmosphère, ce qui facilite leur transport sur de longues distances. Cette propriété associée à leur persistance fait que les POP se retrouvent partout sur la planète, même dans les régions où ils n'ont jamais été utilisés. Ils sont donc omniprésents. On en trouve des quantités mesurables sur tous les continents, dans toutes les zones climatiques et dans tous les secteurs géographiques importants [5]. Des études associent les POP à la perturbation du système endocrinien, au dérèglement de la fonction de reproduction et du système immunitaire, à des troubles neurocomportementaux et au cancer. Ces mêmes études associent également les POP à une baisse de l'immunité chez les enfants

et à une augmentation concomitante des infections, à des anomalies du développement et à l'induction ou à la promotion de tumeurs.

Tous ces risques imposent un contrôle permanent de l'eau et un traitement approprié.

I.2. QUELQUES TECHNIQUES DE TRAITEMENT DES EAUX

L'eau est un élément vital pour l'être humain. Il est important de l'avoir en quantité suffisante et en qualité garantissant une vie saine, durable et sans danger à long terme. Les normes indiquent les seuils tolérés des intrants dans la composition ou affectant l'eau pour qu'elle reste propre à cet usage. Si l'eau naturelle ne satisfait pas ces conditions, elle doit être traitée pour éliminer les éléments indésirables ou être reminéralisée éventuellement en cas de déficit en éléments nutritifs. De nos jours, il existe trois types essentiels de traitement :

- les traitements qui "retirent": ils permettent de retirer les éléments qui gênent. Ce sont des traitements physiques (tamisage, filtration, adsorption et procédés membranaires);
- les traitements qui "transforment": deux situations peuvent être envisagées dans ce cas; on peut transformer l'élément indésirable et le soustraire (clarification, déferrisation, dénitrification, etc.) ou le laisser (désinfection, oxydation, nitrification, etc.);
- les traitements qui ajoutent des éléments minéraux indispensables à la vie humaine, qui peuvent faire carence dans la composition chimique de l'eau.

Certaines de ces techniques seront exposées ici. Cependant, nous nous intéresserons particulièrement à l'adsorption et aux techniques d'oxydation.

I.2.1. Clarification

La clarification est un procédé qui permet d'éliminer des eaux naturelles les particules en suspension, la matière organique (MO) et particulièrement les matières humiques. Elle comprend la coagulation-floculation comme une première étape qui est suivie le plus souvent par la séparation du floc formé par une décantation ou flottation et/ou filtration. Après son passage à travers des grilles qui retiennent les matières les plus grosses, l'eau est acheminée dans des bassins dits de décantation. Là, sous l'effet de leur poids, les particules gravitent vers le fond où elles se déposent. L'eau décantée est ensuite filtrée à travers une ou plusieurs couches d'un substrat granulaire, comme du sable, qui retient les particules résiduelles, les plus fines. Ce traitement permet d'éliminer moins de 10% des

pesticides et reste très dépendant de la nature de la molécule ou du moins du composé à éliminer. Pour faciliter cette étape, et en particulier éliminer les particules en suspension de très petites tailles, l'ajout d'un produit chimique (un coagulant) permet à ces particules de s'agglomérer. Plus grosses et plus lourdes, les nouvelles particules sont plus facilement décantées et filtrées.

Cependant, Jacquin et al. [6] ont montré que l'abattement des pesticides peut être amélioré occasionnellement après ajout du charbon actif en poudre (CAP). L'élaboration d'une technique de rendement meilleur est alors nécessaire.

I.2.2. Rétention membranaire

Trois procédés sont agrées aujourd'hui : l'ultrafiltration, l'osmose inverse et la nanofiltration. Leur principe consiste non plus à éliminer chimiquement les micropolluants mais à les extraire physiquement. Elles présentent, en effet, le très gros avantage de n'utiliser aucun réactif chimique, sauf pour leur entretien. Très fiables, ces techniques permettent de traiter des eaux très polluées et de produire une eau très pure, sans goût désagréable ni mauvaises odeurs, et de qualité constante, quelles que soient les variations de qualité de l'eau à traiter. Le seul inconvénient de ces nouveaux traitements est leur coût élevé.

Dans l'ultrafiltration, la membrane est constituée de milliers de fibres très fines, rassemblées à l'intérieur d'une gaine rigide. Les parois de chacune de ces fibres sont percées d'une multitude de pores microscopiques dont la taille est de l'ordre de $0{,}01\mu m$. L'eau à traiter circule sous pression à l'intérieur des fibres et passe à travers les pores. De toutes les substances contenues dans l'eau, seules peuvent traverser les parois des fibres celles dont l'encombrement est inférieur à la taille des pores. L'eau ainsi filtrée est récupérée à l'intérieur de la gaine. Les substances à l'encombrement trop important restent dans les fibres où elles sont lessivées par l'eau non filtrée. Au niveau de l'entretien, un lavage régulier avec de l'eau propre circulant en sens inverse permet d'éviter aux pores de se colmater et un nettoyage chimique des membranes doit être effectué de temps en temps. Elle permet d'éliminer toutes les particules en suspension, les bactéries et les virus, ainsi que les plus grosses molécules organiques. Cependant, certains pesticides et certaines molécules responsables de goûts et d'odeurs, de plus faible encombrement, ne sont pas retenus. Pour palier cet inconvénient, du charbon actif en poudre est mélangé à l'eau à traiter. Ces substances s'adsorbent sur les grains de charbon lesquels, trop gros pour passer à travers les pores, sont retenus par les membranes. Elle est exploitée industriellement en France depuis 1997 dans l'usine de Vigneux-sur-Seine en région parisienne.

Concernant la nanofiltration, le principe est très semblable à celui de l'ultrafiltration, la différence essentielle étant que la membrane de nanofiltration offre une porosité dix fois plus faible, de l'ordre de 0,001µm. Constituée de trois couches de matériaux différents, elle est enroulée autour d'un tube central. Injectée sous pression, l'eau à traiter traverse la membrane et ressort filtrée par le tube central. La nanofiltration permet de retenir tous les polluants dissous, qu'ils soient biologiques, organiques ou minéraux et quelle que soit leur concentration, sans avoir besoin d'utiliser du charbon actif. Elle permet de diminuer notablement l'usage du chlore. Son seul inconvénient technique est que l'eau produite est tellement pure qu'il est nécessaire de la reminéraliser. Elle est utilisée en France depuis 1999 au sein d'une nouvelle unité de l'usine de traitement des eaux de Méry-sur-Oise dans la région parisienne.

Ces techniques, dans leur ensemble, pour être plus efficaces, ont besoin de leur associer une autre méthode à laquelle nous nous sommes intéressés particulièrement : l'adsorption.

I.3. ADSORPTION ET ADSORBANTS CARBONES

I.3.1. Principe de l'adsorption

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé " adsorbat ", viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé " adsorbant ". Les interactions responsables de l'adsorption sont des forces de Van der Waals et électrostatiques dues à la polarité des surfaces et à la polarisabilité des molécules. Les liaisons intermoléculaires ainsi formées sont de faible valeur, et peuvent par conséquent être rompues "facilement ". La quantité adsorbée augmente avec la pression du gaz : elle peut donc aller de qu rmant ur e de la fo prend l'u antités fi

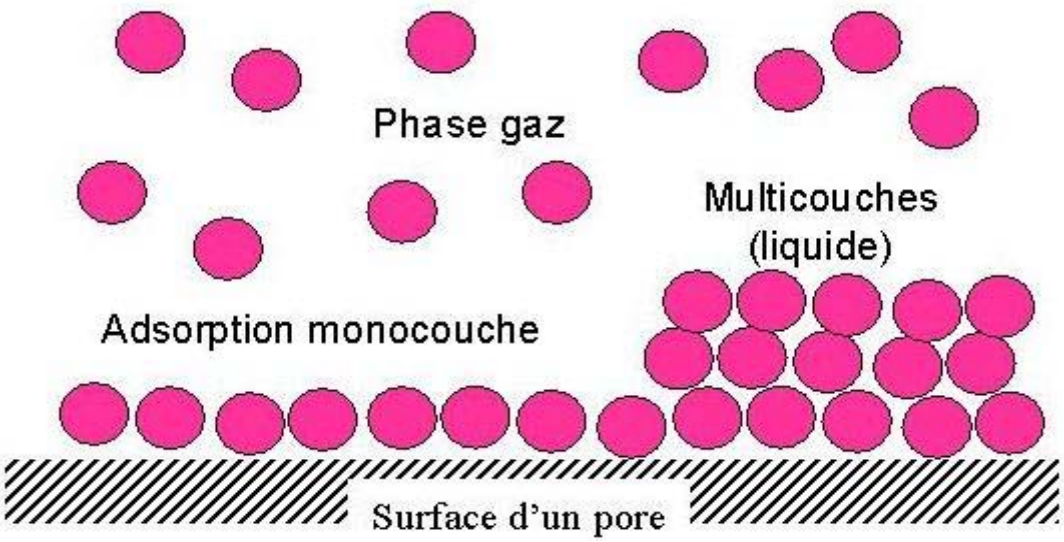


Figure I.1 : Phénomène d'adsorption

Il existe deux types de processus d'adsorption : adsorption physique ou physisorption et adsorption chimique ou chimisorption.

I.3.1.1. Adsorption physique

Dans ce cas, la fixation des molécules d'adsorbat sur la surface d'adsorbant se fait principalement par les forces de Van der Waals, ainsi que par liaisons hydrogènes et les forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation (coulombiennes), dipôle et quadripôle pour les adsorbants ayant une structure ionique. Ces forces sont de nature physique et interviennent quelle que soit la nature du solide et des molécules. Elles sont attractives et répulsives. Les forces dispersives, caractérisées par London, sont dues à la fluctuation rapide de la densité électronique dans chaque atome, qui induit un moment électrique chez les voisins et conduit ainsi à une attraction entre les deux atomes. Ces forces dépendent donc de la taille du nuage électronique et du nombre d'atomes présents dans la particule. L'adsorption physique se produit sans modification de la structure moléculaire. Des auteurs [7] affirment qu'elle est parfaitement réversible, c'est-à-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température. Les énergies mises en jeu sont faibles, de l'ordre de 5 à 40 $kJ.mol^{-1}$ [7]. Les sites d'adsorption ne sont pas spécifiques.

I.3.1.2. Adsorption chimique

Dans ce cas, le processus résulte d'une réaction chimique avec formation de liens chimiques entre les molécules d'adsorbat et la surface d'adsorbant. L'énergie de liaison est beaucoup plus forte que dans le cas de l'adsorption physique. Gisèle Finqueneisel [8] définit la formation d'une liaison chimique de surface comme une adsorption accompagnée d'un

transfert de charge et d'une distribution de celle-ci entre l'espèce adsorbée et l'adsorbant. Les liaisons ainsi formées sont à caractère covalent ou ionique. Le processus est identique à une réaction stoechiométrique. En effet, l'espèce adsorbée peut réarranger de manière importante ses liaisons et donc sa structure moléculaire mais l'adsorbant peut également subir des changements du même type. La structure de ce dernier peut être légèrement affectée par la présence des molécules adsorbées. Les atomes de surface peuvent aussi tendre vers de nouvelles positions d'équilibre en se déplaçant perpendiculairement ou parallèlement à la surface. D'autre part, les modifications du taux de couverture et la coadsorption influencent fortement l'état de la liaison, la position et l'orientation des espèces adsorbées. Augmenter le taux de couverture en espèces adsorbées ne mène pas seulement au remplissage séquentiel des sites de liaisons mais aussi à l'affaiblissement marqué de l'état de liaison adsorbat-adsorbant. Cet effet influence le temps de séjour de l'espèce sur la surface, son comportement durant la chimisorption et les réactions chimiques de surface. Le processus est moins réversible et même parfois irréversible. Les énergies mises en jeu sont supérieures à 40 $kJ.mol^{-1}$[7].

I.3.2. Adsorbants

Il existe de très nombreux types d'adsorbants car les procédés d'adsorption sont utilisés pour bien d'autres applications que le traitement des eaux, que ce soit en phase gazeuse ou en phase liquide: séparation de l'oxygène et de l'azote de l'air, purification d'hydrogène, désulfuration du gaz naturel, décoloration des jus sucrés, purification d'effluents, séparation de molécules pour la pharmacie, traitement d'eaux… Il en existe trois types principaux :

- Les charbons actifs (de loin les plus utilisés).
- Les zéolithes.
- Les adsorbants à base polymère

Cependant parmi ces matériaux, un seul fera l'objet de notre attention : les adsorbants carbonés et principalement les charbons actifs.

I.3.2.1. Processus de carbonisation de la matière végétale

Le charbon actif peut être produit à partir de tout matériau contenant du carbone. Pratiquement, on utilise la houille, le bois, la coque de noix de coco, le lignite… Le principe est de créer une structure rigide et poreuse: on calcine le matériau pour obtenir un solide en carbone amorphe et on réalise une "activation" pour dégager un réseau de pores. Il y a deux procédés:

- Procédé physique
- Procédé chimique

I.3.2.1.1. Procédé d'activation physique

L'activation physique est le procédé le plus ancien. Cependant, elle continue d'être utilisée de nos jours [9 – 12]. Elle s'effectue entre 650°C et 900°C, sous atmosphère oxydante (dioxyde de carbone, vapeur d'eau, ou un mélange des deux) [13]. En fonction du gaz oxydant utilisé, la structure poreuse du charbon obtenu peut différer [14], par exemple, l'utilisation du dioxyde de carbone comme agent oxydant, favorise le développement de la microporosité alors que la vapeur d'eau favorise une porosité aux dimensions plus larges [15].

Selon Sophie Lautrette [16], la température de gazéification influence le développement de la porosité. Elle soutient qu'à basse température, le développement de la microporosité sera favorisé au détriment de celui de la mésoporosité. Tandis que pour de hautes températures, on obtient une proportion plus grande de larges pores (mésopores). Plusieurs facteurs influencent cette étape de gazéification, et donc les caractéristiques finales des charbons actifs telles que la présence d'impuretés inorganiques, la concentration en sites actifs de surfaces, la cristallinité et la structure du résidu carboné obtenu après pyrolyse. Pastor A. C. *et al.* [17] ont montré que dans certains cas, la carbonisation du précurseur entraîne une importante perte de masse (environ plus de 80% par rapport au poids originel) et une perte considérable de flexibilité et de résistance.

Afin de limiter ces effets négatifs, une méthode alternative a été proposée : l'activation chimique.

I.3.2.1.2. Procédé d'activation chimique

Contrairement à l'activation physique, l'activation chimique s'effectue en même temps que la carbonisation sous atmosphère inerte entre 400°C et 600°C après imprégnation du précurseur par un agent activant tel qu'un acide de Lewis ($ZnCl_2$, $AlCl_3$, …), l'acide phosphorique, ou même des carbonates de métaux alcalins [18-20]. On utilise également des agents basiques tels que la soude (NaOH) et la potasse (KOH) [21-23]. Après réaction, le matériau est lavé abondamment à l'eau afin d'éliminer du charbon toute trace d'agent chimique restant. Le traitement des précurseurs par cet agent activant peut améliorer le développement de la structure poreuse.

Dans le cas de la viscose rayonne (ou cellulose régénérée), l'imprégnation par des agents chimiques entraîne plusieurs réactions venant contrebalancer la pyrolyse, et permet entre autre d'éviter la perte de masse trop importante observée lors de l'activation physique [24]. De plus, les charbons actifs obtenus par ce procédé sont plus résistants. Leur porosité est mieux développée. En effet, avec l'acide phosphorique, la microporosité du charbon sera prédominant, surtout pour de fortes concentrations en agent activant [25].

Un certain nombre de paramètres permettent de caractériser un charbon actif :

- Le volume poreux et la taille des pores
- La surface spécifique
- Les caractéristiques physiques
- Les fonctions de surface

I.3.2.2. Volume poreux et taille des pores

Selon la classification recommandée par l'IUPAC [26], les tailles de pores sont réparties en 3 groupes suivant le tableau I.2 ci-après:

Tableau I.2 : Caractéristiques des pores du charbon actif

Types de pores	Diamètre (nm)	Volume des pores ($mL.g^{-1}$)
Micropores	< 2	0,2 – 0,6
Mésopores	2 – 5O	0,2 – 0,7
Macropores	> 5O	0,2 – 0,8

Le volume poreux et la distribution des tailles sont mesurés par adsorption d'azote à 77 K et par porosimétrie au mercure (pour les macropores).

Selon Dubinin [27], les macropores sont essentiellement ouverts vers l'extérieur de la particule de l'adsorbant. Les pores de transition sont reliés aux macropores et ils contrôlent le passage des molécules à adsorber vers les micropores.

I.3.2.3. Surface spécifique

La structure poreuse des charbons actifs est déterminée par différentes méthodes d'adsorption physique [28]. La surface spécifique représente la surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes et aux molécules, y compris la surface des pores ouverts. La surface spécifique élevée des charbons actifs (de 200 à 2000 $m^2.g^{-1}$) provient de la structure microporeuse très développée de ces charbons. Elle peut être déterminée expérimentalement par adsorption physique d'un gaz à basse température selon la méthode de

Brunauer, Emmett et Teller (B.E.T.) [29]. Cette méthode repose sur les phénomènes d'adsorption résultant de l'attraction de molécules de gaz à la surface du solide. Le phénomène d'adsorption atteint rapidement un équilibre, mais dans le cas des charbons actifs (solides microporeux), cet équilibre peut se prolonger sur des temps très longs car la taille des micropores est du même ordre de grandeur que celui des molécules de gaz [30]. Tous ces paramètres peuvent être déterminés à partir des isothermes d'adsorption et de désorption d'un gaz sur ce solide.

I.3.2.3.1. Isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption d'équation $V_{ads} = f(p/p_0)$ ou $Q_{ads} = f(p/p_0)$ est obtenu en mesurant les quantités volumiques (V_{ads}) ou de matière (Q_{ads}) de gaz adsorbé pour des valeurs croissantes de la pression relative représentée par p/p_0, p étant la pression d'équilibre et p_0 la pression de vapeur saturante du gaz à la température considérée. Le phénomène d'adsorption résulte de l'attraction des molécules à la surface du solide. Ces forces d'adsorption peuvent être d'origine physique (physisorption) ou chimique (chimisorption). Les quantités adsorbées à l'équilibre pour un système adsorbat/adsorbant sont généralement caractérisées par des isothermes d'adsorption déterminées à une température donnée :

$$n_i = f(p_i, p_j, T) \text{ ou } n_i = f(c_i, c_j, T) \qquad \text{(I-1)}$$

avec n_i la quantité adsorbée du constituant *i* généralement exprimée en nombre de moles ramenée à l'unité de masse d'adsorbant ($mol.kg^{-1}$)

p_i et p_j les pressions partielles (Pa) des constituants *i* et *j*.

T la température (K)

c_i et c_j les concentrations des constituants *i* et *j* dans la phase fluide ($mol.m^{-3}$)

Pour un système gaz-solide, on peut utiliser soit les concentrations, soit les pressions partielles tandis que pour un système liquide-solide, les concentrations sont utilisées. Les isothermes d'adsorption sont souvent connues expérimentalement en utilisant des méthodes gravimétriques, volumiques ou chromatographiques. Ces données expérimentales sont ensuite corrélées par des modèles mathématiques qui doivent représenter au mieux les isothermes d'adsorption expérimentales dans une plage étendue de concentration et de température. Les modèles doivent avoir à la fois des significations physiques et des facilités de traitement numérique. Dans la plupart des cas, le gaz étudié est l'azote, et la

température est celle d'ébullition de l'azote liquide (77 K). Les isothermes d'adsorption physique d'un gaz sur un solide peuvent être classées en cinq catégories selon la "classification de Brunauer, L. Deming, W. Deming et Teller" appelée couramment "classification BDDT" (figure I.2) [31]. Ces différentes formes d'isothermes sont caractéristiques de la texture du solide examiné, et l'allure de ces courbes permet de définir le type de porosité présente au niveau de l'échantillon analysé.

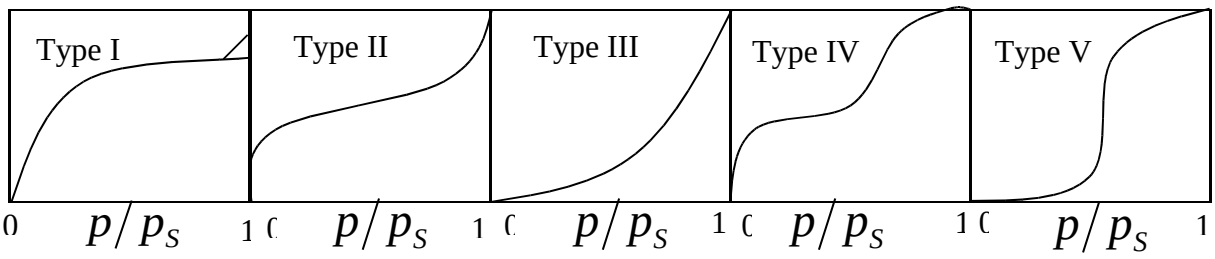


Figure I.2 : Représentation des cinq types d'isothermes d'adsorption selon la "classification BDDT"

Les *isothermes de type I* sont généralement obtenues dans le cas des adsorbants microporeux avec une saturation progressive des sites d'adsorption sensiblement équivalents.

Les *isothermes de type II et III* sont observées avec des adsorbants ayant des distributions larges des tailles de pores et une transition continue de l'adsorption en monocouche à l'adsorption en multicouche jusqu'à la condensation capillaire.

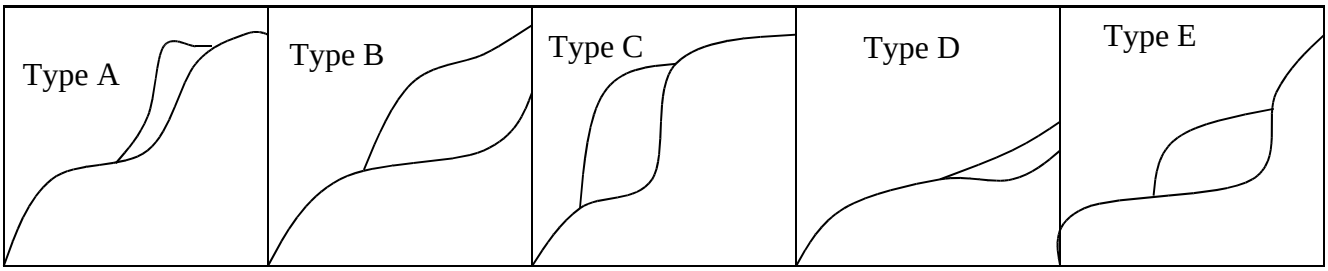
Les *isothermes de type IV* peuvent résulter de la formation de deux couches successives d'adsorbat à la surface du solide quand les interactions entre les molécules d'adsorbat et la surface du solide sont plus fortes que les interactions entre les molécules adsorbées. Dans ce cas, les sites d'adsorption de la seconde couche ne commencent à ce remplir que quand la première couche est à peu près complète.

Enfin, les *isothermes de type V* traduisent l'existence d'interactions intramoléculaires importantes, l'interaction entre les molécules d'adsorbat et le solide étant faible.

I.3.2.3.2. Isothermes de désorption

Après avoir atteint la saturation $(p/p_0 = 1)$ en déterminant les quantités de vapeur restantes adsorbées sur le solide pour les valeurs de pressions relatives (p/p_0) décroissantes, on peut obtenir l'isotherme de désorption. La désorption est définie comme le mouvement des

molécules d'adsorbat s'éloignant de la surface du solide. C'est donc la diminution de la concentration des molécules d'adsorbat à la surface par rapport à la concentration totale de l'adsorbat. Parfois, l'isotherme de désorption ne coïncide pas avec l'isotherme d'adsorption. La quantité de vapeur restant adsorbée lors de la désorption pour une valeur p/p_0 donnée est supérieure à celle retenue lors de l'adsorption à la même pression : c'est le phénomène d'hystérésis. Ce phénomène est toujours observé dans le cas des isothermes de type IV et V, et parfois dans les isothermes de type II et III. Une classification des différents types d'hystérésis a été proposée par DeBœr *et al.* [32] (figure I.3). En fonction de l'hystérésis obtenue, on détermine la forme du solide analysé. L'absence d'hystérésis indique que le solide ne contient que des micropores, soit que les pores présents sont tubulaires fermés à une extrémité.



Hystérésis A
Pores tubulaires

Hystérésis B
Pores "en fente"

Hystérésis C
Pores coniques ou pyramidaux

Hystérésis D
Pores formés par des plaquettes cristallines non parallèles entre elles

Hystérésis E
Pores "en bouteille"

Figure I.3 : Représentation des cinq types d'hystérésis selon DeBœr

I.3.2.3.3. Détermination de la surface spécifique

Plusieurs théories ont été élaborées permettant une approche quantitative de la surface spécifique. On peut citer entre autre le modèle de Langmuir, le modèle de Freundlich le modèle de BET, etc. Ce dernier modèle fera l'objet de notre attention.

En effet, en 1938, Brunauer, Emmett et Teller (BET) [31] ont proposé une équation qui permet de décrire les phénomènes d'adsorption sur plusieurs couches en se servant du modèle de Langmuir (adsorption monocouche). Leur théorie repose sur trois hypothèses :

- la surface est homogène, tous les sites possédant la même énergie, une molécule s'adsorbe par site et il n'y a aucune interaction entre elles.

- l'adsorption se fait en plusieurs couches, les molécules de la première couche servant de site d'adsorption pour celles de la deuxième.
- l'existence d'un équilibre entre le nombre de molécules qui s'adsorbent à la surface et celles qui s'en désorbent.

L'équation qui en découle (équation B.E.T.) est la suivante :

$$\frac{p}{Q_{ads}(p_0 - p)} = \frac{1}{Q_m \cdot c} + \frac{c-1}{Q_m \cdot c} \cdot \frac{p}{p_0} \qquad \text{(I-2)}$$

avec Q_{ads} : Quantité de matière adsorbée à la pression d'équilibre p par gramme de solide

p_0 : Pression de vapeur saturante du gaz adsorbée à la température d'expérience

p : Pression d'équilibre du gaz adsorbé

Q_m : Quantité de matière nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche mono moléculaire d'adsorbat

c : Constante caractéristique du système gaz-solide avec $c = e^{\frac{E_1 - E_L}{RT}}$; c représente la chaleur d'adsorption

E_1 : Chaleur différentielle d'adsorption des molécules à la surface du solide

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

R : Constante des gaz parfaits

T : Température absolue

La forme la plus utilisée de l'équation BET est :

$$\frac{p/p_0}{Q_{ads}(1 - p/p_0)} = \frac{1}{Q_m \cdot c} + \frac{c-1}{Q_m \cdot c} \cdot \frac{p}{p_0} \qquad \text{(I-3)}$$

Il faut noter que l'équation BET n'est généralement applicable que sur un certain domaine de pressions relatives (entre 0,05 et 0,35) où les courbes théoriques et pratiques concordent. En effet, la théorie ne tient pas compte de l'hétérogénéité du solide.

Le tracé de $\frac{p/p_0}{Q_{ads}(1 - p/p_0)}$ en fonction de p/p_0 doit être une droite du type $y = \alpha \cdot x + \beta$, avec $\alpha = \frac{c-1}{Q_m \cdot c}$ et $\beta = \frac{1}{Q_m \cdot c}$. On peut alors déterminer à partir de la pente et

de l'ordonnée à l'origine de cette droite Q_m et c ($Q_m = \frac{1}{\alpha + \beta}$ et $c = \frac{1}{\beta \cdot Q_m}$). Connaissant Q_m, on peut alors déterminer la surface spécifique S_{BET} par la relation :

$$S_{BET} = \sigma \cdot Q_m \cdot N \qquad \text{(I-4)}$$

avec σ : Surface occupée par une molécule de vapeur

N : Nombre d'Avogadro ($6{,}025.10^{23}$ mol^{-1})

Généralement le gaz utilisé est l'azote. A $T = 77K$, la surface d'une molécule d'azote est $\sigma = 16{,}2$ Å^2 c'est-à-dire $\sigma = 16{,}2 \cdot 10^{-20} m^2$. L'équation (I-4) devient alors :

$$S_{BET} = 97605 Q_m \qquad \text{(I-5)}$$

I.3.2.4. Fonctions de surface

Les fonctions de surface sont introduites lors de l'étape d'activation, mais ils dépendent de la composition du précurseur et du mode d'activation. Lors de l'activation, des fonctions oxydées (sites actifs) se forment à la surface des charbons [33]. La composition de surface en sites actifs influence la capacité d'adsorption et le pouvoir catalytique de ces charbons [34]. Ces fonctions peuvent être de trois types : acides, basiques ou neutres [35].

Cependant, il y a une majorité de groupements acides qui prédominent à la surface des pores. Sophie Lautrette [16] a montré que ces fonctions sont de nature acide carboxylique, lactone, phénol et carbonyle. Pendant leur fabrication et leur stockage, les charbons actifs sont en contact avec l'air ambiant. Les éléments hydrogène et oxygène sont alors fixés en surface, ce qui conduit à la formation de fonctions oxygénées formées spontanément par contact avec l'air. Les charbons actifs peuvent présenter des valeurs de pH basique ou acide en solution aqueuse [36]. Les charbons possédant des groupements acides de surface ont des propriétés d'échange de cations, tandis que ceux possédant un caractère basique ont un pouvoir d'échange anionique [37].

Les fonctions de surface peuvent être caractérisées par spectroscopie infrarouge [8], par thermodésorption (spectroscopie IR couplée à l'analyse thermique) [8]. Cependant, la méthode que nous avons utilisée pour la caractérisation des fonctions de nos charbons actifs est la méthode de Boehm [38]. Cette méthode a été réalisée par Boehm en 1966. Elle est basée sur le dosage acido-basique des fonctions de surface.

L'échantillon à étudier est mis en contact avec une solution de l'une des quatre bases de forces différentes : HCO_3Na, Na_2CO_3, NaOH et NaC_2H_5O. On dose alors l'excès de

base en retour par une solution d'acide chlorhydrique (0,1N). Ceci permet de classer les fonctions acides en quatre groupes de force décroissante selon la figure I.4 ci-après.

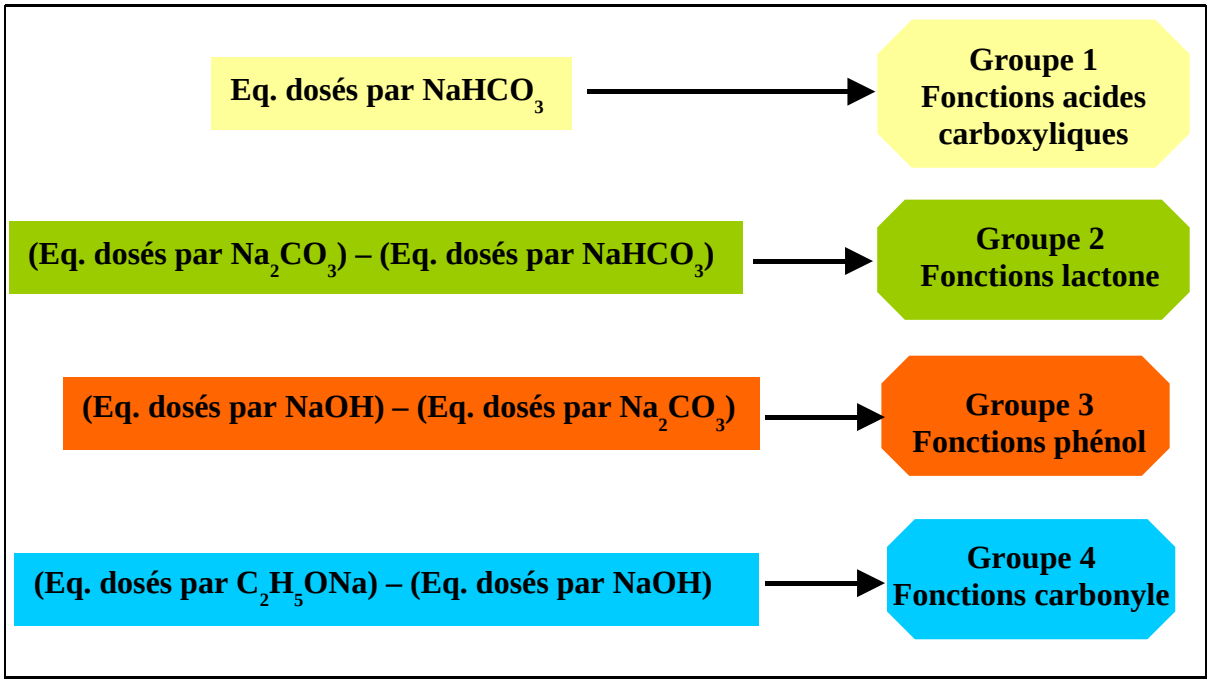


Figure I.4 : Classification de Boehm [16]

I.3.3. Utilisation des charbons actifs

Les charbons actifs sont actuellement utilisés industriellement dans les domaines du traitement des eaux et des gaz. Le traitement des eaux se subdivise en deux parties : les eaux potables et les eaux usées industrielles.

Les eaux potables représentent 46% du marché des charbons actifs dans le traitement des liquides. L'efficacité du charbon y est d'autant plus importante que la masse molaire des matières organiques présentes dans l'eau est élevée et leur polarité faible. Cela permet l'élimination de nombreux composés organiques tels que les phénols, les hydrocarbures à chaînes saturées dont les molécules sont peu hydrosolubles et les pesticides [8].

Les eaux usées industrielles représentent 40% du marché. Les charbons actifs sont utilisés en complément d'un traitement biologique. Ils sont utilisés pour stabiliser l'activité des microorganismes, enlever des toxines ou des matières peu biodégradables tels que les dérivés halogénés [8].

Le traitement des gaz est un marché de plus en plus ouvert. Les charbons actifs sont utilisés dans les domaines tels que la désulfuration des fumées, la séparation des gaz industriels et la récupération des solvants.

Les plus anciens procédés physiques de traitements des eaux que sont la décantation, la floculation, la précipitation, l'adsorption sur charbon activé, la filtration ont comme principe le transfert de masse. En effet, le principe de la pollution reste entier. Le polluant sans être dégradé est retiré de l'eau et le plus souvent rejeté dans la nature. Ce qui pose à nouveau le problème de pollution. L'utilisation de ces méthodes implique un post-traitement (combustion des composés retirés de l'eau polluée). Ces procédés se caractérisent par la facilité de leur mise en œuvre ; ils sont bien maîtrisés mais coûtent chers en combustible.

La dégradation des polluants organiques par des micro-organismes est un traitement biologique que l'on trouve souvent dans des stations d'épuration. Ceci entraîne la production de dioxyde de carbone. Mais il existe des produits organiques qui résistent au traitement biologique. De plus, ce traitement biologique nécessite une désinfection par l'ozone, le chlore ou le dioxyde de chlore, ce qui suggère d'envisager des méthodes chimiques. Elles sont le plus souvent inefficaces vis-à-vis des composés réfractaires aux oxydants. De plus, elles nécessitent des quantités considérables d'oxydant dont le coût est élevé. Par suite des produits toxiques se forment parfois en fin de traitement.

Aux techniques habituelles de traitement, de nouveaux procédés de traitement ont été proposés ; ce sont les Techniques d'Oxydation Avancées (TOAs). Ces techniques sont assez intéressantes pour la dégradation de polluants organiques récalcitrants. C'est pourquoi, il nous paraît important de présenter dans un premier temps quelques techniques d'oxydation avancées. Par la suite, nous ferons un rappel sur la catalyse en général et la photocatalyse en particulier. Enfin des réacteurs photochimiques ayant déjà été utilisés ainsi que les facteurs influençant la photocatalyse feront l'objet d'attention.

I.4. TECHNIQUES D'OXYDATION AVANCEES (TOAs)

I.4.1. Généralités

Les TOAs sont basées sur l'utilisation des radicaux hydroxyles comme oxydant primaire pour la dégradation de polluants organiques. Les TOAs telles que les systèmes UV - peroxydes [39], ozone [40, 41] et les processus photo fenton [42] ont largement démontré leur efficacité dans la dégradation des composés organiques.

Ces dernières années, la sonolyse et la radiolyse gamma ont émergées. La sonolyse est une technique nouvelle qui utilise les ultrasons pour dégrader des polluants en milieux aqueux. La propagation d'ultrasons dans l'eau conduit à la formation de microbulles de

cavitation. A l'intérieur de ces microbulles règnent des conditions extrêmes de température et de pressions qui conduisent à la dissociation de l'eau et à la production de radicaux $OH^{\bullet}$ et $HOO^{\bullet}$. Elle a été l'objet d'études par Ragaini *et al.* [43], ainsi que par Harada *et al.* [44]. Les fréquences d'utilisation varient de 20 Hz à 400 Hz.

Quant à la radiolyse, elle concerne l'ensemble des transformations chimiques provoquées par l'interaction de rayonnements ionisants avec le milieu liquide traversé. Ces rayonnements peuvent être de nature variable (électron, photon, neutron, particules chargées lourdes….). Cependant le plus couramment utilisé est le rayonnement gamma émis soit par le cobalt 60 (^{60}Co) avec des photons de 1,17 et 1,33 MeV ; soit par le césium 137 (^{137}Cs) avec des photons d'environ 660 keV [45]. Ces photons ionisent le solvant en produisant en quelques nanosecondes des espèces radicalaires. Le polluant dissous dans le solvant ainsi irradié ne subit pas directement l'effet des rayonnements ionisants car sa concentration est trop faible (en général inférieur à 10^{-3}mol/L) pour négliger cet effet direct. En revanche, le polluant dissous subit l'action des radicaux libres produits par la radiolyse du solvant.

La radiolyse gamma est surtout utilisée pour l'étude d'oxydation d'intérêt biologique [46]. Elle a été étudiée dans l'oxydation des glucides [47], des protéines [48], des acides nucléiques [49, 50] et des lipides [51]. Cette approche permet de connaître les sites d'attaque de ces composés par les radicaux produits par radiolyse et de comprendre les mécanismes réactionnels qui en résultent.

Le coût élevé de la sonolyse, ainsi que l'effet radioactif du (^{60}Co) et la rareté du césium ont amené les chercheurs à explorer de nouvelles approches. La nécessité de développer un nouveau procédé permettant de transformer les polluants organiques de l'eau en produits moins toxiques ou bien les dégrader totalement en CO_2 et en H_2O particulièrement. Ce procédé devrait se distinguer par sa simplicité, sa non sélectivité et par un coût modéré. La dégradation photocatalytique [52 – 56] semble remplir toutes ces conditions.

I.4.2. Photocatalyse

Avant de nous intéresser donc à la photocatalyse proprement dite, il nous semble nécessaire de définir succinctement la catalyse et son fonctionnement.

I.4.2.1. Catalyse

La catalyse est l'action d'un catalyseur sur une transformation. Un catalyseur est une substance qui augmente la vitesse de réaction, il participe à la réaction mais ne fait ni partie des produits, ni des réactifs. Il est régénéré à la fin de la réaction. Il augmente la vitesse de la réaction en introduisant de nouveaux chemins de réaction et en abaissant son énergie d'activation ou énergie libre de Gibbs.

Ce faisant, il permet d'augmenter la vitesse, ou d'abaisser la température de la réaction. Il faut rappeler cependant que le catalyseur ne modifie pas l'énergie libre totale de Gibbs de la réaction qui est une fonction d'état du système. Il n'a donc pas d'effet sur la constante d'équilibre. On distingue différents types de catalyse :

- La catalyse homogène où le catalyseur et les réactifs ne forment qu'une seule phase.
- La catalyse hétérogène où le catalyseur et les réactifs forment plusieurs phases. Le catalyseur est souvent un solide alors que la phase réactive est soit une solution, soit un gaz. Les réactifs se fixent sur la surface du catalyseur (souvent par des liaisons non covalentes). Les nouveaux liens ainsi créés affaiblissent certaines liaisons internes aux molécules de réactifs, ce qui rend ces dernières plus réactives.
- La catalyse enzymatique où le catalyseur est sous forme de protéine appelée enzyme.

I.4.2.2. Principe de la photocatalyse

Les réactions photocatalytiques sont initiées lorsqu'un semi-conducteur absorbe des photons d'énergie égale ou supérieure à celle de sa bande interdite. Cette excitation photonique implique donc une transition électronique de la bande de valence, qui est remplie, à la u lacune éle nettre la cap ransport int omme le mo oxygène réd al $OH^{\bullet}$. C'e [57] est bas vseur.

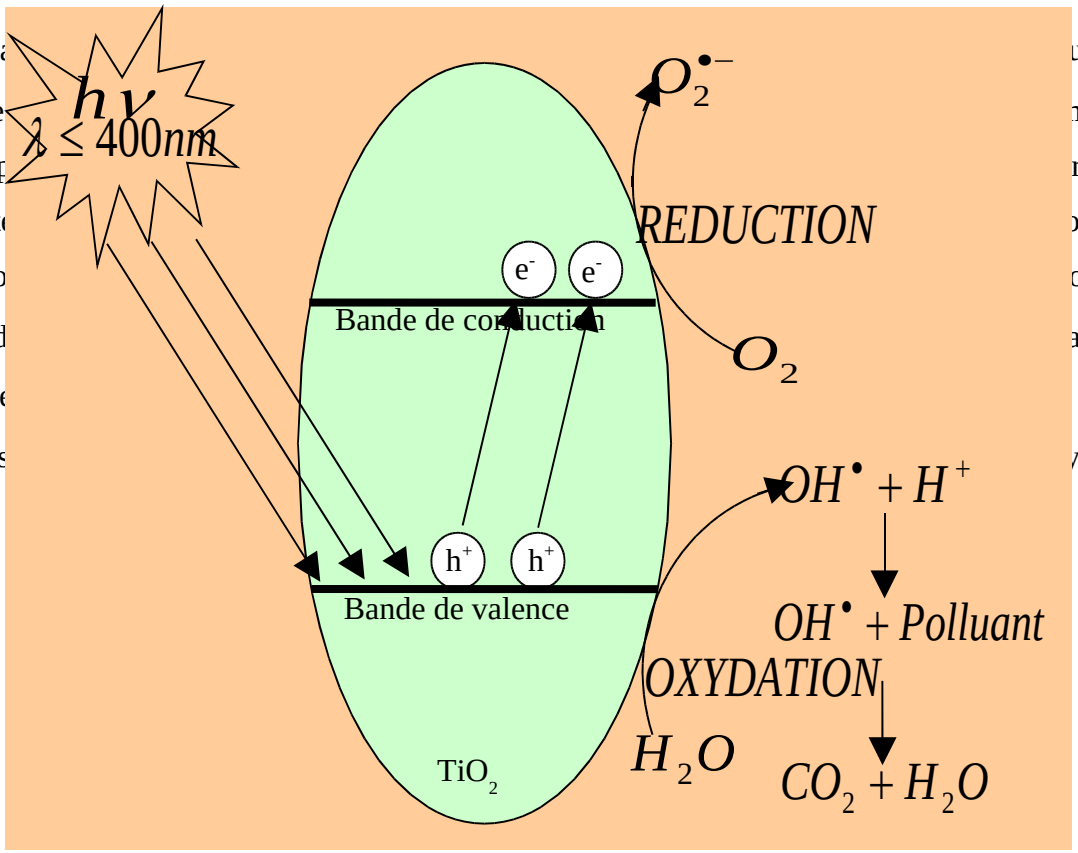


Figure I.5 : Schéma du principe de la photocatalyse

I.4.2.3. Choix du semi-conducteur

Pour qu'un semi-conducteur excité par la lumière puisse sensibiliser une réaction de dégradation photocatalytique, le potentiel redox des lacunes h^+ de la bande de valence photogénérées doit être suffisamment positif pour conduire à la formation des radicaux $OH^\bullet$ adsorbés, et le potentiel redox de la bande de conduction des électrons doit être suffisamment négatif pour [illegible] es positions des bandes des di[illegible]s $H_2O/OH^\bullet$ et O_2/HO_2 à pH

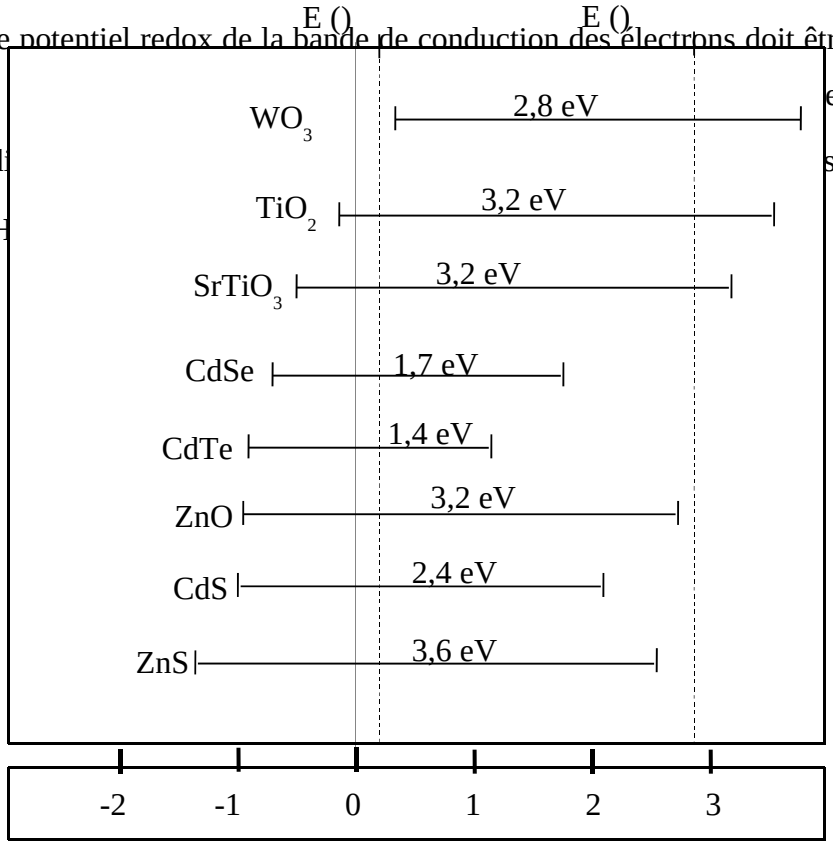


Figure I.6 : Position des bandes de différents semi-conducteurs utilisés pour la photocatalyse et les potentiels de réduction des couples et [21].

On remarque que le dioxyde de titane a les propriétés qui lui permettent de former des radicaux $OH^{\bullet}$ et de réduire l'oxygène.

Mills *et al.* [59] ont fait des tests de dégradation photocatalytique du pentachlorophénol sur différents semi-conducteurs et les ont classés par efficacité photocatalytique selon l'ordre décroissant suivant : $TiO_2 > ZnO > CdS > WO_3 > SnO_2$.

Notre choix se porte donc sur le semi-conducteur TiO_2 du fait de sa grande activité photocatalytique, de sa stabilité thermodynamique dans les conditions expérimentales et surtout son coût raisonnable par rapport à celui des autres semi-conducteurs. Le TiO_2 est le meilleur catalyseur pour l'application en photocatalyse ; cependant la largeur de sa bande interdite (3,2 eV) exige une excitation par une longueur d'onde d'environ 380 nm. Ce domaine représente une faible partie (entre 3 et 4%) du spectre solaire comme présenté dans la figure I.7.

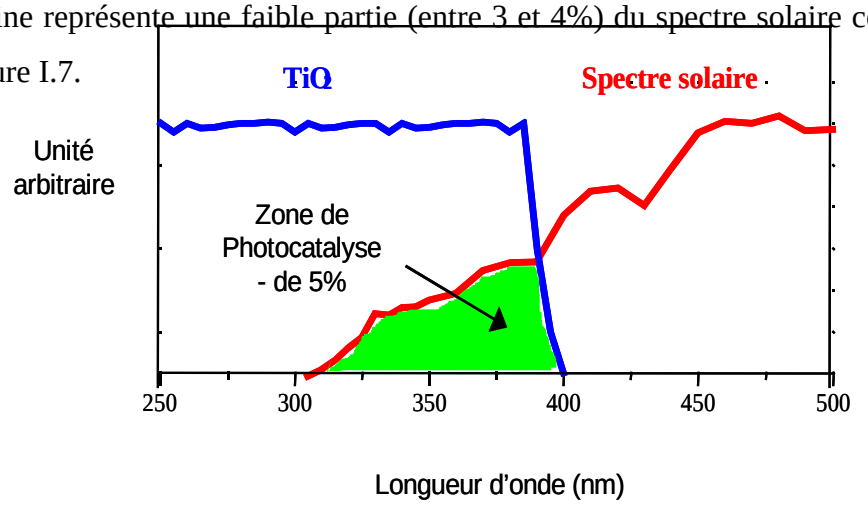


Figure I.7 : Comparaison du spectre solaire et du spectre d'adsorption du [60].

I.4.2.4. Formes allotropiques

Le dioxyde de titane existe sous différentes formes cristallines : le rutile, l'anatase, la brookite et un grand nombre de phases obtenues sous haute pression.

Le rutile est la phase thermodynamiquement stable. C'est un réseau tétraédrique de cations. Des octaèdres d'oxygène entourent les cations. L'octaèdre TiO_6 partage une arête commune le long de l'axe [001] et un sommet commun avec un autre octaèdre adjacent, avec un arrangement de contact cation-anion-cation. Bien que le rutile soit un isolant, par l'ajout de petites quantités de Ti^{3+}, la conductivité électrique peut être induite via des interactions cation-cation ou $Ti^{3+} - anion - Ti^{4+}$ [61].

L'anatase, forme métastable, est une structure tétraédrique allongée [62] avec des octaèdres d'oxygène irréguliers, mais les distances $Ti - O$ sont sensiblement égales aux autres côtés et à celles du rutile.

La brookite est orthorhombique avec une structure plus complexe, bien que les distances $Ti - O$ soient similaires aux autres structures.

Parmi ces différentes formes cristallines du TiO_2, seuls l'anatase et le rutile ont une activité photocatalytique [63]. L'anatase a une bande interdite de l'ordre de 3,23 eV et absorbe à la longueur d'onde maximale de 384nm, alors que le rutile a une bande gap de l'ordre de 3,02 eV et absorbe à la longueur d'onde maximale de 411 nm [64].

Il est important de se demander comment sont produits les radicaux $OH^{\bullet}$.

I.4.2.5. Production de radicaux $OH^{\bullet}$

Lors de l'irradiation d'un semi-conducteur (TiO_2 dans notre cas) par la lumière ultraviolette (UV), les électrons de la bande de valence se déplacent de la bande de conduction (charge mobile e^-) en libérant dans la bande de valence des lacunes positivement chargées (charge mobile h^+). Ces charges libres peuvent migrer vers la surface ou se recombiner en générant de la chaleur [65] :

$$TiO_2 + h\nu \rightarrow TiO_2 + h^+_{BV} + e^-_{BC} \quad \text{(I-6)}$$

$$h^+_{BV} + e^-_{BC} \rightarrow chaleur \quad \text{(I-7)}$$

Après leur transfert vers la surface, les charges mobiles (e^-, h^+) peuvent réagir avec les différentes espèces adsorbées (OH^-_{ads}, H_2O_{ads}, O_{2ads}, polluant….).

Les trous h^+ réagissent avec des donneurs d'électrons tels que l'eau, les anions OH^- adsorbés et les produits organiques R adsorbés à la surface du semi-conducteur en formant des radicaux hydroxyles ($OH^\bullet$) et $R^\bullet$.

$$H_2O_{ads} + h^+ \rightarrow H^+ + OH^\bullet_{ads} \quad \text{(I-8)}$$

$$OH^-_{ads} + h^+ \rightarrow OH^\bullet_{ads} \quad \text{(I-9)}$$

$$R_{ads} + h^+ \rightarrow R^\bullet_{ads} \quad \text{(I-10)}$$

Les trous h^+ peuvent également réagir avec des groupements OH constituant la terminaison du réseau cristallin du catalyseur. Turchi et Ollis [66] soutiennent qu'il existe une chimisorption dissociative de l'eau à la surface du cristal. Cette chimisorption peut entraîner une oxydation des groupements hydroxyles sur le réseau cristallin en produisant des radicaux.

Les électrons réagissent avec des accepteurs d'électrons tels que le dioxygène (O_2). Cette réaction limite la recombinaison des charges [67 – 69].

$$O_{2ads} + e^- \rightarrow O^-_{2ads} \quad \text{(I-11)}$$

Les anions peroxydes formés peuvent conduire à la formation des radicaux $OH^\bullet$ [33].

$$O^-_{2ads} + H_2O \rightarrow OH^\bullet + OH^- + \frac{1}{2}O_2 \quad \text{(I-12)}$$

En absence d'accepteurs d'électrons appropriés, on assiste à l'annihilation $électron/trou$ (e^-/h^+). Cette réaction de recombinaison est très rapide de l'ordre de la picoseconde [70].

$$TiO_2 + h^+_{BV} + e^-_{BC} \rightarrow TiO_2 \quad \text{(I-13)}$$

La réaction (I-12) explique l'importance de l'eau et de l'oxygène dans le processus photocatalytique. La recombinaison *électron/trou* (e^-/h^+) est un facteur qui limite l'efficacité de cette méthode. En effet la probabilité de recombinaison est d'environ 99,9% [71, 72]. Afin de réduire le taux de recombinaison, plusieurs solutions ont été envisagées ; il s'agit essentiellement du dopage du semi-conducteur par d'autres métaux ce qui permettra d'élargir la gamme d'absorption vers le visible [73], ou encore le piégeage des électrons par l'addition au milieu réactionnel d'accepteurs d'électrons tels que l'ozone, le peroxyde d'hydrogène, des cations (Fe^{2+}, Ag^+ …) [74 – 76].

I.4.2.6. Processus d'attaque du polluant

Les radicaux $OH^\bullet$ ont un pouvoir oxydant très élevé. Ils attaquent les composés organiques jusqu'à la minéralisation totale des polluants dans l'eau traitée. Suivant un mécanisme complexe, il se forme du dioxyde de carbone, de l'eau ainsi que des produits minéraux comme Cl^-, NH_4^+, NO_3^-, SO_4^{2-}, si le polluant contient les éléments chimiques chlore, azote ou soufre [20]. Par exemple la dégradation photocatalytique de l'atrazine (produit très toxique) conduit entre autre à un sous produit moins toxique : l'acide cyanurique [77].

Il existe cependant des composées qui résistent au procédé photocatalytique comme les dérivés entièrement chlorés tels que l'acide trichloroacétique [78], le tétrachlorure de carbone [79] et les aromatiques perchlorés [80].

Le radical $OH^\bullet$ réagit en solution avec le composé organique R adsorbé sur un site (S) du catalyseur. Dans la plupart des cas, les intermédiaires ainsi formés réagissent avec l'oxygène selon le processus ci-après :

$$OH^\bullet_{ads} + SR_{ads} \rightarrow \ldots \xrightarrow{0_2} \text{Pr}oduits \qquad \text{(I-14)}$$

Les molécules adsorbées SR_{ads} possédant des propriétés réductrices ou oxydantes peuvent réagir directement avec des lacunes positives h^+ ou des électrons e^- pour donner respectivement les produits de dégradation photocatalytique (équation (I-15)) et les produits de la réaction de réduction (équation (I-16)) [81].

$$SR_{ads} + h^+ \xrightarrow{O_2} \text{Pr}oduits \qquad \text{(I-15)}$$

$$SR_{ads} + e^- \xrightarrow{O_2} \text{Pr}oduits \qquad \text{(I-16)}$$

Ces deux dernières équations sont peu probables dans les solutions alcalines et neutres, car la concentration des ions OH^- très élevée dans ces milieux augmente la probabilité de consommation des lacunes h^+. Les lacunes h^+ réagissent avec les ions OH^- pour donner des radicaux $OH^\bullet$ qui vont initier le processus d'attaque.

Certaines études [59] ont envisagé la participation de l'oxygène dans le processus d'attaque selon le mécanisme suivant :

$$OH^\bullet_{ads} + O_2 \rightarrow HO^\bullet_{3ads} \qquad \text{(I-17)}$$

$$HO^\bullet_{3ads} + SR_{ads} \rightarrow \text{Produits} \qquad \text{(I-18)}$$

Après la présentation du principe de la photocatalyse, nous allons rappeler quelques facteurs ayant un impact sur ce processus.

I.4.3. Facteurs influençant la photocatalyse

I.4.3.1. Considérations thermodynamiques

Lorsque la surface d'un semi-conducteur est exposée à un couple oxydo-réducteur, un transfert électronique interfacial se produit afin d'équilibrer la paire oxydo-réductrice avec le niveau de Fermi du semi-conducteur [82]. Dans un semi-conducteur intrinsèque, le niveau de Fermi se trouve pratiquement au milieu de la bande interdite (figure I.8). S'il y a des impuretés donneuses d'électrons dans le semi-conducteur, la probabilité de trouver des électrons dans la bande de conduction est plus grande que pour le matériau intrinsèque, ce qui implique une augmentation de l'énergie électronique moyenne du matériau et un déplacement du niveau de Fermi vers la bande de conduction (figure I.9). De même s'il y a des impuretés accepteuses d'électrons dans le semi-conducteur, la probabilité de trouver des trous dans la bande de valence est plus grande que dans celle du matériau intrinsèque, ce qui implique une diminution de l'énergie électronique moyenne du matériau et un déplacement du niveau de Fermi vers la bande de valence (figure I.10).

L'équilibre entre le semi-conducteur et le couple oxydo-réducteur implique le déplacement du niveau de Fermi au sein du matériau, tandis que les bandes de valence et de conduction sont fixes. La position de ces bandes définit la valeur maximale du photopotentiel pour le semi-conducteur irradié. Si le potentiel d'oxydation du donneur est moins positif que le niveau de la bande de valence et le potentiel de réduction de l'accepteur moins négatif que

le seuil inférieur de la bande de conduction (figure I.11), le transfert d'électrons à travers l'interface irradiée sera du point de vue de la thermodynamique possible [83].

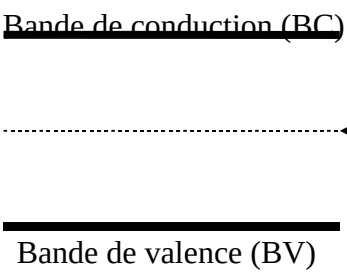


Figure I.8 : Semiconducteur intrinsèque

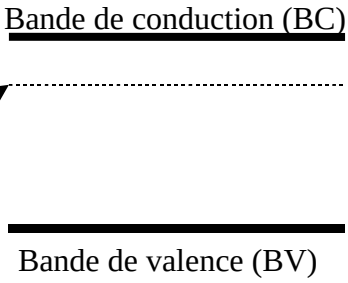


Figure I.9 : Semiconducteur de type "n"

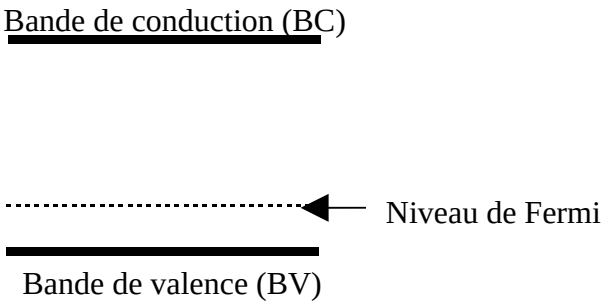


Figure I.10: Semiconducteur de type "p"

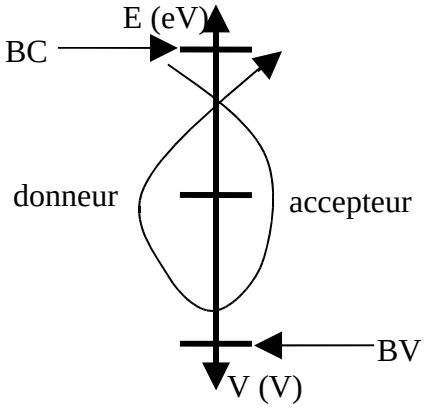


Figure I.11 : Position des potentiels d'oxydation pour permettre un transfert d'électrons

I.4.3.2. Considérations cristallographiques

Il existe une différence d'énergie de la bande interdite entre le rutile et l'anatase. Dans le cas du rutile, la bande interdite a une largeur de 3,02 à 3,05 eV, tandis que celle de l'anatase est de l'ordre de 3,2 eV. Les photons absorbés ont donc une longueur d'onde inférieure à 413,7 nm pour le rutile et 387,8 nm pour l'anatase. Ceci permet de dire que le domaine spectral sensible du TiO_2 est dans l'ultraviolet (UVA). Les propriétés électroniques du semi-conducteur peuvent être influencées non seulement par la forme cristallographique, mais par la taille des cristallites [84 – 88]. Le seuil de la bande d'absorption est déplacé vers les longueurs d'onde plus courtes pour les plus petites particules [86, 89].

Il a été également montré que l'anatase est la forme la plus active en photocatalyse [82].

I.4.3.3. Influence due à la surface du catalyseur

En photocatalyse, plusieurs étapes sont nécessaires pour permettre le déroulement des réactions hétérogènes sur la surface du solide [90]. Il s'agit successivement de :

- transfert et la diffusion des réactifs vers la surface
- adsorption de ces réactifs
- réaction en phase adsorbée
- désorption des produits
- migration des produits hors de la zone inter faciale.

En conséquence, les caractéristiques de la surface jouent un rôle important sur l'activité des processus photocatalytiques. Les raisonnements ne peuvent être fondés uniquement sur les niveaux d'énergie et les potentiels d'oxydoréduction. La constitution initiale de la surface et les conditions de réaction sont des paramètres critiques dans les réactions photocatalytiques [91]. En effet, de nombreuses publications [91 – 94] rendent compte de l'importance de l'hydroxylation de la surface des oxydes, en général, et du TiO_2 en particulier [95], lorsqu'ils sont exposés à une solution aqueuse. Les molécules d'eau sont adsorbées sous forme dissociée ou moléculaire sur la surface du semi-conducteur (figure I.12)

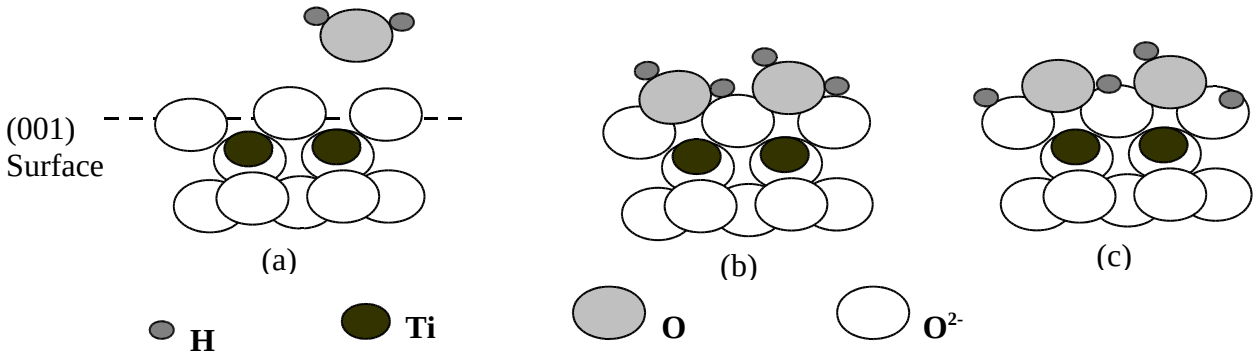


Figure I.12 : Dissociation de l'eau et état de surface du . (a) Surface déshydroxylée, (b) Adsorption des molécules d'eau, (c) Dissociation de l'eau [91]

Les groupes hydroxyles peuvent jouer le rôle de sites d'adsorption pour les molécules qui ont tendance à former des liaisons hydrogènes.

Ces effets d'organisation semblent s'étendre sur plusieurs couches d'eau en direction du liquide (figure I.12). Il faut donc prendre en considération la nécessité d'une diffusion dans la couche d'eau organisée adjacente à la surface du solide pour le transfert des

molécules organiques vers la surface du photocatalyseur. Bien que les $OH^{\bullet}$ soient formés à la surface, ils peuvent, en solution aqueuse, se désorber et agir au niveau des premières couches d'eau adsorbées comme cela a été suggéré par plusieurs auteurs [66, 95, 96].

I.4.3.4. Effet du pH

Le pH en solution aqueuse affecte énormément la charge de surface du TiO_2 ainsi que la taille des agrégats [97]. Le pH pour lequel la charge de surface de l'oxyde est nulle s'appelle Point de Zéro Charge (pH_{PZC}). Il est de 6,5 environ pour le TiO_2 DEGUSSA P25 qui est un des TiO_2 les plus utilisés en photocatalyse expérimentale.

J. L. Lucas Vaz *et al.* [98] ont montré la dépendance de la vitesse initiale de photodégradation de l'uracile sur le TiO_2. Ils soutiennent que pour des pH inférieurs à 6, la vitesse initiale de dégradation croit avec le pH. Ils observent qu'au-delà de pH 6, la vitesse de dégradation diminue régulièrement. Ce qu'ils expliquent par le fait que l'uracile (pKa 9,17) se déprotone et se charge négativement pour des pH basiques. Il en est de même pour le TiO_2 [99, 100] et la répulsion entre l'anion uracile et les particules de TiO_2 diminue la vitesse initiale de disparition de l'uracile. Ils affirment que le pH 6 correspondrait alors au domaine où les deux effets, accélérateur et inhibiteur, se conjuguent pour une efficacité optimale de la photodégradation de l'uracile.

I.4.3.5. Effet de la concentration en catalyseur

De nombreux travaux [101, 102] montrent qu'il existe une masse optimale nécessaire du photocatalyseur pour que tous les photons ultraviolets émis soient absorbés par les grains.

S. Qourzal *et al.* [103] ont montré que l'allure générale des graphes de photodégradation du $\beta - naphtol$ est la même quelle que soit la masse de TiO_2. Cependant, ils relèvent que l'évolution de la vitesse initiale de disparition du $\beta - naphtol$ en fonction de la masse de TiO_2 présentait trois domaines.

Dans le premier domaine, la vitesse initiale varie linéairement entre 0 et 0,25 g de TiO_2. Ils observent que dans ce cas, tous les grains sont actifs. V_0 atteint une valeur limite. Le deuxième domaine situé entre 0,25 et 1 g de TiO_2, correspond à la masse optimale cherchée. Dans cette zone, l'adsorption de tous les photons est efficace. Au-delà de 1 g de TiO_2, on

observe un pallier pour V_0. Pour cette région, tous les grains supplémentaires de TiO_2 sont alors inutiles.

En effet, il a également été montré qu'une masse élevée entraînait la formation d'agrégats de TiO_2. Cela provoquait également une opacification progressive de la solution et donc un effet d'écran diminuant la surface de TiO_2 irradiée [104, 105] et on assiste à une baisse de V_0 dans certain cas.

I.4.3.6. Effet de la concentration initiale du polluant

Pour une faible concentration en polluant, l'expression de la vitesse de photominéralisation des polluants organiques suit la loi de Langmuir-Hinshelwood (L-H).

Quatre cas sont alors possibles :

- la réaction a lieu entre deux substances adsorbées : le radical et le polluant ;
- la réaction se produit entre un radical en solution et le polluant adsorbé ;
- la réaction se produit entre un radical de la surface et le polluant en solution ;
- la réaction se produit entre les deux espèces en solution.

Dans tous les cas, l'expression de l'équation est similaire au modèle de L-H. Pour les études cinétiques seulement, il n'est pas possible de déterminer si le processus a lieu à la surface du catalyseur ou en solution. Bien que l'isotherme de L-H ait été rapidement utilisé dans la modélisation, il est généralement admis que la constante de vitesse et son ordre sont "apparents". Ils servent à décrire la vitesse de dégradation, et peuvent être utilisés pour optimiser un réacteur, mais ils n'ont pas de réalité physique, et ne peuvent être utilisés pour identifier les réactions de surface.

En accord avec le modèle de L-H, la vitesse de réaction (v) est proportionnelle à la fraction de surface recouverte par le substrat (θ_x). L'expression obtenue est la suivante :

$$v = \frac{dC}{dt} = k_v \theta_x = \frac{k_v K C}{1 + KC} \qquad \text{(I-19)}$$

où k_v est la constante de vitesse de la réaction

K est la constante d'adsorption du réactant

C est la concentration du polluant au temps t

En intégrant les équations (I-19), on obtient :

$$Ln(\frac{C_0}{C}) + K(C_0 - C) = k_v Kt \quad \text{(I-20)}$$

Quand C_0 (la concentration initiale) est très faible, l'équation peut être réduite en une équation de cinétique de premier ordre :

$$Ln(\frac{C_0}{C}) = k't \quad \text{(I-21)}$$

De même, aux fortes concentrations, les équations peuvent être simplifiées pour s'adapter à l'ordre zéro. On obtient alors :

$$(C_0 - C) = k_v t \quad \text{(I-22)}$$

La photodécomposition conduit à des intermédiaires qui peuvent s'adsorber à la surface du catalyseur. La concentration de ces intermédiaires varie en fonction de leur vitesse de minéralisation. L'équation (I-19) devient alors selon L. Lhomme *et al.* [106]:

$$v = \frac{k_v KC}{1 + KC + \sum_{i=1}^{n} K_i C_i} \quad \text{(I-23)}$$

où i est le nombre d'intermédiaires formés durant la dégradation (le solvant est inclus dans la somme).

I.4.3.7. Effet du flux lumineux

Des expériences ont montré [107 – 109] qu'au-dessus d'un certain flux photonique, l'influence de l'intensité sur la vitesse de réaction diminue de l'ordre 1 vers l'ordre 0,5. Modestov *et al.* [110] imputent la transition $v = f(I^1)$ à $v = f(I^{0,5})$ à un excès d'espèces photogénérées (e^-, h^+ et $OH^\bullet$). Ils l'ont démontré à partir des équations suivantes :

$$TiO_2 + h\nu \rightarrow e^- + h^+ \quad \text{(I-24a)}$$

$$e^- + h^+ \rightarrow \textit{énergie} \quad \text{(I-24b)}$$

$$A + e^- \rightarrow A^- \quad \text{(I-24c)}$$

$$D + h^+ \rightarrow D^+ \quad \text{(I-24d)}$$

$$A^- + D^+ \rightarrow \text{int}\,\textit{ermédiaires} \rightarrow \textit{produits} \quad \text{(I-24e)}$$

où A et D sont des accepteurs et donneurs d'électrons. Et I le flux lumineux.

L'étape limitant est la réaction (I-24e) car elle intervient la réaction entre deux molécules. On peut définir r_e la vitesse de réaction pour l'équation (I-24e) :

$$v = v_e = k_e[A^-][D^+] \quad \text{(I-25)}$$

Pour un semi-conducteur de type n, comme le dioxyde de titane [111], les trous photo induits sont moins nombreux que les électrons : $[h^+] << [e^-]$. Les trous sont donc les espèces actives limitantes. Soit donc :

$$v = v_e = v_d = k_d[D][h^+] \quad \text{(I-26)}$$

A tout instant, on a alors :

$$\frac{d[h^+]}{dt} = v_a - v_b - v_d = k_a - k_b[e^-][h^+] - k_d[D][h^+] \quad \text{(I-27)}$$

Soit :

$$[h^+] = \frac{k_a}{k_b[e^-] + k_d[D]} I \quad \text{(I-28)}$$

On obtient donc la vitesse de réaction par l'équation ci-après (I-29). Elle montre que la vitesse est directement proportionnelle au flux lumineux.

$$v = \frac{k_a k_d[D]}{k_b[e^-] + k_d[D]} I \quad \text{(I-29)}$$

Pour des flux élevés, la concentration instantanée en électrons et trous devient plus importante que le terme $k_d[D]$ de l'équation (I-29) :

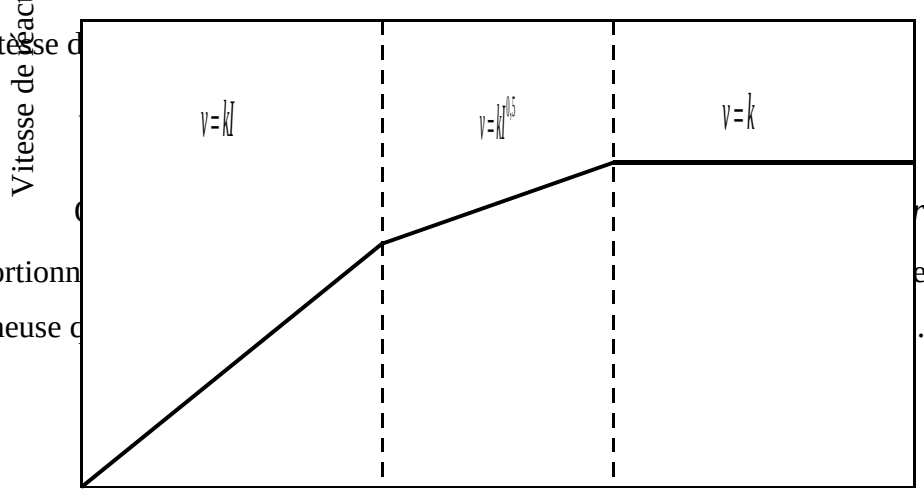
$$[h^+] \approx \frac{k_a}{k_b[e^-]} I \quad \text{(I-30)}$$

Soit encore :

$$[h^+]^2 \approx \frac{k_a}{k_b} I \quad \text{(I-31)}$$

La vitesse d

(I-32)



rou/électron est proportionn e de la puissance lumineuse c .

Flux photonique

Figure I.13 : Influence du flux lumineux I sur la cinétique v de photodégradation [112]

Des travaux [113 – 115] ont également montré que pour de grandes intensités irradiantes, la transition de $v = f(I^{0,5})$ à $v = f(I^{0})$ est obtenue. Dans ces conditions, la réaction photocatalytique n'est plus dépendante de la radiation incidente, mais essentiellement du transfert de masse. Cet effet peut être causé par le manque d'électrons pour O_2 par exemple, par des molécules organiques à proximité de la surface du TiO_2 et/ou par un excès de produits occupant les sites actifs du catalyseur.

I.4.3.8. Effet d'ions en solution

La cinétique de disparition de polluant peut être modifiée par des ions communément présents dans les eaux, tels que les ions hydrogénocarbonate, chlorure et sulfate. J. L. Lucas Vaz *et al.* [98] ont montré que l'addition de ces ions à une concentration de $10^{-3} mol \cdot L^{-1}$ au milieu réactionnel entraîne une diminution notable de la cinétique de disparition de l'uracile. Cependant, les ions nitrate ont très peu d'incidence sur la photodégradation de l'uracile.

Quant aux ions métalliques, leur présence est courante dans les eaux naturelles et dans les rejets industriels. Ces ions affectent sensiblement la vitesse et l'efficacité des réactions photocatalytiques. Ainsi, la variation de la vitesse de photodégradation a été observée pour les hydrocarbures aromatiques, les acides benzoïques, les composés phénoliques, et d'autres composés organiques en présence d'ions métalliques, essentiellement Cu^{2+}, Fe^{3+} et Ag^{+} [116].

Sykora *et al.* [117] ont montré que l'influence des ions est fortement dépendante du type et de la concentration de l'ion considéré. La variation de la vitesse de

photodégradation par ajout d'ions métalliques peut être attribuée, dans un premier temps, à la faculté que possède cet ion à capturer les électrons formés à la surface du catalyseur, réduisant ainsi la recombinaison $trou/électron$. La vitesse d'annihilation $trou/électron$ étant réduite, la quantité de radicaux hydroxyles à la surface du TiO_2 en est augmentée.

I.5. REACTEURS PHOTOCHIMIQUES ET SOURCES IRRADIATION

I.5.1. Quelques réacteurs photochimiques

Généralement les photocatalyseurs sont utilisés sous forme de poudre en suspension et la taille des particules est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. Des colloïdes ont été utilisés dans des études des premières étapes du procédé. Cette simple disposition est avantageuse lorsque le réacteur est parfaitement agité car il n'y a pas de ségrégation de phases. De plus, si les particules de catalyseur sont assez fines, le système, bien que fondamentalement hétérogène, est au niveau macroscopique d'une nature pseudo homogène [118]. Pour les photocatalyseurs, la géométrie et les relations spatiales entre le réacteur et la source lumineuse sont très importantes. La configuration géométrique du photoréacteur est déterminée pour que la source lumineuse irradie l'échantillon dans des conditions optimales [119].

Dans cette partie, nous présenterons quelques réacteurs utilisés en laboratoire et des réacteurs semi industriels.

I.5.1.1. Réacteurs de laboratoire

Plusieurs réacteurs ont fait l'objet de travaux de recherche. Les formes les plus courantes des photoréacteurs sont les suivantes :

- Les réacteurs faits de réservoir en pyrex contenant la solution à traiter et le TiO_2 en suspension. Le mélange est constamment agité et irradié par une lampe produisant des rayons ultraviolets (figure I.14).
- Les réacteurs constitués de couches de TiO_2 déposées au fond du réacteur, d'une cuve parabolique concentrant le flux lumineux et un filtre qui sert à varier ce dernier (figure I.15).
- Les réacteurs à fibres optiques où l'irradiation est assurée par des fibres optiques de silice transparente aux ultraviolets. Elles sont couvertes de TiO_2 après avoir été débarrassées de leur gaine protectrice. En utilisant ce système, on limite la perte

d'énergie lumineuse. Cependant, ce système se caractérise par la fragilité des fibres optiques et la faible adhérence du TiO_2 sur ces fibres (figure I.16).

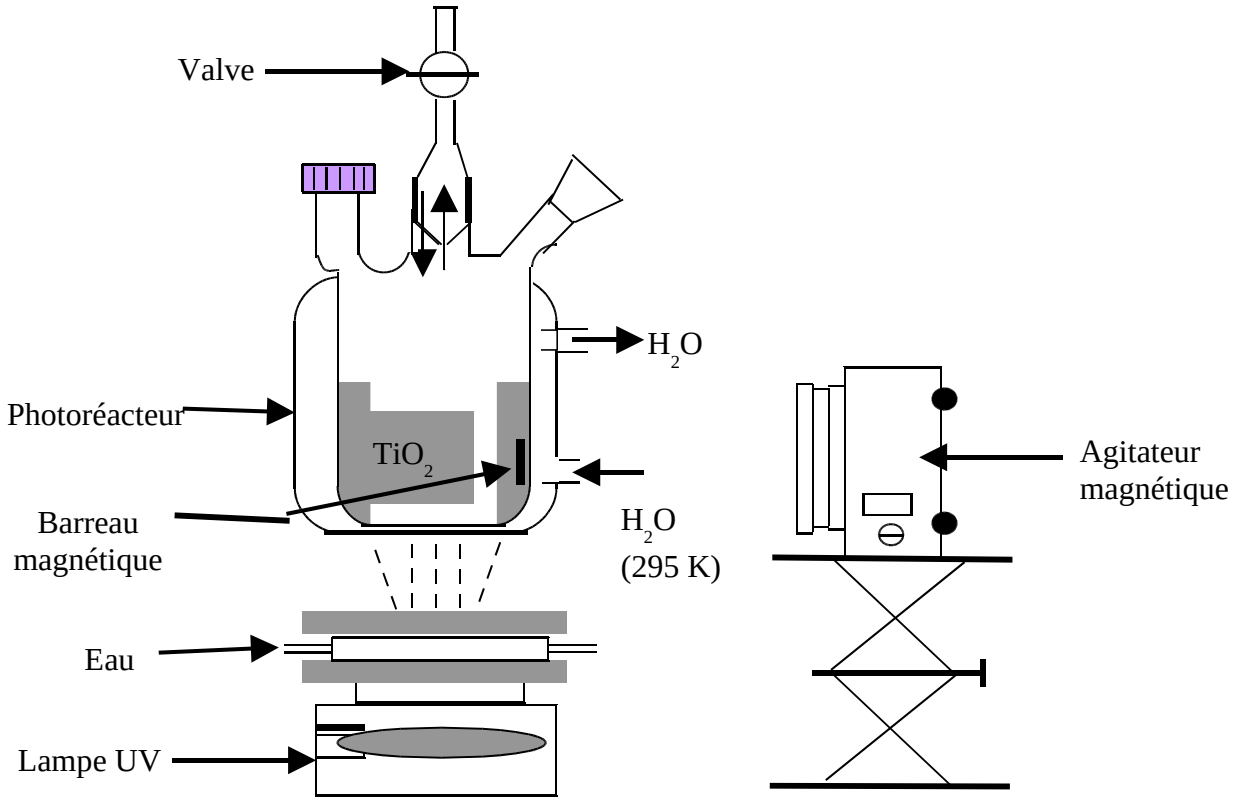


Figure I.14 : Schéma du dispositif expérimental de l'équipe de J. M. Hermann de l'Université de Lyon (IRECE Lyon) [120]

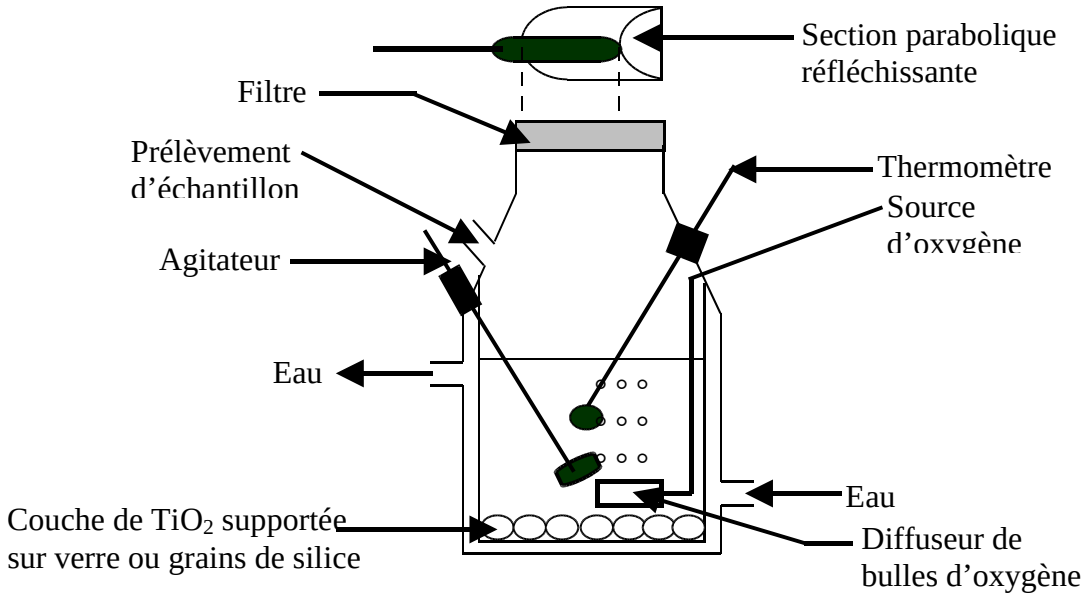


Figure I.15 : Schéma du dispositif expérimental de Bideau *et al.* [121] pour tester le catalyseur supporté

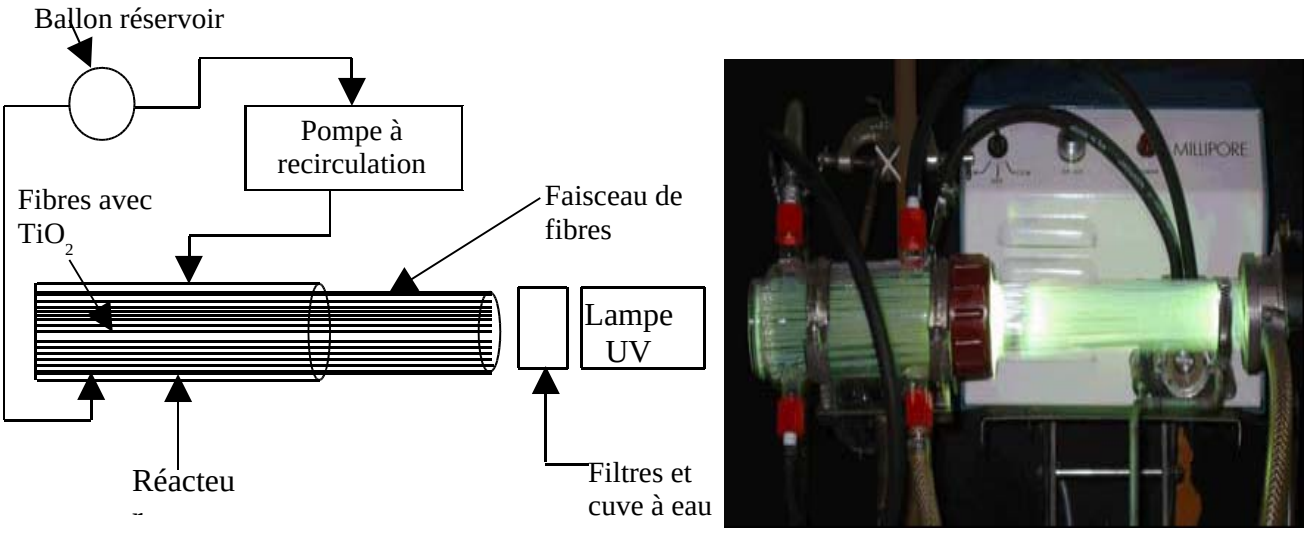


Figure I.16 : Réacteur à fibre optique [91, 122]

I.5.1.2. Réacteurs semi-industriels



olaires ; lesquels sont classé ur. Le rapport de concentrat cteur qui absorbe les rayons interceptant les radiations es.

i-industriels sont des réacte de la plateforme d'Almería

Figure I.17 : Installation pilote de la plateforme solaire d'Almería en Espagne permettant de dépolluer 300 litres d'eau par jour [60]



Figure I.18: Réacteur multi-cascade utilisant du TiO_2 immobilisé sur du papier (plateforme solaire d'Almería, Espagne) [91]

I.5.2. Sources lumineuses

I. 5.2.1. Irradiation solaire

Le soleil est une source inépuisable d'énergie. C'est un énorme réacteur qui envoie en moyenne à la surface de la Terre $1{,}5.10^{18}$ kWh par an, ce qui représente approximativement 28 000 fois la consommation mondiale annuelle. Les radiations hors de l'atmosphère ont une longueur d'onde comprise entre 200 et 50 000 nm qui est réduite entre 300 et 3000 nm lorsqu'elles atteignent la surface, du fait de l'absorption par les différents composés

atmosphériques (ozone, oxygène, dioxyde de carbone, …). Les radiations qui atteignent la terre sans être absorbées ou dispersées sont appelées radiations directes. Les radiations qui atteignent la terre en étant dispersées sont appelées radiations diffuses, et la somme des deux représente la radiation globale.

La photocatalyse hétérogène repose sur l'irradiation d'un semi-conducteur par un rayonnement U.V. Le rayonnement U.V. possède plus de propriétés quantiques que le rayonnement visible ou infrarouge. La lumière ultraviolette est généralement scindée en trois parties suivant les effets qu'elle produit. Ainsi on a :

- La région UV-A (315 – 400 nm), qui est le type de rayonnement le moins nuisible. On l'appelle souvent lumière noire, elle est utilisée pour exciter des matériaux fluorescents pour émettre une lumière visible, qui apparaît dans le noir. C'est le domaine de rayonnement le plus utilisé en photocatalyse. En effet c'est dans ce domaine qu'absorbe le semi-conducteur (TiO_2).
- La région UV-B (280 – 315 nm) est typiquement la plus destructrice, parce que l'énergie du rayonnement est suffisante pour créer des dommages aux tissus biologiques. Ce domaine de rayonnement est connu pour provoquer des cancers. Il peut être complètement absorbé par l'atmosphère.
- La région UV-C (100 – 280 nm) est complètement absorbée par l'air. Quand les photons UV-C entrent en collision avec de l'oxygène de l'air, le transfert d'énergie est suffisant pour former de l'ozone. Les lampes UV-C sont utilisées pour le traitement de l'eau car le rayonnement permet de tuer les bactéries.

I. 5.2.1. Irradiation artificielle

Les sources artificielles d'irradiation sont nombreuses et variées. Différentes lampes ont été utilisées en photocatalyse. Elles permettent la production des radiations pour différents domaines de longueur d'onde. Le choix d'une lampe se fait suivant l'énergie de réaction requise dans le processus.

En 1997, Augugliaro *et al.* [123] ont relevé quatre types de sources de radiation. Ce sont :

- les lampes à arc : l'émission est obtenue par un gaz activé par collisions avec des électrons accélérés par une décharge électrique. Le gaz activé est en général du mercure et/ou du xénon ;
- les lampes fluorescentes : l'émission est obtenue par l'excitation de substances fluorescentes, déposées dans un cylindre, par décharge

électrique réalisée dans le gaz à l'intérieur du cylindre. Généralement, ces lampes émettent dans la région visible, mais certaines lampes aux actinides ont une émission dans le proche U.V. Il est évident que le spectre d'émission dépend de la nature de la substance fluorescente utilisée. La puissance de ces lampes est relativement faible, environ 150 W ;

- les lampes incandescentes : l'émission est obtenue par chauffage à très haute température d'un filament, de nature variable, par circulation d'un courant électrique ;
- les lasers : ils sont fréquemment utilisés en photochimie et dans bien d'autres domaines. Ils produisent des radiations cohérentes et de très fortes intensités.

Cependant, il convient de noter que les lampes à arc ainsi que les lampes fluorescentes sont les plus utilisées [124 – 126]. En effet, en utilisant le mercure ou le xénon, le spectre d'émission est très proche du spectre solaire. De plus, ces lampes émettent peu de chaleur par rapport aux autres lampes (incandescence et laser).

I.6. CONCLUSION

Depuis ces dernières années, les contrôles de polluants sont plus rigoureux à travers le monde et la législation devient de plus en plus stricte sur la qualité d'eau de consommation. Même chose en ce qui concerne les rejets d'eaux usées.

Les procédés physiques de traitements des eaux que sont la décantation, la floculation, la précipitation, l'adsorption sur charbon activé, la filtration ou l'osmose inverse ont comme principe le transfert de masse. Cependant le problème de la pollution reste entier car le polluant sans être dégradé est retiré de l'eau et le plus souvent rejeté dans la nature. La pollution a donc été juste déplacée. Par conséquent, l'utilisation de ces méthodes implique un post-traitement (combustion des composés retirés de l'eau polluée). Ces procédés se caractérisent par la facilité de mise en œuvre, ils sont bien maîtrisés mais coûtent cher en combustible et peuvent produire des rejets gazeux toxiques.

La dégradation des polluants organiques par des micro-organismes est le traitement biologique que l'on trouve souvent dans les stations d'épuration. C'est un traitement écologique et économique mais il existe des produits organiques qui résistent (composés biorécalcitrants). De plus, ce traitement nécessite souvent une désinfection par

l’ozone, le chlore ou le dioxyde de chlore, ce qui suggère d’envisager des méthodes chimiques.

Le traitement des eaux par la photocatalyse hétérogène apparaît donc comme une bonne alternative au problème de transfert de masse.

Références

[1] D. GAUJOUS (1998); La pollution des milieux aquatiques ; *aide-mémoire 2è Edition,* Paris

[2] C. BOUTIN (1987), L'eau des nappes phréatiques superficielles, une richesse naturelle vitale mais vulnérable. L'exemple des zones rurales du Maroc. *Sciences de l'eau* 6, 357 – 365

[3] J-P. LECARDONNEL, B. PROUST, A. BOULAND, J. CAUWET, J. FAY, J. C. PAUL (1993); Physique Chimie *2de Collection Galiléo*, Bordas 227 – 259

[4] J. RODIER (1996), L'analyse de l'eau, *8e édition Dunod*, Paris, 1021 – 1023

[5] Programme des Nations Unies (PNUE) (1998), Rapport d'évaluation sur certains polluants organiques persistants, élaboré par le programme international sur la sécurité des substances chimiques, Montréal, 29 juin – 3 juillet

[6] N. JACQUIN, K. BITTNER (1998); Mesure et traitement des pesticides dans l'eau destinée à la consommation humaine. *Environnement et Technique* 177, 45 – 52

[7] K. E. NOLL, V. GOURANIS, W. HOU (1992); *Adsorption Technology for Air and water Pollution Control*, LEWIS publishers Ed., INC, USA

[8] G. FINQUENEISEL (1998), Préparation et caractérisation d'adsorbants carbonés ex-lignites pour la dépollution des eaux et des fumées ; *Thèse de doctorat de l'Université de Metz*

[9] J. M. BLACKMAN, J. W. PATRICK, A. ARENILLAS, W. SHI, C. E. SNAPE (2006); Activation of carbon nanofibres for hydrogen storage. *Carbon* 44, 1376 – 1385

[10] H. IWAKI, S. YE, H. KATAGIRI, K. KITAGAWA (2004); Wastepaper gasification with CO_2 or steam using catalysts of molten carbonates. *Applied Catalysis A: General* 270, 237 – 243

[11] M. VALIX, W. H. CHENG, G. MCKAY (2004); Preparation of activated carbon using low temperature carbonisation and physical activation of high cash raw bagasse for acid dye adsorption. *Chemosphere* 56, 493 - 501

[12] A. ZABANIOTOU, P. MEDAN, P. D. OUDENNE, C. G. JUNG, M.-P. DELPLANCK, A. FONTANA (2004); Active carbon production from used tire in two stage procedure: industrial pyrolysis and bench scale activation with H_2O – CO_2 mixture. *Journal Anal. Appl. Pyrolysis* 72, 289 – 297

[13] M. MOLINA-SABIO, M. T. GONZALEZ, F. RODRIGUEZ-REINOSO, A. SEPULVEDA-ESCRIBANO (1996), Effect of steam and carbon dioxide activation in the micropore size distribution of activated carbon. *Carbon* 34, 505 – 509

[14] D. CARZOROLA-AMOROS, C. SALIMAS-MARTINEZ, J. ALCANIZ-MONGE, M. GARDNER, A. NORTH, J. DORE (1998), Characterization of activated carbon fibers by small angle x-ray scattering. *Carbon* 36, 309 – 312

[15] A. OYA, S. YOSHIDA, J. ALCANIZ-MONGE, A. LINARES-SOLANO (1995), Formation of mesopores in phenolic resin-derived carbon fiber by catalytic activation using cobalt. *Carbon* 33, 1085 – 1090

[16] S. LAUTRETTE (2004), Utilisation des Fibres de Carbone Activé comme catalyseurs de O- et N-glycosylation Application à la synthèse d'analogues de saponines et de nucléosides ; *Thèse de doctarat de l'Université de Limoges*

[17] A. C. PASTOR, F. RODRIGUEZ-REINOSO, H. MARSH, M. A. MARTINEZ (1999), Preparation of activated carbon cloths from viscous rayon. Part I. Carbonization procedures. *Carbon* 37, 1275 – 1283

[18] T. WIGMANS (1989), Industrial aspects of production and use of activated carbons. *Carbon* 27, 13 – 22

[19] Y.-K. RYU, K.-L. KIM, C.-H. LEE (2000), Adsorption and Desorption of *n*-Hexane, Methyl Ethyl Ketone, and Toluene on an Activated Carbon Fiber from Supercritical Carbon Dioxide *Ind. Eng. Chem.* 39, 2510 – 2518

[20] J. H. TAY, X. G. CHEN, S. JEYASEELAN, N. GRAHAM (2001), Optimising the preparation of activated carbon from digested sewage sludge and coconut husk, *Chemosphere* 44, 45 – 51

[21] K. BABEL, K. JURWICZ (2004), KOH activated carbon fabrics as supercapacitor material, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 65, 275 – 280

[22] E. MORA, C. BLANCO, J. A. PAJARES, R. SANTAMARIA, R. MENENDEZ (2006), Chemical activation of mesophase pitches, *Journal of Colloid and Interface Science* 298, 341 – 347

[23] V. FIERRO, V. TORNE-FERNANDEZ, A. CELZARD (2007); Methodical study of the chemical activation of Kraft lignin with KOH and NaOH; *Microporous and Mesoporous Materials* 101 (3), 419 – 431

[24] J. J. FREEMAN, F. G. R. GIMBLETT, R. A. ROBERTS, K. S. W. SING (1988), Studies of activated charcoal cloth. III. Mesopore development induced by phosphate impregnants. *Carbon* 26, 7 – 11

[25] M. JAGTOYEN, M. THWAITES, J. STENCEL, B. McENANEY, F. DERBYSHIRE (1992), Adsorbent carbon synthesis from coal by phosphoric acid activation. *Carbon* 30, 1089 – 1096

[26] Physisorption data for gas/solid systems. International Union of Pure and Applied Chemistry. *J. Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603 – 617

[27] M. M. DUBININ, H. F. STOECKLI (1980); Homogeneous micropore structure in carbonaceous adsorbents. *Journal of Colloid and Interface Science* 75, 34 – 42

[28] Z. RYU, J. ZHENG, M. WANG, B. ZHANG (2000), Nitrogen Adsorption Studies of PAN-Based Activated Carbon Fibers Prepared by Different Activation Methods. *Journal of Colloid and Interface Science***,** 230, 312 – 319

[29] S. BRUNAUER, P. H. EMMETT, E. J. TELLER (1938), Adsorption of Gases in Multimolecular Layers *J. Am. Chem. Soc*. 60, 309 – 319

[30] J. J. FREEMAN, J. B. TOMLINSON, K. S. W. SING, C. R. THEECHARIS (1993), Adsorption of nitrogen and water vapour by activated Kevlar® chars. *Carbon* 31, 865 – 869

[31] S. BRUNAUER, L. S. DEMING, W. E. DEMING, E. TELLER (1940), On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases *Journal of the American Chemical Society* 62, 1723 – 1732

[32] J. H. DEBOER, B. C. LIPPENS (1964), Studies on pore systems in catalysts II. The shapes of pores in aluminum oxide systems. *Journal of catalysis* 3, 38 – 43

[33] Y. GUO, D. A. ROCKSTRAW (2006), Physical and chemical properties of carbons synthesized from xylan, cellulose, and Kraft lignin by H3PO4 activation. *Carbon* 44, 1464 – 1475

[34] E. DIMOTAKIS, M. CAL, J. ECONOMY, M. ROOD, S. LARSON (1995), Water Vapor Adsorption on Chemically Treated Activated Carbon Cloths. *Chemistry of materials* 7, 2269 – 2272

[35] M. DOMINGO-GARCIA, F. J. LOPEZ-GARZON, M. J. PEREZ-MENDOZA (2002), On the Characterization of Chemical Surface Groups of Carbon Materials. *Journal of Colloïd and Interface Science* 248, 116 – 122

[36] J. LAHAYE (1998), The chemistry of carbon surfaces. *Fuel*, 77, 543 – 547

[37] A. M. PUZIY, O. I. PODDUBNAYA, A. MARTINEZ-ALONSO, F. SUAREZ-GARCIA, J. M. D. TASCON (2002), Synthetic carbons activated with phosphoric acid: I. Surface chemistry and ion binding properties. *Carbon* 40, 1493 – 1505

[38] H. P. BOEHM (1966), Functional groups on the surfaces of solids. *Angewandte Chemie* 5, 533 – 544

[39] B. CORNISH, L. A. LAWTON, P. ROBERTSON (2000), Hydrogen peroxide enhanced photocatalytic oxidation of microcystin-LR using TiO_2, *Applied Catalysis B: Environmental* 25, 59 – 67

[40] T. S. MULLER, Z. SUN, G. KUMAR, K. ITOH, M. MURABAYASHI (1998), The combinaison of photocatalysis and ozonolysis as a new approach for cleaning 2,4-dichlorophenoxyaceticacid polluted water, *Chemosphere* 36, 2045 – 2055

[41] C. GUILLARD (2000), Photocatalytic degradation of butanoic acid. Influence of ionisation state on the degradation pathway. Comparison with O_3/UV process, *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry* 135, 65 – 75

[42] L. ARSLAN, I. A. BALCIOGLU, D. W. BAHNEMANN (2000), Advanced chemical oxidation of reactive dyes in simulated dyehouse effluents by ferrioxalate-Fenton/ UV-A and TiO_2/UV-A processes, *Dyes and Pigments* 47, 207 – 218

[43] V. RAGAINI, E. SELLI, C. L. BIANCHI, C. PIROLA (2001), Sono-photocatalytic degradation of 2-chlorophenol in water : kinetic and energetic comparison with other techniques, *Ultrasonics Sonochemistry* 8, 251 – 258

[44] H. HARADA (2001), Isolation of hydrogen from water and/or artificial seawater by sonophotocatalysis using alternating irradiation method, *International Journal of Hydrogen Energy* 26, 303 – 307

[45] D. BONNEFONT-ROUSSELOT (1999), Oxydation des lipoprotéines et mécanisme d'action des anti-oxydants : apport de la radiolyse gamma, *Annales de Biologie Clinique* 57, 409 – 416

[46] J. W. T. SPINKS, R. J. WOODS (1990), An introduction to radiation biology. *Third Edition. John Wiley & Sons, Inc, New York*

[47] C. V. SONNTAG (1987), The chemical basis of radiation biology. *Taylor et Francis*, London

[48] M. FITCHETT, B. S. GILBERT, R. L. WILISON (1988), Fragmentation reactions of radicals formed from sugar phosphates and the hydroxyl radical: an investigation by electron spin resonance spectroscopy and pulse radiolysis. *J Chem. Soc Perkins Transactions* 2, 673 – 689

[49] E. R. STADTMAN (1993), Oxidation of free amino acids and amino acid residues in proteins by radiolysis and by metal-catalyzed reactions. *Annu Rev Biochem*, 62, 797 – 821

[50] P. O'NEILL, E. M. FIELDEN (1993), Primary free radical processes in DNA. Advances in radiation biology, *Academic Press, New York* 17, 53 – 120

[51] S. WALLACE (1998), Enzymatic processing of radiation-induced free radical damage in DNA. *Radiat Res* 150, 60 – 79

[52] D. BOCKELMANN, M. LINDNER, D. BAHNEMANN (1996), From nano-sized particles to commercial products: the search for novel photocatalysts, *Fine particles Science and Technology*, 675 – 689

[53] S. HORIKOSHI, N. SERPONE, S. YOSHIZAWA, J. KNOWLAND, H. HIDAKA (1999), Photocatalyzed degradation of polymers in aqueous semiconductor suspensions. IV Theoretical and experimental examination of the photooxidative mineralization of constituent bases in nucleic acids at titania/water interfaces, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 120, 63 – 74

[54] R. MATTHEWS (1993), Photocatalysis in water purification: possibilities, problems and prospects, *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, Elsevier Science Publishers

[55] B. OHTANI (1994), Organic syntheses by semiconductor photocatalytic reaction, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 3, 531 – 539

[56] Y. MATATOV-MEYTAL, M. SHEINTUCH (1998), Catalytic abatement of water pollutants, *Ind. Eng. Chem. Res*. 37, 309 – 326

[57] A. ASSABBANE, A. ALBOURINE, Y. AIT ICHOU, M. PETIT-RAMEL (2000); Influence de certains ions inorganiques, de l'éthanol et du peroxyde d'hydrogène sur la minéralisation photocatalytique en présence de TiO_2, de l'acide 1,2,4-benzènetricarboxylique, *Ann. Chim. Sci. Mat.*, 25, 143 – 151

[58] O. SIDI MOHAMED (1998), Contribution au génie de la dégradation photocatalytique de polluants organiques de l'eau sur TiO_2 en lit fixe ; *Thèse de doctorat de l'INPL de Nancy*

[59] A. MILLS, R. H. DAVIES, D. WORSLEY (1993), Water purification by semiconductor photocatalysis; *Chemical Society Reviews* 22, 417 – 425

[60] A. PISCOPO (2002), Chimie solaire et traitements photocatalytiques des eaux polluées : application aux traitements sélectifs et exemples d'utilisation de catalyseurs supportés ; *Thèse de doctorat de l'Université de Metz*

[61] H. LE ROUX, L. GLASSER (1997), Transferable potentials for Ti-O system; *Journal of Materials Chemistry* 7, 843 – 851

[62] D. T. CROMER, K. HERRINGTON (1955), The Structures of Anatase and Rutile *Journal of American Chemical Society* 77, 4708

[63] D. M. BLAKE, P. C. MANESS, Z. HUANG, W. A. JACOBY (1999), Application of the photocatalytic chemistry of TiO_2 to disinfection and the killing of cancer cells, *Separation and Purification Methods* 28, 1 – 50

[64] K. RAJESHWAR (1995), Photoelectrochemistry and the environment; *Journal of Applied Electrochemistry* 25, 1067 – 1082

[65] H. GERISCHER (1993), Photoelectrochemical catalysis of the oxidation of organic molecules by oxygen on small semiconductor particles with TiO_2 as an example; *Electrochemica acta.* 38 – 39

[66] C. S. TURCHI, D. F. OLLIS (1990), Photocatalytic degradation of organic water contaminants: mechanisms involving hydroxyl radical attack; *Journal of catalysis* 122, 178 – 192

[67] K. TANAKA, M. CAPULE, T. HISANAGA (1991), Effect of crystallinity of TiO_2 on its photocatalytic action, *Chemical Physics Letters* 187, 73 – 76

[68] F. HOWE RUSSEL, M. GRATZEL (1987), EPR Study of hydrated anatase under UV irradiation; *J. Phys. Chem.* 91, 3906 – 3909

[69] P. PICHAT, J.-M. HERMANN, H. COURBON, J. DISDIER, M.-N. MOZZANEGA (1982), Photocatalytic oxidation of various compounds over TiO_2 and other semiconductor oxides; mechanistic considerations; *Can. J. Chem. Eng.* 60, 27 – 32

[70] J. C. RASAIAH, J. B. HUBBARD, R. J. RUBIN, S. H. LEE (1990), Kinetics of bimolecular recombination processes with trapping, *Journal of Physical Chemistry* 94, 652 – 662

[71] I. YUKSEL (1996), Photocatalytic degradation of malonic acid in aqueous suspensions of TiO_2: an initial kinetic investigation of CO_2 photogeneration, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 96, 175 – 180

[72] G. ROTHENBERGER, J. MOSER, M. GRATZEL, N. SERPONE, D. K. SHARMA (1985), Charge carrier trapping and recombination dynamics in small semiconductor particles, *Journal of American Chemical Society* 107, 8054 – 8059

[73] J. CUNNINGHAM, P. SEDLAK (1994), Interrelationships between pollutant concentration, extent of adsorption, TiO_2 sensitized removal, photon flux and levels of electron or hole traping additives, *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry* 77, 255 – 263

[74] K. OKAMOTO, Y. YAMAMOTO, H. TANAKA, M. TANAKA, A. ITAYA (1985), Heterogeneous photocatalytic decomposition of phenol over TiO_2 powder; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 58, 2015 – 2028

[75] V. BREZOVA, A. BLAZKOVA (1997), Phenol decomposition using M^{n+}/TiO_2 photocatalysts supported by the sol-gel technic on glass fibers, *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry* 109, 177 – 182

[76] C. HACHEM, F. BOCQUILLON, O. ZAHRAA, M. BOUCHY (2001), Decolorization of textile industry wastewater by the photocatalytic degradation process, *Dyes and Pigments* 49, 117 – 125

[77] E. PELIZZETTI, V. MAURINO, C. MINERO, V. CARLIN, E. PRAMAUR, ZERBINATI, M. L. TOSATO (1990), Photocatalytic degradation of atrazine and other S-triazine herbicides ; *Environ. Sci. Technol.* 24, 1559 – 1565

[78] A. CHEMSEDINE, P. BOEHM (1990), A study of primary step in the photochemical degradation of acetic acid and chloroacetic acids on TiO_2 photocatalyst; *J.molecular catal.* 60, 295 – 311

[79] C. Y. HSIAO (1983), Heterogeneous photocatalysis: degradation of dilute solution dichloromethane, chloroform and carbon tetrachloride with illuminated TiO_2 photocatalyst; *J. catal.* 82, 418 – 423

[80] S. GUITTONNEAU, J. D. LAAT, M. DORE, J. P. DUGUET, C. BONNEL (1988), Etude comparative de la dégradation de quelques composés organochlorés volatils par photolyse de H_2O_2 en milieux aqueux ; *Revue des sciences de l'eau,* 1,1/2, 35 – 54

[81] C. RICHARD, P. BOULE (1991), Oxidizing species involved in photocatalytic transformations on Zinc oxide; *J. photochem. Photobiol. A: chem.*60, 235 – 243

[82] A. OHMORI, H.SHOYAMA, S. MATSUSAKA, K.OHASHI, K. MORIYA, C. J. LI (2000), Study of Photo-Catalytic Character of Plasma Sprayed TiO_2 Coatings, *Thermal Spray Surface Engineering via Applied Research "Proceedings of the 1st International Thermal Spray Conference"*, 8 – 11 May, Montreal, 317 – 323

[83] P. PICHAT, M. A. FOX (1988); *Photoinduced Electron Transfer, Part D;* M. A. FOX, M. CHANON, *Eds., Elsevier: Amsterdam* 241 – 302

[84] A. L. LINSEBIGLER, G. LU, J. T. YATES (1995); Photocatalysis on TiOn Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results, *Chem. Rev.* 95, 735 – 758

[85] M. ANPO, T. SHIMA, S. KODAMA, Y. KUBOKAWA (1987); Photocatalytic Hydrogenation of CH,CCH with H20 on Small-Particle TiO,: Size Quantization Effects and Reaction Intermediates *J. Phys. Chem.* 91, 4305 – 4310

[86] M. L. STEIGERWALD, L. E. BRUS (1990); Semiconductor Crystallites: A Class of Large Molecules. *Acc. Chem. Res.* 23, 183 – 188

[87] N. SERPONE, D. LAWLESS, R. KHAIRUTDINOV (1995); Size Effects on the Photophysical Properties of Colloidal Anatase Ti02 Particles: Size Quantization or Direct Transitions in This Indirect Semiconductor? *J. Phys. Chem.* 99, 16646 – 16654

[88] N. SERPONE, D. LAWLESS, R. KHAIRUTDINOV, E. PELLIZZETTI (1995), Subnanosecond Relaxation Dynamics in Ti02 Colloidal Sols (Particle Sizes *Rp* = 1.0-13.4 nm). Relevance to Heterogeneous Photocatalysis *J. Phys. Chem.* 99, 16655 – 16661

[89] L. BRUS (1986); Electronic Wave Functions in Semiconductor Clusters: Experiment and Theory *J. Phys. Chem.* 90, 2555 – 2560

[90] Y. BESSEKHOUAD (2003); Propriétés photocatalytiques de TiO_2 nanocristallins dopés par des cations (Li^+, Na^+ et K^+) et des hétérojonctions à base de sulfures et d'oxydes métalliques/TiO_2 ; *Thèse de doctorat de l'Université de Metz*

[91] A. DANION (2004); Développement d'un réacteur à base de fibres optiques photocatalytiquement actives pour la pollution de l'eau ; *Thèse de doctorat de l'Ecole Centrale de Lyon*

[92] S. R. MORRISON (1977), *The Chemical Physics of Surfaces,* Plenum: New York

[93] R. P. SCHEWARZENBACH, P. M. GSCHWEND, D. M. IMBODEN (1993); *Environmental Organic Chemistry*, Wiley: New York

[94] J.-P. JOLIVET, M. HENRY, J. LIVAGE (1994); De la solution à l'oxyde, CNRS Editions : Paris

[95] J. AUGUSTYSKI (1988), Structure and Bonding, Springer; Verlag (Eds): Berlin, 6, 1 – 61

[96] R. W. MATTHEWS (1988); Kinetics of photocatalytic oxidation of organic solutes over titanium dioxide. *J. Catal.* 111, 264 – 272

[97] H. TAMURA, N. KATAYAMA, R. FURUICHI (1996), Modeling of ion-exchange reactions on metal oxides with frumkin isotherm (1), *Environmental Science & Technology* 30, 1198 – 1204

[98] J. L. LUCAS VAZ, A. BOUSSAOUD, Y. AIT ICHOU, M. PETIT-RAMEL (1998); Photominéralisation de l'uracile et des 5-halogéno-uraciles sur le dioxyde de titane. Effet du pH et de quelques anions sur la photodégradation de l'uracile, *Analusis* 26, 83 – 87

[99] M. CARRIER, N. PEROL, J. -M. HERRMANN, C. BORDES, S. HORIKOSHI, J. O. PAISSE, R. BAUDOT, C. GUILLARD (2006), Kinetics and reactional pathway of Imazapyr photocatalytic degradation Influence of pH and metallic ions. *Applied Catalysis B: Environmental* 65, 11 – 20

[100] D. REZA, X. WANG, A. J. BARD, A. CAMPION, M. A. FOX, S. E. WEBBER, J. M. WHITE (1986)**,** Photoinduced Oxidation of Bromide to Bromine on Irradiated Platinized TiO_2 Powders and Platinized TiO_2 Particles Supported In Nafion Films *Phys. Chem.* 90, 2733 – 2738

[101] S. QOURZAL, M. TAMIMI, A. ASSABBANE, Y. A. ICHOU (2005); Photocatalytic degradation and adsorption of 2-naphthol on suspended TiO_2 surface in a dynamic reactor ; *Journal of Colloid and Interface Science* 286, 621 – 626

[102] B. NEPPOLIAN, S. R. KANEL, H. C. CHOI, M. V. SHANKAR, B. ARABINDOO, V. MURUGESAN (2003); Photocatalytic degradation of reactive yellow 17 dye in aqueous solution in the presence of TiO_2 with cement binder; *International Journal of Photoenergy* 5, 45 – 49

[103] S. QOURZAL, M. TAMIMI, A. ASSABBANE, Y. A. ICHOU (2003); Influence de certains paramètres physico-chimiques sur la dégradation photocatalytique du β-naphtol en présence de TiO_2; *Phys. Chem. News* 14, 85 – 91

[104] D. ROBERT, F. ROHR, J.-V. WEBER (1997); Infuence de quelques facteurs sur la photodégradation catalytique de l'acide acétique en solution aqueuse par le TiO_2; *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences – Série II b,* 325, 733 – 738

[105] Y. INEL, A. N. OKTE (1995); Photocatalytic degradation of malonic acid in aqueous suspensions of titanium dioxide: an initial kinetic investigation of CO_2 photogeneration; *J. Photobiol. A* 96, 175

[106] L. LHOMME, S. BROSILLON, D. WOLBERT, J. DUSSAUD (2005); Photocatalytic degradation of a phenylurea, chlortoluron, in water using an industrial titanium dioxide coated media; *Applied Catalysis B: Environmental* 61, 227 – 235

[107] D. F. OLLIS (1991), Solar-assisted photocatalysis for water purification : issues, data, questions, *Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy*, Kluwer Academic Publishers, 593 – 622

[108] J. M. HERRMANN (1995), Heterogeneous photocatalysis an emerging discipline involving multiphase system, *Catalysis Today* 24, 157 – 164

[109] A. BLAZKOVA, I. CSOLLEOVA, V. BREZOVA (1998), Effect of light sources on the phenol degradation using Pt/TiO_2 photocatalysts immobilized on glass fibres, *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 113, 251 – 256

[110] A. D. MODESTOV, O. LEV (1998), Photocatalytic oxidation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid with titania photocatalyst. Comparison of supported and suspended TiO_2, *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 112, 261 – 270

[111] A. J. BARD, L. R. FAULKNER (1983), Electrochimie : principes, méthodes et applications, *Edition Masson*

[112] S. MALATO (2002), Solar detoxification, Chapitre 4, *Edition de l'UNESCO*

[113] H. T. CHANG, N. WU, F. ZHU (2000), A kinetic model for photocatalytic degradation of organic contaminants in a thin-film TiO_2 catalyst, *Water Research*, 34, 407 – 416

[114] D. CHEN, F. LI, A. RAY (2001), External and internal mass transfer effect on photocatalytic degradation, *Catalysis Today*, 66, 475 – 485

[115] R. W. MATTHEWS (1998), Photocatalytic reactor design: an exemple of mass-transfer limitation with an immobilized catalyst, *Journal of Physical Chemistry* 92, 6852 – 6853

[116] M. I. LITTER (1999), Heterogeneous photocatalysis, transition metal ions in photocatalytic systems, *Applied Catalysis B: Environmental* 23, 89 – 11

[117] J. SYKORA (1997), Photochemistry of copper complexes and their environmental aspects, *Coordination Chemistry Reviews* 159, 95 – 108

[118] M. BIDEAU, B. CLAUDEL, L. FAURE, H. KAZOUAN (1994), Difusional limitations in liquid phase photocatalysis; *Prog.React. Kinet* 19, 195 – 209

[119] A. CASSANO, O. ALFANO (2000), Reaction engineering of suspended solid heterogeneous photocatalytic reactors, *Catalysis Todays* 58, 167 – 197

[120] M. BIDEAU, B. CLAUDEL, C. DUBIEN, L. FAURE, H. KAZOUAN (1995); On the "immobilization" of titanium dioxide in the photocatalytic oxidation of spent waters; *J. Photochem. Photobiol. A – Chem.* 91, 137 – 144

[121] E. PUZENAT, H. LACHHEB, M. KARKMAZ, A. HOUAS, C. GUILLARD, J. M. HERMANN (2003); Fate of nitrogen atoms in the photocatalytic degradation of industrial (congo red)and alimentary (amaranth) azo dyes. Evidence for mineralization into gaseous dinitrogen; *International Journal of Photoenergy* 5, 51 – 58

[122] W. A. ZELTER, C. G. HILL, M. A. ANDERSON (1993); Supported titania for photodegradation; *Chemtech.* 23, 21 – 28

[123] V. AUGUGLIARO, V. LODDO, M. SCHIAVELLO (1997), Heterogeneous photocatalytic reactors: an assessment of fundamental engineering aspects, *Heterogeneous Photocatalysis*, *Wiley series in photoscience and photoengineering* 3, 169 – 189

[124] M. STYLIDI, D. I. KONDARIDES, X. E. VERYKIOS (2003); Mechanistic and kinetic study of solar-light induced photocatalytic degradation of acid orange 7 in aqueous TiO_2 suspensions; *International Journal of Photoenergy* 5, 59 – 67

[125] O. ZAHRAA, L. SAUVANAUD, G. HAMARD, M. BOUCHY (2003); Kinetics of atrazine degradation by photocatalytic process in aqueous solution; *International Journal of Photoenergy* 5, 87 – 93

[126] M. EL MADANI, C. GUILLARD, N. PEROL, J. M. CHOVELON, M. EL AZZOUZI, A. ZRINEH, J. M. HERMANN (2006); Photocatalytic degradation of diuron in aqueous solution I n presence of two industrial titania catalysts, either as suspended powders or deposited on flexible industrial photoresistant papers; *Applied Catalysis B: Environmental* 65, 70 – 76

CHAPITRE II :

CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES EAUX D'ABIDJAN

II.1. GENERALITES

II.1.1. Situation géographique d'Abidjan

Située en Afrique de l'Ouest, sur le Golfe de Guinée, la Côte d'Ivoire est entourée par le Libéria, la Guinée, le Mali, le Burkina-Faso et le Ghana. Sa population en 1998 étant estimée à environ 15,5 millions d'habitants. Sa superficie est de 322 462 Km^2. Située entre le Tropique du Cancer et l'Équateur, précisément entre le $5^{ième}$ et le $6^{ième}$ parallèle, elle bénéficie d'un climat tropical humide. Les saisons sèche et humide alternent avec des températures oscillant autour de 28°C en moyenne.

La capitale politique est Yamoussoukro, cependant, Abidjan demeure la ville la plus importante du pays. Elle est située au Sud du pays sur le littoral. C'est une mégalopole moderne, cernée de plans d'eau. Le climat tropical du district est chaud et particulièrement humide. La température varie entre 27°C et 32°C toute l'année.

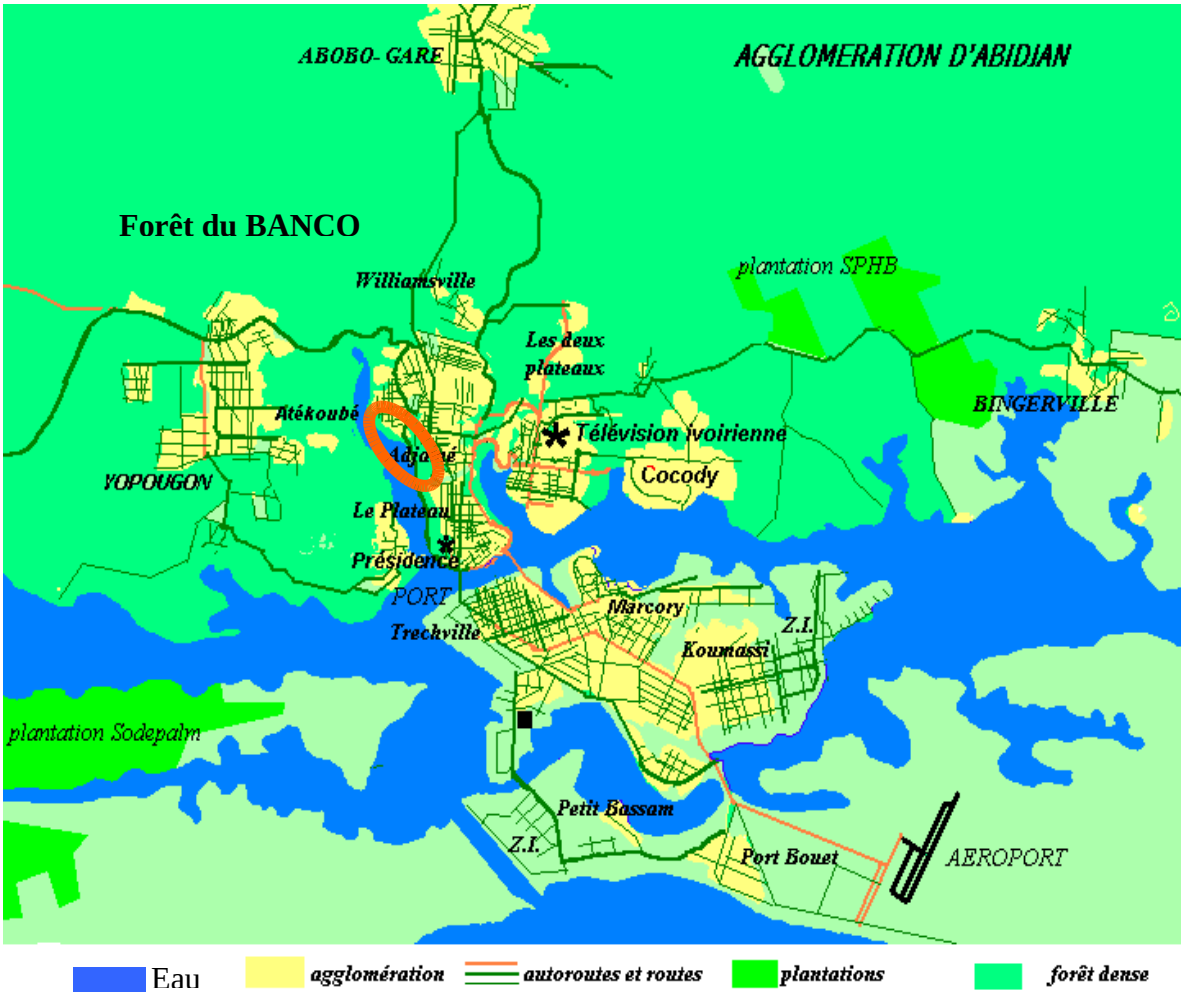


Figure II.1 : Carte géographique d'Abidjan. Entouré en orange le quartier de Bolibana

Les dix communes composant la ville bénéficient de réseaux de distribution d'eau potable assurée principalement par la Société de Distribution d'Eau de Côte d'Ivoire (SODECI), la ville d'Abidjan renferme de nombreux quartiers précaires tels que Biafra dans la commune de Treichville, Gonzagville dans la commune de Port-Bouet, Bolibana dans la commune d'Attécoubé, etc. Ces quartiers précaires sont situés principalement en bordures de la lagune Ebrié. Ils se caractérisent par le manque de plan de lotissement, d'assainissement et l'existence de nombreux puits paysans. Parmi ces quartiers, nous nous sommes intéressés à Bolibana qui, outre les caractéristiques communes avec les autres quartiers précaires, est assez proche de la forêt du banco (figure II.1).

II.1.2. Situation sociale et environnementale

La ville d'Abidjan a un taux d'urbanisation de 95,8% contre 42,5% national et un taux d'immigration d'environ 40%, en majorité des ressortissants des pays de la sous région. La population est composée de plus de 160 nationalités. En 2003, la population d'Abidjan a été estimée à environ 3,66 millions d'habitants. Sa densité en 2003 est de 1475 hab./km^2 contre 48 hab./km^2 au taux national [1].

Les principales caractéristiques de l'habitat populaire ayant une incidence sur l'environnement urbain de Bolibana sont les suivantes :

- une cohabitation fréquente de plusieurs ménages dans une même parcelle
- la construction de nouveaux habitats n'est pas accompagnée d'installations sanitaires
- l'utilisation et l'entretien des équipements communs engendrent des problèmes
- le quartier n'étant pas loti, les ruelles sont envahies d'eaux usées, d'ordures ménagères, et souvent de déchets humains. Aux alentours, existent de nombreux garages de mécanique automobile.

En effet, si la majorité des habitants de la ville d'Abidjan, située essentiellement en bordure de la lagune Ebrié, bénéficient de réseau de distribution d'eau, dans beaucoup de quartiers précaires au contraire, il n'en est pas de même. La population ne dispose que des eaux souterraines accessibles au niveau des puits et des sources, ou parfois de l'eau de surface des cours d'eau.

Cette partie de la thèse vise essentiellement la caractérisation physico-chimique de ces eaux. Les eaux de ces puits sont diversement utilisées par les populations. Il convient de

se demander quelle qualité d'eau peuvent produire les puits paysans si proches de la lagune Ebrié dont la pollution n'est plus à démontrer [2] et [3].

II.1.3. Sols d'Abidjan

Le sud de la Côte-d'Ivoire est occupé par un bassin sédimentaire côtier d'une superficie d'environ 8000 km^2 [4]. Ce bassin dessine la forme d'un croissant peu incurvé (figure II.2) dont les pointes sont dirigées vers l'océan atlantique.

Les formations sédimentaires sont constituées :

- d'argiles et d'argiles sableuses
- de sables et de grès
- de conglomérats
- de sables glauconieux
- de marnes.

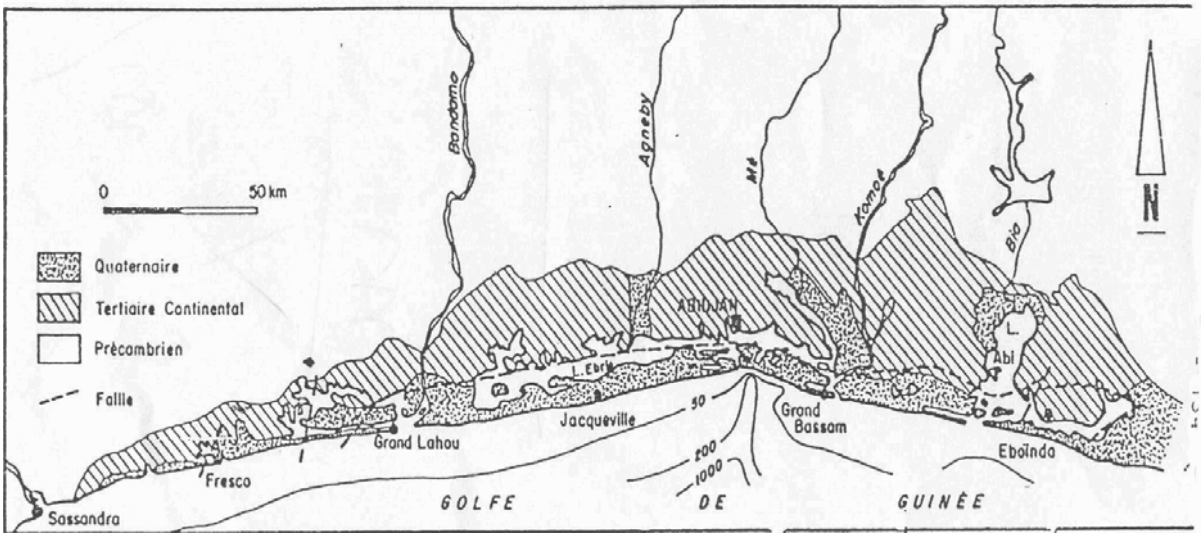


Figure II.2: Bassin sédimentaire de Côte-d'Ivoire [4]

A Bolibana, le bassin sédimentaire est incurvé vers la lagune (baie du Banco) entraînant un lessivage intense des sols. La nappe phréatique se trouve à moins de deux mètres sous le sol. Compte tenu d'une côte se trouvant à l'est de Bolibana, les eaux de ruissellement vont directement dans la lagune.

II.2. MATERIELS D'ANALYSE

II.2.1. Puits de Bolibana

Bolibana contient un nombre élevé de puits. Une cour sur deux possède un puits. Parmi l'ensemble de ces puits recensés, nous avons retenu six puits (voir annexe n°).

Les critères de choix étaient d'abord guidés dans le souci de couvrir l'ensemble du territoire de Bolibana, puis de comparer la nature de l'eau produite par ces puits selon la proximité avec la lagune. La figure ci-dessous présente la proximité des différents puits avec la lagune.

Dans la suite de notre étude, nous nommerons chacun des puits *"i"* par "Pi" ; où *"i"* est le numéro identifiant chaque puits.

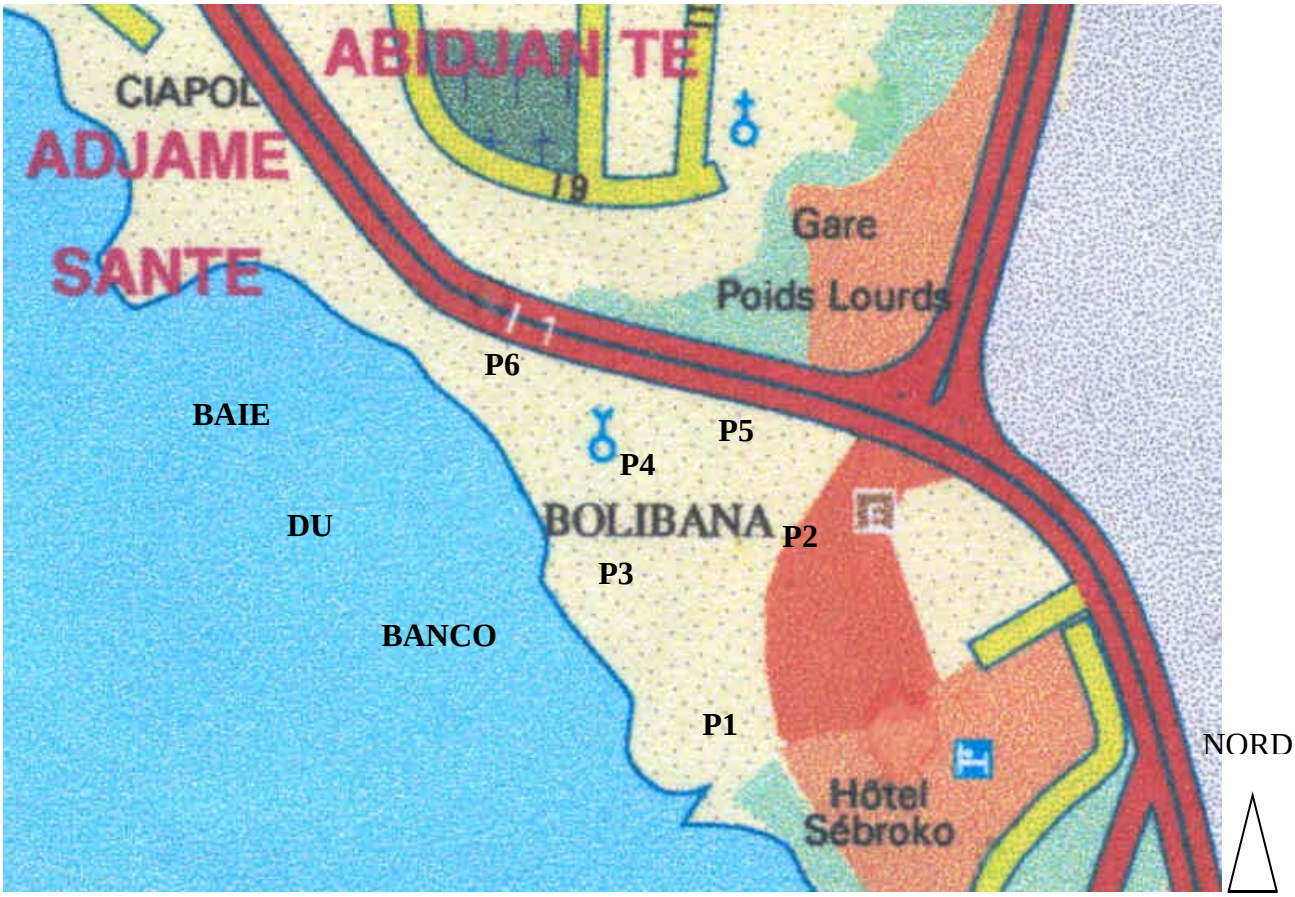


Figure II.3: Position géographique des puits

II.2.2. Mode d'approvisionnement en eau domestique à Bolibana

Près de 75% des ménages interrogés (96 ménages interrogés) affirment avoir accès à l'eau potable, tandis que les autres dépendent encore de l'eau de puits pour satisfaire leurs besoins domestiques. Cependant, avoir accès à l'eau potable ne signifie pas posséder un compteur de distribution d'eau. Ainsi, le nombre de ceux qui utilisent l'eau de puits doit-il être revu à la hausse. La population de Bolibana dans son ensemble est consciente des risques de santé liés à la consommation de l'eau de puits. En effet près de 90% des ménages affirment

utiliser l'eau potable (SODECI) pour la boisson qu'ils achètent généralement avec des revendeurs d'eau. Et comme cette eau est payée suivant le volume d'eau consommée, certaines familles utiliseraient l'eau de puits en vue de réduire les dépenses.

Il existe des WC dans les concessions utilisés par tous les habitants. Cependant, il a été observé que certains habitants se plaignent des WC remplis et qui tardent à être vidangés. Les eaux usées (toilette, vaisselle, lessive) font partie des préoccupations majeures de presque toute la population. Les ordures sont rarement collectées ce qui crée beaucoup de nuisances dues aux odeurs et aux eaux de ruissellement en saison de pluies (Figure II.4).

L'enquête menée nous a permis de comprendre que certaines familles utilisent les eaux de puits pour la cuisine, la lessive et la boisson, alors que d'autres les utilisent uniquement pour la cuisine et la lessive. Près de 80% des ménages enquêtés utilisent ces eaux pour la toilette.



Figure II.4: Eau de ruissellement et tuyaux du réseau de distribution d'eau à ciel ouvert en contact avec l'eau usée et les déchets humains à Bolibana

II.2.3. Etat des puits

Les puits ne sont pas profonds dans l'ensemble. L'eau se trouve à moins d'un mètre de profondeur (à l'exception du puits n°5 en saison sèche où l'eau est à environ 3

mètres de profondeur). Ils sont tous à proximité des latrines. La lessive est effectuée tout juste aux abords de ces puits**.** Les observations sur l'état de ces puits sont regroupées dans le tableau II.1. En effet, selon Boutin [5] les causes et les mécanismes de la pollution de l'eau d'un puits sont multiples. L'eau de la nappe est d'autant plus vulnérable que le toit est de la nappe est proche de la surface du sol, que les terrains qui surmontent l'aquifère sont perméables et que les sources superficielles de pollution sont importantes et nombreuses. Un puits peut, par lui-même, représenter une source de pollution, s'il est non protégé et, directement ou non, exposé à des apports de substances polluantes.

Tableau II.1 : Etats des puits

Puits	Profondeur approximative	Couverture	Surmonté
1	1m	C (fer)	S (mur)
2	2m	C (bois)	S (mur)
3	1m	NC	S (barrique)
4	2m	C (bois) partiellement	S (mur)
5	3m	NC	NS
6	1,5m	NC	S (béton)

Légende : N.C = non couvert S = surmonté (nature)
C = couvert NS= non surmonté

II.2.4. Verreries

La verrerie utilisée est la verrerie courante de laboratoire et principalement celle décrite dans ISO 5667-3 :1994(F).

II.2.5. Balance

La balance utilisée pour toutes les pesées est celle de marque SARTORIUS analytic de précision estimée à $1/10$ de milligrammes.

II.2.6. Spectrophotomètres

Deux spectrophotomètres ont été utilisés. L'un de marque VARIAN AA-20. Il a servi à la détermination des métaux tels que le fer, le manganèse, le potassium, le plomb, le cadmium, le sodium etc. … ; et l'autre de marque JASCOV- 530 UV/VIS SPECTROMETER

pour la détermination des teneurs en sels minéraux tels que les sulfates, l'ammonium, les nitrates et les nitrites.

II.3. METHODES DE TRAVAIL ET D'ANALYSE

II.3.1. Echantillonnage des eaux

Les échantillons ont été prélevés dans les eaux des six puits. Pour chaque deux bouteilles en polyesters puits ont été utilisées:

- l'eau d'une des boîtes est acidifiée
- et l'autre non acidifiée selon les conditions décrites dans [6] et [7] puis transportées dans une glacière.

Les échantillonnages ont été prélevés sur les deux saisons de l'année 2003 à raison de trois mois par saison. L'analyse de la pollution organique a été poursuivie jusqu'en 2005.

II.3.2. Analyse des eaux

Les analyses sont effectuées au plus tard dans les 48 heures qui suivent le prélèvement selon [7]. Les analyses ont été faites au Laboratoire de Chimie de l'Eau et Substances Naturelles (LACESNA) de l'Institut National Polytechnique Félix HOUPHOUET-BOIGNY (INP-HB) de Yamoussoukro en Côte d'Ivoire.

II.3.3. Paramètres *in situ*

Il s'agit du pH, de la température, de la conductivité, l'oxygène dissous, la couleur et les matières en suspension (M.E.S). Ces paramètres doivent être de préférence mesurée *in situ*.

Mais pour un problème de disponibilité d'appareil de mesure, seuls le pH, la conductivité et la température ont été déterminés sur le site de prélèvement. L'oxygène dissous, la couleur et les M.E.S ont été déterminés au laboratoire dans les dix heures qui suivent le prélèvement [7].

II.3.3.1. pH

Les mesures sont faites avec un pH-mètre portatif de marque HANNA HI 98240 qui a été préalablement étalonné avec des solutions de pH 4,01 et 7,01.

II.3.3.2. Oxygène dissous

Les mesures sont faites à l'aide d'un oxymètre de type WTW INNOLAB oxy Level 2 à affichage numérique.

II.3.3.3. Couleur

Les mesures sont faites à l'aide d'un appareil de marque AQUAQUANT 14421. En effet, on remplit un tube intérieur jusqu'à un repère fixé avec l'échantillon. Cette eau est comparée à une eau incolore, limpide contenue dans un tube extérieur.

II.3.3.4. Matières en suspension (M.E.S.)

On filtre généralement 250 mL d'échantillon (100 mL lorsque la charge en M.E.S est importante) avec un système de filtration sous vide muni d'un filtre WHATMAN GF/C (47 mm de diamètre) préalablement mis à l'étuve à (105 ±2) °C une heure avant la filtration en respectant la norme AFNOR NF 90-105.

La masse du filtre est déterminée avant la filtration. Après filtration, il est de nouveau séché à l'étuve à la même température que précédemment jusqu'à ce que la masse devienne invariable.

II.3.3.5. Conductivité et température

Le principe est basé sur la mesure de la résistance ou de la conductance électrique d'une colonne d'eau délimitée par deux électrodes de platine maintenues parallèles.

L'appareil utilisé est un conductimètre portatif de marque HANNA HI 9835 équipé d'un dispositif de compensation de température, à action automatique et d'un programme qui, par impression numérique, permet, d'obtenir la valeur de la conductivité en $\mu S.cm^{-1}$. Il a permis de déterminer également la température de l'eau.

II.3.4. Ions minéraux

Les différents modes opératoires sont indiqués dans [7].

II.3.4.1. Ions chlorure

La méthode de dosage des ions chlorure présents dans les eaux se fait par titrage. Le principe est basé sur le dosage du chlore combiné à l'état de chlorure par le nitrate d'argent, en présence de chromate de potassium comme indicateur.

La teneur de l'eau en ions chlorure est donnée, en milliéquivalents d'ions Cl^- au litre par l'expression :

$$C_{Cl^-} = \frac{1000(v-b)}{V \cdot k} \cdot 0{,}0282 \qquad \text{(II-1)}$$

Soit pour $V = 100mL$, l'équation II-1 devient :

$$C_{Cl^-} = \frac{0{,}282}{k} \cdot (v-b) \qquad \text{(II-2)}$$

où v est le volume (mL), de solution de nitrate d'argent utilisé.

b est le volume (mL) de solution de nitrate d'argent consommé par l'essai à blanc

V est le volume (mL) de la prise d'essai.

k est un facteur dépendant de la concentration (eaux contenant moins de 5mg de chlorure au litre) ou de la dilution (eaux contenant plus de 150 mg au litre) subie par l'échantillon lors de la préparation de la prise d'essai.

A titre de rappel, on a : 1 mé au litre = 35,5 mg au litre d'ions Cl^-

1 mg au litre = 0,0282 mé au litre

II.3.4.2. Ions sulfate

Le principe est basé sur la précipitation des ions sulfate en présence de chlorure de baryum en milieu acide chlorhydrique à l'état de sulfate de baryum. La stabilisation du précipité se fait à l'aide d'un agent stabilisant ; le "*Tween 20"*. La mesure néphélométrique de la solution d'essai s'effectue à la longueur d'onde de 650 nm à l'aide du spectromètre (décrit en II.2.6) équipé de cuves de longueur de parcours optique de 10 mm.

La concentration en ions sulfate de la prise d'essai, est déduite de la valeur lue lors de la mesure à partir de la courbe d'étalonnage. Elle est exprimée en $mg \cdot L^{-1}$.

II.3.4.3. Ions ammonium

Le dosage des ions ammonium se fait par la méthode spectrophotométrique au bleu d'indophénol. Le principe est basé sur la formation en milieu alcalin $(10{,}4 \leq pH \leq 11{,}5)$ d'un composé type indophénol par réaction des ions ammonium avec le phénol et de l'hypochlorite, en présence de nitroprussiate comme catalyseur.

Les mesures sont faites à la longueur d'onde de 630 nm. La concentration en ions ammonium de la prise d'essai est déduite de la courbe d'étalonnage. Elle est exprimée en $mg \cdot L^{-1}$.

II.3.4.4. Ions nitrate

Le dosage des nitrates se fait par la méthode spectrométrique à l'acide sulfosalicylique. Le principe est basé sur la mesure spectrométrique du composé jaune issu de la réaction des nitrates avec l'acide sulfosalicylique (formé par addition à l'échantillon de salicylate de sodium et d'acide sulfurique) après traitement à l'alcali. En même temps que l'alcali, on ajoute du sel disodique de l'acide éthylènediamine-tétra-acétique (Na_2EDTA) pour empêcher la précipitation des sels de calcium et de magnésium. L'adjonction d'azoture de sodium vise enfin à neutraliser l'interférence des nitrites.

Le matériel utilisé est le matériel courant de laboratoire, du bain d'eau bouillante et du bain d'eau thermo réglable pouvant maintenir une température de (25±0,5)°C. Le mode opératoire est décrit dans ISO 7890-3 :1988(F).

La masse de nitrate m, exprimée en micro grammes correspondant à la valeur de l'absorbance est déterminée à 415nm à l'aide de la courbe d'étalonnage. La teneur en nitrate $(C_{NO_3^-})$ de l'échantillon, exprimée en milligrammes par litre est donnée par la formule :

$$C_{NO_3^-} = \frac{m}{V} \qquad \text{(II-3)}$$

où V est le volume (mL) de la prise d'essai et m la masse de nitrate (mg).

II.3.4.5. Ions nitrite

Le dosage des nitrites se fait par la méthode spectrométrique d'absorption moléculaire. Le principe est basé sur la réaction des ions nitrite présents dans une prise d'essai, à pH = 1,9 avec le réactif amino-4 benzène sulfonamide $(C_6H_4SO_2N_2H_4)$ en présence d'acide ortho phosphorique pour former un sel diazoïque qui forme un complexe de coloration rose avec le chlorhydrate de N-(naphtyl-1) diamino-1,2- éthane (ajouté avec le réactif amino-4 benzène sulfonamide). Les mesures sont effectuées à la longueur d'onde de 540 nm.

La verrerie est préalablement lavée soigneusement avec une solution d'acide chlorhydrique à environ $2mol.L^{-1}$ et rincée abondamment à l'eau distillée.

La masse de nitrite, m, exprimée en µg d'azote correspondant à la valeur de l'absorbance est déterminée à l'aide de la courbe d'étalonnage. La teneur en nitrite $(C_{NO_2^-})$ de l'échantillon, exprimée $mg.L^{-1}$ est donnée par la formule :

$$C_{NO_2^-} = \frac{m}{V} \qquad \text{(II-4)}$$

où V est le volume (mL) de la prise d'essai et m la masse de nitrite exprimée en µg.

II.3.5. Dosage de quelques métaux

Le principe est basé sur la nébulisation dans la flamme d'un spectromètre d'absorption atomique d'une prise d'essai de l'échantillon.

La concentration de chaque élément est déterminée de façon directe à l'aide d'une courbe d'étalonnage, soit à partir de l'absorbance spécifique de chacun des éléments à l'aide du spectromètre équipé d'un système de correction de fond continu.

Le spectromètre d'absorption atomique est équipé de lampes à cathode creuse appropriées aux métaux à doser, d'un dispositif ou de lampes permettant la correction de l'absorbance non spécifique et d'un ensemble "*nébuliseur – brûleur"* à flamme acétylène – air. Les concentrations de chaque métal dosé sont déduites de la courbe d'étalonnage.

II.3.6. Mesure de la pollution organique

La première partie de nos analyses, la pollution organique a été évaluée par la méthode d'oxydabilité au permanganate de potassium (indice permanganate). La deuxième partie, elle est déterminée avec un analyseur de carbone organique total (COT) au Laboratoire de Chimie et Applications de l'Université Paul Verlaine de Metz à Saint-Avold. Le fonctionnement et l'usage de cet appareil seront détaillés dans le chapitre suivant.

L'indice permanganate d'une eau est la concentration en masse d'oxygène équivalente à la quantité d'ions permanganate consommée quand un échantillon d'eau est traité par le permanganate de potassium dans des conditions définies. C'est un paramètre qui correspond à une mesure conventionnelle de la contamination d'un échantillon d'eau par des matières organiques. On l'exprime généralement en $mg \cdot L^{-1}$ d'oxygène.

Le principe est basé sur le chauffage à ébullition douce d'un échantillon d'eau en présence d'une quantité connue de permanganate de potassium et d'acide sulfurique pendant un temps donné de 10 minutes environ.

Une partie du permanganate est réduite par l'oxalate de sodium en excès, et en retour l'excès d'oxalate est titré par le permanganate de potassium. Le matériel utilisé est composé de bain d'eau permettant de porter les récipients d'essais à une température comprise

entre 96°C et 98°C et de les maintenir à cette température, de récipients d'essai, d'erlenmeyers de 100 mL et de burette de précision de 10 mL de capacité

L'indice permanganate, IP, exprimé en milligrammes par litre d'oxygène, est donné par la formule suivante :

$$IP = \frac{16(V_1 - V_0)}{V_2} \qquad \text{(II-5)}$$

où 16 est l'équivalent en oxygène, exprimé en $mg \cdot mmol^{-1}$ d'oxalate.

V_0 est le volume (mL) de la solution de permanganate consommée dans l'essai à blanc,

V_1 est le volume (mL) de la solution de permanganate consommé lors de l'essai,

V_2 est le volume (mL) de la solution de permanganate consommée lors du titrage de la solution de permanganate de potassium.

II.4. RESULTATS ET DISCUSSIONS

Les résultats des mesures des paramètres physico-chimiques pour chaque puits sont regroupés dans le tableau II.2. L'interprétation des résultats s'est effectuée par puits ce qui nous permettra de mesurer l'impact de l'environnement, la situation du puits, l'effet de la lagune et éventuellement de la population sur l'état des eaux.

II.4.1. Caractéristiques physico-chimiques

II.4.1.1. Résultats des analyses

Les résultats sont présentés dans le tableau II.2 ci-après :

Tableau II.2 : Moyenne des paramètres physico-chimiques pour chaque puits.

Paramètres / Puits	pH	T (°C)	Oxygène dissous ($mg \cdot L^{-1}$)	Conductivité ($\mu S.cm^{-1}$)	Couleur	M.E.S. ($mg \cdot L^{-1}$)
P1	5,74	30,18	2,71	668,00	0	24,16
P2	6,23	29,96	4,09	1424,80	3	25,67
P3	4,29	29,86	4,32	1142,00	1	40,56
P4	4,72	29,98	3,22	1133,20	1	22,71
P5	6,46	29,82	2,50	960,60	5	70,31
P6	3,93	29,90	2,98	834,20	0	13,14

II.4.1.2. Interprétation des résultats

La moyenne de température est voisine de 30°C pour tous les puits. Ces valeurs sont sensiblement les mêmes. Il n'y a pas d'écart sensible entre la température des eaux et celle de l'air ambiant du site.

Au vu des résultas obtenus pour nos puits, le constat suivant se dégage :

- les eaux sont acides pH<7 pour tous les puits (figure II.5)
- les puits 3, 4 et 6 étant les plus proches de la lagune Ebrié (figure II.3), on peut donc dire que plus le puits est proche de la lagune, plus son acidité est grande. Cette acidité peut être liée aux échanges existant entre la lagune et les puits.

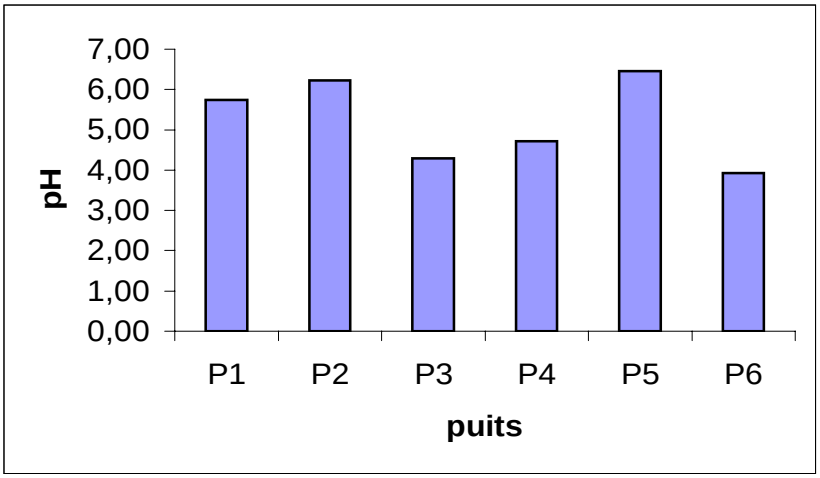


Figure II.5 : Moyenne du pH par puits

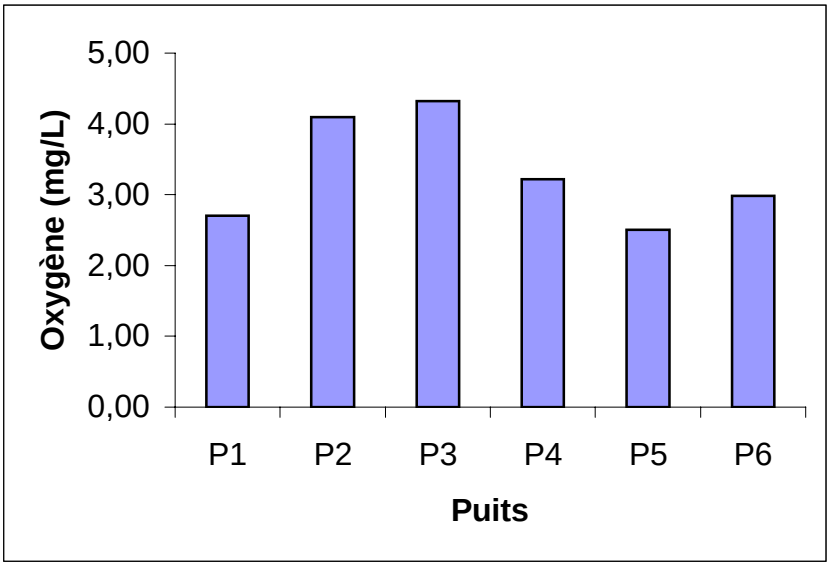


Figure II.6 : Moyenne d'oxygène dissous par puits

L'oxygène dissous joue un rôle important pour la vie aquatique [8]. Il intervient dans la respiration. La figure II.6 ci-dessus permet de dire qu'il y a probablement un nombre élevé de bactéries dans ces puits. Les puits 2 et 3 ont un fort taux d'oxygène dissous (Tableau II.2), ce qui laisse penser à une transformation de l'ammonium par consommation d'oxygène en nitrate suivant l'équation :

$$NH_4^+ + 2O_2 + H_2O \rightarrow NO_3^- + 2H_3O^+ \qquad \text{(II-6)}$$

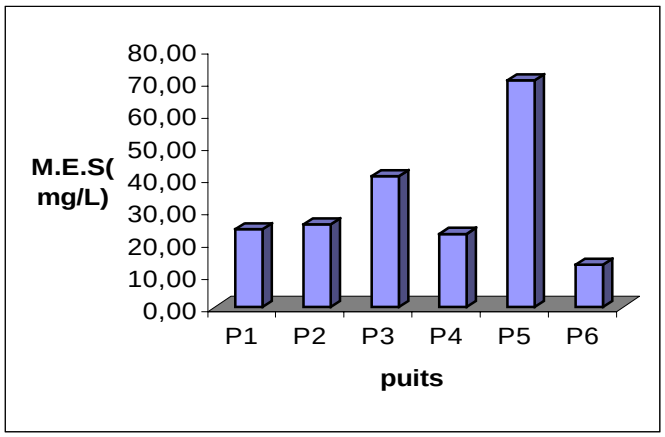


Figure II.7 : Moyenne des M.E.S. par puits

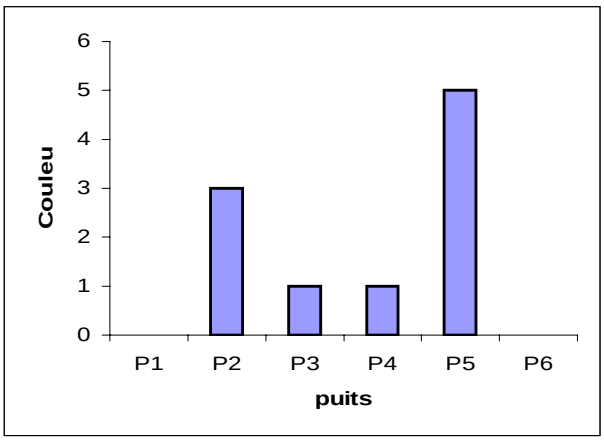


Figure II.8 : Moyenne des couleurs par puits

Selon [9], les M.E.S. permettent d'évaluer la charge minérale ou organique non dissoute. La valeur moyenne est de 32,76 $mg \cdot L^{-1}$ pour la période d'analyse. La plus grande valeur est de 70,31 $mg \cdot L^{-1}$ pour le puits 5 (figure II.7). Ce puits a également la plus grande valeur de couleur (figure II.8); ce qui confirme la présence de charge organique non dissoute. En fait, il est le seul puits non couvert et non surmonté (Tableau II.1).

Quant à la conductivité, elle est liée à la salinité de l'eau. C'est un indicateur du taux de minéralisation de l'eau. La conductivité de 50% des eaux analysées excède 1000 $\mu S.cm^{-1}$ (Tableau II.2). Selon J. Rodier [6], la conductivité et la minéralisation sont liées. Il propose les relations données dans le tableau II.3:

Tableau II.3 : Classification de la minéralisation selon [6]

Conductivité < 100 $\mu S.cm^{-1}$	minéralisation très faible
100 $\mu S.cm^{-1}$ < Conductivité < 200 $\mu S.cm^{-1}$	minéralisation faible
200 $\mu S.cm^{-1}$ < Conductivité < 333 $\mu S.cm^{-1}$	minéralisation moyennement accentuée
333 $\mu S.cm^{-1}$ < Conductivité < 666 $\mu S.cm^{-1}$	minéralisation moyenne
666 $\mu S.cm^{-1}$ < Conductivité < 1000 $\mu S.cm^{-1}$	minéralisation importante

Conductivité > 1000 $\mu S.cm^{-1}$	minéralisation excessive

L'analyse des résultats permet donc de classer les eaux de puits en deux groupes :

- une minéralisation importante pour les puits 1 ; 5 et 6. Les conductivités relevées sont respectivement de 668 $\mu S.cm^{-1}$, 960,6 $\mu S.cm^{-1}$ et 834,2 $\mu S.cm^{-1}$.
- une minéralisation excessive pour les puits 2 ; 3 et 4. Leurs conductivités sont supérieures à 1000 $\mu S.cm^{-1}$.

II.4.2. Ions majeurs

II.4.2.1. Résultats des analyses

Il s'agit des ions nitrate (NO_3^-), nitrite (NO_2^-), sulfate (SO_4^{2-}), ammonium (NH_4^+), chlorures (Cl^-), sodium (Na^+) et potassium (K^+). Les résultats des différents ions par puits sont regroupés dans le tableau ci-dessous. Les interprétations nous permettront de vérifier certaines hypothèses émises plus haut et de voir l'impact de l'environnement sur les eaux.

Tableau II.4: Valeurs moyennes des éléments minéraux nutritifs par puits

Puits Paramètres	P1	P2	P3	P4	P5	P6
NO_3^- $(mg \cdot L^{-1})$	22,42	22,72	23,07	22,71	18,43	22,71
NO_2^- $(mg \cdot L^{-1})$	0,05	0,10	0,03	0,03	0,04	0,02
SO_4^{2-} $(mg \cdot L^{-1})$	14,10	95,53	43,10	98,67	37,40	43,21
NH_4^+ $(mg \cdot L^{-1})$	1,74	0,10	0,32	5,28	0,71	6,74
Cl^- $(mg \cdot L^{-1})$	62,87	125,48	117,46	103,21	93,02	76,98
Na^+ $(mg \cdot L^{-1})$	51,85	94,4	46,05	110,40	86,17	64,30
K^+ $(mg \cdot L^{-1})$	15,55	44,21	28,60	27,38	25,30	18,02

II.4.2.2. Interprétation des résultats

II.4.2.2.1. Nitrates – Nitrites – Ammonium – Sulfates

Le toit de la nappe est à moins de deux mètres sous le sol. Les sols étant sableux et d'argiles sableuses, l'eau de la nappe apparaît donc vulnérable [10]. Cela se remarque par des teneurs relativement élevées en nitrate et en sulfate. La pollution des nappes phréatiques par

les nitrates étant généralement d'origine agricole [11], la présence de ces éléments serait due à des apports continentaux d'engrais par le canal de la baie du Banco.

Les puits 2 et 3 possédant les teneurs les plus fortes en nitrates et les plus faibles en ammonium, cela confirme la transformation d'ammonium en nitrate d'autant plus que ces mêmes puits consomment le plus d'oxygène.

Les fortes teneurs d'ammonium dans les puits 1, 4 et 6 sont le signe d'une contamination fécale surtout que les WC ne sont pas éloignés des puits et les ordures ménagères sont à proximité des habitations (figure II.4).

Une eau qui renferme des nitrites peut être considérée comme suspecte [6], cependant les résultats obtenus sont assez faibles en général par rapport à la limite fixée par la réglementation de l'OMS qui est de 50 $mg \cdot L^{-1}$ pour les nitrates ; de 0,2 $mg \cdot L^{-1}$ pour les nitrites et de 0,5 $mg \cdot L^{-1}$ pour l'ammonium.

Les sulfates sont généralement d'origine industrielle. Ils peuvent provenir de l'oxydation de sulfures métalliques (sulfate de fer, sulfate de nickel, sulfate de cuivre…). Ils peuvent être également d'origine agricole ; le soufre étant nécessaire à la synthèse de protéines, il peut être assimilé sous forme d'ions sulfates dans les engrais [12]. Les valeurs obtenues sont élevées. La valeur minimale de 14,10 $mg \cdot L^{-1}$ est obtenue au niveau du puits 1 alors que la valeur maximale de 98,67 $mg \cdot L^{-1}$ est obtenue au niveau du puits 4 (figure II.9).

Les sulfates de ces eaux pourraient également provenir de la décomposition de la pyrite présente dans le sol.

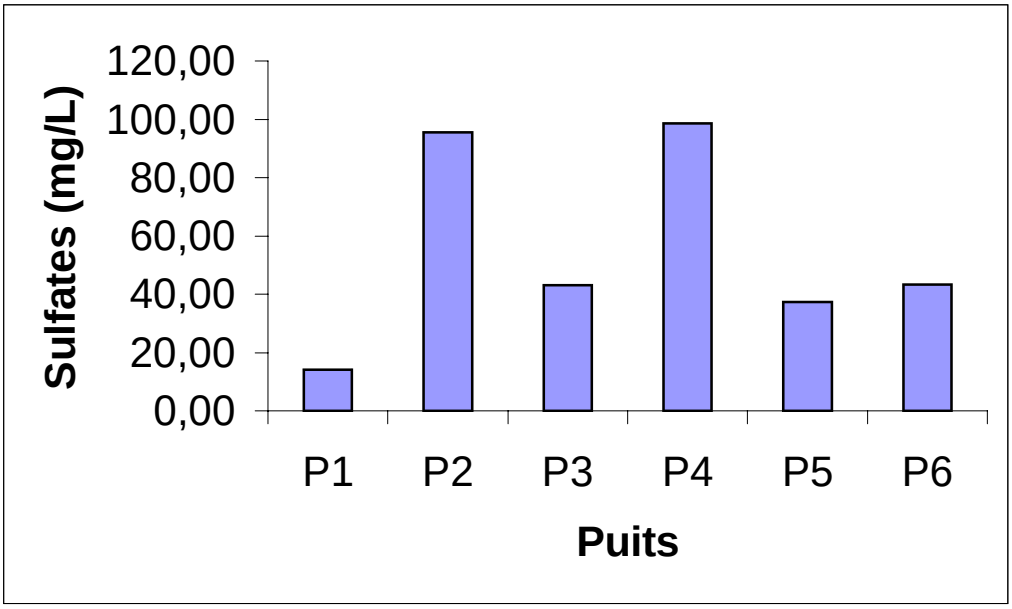


Figure II.9: Valeurs moyennes des sulfates par puits

II.4.2.2.2. Chlorure – Sodium – Potassium

Les teneurs en sodium sont relativement plus faibles que les teneurs en ions chlorure. Nous avons constaté une relation entre les ions chlorure et les ions sodium en ce sens qu'une augmentation des teneurs au niveau du chlorure s'accompagne presque toujours d'une augmentation de la teneur en sodium (figure II.10).

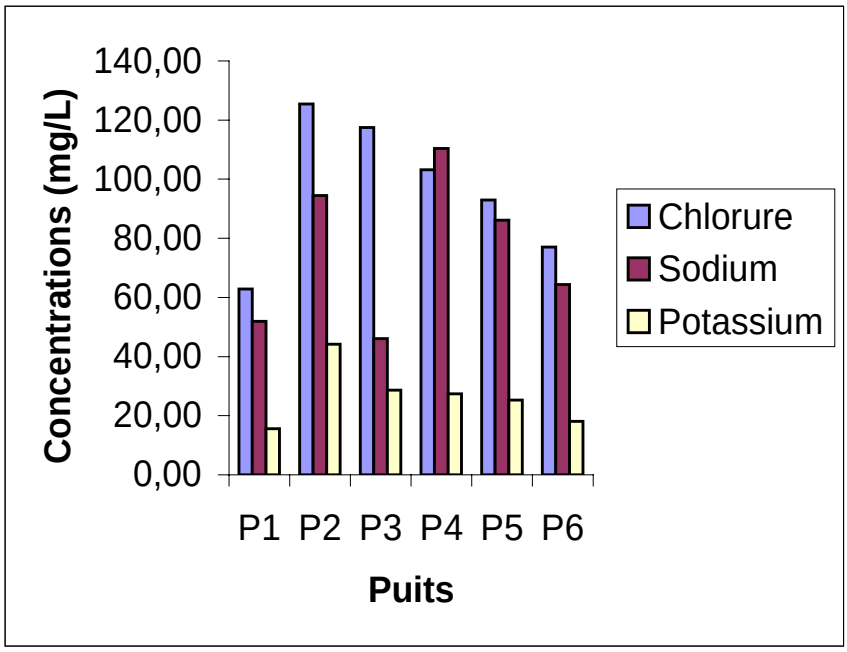


Figure II.10 : Valeurs moyennes des chlorures, du potassium et du sodium

La somme des teneurs en sodium et en potassium est supérieure à celle des ions chlorure. L'excédent proviendrait des eaux savonneuses de la baie du Banco [2]. Les teneurs en potassium sont faibles par rapport aux teneurs des deux autres ions (figure II.10). Les ions chlorure et sodium proviendraient en partie des minéraux argileux et des eaux météoritiques relativement riches en NaCl compte tenu de la proximité de l'océan latlantique [4].

Les teneurs en potassium s'expliqueraient par la fixation de cet élément par les minéraux argileux et les colloïdes. Cet élément existe sous deux isotopes ; à savoir le potassium 39 et le potassium 40 [6] Du fait de la radioactivité β de l'isotope 40, il pourrait y avoir des inquiétudes de pollution d'autant plus que la limite en distribution (12 $mg \cdot L^{-1}$ selon la réglementation de l'OMS) est largement dépassée pour tous les puits (figure II.10). Cependant, il convient de relativiser cette interprétation car cet isotope ne représente que un dix millième du potassium naturel.

II.4.3. Polluants métalliques

II.4.3.1. Résultats des analyses

Quelques polluants métalliques ont fait l'objet d'analyse. Il s'agit du cadmium, du fer, du manganèse et du plomb. Le choix de ces métaux s'est fait sur plusieurs critères. Il a été montré qu'à l'est de Bolibana, il existe des entreprises de soudure, de plomberie, de poterie, de peinture… .

Le fer a été retenu car il est beaucoup utilisé en soudure. Le plomb est le constituant des soudures, il est utilisé en tuyauterie, et surtout en plomberie. Ainsi l'avons-nous choisi comme élément à analyser. Quant au cadmium, il est utilisé pour le revêtement électrolytique des métaux, pour la fabrication des accumulateurs (batterie). Les résultats sont consignés dans le tableau II.5 suivant.

Tableau II.5: Valeurs moyennes de cadmium, de fer, de manganèse et de plomb

Puits Paramètres	P1	P2	P3	P4	P5	P6
Cd $(mg \cdot L^{-1})$	0,06	0,02	0,04	0,04	0,07	0,05
Fe $(mg \cdot L^{-1})$	0,13	0,31	0,14	0,28	0,51	0,07
Mn $(mg \cdot L^{-1})$	0,18	0,33	0,09	0,10	0,35	0,15
Pb $(mg \cdot L^{-1})$	0,08	0,10	0,09	0,08	0,06	0,08

II.4.3.2. Interprétation des résultats

Ces métaux existent dans les eaux sous forme de traces. Cependant le cadmium (Cd) a largement dépassé la limite admise en distribution (3 $\mu g \cdot L^{-1}$ Tableau I.1 Chapitre I normes de l'OMS). Cette présence est due à la baie du Banco et à l'activité des populations. Sur le site de travail, nous avons trouvé de vieux accumulateurs, et constaté une utilisation permanente de peinture. Cet élément est responsable d'atteintes rénales (néphrite), de troubles digestifs, d'hypertension artérielle et surtout d'altération osseuse chez les enfants.

Les difficultés rencontrées au niveau de l'enquête ne nous ont pas permis de savoir si certaines maladies liées à la présence d'ions métalliques ont été constatées à Bolibana..

II.4.4. Pollution organique

II.4.4.1. Estimation à partir de l'indice permanganate

La réduction du permanganate de potassium permet d'estimer indirectement le taux de matières organiques. En effet, la détermination de l'oxygène utilisé lors de cette réduction renseigne sur le taux de matières organiques. La réduction du permanganate de potassium en milieu acide ou alcalin permet de doser en partie les matières organiques naturelles. Maes et *al.* [13], ont proposé une classification des eaux à partir des résultats d'oxydation du permanganate de potassium que nous regroupons dans le tableau II.6.

Tableau II.6: Appréciation de la qualité des eaux à partir des valeurs d'oxydation au permanganate de potassium.

Eau très pure	Eau potable	Eau suspecte	Eau mauvaise
Moins de 1 $mg \cdot L^{-1}$ de O_2	Entre 1 et 2 $mg \cdot L^{-1}$ de O_2	Entre 2 et 4 $mg \cdot L^{-1}$ de O_2	Plus de 4 $mg \cdot L^{-1}$ de O_2

Les résultats des analyses sont regroupés dans le tableau II.7 ci-dessous.

Tableau II.7: Valeurs moyennes de l'indice permanganate par puits

Puits	P1	P2	P3	P4	P5	P6
IP ($mg \cdot L^{-1}$ de O_2)	1,34	1,66	1,83	2,35	2,27	1,18

Les valeurs obtenues sont faibles pour la plupart des eaux de puits analysées. Excepté les puits 4 et 5, les eaux des autres puits peuvent être considérées comme acceptables du point de vue de la pollution organique. Cependant, la méconnaissance de la nature du polluant organique ou des polluants organiques oxydés par le permanganate de potassium exhorte à plus de vigilance dans l'usage de ces eaux. Il convient également de rappeler que les concentrations maximales admissibles au niveau des polluants organiques en général et des *POP* en particulier sont très faibles (5 µg pour l'ensemble des *POP*).

C'est pourquoi nous nous sommes davantage intéressés à cette pollution en continuant les analyses de l'évaluation du carbone organique total au Laboratoire de Chimie et de Méthodologie pour l'Environnement (LCME) à Saint-Avold, et surtout en ce qui concerne la pollution de la lagune en amont et en aval de Bolibana. En effet, comme le dit C.

Boutin [5], une nappe phréatique est une masse d'eau en mouvement qui s'écoule dans une direction précise, variable d'ailleurs d'un point à un autre de la nappe. Il en résulte alors que l'eau d'un puits sera affectée par les sources de pollution situées en amont de ce puits, et ne le sera que peu ou pas du tout par celles qui se trouveront en aval.

II.4.4.1. Estimation par le COT

Les résultats obtenus par l'estimation du carbone organique total sont représentés par la figure II.11.

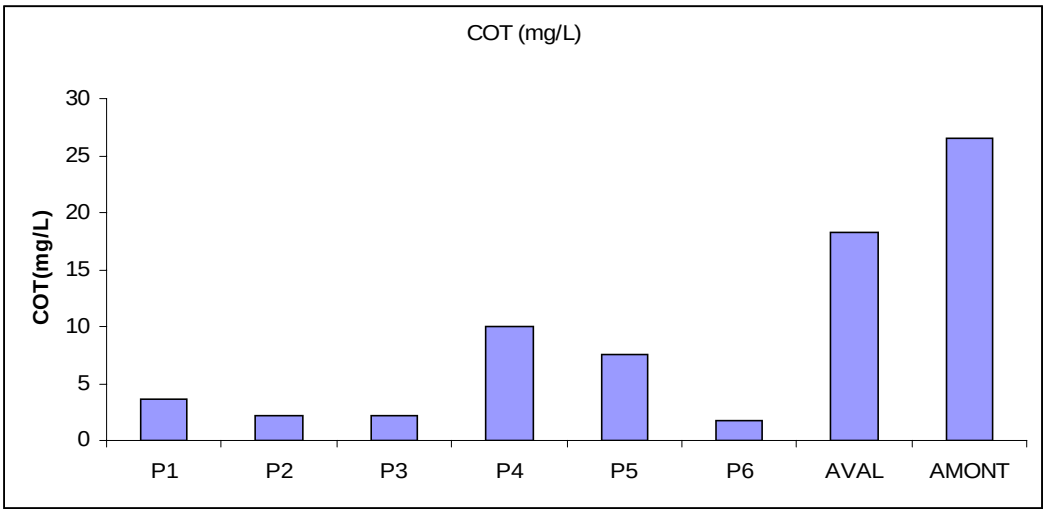


Figure II.11 : Valeurs moyennes du carbone organique total par puits

Les valeurs de carbone organique total varient de façon significative d'un puits à un autre. Ces valeurs vont de $2\,mg \cdot L^{-1}$ de carbone à environ $10\,mg \cdot L^{-1}$ de carbone. Elles sont dans le même ordre de variation que l'estimation de la pollution organique par l'indice permanganate. Les eaux des puits 4 et 5 ne doivent pas être destinées à la consommation humaine. L'analyse du COT des eaux de la baie du banco a été évaluée en amont et en aval de Bolibana. Ces valeurs sont plus élevées que celles obtenues au niveau des puits. La pollution organique des eaux de puits proviendrait de la lagune.

II.4.5. Effet des saisons sur la qualité des eaux

Les résultats sont présentés dans le tableau II.8. Ces résultats montrent que les valeurs de pH en saison pluvieuse sont plus élevées que celles de la saison sèche, tandis que les eaux sont légèrement plus chaudes en saison sèche.

Tableau II 8 : Paramètres suivant les saisons

Puits	pH		T°C		Conductivité ($\mu S.cm^{-1}$)		M.E.S. ($mg \cdot L^{-1}$)		Couleur	
	Saisons		Saisons		Saisons		Saisons		Saisons	
	Sèche	Pluv.	Sèche	Pluv.	Sèche	Pluv.	Sèche	Pluv.	Sèche	Pluv.
P1	5,66	5,87	30,50	29,70	699,67	620,50	28,83	17,01	0	0
P2	6,19	6,29	30,17	29,65	1461,00	1370,50	30,06	19,09	3	3
P3	4,33	4,23	30,07	29,55	1093,33	1215,00	58,60	13,50	2	0
P4	4,57	4,93	29,97	29,98	1178,67	1065,00	28,84	27,03	2	0
P5	6,40	6,55	29,73	29,95	984,33	1019,50	110,78	9,60	8	3
P6	3,98	3,98	29,93	29,85	835,67	832,00	16,83	7,59	0	0
MOY	**5,19**	**5,31**	**30,17**	**29,78**	**865,31**	**1020,42**	**45,66**	**15,64**	**2,50**	**1**

L'augmentation des valeurs de la conductivité en saison sèche s'explique par l'augmentation de la teneur en électrolytes due à l'évaporation. Pour les mêmes raisons, nous constatons une forte augmentation de la quantité des matières en suspension et une coloration accrue des eaux.

II.5. CONCLUSION

L'analyse de l'eau est un travail assez complexe. Cependant, cette étude a montré que le pH des eaux de puits de Bolibana est faible; ces eaux sont donc acides en raison de leur proximité avec la lagune Ebrié. Leur consommation nécessite une désacidification surtout pour les puits 3, 4 et 6. Plus le puits est proche de la lagune, plus le pH de son eau est faible.

La température relativement élevée (30°C en moyenne) de ces eaux en combinaison avec la précarité des installations laisse présager une forte activité microbienne dans ces eaux. La nature de la minéralisation a pu être établie à l'aide de la conductivité. Elle a permis de mettre en évidence que les eaux des puits 1, 5 et 6 sont fortement minéralisées et celles des puits 2, 3 et 4 le sont excessivement.

Dans l'ensemble, ces puits ne présentent pas de signes de pollutions physico-chimiques alarmantes pouvant susciter leur fermeture. On pourrait par contre conseiller, là où cela n'existe pas, la réalisation d'une protection des puits, comportant au minimum une margelle haute d'au moins un mètre et la fermeture du puits par une trappe mobile. Par contre, la méconnaissance de la nature des polluants organiques susceptibles d'être présents dans ces eaux exhorte à plus de vigilance dans l'usage de ces eaux. D'après des études entreprises par H. Karaki [14] et par K. Aboua [15], nous savons qu'il pourrait y avoir dans cette pollution organique un grand nombre de produits phytosanitaires (pesticides, engrais, fongicides, herbicides….) dues aux cultures intensives (bananes, cacao, café, noix de coco, etc.). C'est

pourquoi il nous semble important d'envisager une méthode de traitement des composés organiques persistants et surtout difficilement biodégradables.

Enfin les paramètres physico-chimiques de l'eau influant sur le déplacement et la survie des bactéries [16], un complément indispensable à cette étude serait la détermination des caractéristiques bactériologiques de ces eaux.

Références

[1] Institut National de Statistique (INS), Recensement Général de la Population et de l'Habitat (RGPH) 1998, Abidjan 2005

[2] M. MARCHAND, J-L. MARTIN (1985), Détermination de la pollution chimique dans la lagune d'Abidjan (Côte d'Ivoire) par des sédiments. *Océanogr. trop.* 20, 1- 90

[3] D. GUIRAL, A. M. KOUASSI, R. ARFI (1993), Estimation des niveaux de pollution organique et bactérienne des eaux à proximité des berges de la ville d'Abidjan. *Journal Ivoirien d'Océanologie et de Limnologie* 1, 1 – 18

[4] J. R. P. JOURDA (1987), Contribution à l'étude géologique et hydrogéologique de la région du grand Abidjan (Côte d'Ivoire). *Thèse de doctorat 3^{e}cycle de l'Université Scientifique Technologique et Médicale de Grenoble (France)*

[5] C. BOUTIN (1987), L'eau des nappes phréatiques superficielles, une richesse naturelle vitale mais vulnérable. L'exemple des zones rurales du Maroc. *Sciences de l'eau* 6, 357 – 365

[6] J. RODIER (1996), L'analyse de l'eau, *8^{e} édition Dunod*, Paris

[7] AFORN/ Réglementation de la qualité des eaux destinées à la consommation humaine. Décret N°89 du 03 Janvier 1989 NF T90-420

[8] MAMA DAOUDA (1998), Eutrophisation des lacs de Yamoussoukro. *Thèse de doctorat 3^{e}cycle de l'Université de Cocody-Abijan (Côte d'Ivoire)*

[9] D. GAUJOUS (1998), La pollution des milieux aquatiques : aide-mémoire 2^{è}Edition, Paris

[10] N. EL YAMINE (1978), Alimentation en eau de certaines villes du Maroc, protection des aquifères, aspect législatif et sanitaire (1èrepartie). *Mines Géol. Energ.* , Rabat 43, 7 – 42

[11] P. FRITSCH, C. DE SAINT BLANQUAT (1985), La pollution par les nitrates. *La recherche* 16, 1106 – 1115

[12] J-P. LECARDONNEL, B. PROUST, A. BOULAND, J. CAUWET, J. FAY, J. C. PAUL (1993); Physique Chimie *2de Collection Galiléo*, Bordas 227 – 259

[13] MAES M. (1976), Maîtrise de la décharge contrôlée. Recherches d'une protection des nappes phréatiques contre les décharges de résidus urbains et industriels, **57**,193, 71 – 82

[14] H. KARAKI (1997), Contribution à l'évaluation du niveau de contamination par les résidus organochlorés dans le sol de la région de Buyau. – Cas de trois plantations périphériques du lac. *Diplôme d'Etudes Approfondies en Sciences de l'Environnement de l'Université d'Abobo – Adjamé*

[15] K. ABOUA (1996), Etude de la contamination par les résidus organochlorés de trois biotopes aquatiques de la région de Buyau à travers les matrices de poissons (Tilapia Sp) et sédiments. *Diplôme d'Etudes Approfondies en Sciences de l'Environnement de l'Université d'Abobo – Adjamé*

[16] G. MATHESS, PEKDERGER A. (1981), Concepts of survival and transport model of pathogenic bacteria and viruses in groundwater. *The Science of the Total Environment* 21, 149 – 159

CHAPITRE III :

ELIMINATION DU DIURON DE L'EAU PAR PHOTOCATALYSE HETEROGENE

III.1. CHOIX DU POLLUANT A DEGRADER

III.1.1. Caractéristiques principales du 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 phénylurées [1]. Cette urée substituée se présente sous la forme d'un solide incolore, inodore et peu soluble dans l'eau. Selon [2], c'est un produit non ionique, sa solubilité est très modérée de l'ordre de 42 $mg.L^{-1}$ à 20°C. Son taux d'hydrolyse est négligeable à pH neutre mais augmente dès que les conditions deviennent fortement acides ou basiques [3]. Ses caractéristiques principales sont données dans le tableau III.1. La figure III.1 donne la formule semi développée du composé organique.

Tableau III.1 : Caractéristiques du diuron

Nom	Nom générique	N° CAS	Formule brute
Diuron	N-(3,4-dichlorophényl)-N',N'-diméthyl-urée	330 – 54 – 1	$C_9H_{10}Cl_2N_2O$

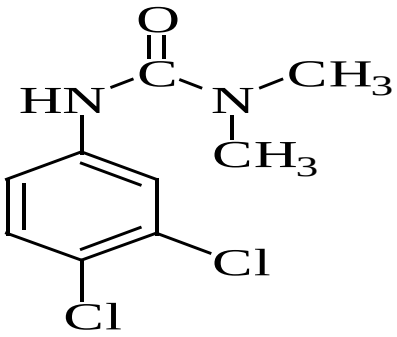


Figure III.1 : Formule semi développée de la molécule du diuron

III.1.2. Usage du diuron

La pollution des sols et des systèmes aquatiques par les produits chimiques utilisés dans l'agriculture est l'un des problèmes majeurs actuels. Le diuron, considéré comme fortement toxique et persistant [4], fait partie de ces produits. Sa demi – vie est estimée à plus de 300 jours [5]. Cette persistance est nécessaire pour réaliser l'activité herbicide désirée pendant la germination de la graine. En effet, selon un rapport de l'Association de Coordination Technique Agricole (ACTA) publié en 2004 [6], cet herbicide agit sur les processus de photosynthèse. Son action est exclusivement de contact et s'exerce sur toutes les

parties vertes des végétaux, et plus particulièrement des dicotylédones. Son mode d'action particulier lui confère une propriété dessiccante.

C'est pourquoi, il est également utilisé dans l'entretien des voiries et des espaces verts. Selon Miguel [7], près de 70 tonnes de diuron ont été épandues en 2001 par la SNCF sur les voies ferrées françaises.

III.1.3. Rejets et présence du diuron dans l'environnement

Les phénylurées sont des herbicides azotés présentant dans leur structure la fonction urée substituée en position N, par un dérivé phényl et en position N' par un ou deux groupements alkyles ou méthoxy. En raison de leur emploi fréquent dans l'agriculture et pour l'entretien des voies de transport et des espaces urbains, le risque de contamination des eaux superficielles est élevé. En effet, c'est un composé persistant et très mobile dans les sols. Des concentrations de plusieurs $\mu g \cdot L^{-1}$ en diuron ont ainsi été fréquemment relevées à travers le monde. Par exemple, Portal *et al.* [8] ont observé au printemps 1992 la présence le diuron dans plusieurs rivières bretonnes. En 2002, selon l'IFEN, il a été détecté dans 28% des échantillons d'eau provenant des fleuves, mais également dans les sols.

Dans l'environnement aquatique japonais, 86% des échantillons analysés par Okamura *et al.* [9] ont montré une concentration de $3{,}05\,\mu g \cdot L^{-1}$ de diuron. Au Pays-Bas, cette concentration a été estimée à $430\,ng \cdot L^{-1}$ [10]. De nombreuses autres études ont également indiqué la contamination de l'eau par le diuron [11 – 13].

III.1.4. Motivation du choix : cas de la Côte d'Ivoire

Les méthodes modernes de défense des cultures sont basées sur l'emploi des produits phytosanitaires. La forte utilisation des pesticides est considérée comme un préalable à la réussite d'une stratégie de développement agricole.

En Côte d'Ivoire, l'agriculture reste le secteur moteur de la croissance économique. Premier producteur de cacao, troisième de café, la Côte d'Ivoire produit également des cultures de rentes telles que le coton, la canne à sucre, l'hévéa, la banane, l'ananas, les noix de coco, le palmier à huile, etc. Ces résultats ont été possibles grâce au développement d'une politique agricole basée en partie sur l'apport des produits phytosanitaires. En mars 2003, plus de 443 formulations commerciales de produits phytosanitaires renfermant 174 matières actives ont été homologués par le ministère de l'agriculture [14]. Pour encourager l'adoption des technologies de production modernes, les

prix de certains intrants agricoles ont été subventionnés par l'Etat. En général, ce sont les producteurs encadrés par les sociétés de développement qui bénéficiaient des subventions spécifiques sur les intrants que ces sociétés leur fournissaient [15]. Ainsi jusqu'en 1990, les riziculteurs ont reçu les semences et les engrais gratuits [16]. De même, la Compagnie Ivoirienne pour le Développement du Textile (CIDT) fournissait les insecticides gratuits aux producteurs de coton jusqu'en 1994 [17]. Il existait d'autres subventions ponctuelles sur certains matériaux agricoles, mais pas de subvention systématique à tout producteur. Il convient cependant de rappeler qu'actuellement, il n'existe qu'une seule subvention sur certains produits phytosanitaires de dons du Japon (programme KR2) [15] qui sont revendus à des prix réduits aux riziculteurs, dans le cadre du Programme National du Riz, pour constituer un fonds de contrepartie destiné au financement des projets de développement.

En conséquent, des recherches menées par le Centre Ivoirien Anti-Pollution (CIAPOL) sur 28 stations d'échantillonnage dans trois grands fleuves, la lagune et les zones côtières ont relevé certains pesticides du groupe des organochlorés. De même, des sédiments prélevés dans des eaux de la région de Buyau ont révélé que tous contenaient des résidus de lindane, d'aldrine et de dieldrine [18]. Dans ces mêmes zones, les poissons prélevés systématiquement (45 échantillons) contiennent dans tous les cas des résidus de plusieurs organochlorés. Deux tiers de poissons prélevés ont eu des résidus d'un ou plusieurs organochlorés au dessus de la limite maximale [19] (150 à 200 ppb selon la molécule active).

La détermination du taux de diuron dans les eaux en Côte d'Ivoire n'a à notre connaissance, jamais été l'objet d'étude systématique. Cependant, ce composé appartient à la famille des organochlorés et contrairement à ceux trouvés dans les eaux (lindane, aldrine, diédrine…), il est soluble dans l'eau même si cette dernière reste faible. Sur les 98 herbicides homologués, 11 contiennent le diuron comme substance active. Compte tenu de sa persistance (demi-vie supérieure à 300 jours) et de sa grande mobilité dans les sols, il nous parait intéressant d'étudier l'élimination de ce composé dans les eaux par des méthodes économiques utilisant les ressources naturelles de la Côte d'Ivoire. De plus, comme le montre le tableau III.2, le diuron est une molécule de structure proche de celle du fénuron, du chloroxuron, du méthabenzathiazuron et bien d'autres composés qui ne diffèrent qu'au niveau des substitutions R_1, R_2 ou R_3 (figure III.2). De ce fait, l'étude de la photocatalyse hétérogène de la dégradation du diuron en présence de TiO_2 permettra d'avoir une estimation de celle de ses homologues, et nous indiquera aussi le comportement de la fonction urée dans ces conditions.

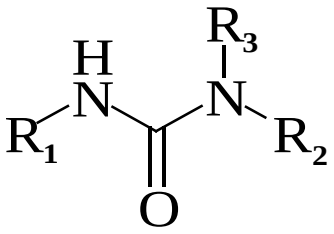
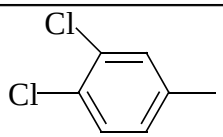
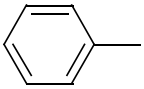
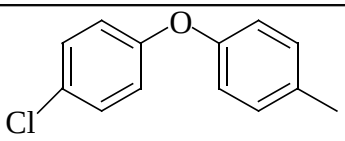
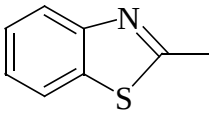
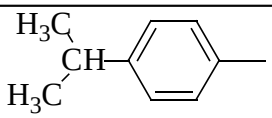
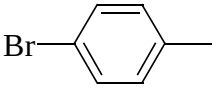
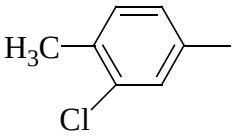
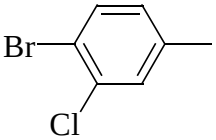


Figure III.2 : Formule générale des urées

Tableau III.2 : Structures de quelques 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		$H_3C{-}O$	CH_3
Chlortoluron		CH_3	CH_3
Chlorobromuron		$H_3C{-}O$	CH_3

III.2. PHOTOCATALYSEURS UTILISES

Trois types de catalyseurs commerciaux ont été utilisés pendant cette étude. Il s'agit du TiO_2 DEGUSSA P 25, TiO_2 MILLENIUM PC 500 et de papier non tissé enduit de TiO_2 PC 500 produit par la société Ahlström. Les deux premiers ont déjà été très largement étudié (voir par exemple les références [20 – 23]. Dans notre étude, leurs propriétés photocatalytiques feront l'objet d'évaluations. Quant au troisième catalyseur, les raisons de son emploi seront explicitées ultérieurement dans la partie III.5. Le dioxyde de titane est un produit non toxique et peu coûteux, utilisé dans des domaines très variés tels que la peinture, les matières plastiques, l'imprimerie, les fibres textiles, les papiers, les produits pharmaceutiques, etc.

III.2.1. TiO_2 en poudre

Le TiO_2 en poudre a été utilisé en suspension dans cette étude. Il s'agit essentiellement du TiO_2 P 25 et du TiO_2 PC 500 commercialisés respectivement par les firmes DEGUSSA et MILLENIUM. Ils se présentent sous formes de poudre blanche. Le P 25 est constitué de deux formes cristallines : l'anatase (70%) et le rutile (30%) tandis que le PC 500 n'est constitué que d'anatase. Les caractéristiques de ces TiO_2 commerciaux sont données dans le tableau III.3.

Tableau III.3 : Caractéristiques physiques des photocatalyseurs commerciaux en poudre utilisés

Photocatalyseur	TiO_2 P 25	TiO_2 PC 500
Surface spécifique ($m^2.g^{-1}$)	50	300
Taille des particules (nm)	30	10 – 15
Largeur des pores (Å)	104	54
Dispersion des particules (nm)	200 – 215	600 – 700
Potentiel zêta à pH 3,5 (mV)	+9,1	+10,8

III.2.2. TiO_2 supporté sur du papier

Dans ce cas le photocatalyseur est déposé sur un support appelé "*média*". La référence "*1048*" est un papier non tissé développé par la firme papetière Ahlström. Ce *média* cellulosique fibreux est ensuite enduit de TiO_2 PC 500, lequel est fixé sur le papier selon un procédé propre à Ahlström appelé le *size press*. La figure III.3 est une représentation de ce procédé. L'adhésion du TiO_2 à la surface du support papier est assurée par un liant inorganique (SiO_2) mélangé à la suspension de TiO_2 déposé sur le papier. Le "*1048*" est

constitué de 18g.m^{-2} de TiO_2 PC 500 (surface spécifique 300m^2.g^{-1}), de 2g.m^{-2} de Zéolithe (surface spécifique 2000m^2.g^{-1}) et de 20g.m^{-2} de liant inorganique. Le TiO_2 représente donc 45% en masse de ce média photocatalytique. Les pertes de charges engendrées par ces supports sont faibles. Ces supports photocatalytiques sont faciles à intégrer dans un réacteur photocatalytique. Des matériaux mixtes comportant une couche de charbon activé sont également disponibles [24].

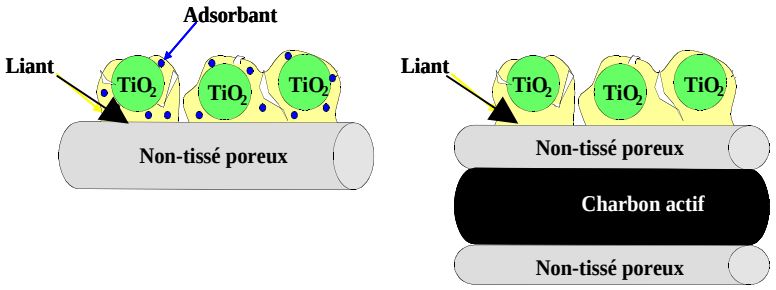


Figure III.3 : Développement de procédés d'enduction pour fixer le TiO_2 sur le *média* (Ahlstrom) [24].

III.3. MATERIELS ET METHODES D'ANALYSE

III.3.1. Dispositif expérimental

Le photoréacteur utilisé est un bêcher de 1000mL. La suspension est agitée magnétique. Il est placé dans une chambre solaire de marque ATLAS SUNTEST CPS PLUS (voire figure III.4) simulant le rayonnement naturel. La source lumineuse est une lampe à vapeur xénon dont le spectre d'émission varie entre 300nm et 800nm. Le système permet un refroidissement permanent de la lampe.



Figure III.4 : Chambre solaire utilisée au cours des irradiations

III.3.2. Mode opératoire

Des solutions de 20mg.L^{-1} de diuron (soit 85,8 µmol.L^{-1}) sont introduites dans le photoréacteur sauf indication contraire. Le volume de la solution est de 500 mL. Avant irradiation, on ajoute une masse de TiO_2 P 25 ou TiO_2 PC 500 selon le test et la concentration de TiO_2 souhaités.

L'agitation est mise en marche et la première partie de l'expérience est consacrée à l'adsorption des composés en solution à la surface du catalyseur dans l'obscurité. Le phénomène d'adsorption entraîne une baisse plus ou moins importante de la concentration du composé en solution. Il y a transfert de matière de la solution vers la surface du catalyseur. Pour étudier précisément les cinétiques de dégradation photocatalytique, il faut s'affranchir de cette baisse de concentration non liée à la photodégradation de la molécule traitée et donc de démarrer l'irradiation une fois l'équilibre atteint. La solution est placée sous agitation dans l'obscurité jusqu'à ce que l'état d'équilibre soit atteint dans le photoréacteur. Dans notre cas, comme nous le verrons plus loin, cet état d'équilibre est obtenu en moins de 30 minutes. Cependant, au cours de toutes les expériences réalisées, nous avons attendu une heure.

Après une heure à l'obscurité, un échantillon est prélevé. C'est l'instant t = 0 de la cinétique de dégradation photocatalytique. La solution est placée dans la chambre solaire, la lampe est alors allumée et le chronomètre déclenché. Pendant l'irradiation, des échantillons sont prélevés à la seringue toutes les 10 minutes pendant deux heures. Les échantillons prélevés sont filtrés sur filtres Millipore Wattman 0,45µm (ou centrifugés) puis analysés par CLHP à la longueur d'onde de 248nm.

Le pH de la solution ne subit aucune modification au cours des différentes expériences, sauf lors de l'étude de son effet où il a été ajusté à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique ou de soude à 0,1 mol.L^{-1} suivant le pH désiré. Le pH – mètre utilisé est le modèle Accumet 50.

En ce qui concerne l'étude de l'effet de certains ions minéraux, elle a été faite en dissolvant différentes masses de nitrate de potassium (KNO_3), de chlorure d'ammonium (NH_4Cl) et de sulfate de sodium (Na_2SO_4) correspondant respectivement aux concentrations en ions NO_3^-, NH_4^+ et SO_4^{2-} souhaitées en solution. L'analyse des eaux des puits de Bolibana à Abidjan en Côte d'Ivoire a guidé nos choix en ce qui concerne d'une part la nature de ces ions et d'autre part leurs concentrations.

III.3.3. Chromatographe Liquide à Haute Performance (CLHP ou HPLC)

Dans notre cas, l'éluant est composé d'eau et d'acétonitrile dans les proportions 30/70 (V/V). L'eau et l'acétonitrile utilisé sont à usage HPLC. La colonne d'analyse est une colonne greffée C-18 (octadécylsilane) MACHEREY-NAGEL, de longueur 150 mm, de diamètre intérieur 4,60 mm et de diamètre de particules 5µm. Le débit de l'éluant à l'intérieur de la colonne est de 1 $mL.min^{-1}$. Le volume d'injection est fixé à 10 µL. La pompe utilisée est une pompe à gradient WATERS 600 pump. Les spectres ultraviolets des produits ont été obtenus à l'aide d'un détecteur à barrettes de photodiodes (Waters 996 Photodiode Array detector) qui permet une acquisition rapide des spectres. Les enregistrements ont été réalisés avec un microprocesseur assisté d'un logiciel EMPOWERS.

III.3.4. Analyseur de Carbone Organique Total (COT ou TOC)

L'analyse du carbone organique total (COT) a été réalisée avec un analyseur SHIMADZU (modèle TOC – 5050A), dont le principe est donné en annexe 2.

La concentration en carbone organique total (COT) s'obtient en soustrayant la concentration en carbone inorganique (CI) calculée de la concentration de carbone total (CT) calculée. En effet, on a :

$$CT = COT + CI \qquad \text{(III-1)}$$

soit

$$COT = CT - CI \qquad \text{(III-2)}$$

III.3.5. Evaluation de la minéralisation de l'azote organique

La minéralisation des fonctions azotées organiques du diuron peut se faire par la formation des ions ammonium et nitrate au cours de la réaction. Plusieurs techniques de dosages des ions nitrate et ammonium existent dans la littérature allant de la méthode conductimétrique à l'analyse par spectrophotométrie en passant par l'électrophorèse capillaire [25]. Dans notre cas, la méthode par spectrophotométrie a été appliquée. Elle est décrite pour les ions ammonium et nitrate dans le chapitre II.

Il convient de noter que c'est une technique assez fiable dont les limites de détection correspondent aux concentrations présentent dans nos solutions. Cependant cela nécessite un volume minimum de prise d'essai de 25mL. Ce volume s'avère très important par rapport à notre volume de départ. Nous nous sommes limités à la minéralisation en fin d'expérience. Par conséquent, après 120 minutes d'irradiation le volume de solution restant est filtré et les teneurs en ions nitrates et ammonium déterminées.

III.4. DEGRADATION PHOTOCATALYTIQUE DU DIURON PAR LE TiO_2 EN SUSPENSION

Avant toute étude de dégradation photocatalytique du diuron, il nous parait important d'estimer sa photolyse directe et son adsorption par le photocatalyseur.

III.4.1. Photolyse directe du diuron

Un volume de 500mL de diuron est mis dans le bécher de 1000 mL et irradié dans la chambre solaire pendant près de trois heures. Des échantillons sont prélevés toutes les dix minutes et analysés par CLHP.

La photodégradation directe (photolyse) du diuron est très peu observée (environ 5%). Cela est dû au fait que son absorption molaire est très basse au rayonnement de la gamme de longueur d'onde employée. Le spectre d'absorption du diuron ne recouvre pas (ou très légèrement) avec le spectre UV de la lampe de la chambre solaire utilisée dans les expériences (voir spectre U.V. du diuron en annexe 3). Ainsi, toute dégradation observée en présence de semi-conducteur irradié serait exclusivement due à la photoactivation du photocatalyseur.

III.4.2. Adsorption du diuron par le photocatalyseur

Il est connu que l'adsorption d'un polluant organique à la surface du photocatalyseur joue un rôle important dans la cinétique de dégradation. C'est pourquoi il convient de s'affranchir de ce phénomène et de n'étudier que la dégradation due au catalyseur.

Pour ce faire, des solutions de 5, 10, 15 et 20 $mg.L^{-1}$ sont préparées. La concentration en TiO_2 est fixée à $1g.L^{-1}$. Des essais préliminaires exécutées pendant près de 3 heures sous vive agitation, ont montré dans les deux cas (TiO_2 P 25 et TiO_2 PC 500) que l'équilibre est atteint après 30 minutes. Cependant, nous avons continué à agiter le mélange à température ambiante pendant près de deux heures à l'obscurité. Après cette période de contact, la suspension est filtrée et la concentration résiduelle en adsorbat est déterminée par spectroscopie UV – visible.

Comme le montre le tableau III.4, la quantité de diuron adsorbée à l'équilibre par gramme de catalyseur augmente avec la concentration d'équilibre. Les résultats d'adsorption du diuron sur le TiO_2 montrent une isotherme de type II (figure III.5). Selon Hansen *et al.* [26], ces résultats peuvent être interprétés par une évolution d'une adsorption classique (type monocouche de Langmuir) pour les basses concentrations vers un régime multicouche

lorsqu'on augmente la concentration. Dans le cas du diuron, le second plateau n'est pas atteint probablement à cause de sa faible hydrosolubilité (S_{max} = 42 mg.L^{-1}). Ce phénomène a été observé par D. Robert *et al.* [27] pour des composés phénoliques. Il n'est pas possible de linéariser ces isothermes selon les modèles classiques.

Tableau III.4 : Quantité de diuron adsorbée par TiO_2

	TiO_2 P 25				TiO_2 PC 500			
Ce (mg.L^{-1})	9,3	14,4	18,6	27,0	9,3	14,3	18,5	26,5
n_{ads} (mg/g)	0,7	0,6	1,4	3,0	0,7	0,7	1,5	3,5

Ce : concentration en Diuron à l'équilibre

n_{ads} : Quantité de Diuron adsorbé par gramme de catalyseur

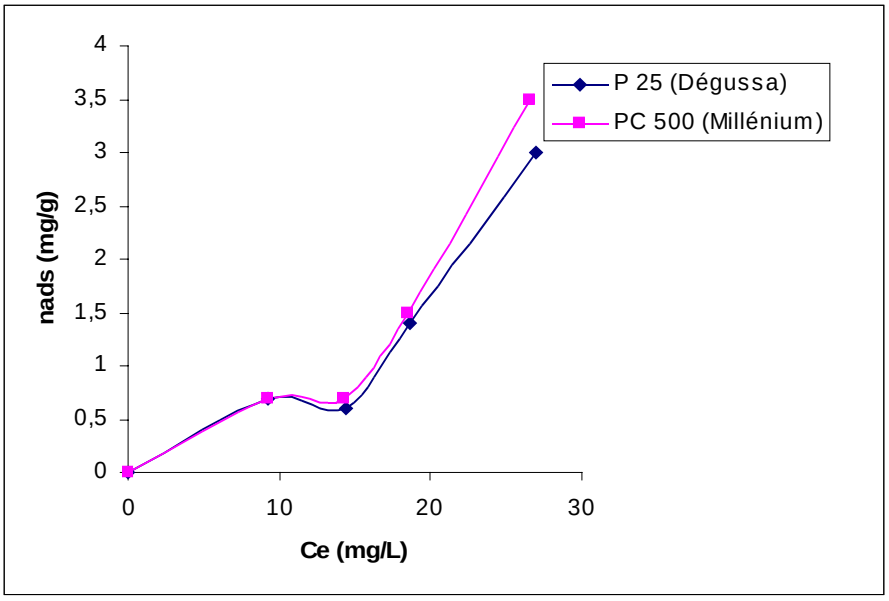


Figure III.5 : Isothermes d'adsorption du diuron par le TiO_2 P 25 et TiO_2 PC 500

III.4.3. Cinétique de photodégradation du diuron par le TiO_2

La figure III.6 présente les cinétiques de photodégradation du diuron en fonction des différents catalyseurs. Les courbes sont décroissantes, ce qui caractérise une diminution de la quantité du polluant dans le milieu réactionnel. Cette quantité n'est plus mesurable après environ 50 minutes d'irradiation en présence de TiO_2 P25, alors qu'il faut attendre plus de 2 heures pour obtenir le même résultat avec le TiO_2 PC 500. Le TiO_2 P 25 apparaît alors comme étant plus efficace que le TiO_2 PC 500 pour la dégradation du diuron.

Cependant, comme l'ont montré plusieurs études sur divers polluants [28 – 30], la dégradation photocatalytique du diuron suit une cinétique de pseudo – ordre 1. Si C et C_0

représentent respectivement la concentration restante et la concentration initiale du polluant, la fonction $Ln(\frac{C_0}{C}) = f(t)$ avec *t*, le temps d'irradiation, doit donc être linéaire (figure III.7). Il est alors possible de déterminer une constante de la cinétique de dégradation. Nous considérons que plus cette constante sera grande, plus l'activité photocatalytique du TiO_2 est élevée. Les valeurs de ces constantes sont données dans le tableau III.5. La photodégradation permet de réduire la demi-vie de plus de 300 jours à environ 9 et 27 minutes respectivement en présence de TiO_2 P 25 et TiO_2 PC 500.

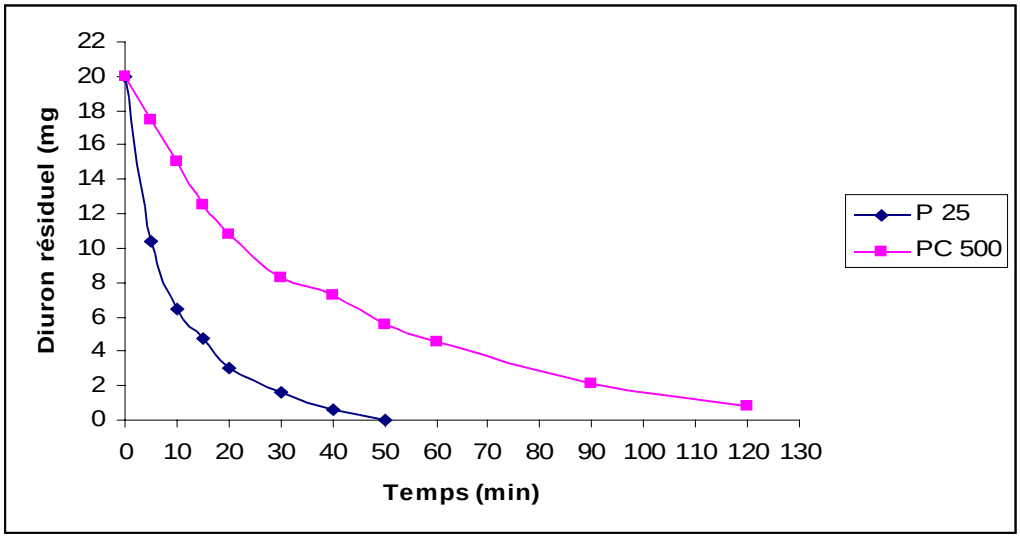


Figure III.6 : Cinétiques de photodégradation du diuron en présence des deux TiO_2 commerciaux. $[TiO_2]$=1g/L

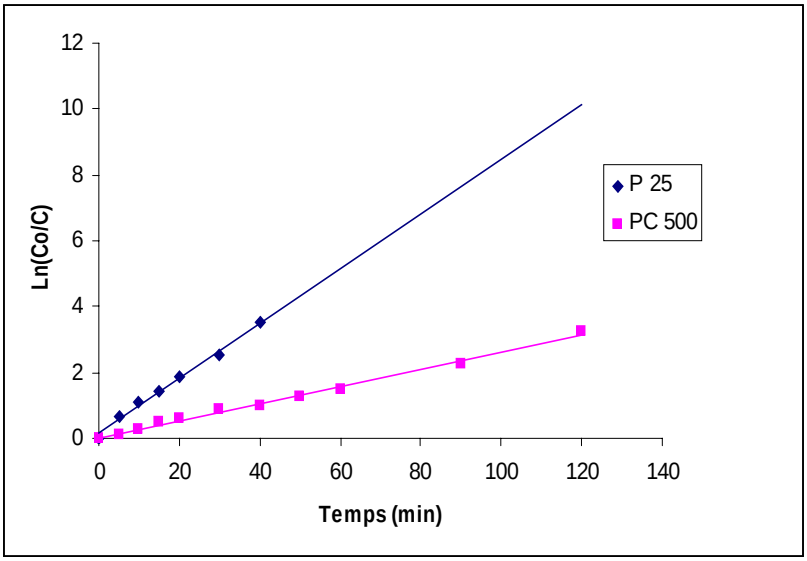


Figure III.7 : Vérification de l'ordre de la cinétique de photodégradation du diuron

Tableau III.5 : Constantes cinétiques pour la dégradation du diuron

Photocatalyseurs	k_{ap} (min^{-1})	$t_{1/2}$ (min)	R^2
TiO_2 P 25	0,083	8,69	0,9912
TiO_2 PC 500	0,026	26,66	0,9941

III.4.4. Etude de la minéralisation du diuron au cours de sa photodégradation

III.4.4.1. Minéralisation du carbone organique

Nous avons suivi la cinétique de minéralisation du carbone en déterminant le taux de conversion du carbone organique du Diuron en dioxyde de carbone à l'aide de l'analyseur de carbone organique total. L'évolution du COT nous donne une bonne information sur la minéralisation du polluant. Les cinétiques de minéralisation suivant les deux photocatalyseurs commerciaux, sont résumées sur la figure III.8. On remarque que les deux catalyseurs ont une activité photocatalytique suffisante pour permettre la minéralisation du polluant en solution. Le TiO_2 P 25 est le catalyseur qui minéralise le plus rapidement le diuron. Son taux de conversion du carbone est d'environ 92,47% contre 85,38% pour le TiO_2 PC 500 (après 2 heures).

Le polluant de départ se dégrade pour donner des intermédiaires qui eux – mêmes vont se dégrader au cours de l'irradiation. Il s'agit donc d'une série de réactions en chaîne. L'annexe montre la disparition du diuron, l'apparition et la diminution des intermédiaires en solution.

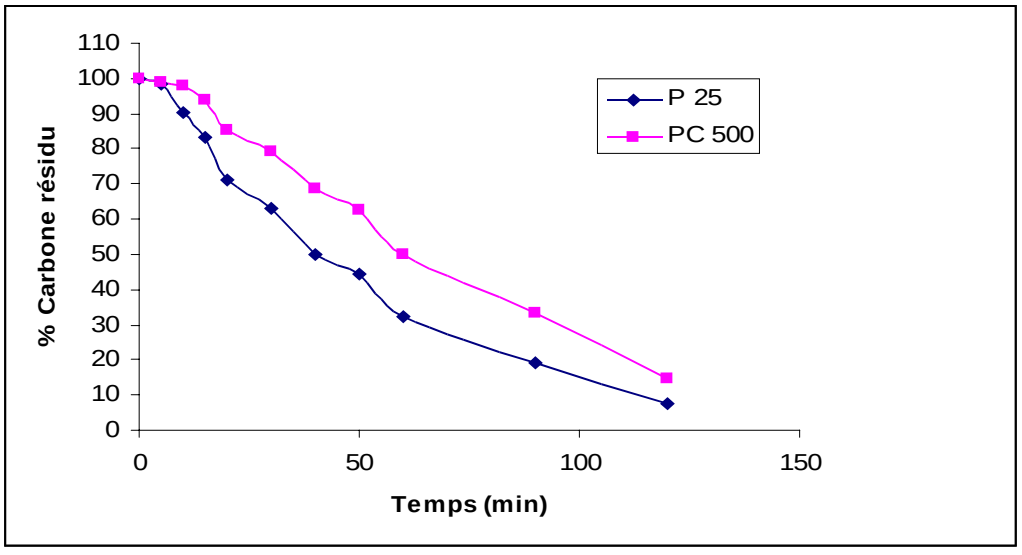


Figure III.8 : Cinétique de minéralisation du carbone dans la solution

III.4.4.2. Minéralisation de l'azote

La minéralisation de l'atome d'azote organique du diuron a été évaluée à la fin de chaque expérience. Le tableau III.6 montre qu'il y a formation simultanée d'ions NH_4^+ et d'ions NO_3^-. Cela a été relevé dans la littérature par J. L. L. Vaz *et al.* [25]. Ils soutiennent que cette formation simultanée est due à la nature des atomes d'azote dans le composé. En effet, lorsque le cycle contient un ou plusieurs hétéroatomes d'azote, la dégradation conduit à la coexistence de ces deux ions.

Par définition, le taux de conversion global de l'azote (%N) est la somme du taux de conversion de l'azote en ions nitrate et du taux de conversion de l'azote en ions ammonium. Ainsi après 120 minutes d'irradiation, pour une concentration en TiO_2 de 1 g/L, le taux de minéralisation de l'azote organique est en moyenne de 90% pour les deux photocatalyseurs. Les 10% restant se trouvent probablement sous la forme de diazote (N_2) [31] ou de composés azotés tels que les hydroxylamines [32].

Tableau III.6: Concentration en N - NO_3^- et N - NH_4^+ après 120 min d'irradiation

$[TiO_2] = 1 g.L^{-1}$

	C_0 (mg/l)	**5**	**10**	**15**	**20**
TiO_2 P 25	N - NO_3^- (mg/l)	0.082	0.147	0.385	0.352
	N - NH_4^+ (mg/l)	0.194	0.396	0.436	0.739
	N_{Exp} (mg/l)	0.276	0.543	0.821	1.091
	N_{Th} (mg/l)	0.3	0.6	0.9	1.2
	%N	***92***	***90.5***	***91.22***	***90.92***
TiO_2 PC 500	N - NO_3^- (mg/l)	nd	0.055	0.352	0.387
	N - NH_4^+ (mg/l)	nd	0.474	0.451	0.677
	N_{Exp} (mg/l)	nd	0.529	0.803	1.064
	N_{Th} (mg/l)	nd	0.6	0.9	1.2
	%N	nd	***88.17***	***89.22***	***88.67***

nd: non-déterminé

III.5. DEGRADATION PHOTOCATALYTIQUE DU DIURON PAR LE CATALYSEUR SUPPORTE

L'utilisation du TiO_2 en suspension dans l'eau pose deux problèmes majeurs :

- La séparation du catalyseur de l'eau traitée

- Le recyclage du TiO_2.

La taille des particules de catalyseur étant de l'ordre 10 à 30 nanomètres (tableau III.3), le prix requis pour la séparation rend le procédé difficilement rentable à grande échelle. En effet, l'économie obtenue par l'utilisation de l'énergie solaire dans les pays du sud (en principe gratuite) ne saurait compenser les surcoûts occasionnés par la filtration du catalyseur [33].

Plusieurs solutions ont alors été envisagées, entre autres la décantation, mais cela suppose l'utilisation d'énormes réservoirs pour le stockage de la suspension et une utilisation différée de l'eau traitée. La meilleure solution à ce problème consiste à fixer le photocatalyseur sur un support approprié. De nombreux travaux [34 – 36] ont été réalisés dans ce sens ces dernières années entraînant d'une part l'utilisation de supports très variés comme le verre, l'acier, la silice, les textiles, les structures fibreuses, les matériaux carbonés ainsi que des fibres optiques pour la fixation des nanoparticules de TiO_2.

Des produits existent déjà sur le marché, et sont commercialisés par des sociétés comme Saint-Gobain et Pilkinkton pour ne citer que ces deux là. Cependant ces matériaux sont des verres dit «auto-nettoyants » sur lesquels on a déposé une fine couche de dioxyde de titane Leur principe allie le traitement par photocatalyse de polluants déposés et le concept de super-hydrophilie (augmentation de l'angle de contact de l'eau pour les verres au TiO_2 sous irradiation, favorisant l'écoulement de l'eau et des salissures).

Un autre matériau photocatalytique conçu et commercialisé par la société *Ahlstrom paper group* pour le traitement des effluents est constitué de cellulose sur laquelle on a déposé du TiO_2 (voir III.2.2.). Plusieurs "*médias"* ont été développés par cette société. Ce sont les "*médias*" référencés NW 10, KN47, 1047, 1048, 1049, etc.

Pour faire face au problème de séparation de l'eau et du catalyseur, nous avons utilisé des rouleaux d'échantillons du "*média 1048"* qui ont été gracieusement fournis par cette société. Les performances photocatalytiques ainsi que l'influence de certains paramètres ont alors été évaluées. Cependant, avant toute analyse, nous nous sommes intéressés à la capacité du matériau à adsorber le diuron. Dans un premier temps, nous avons étudié la cinétique d'adsorption du polluant à la surface du catalyseur supporté et dans un second temps, nous avons étudié la cinétique de disparition du polluant en présence du catalyseur supporté.

III.5.1. Adsorption du polluant sur le "*média 1048"*

Le mode opératoire est le suivant : dans un bécher, on introduit 500 mL d'une solution de diuron (20 $mg.L^{-1}$). On ajoute ensuite sous agitation le catalyseur supporté (découpé sous forme de disque de rayon 5 cm). La solution est placée dans l'obscurité (dès l'introduction du catalyseur) durant toute la période d'adsorption. Des échantillons sont prélevés à la seringue pendant trois heures. Ils sont ensuite analysés par CLHP à la longueur d'onde de 248 nm. Aucune filtration n'est nécessaire dans ce cas.

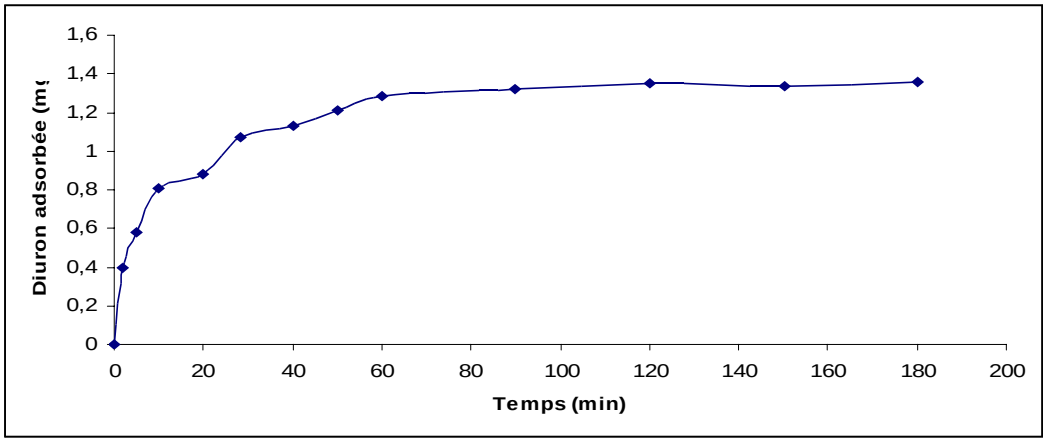


Figure III.9 : Cinétique d'adsorption du diuron sur le catalyseur supporté

Les résultats de la cinétique d'adsorption du polluant sont représentés sur la figure III.9 ci – dessus. On peut remarquer que l'équilibre d'adsorption est atteint après 60 minutes. Toutefois, nous avons décidé d'attendre 90 minutes après ajout du catalyseur, pour être sur d'avoir l'équilibre d'adsorption et une solution homogène. Cette adsorption étant très faible (moins de 1,5 $mg.L^{-1}$ sur 20 $mg.L^{-1}$), alors toute disparition du polluant au cours des expériences d'irradiation serait due exclusivement à l'activité photocatalytique du matériau.

III.5.2. Dégradation photocatalytique du diuron par catalyseur supporté

Le mode opératoire est le suivant : dans un bécher on introduit 500 mL d'une solution
r supporté
(découp
l'obscurité
pendant
on par le
catalyse
quantité du
polluant
ue avec le
TiO_2 PC
ne solution
au probl

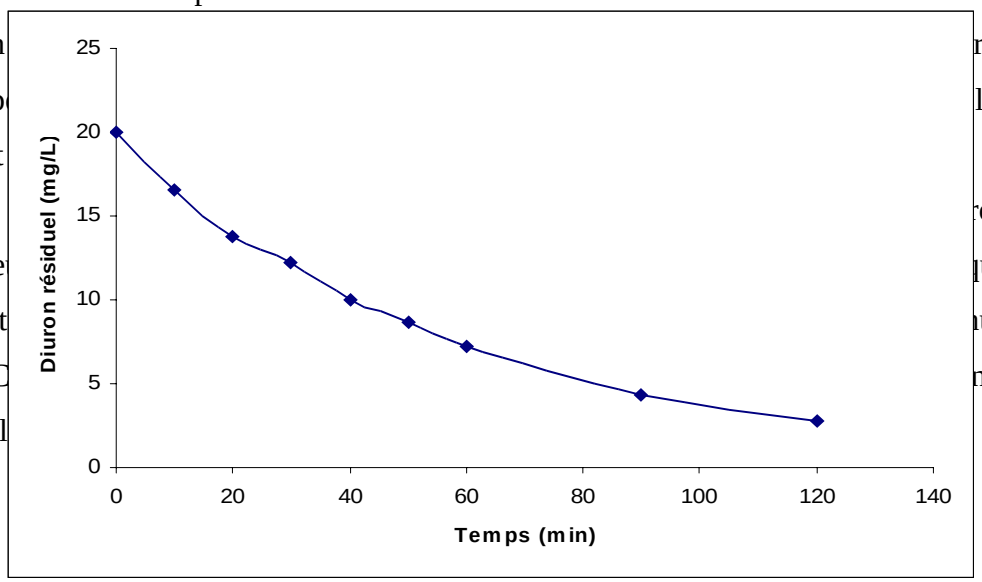


Figure III.10: Cinétique de photodégradation du diuron en présence du catalyseur supporté

Afin de comparer l'activité du catalyseur TiO_2 PC 500 supporté et en suspension, nous avons déterminé la constante de la cinétique de disparition en présence du catalyseur supporté. Cette constante doit être ramenée à la quantité de TiO_2 PC 500 supportée sur cette surface. En effet, la quantité de TiO_2 PC 500 est déterminée par l'équation III-3.

$$Q = 18\pi r^2 \qquad \text{(III-3)}$$

où Q est la quantité de TiO_2 PC 500 (en g)

r est le rayon de la surface du "*média*" (en m).

Les résultats sont groupés dans le tableau III.7. La constante obtenue dans le cas du catalyseur supporté est plus faible que celle obtenue quand le catalyseur est en suspension. Cela peut être expliqué d'une part par le fait que tous les grains de TiO_2 déposés sur le papier Ahlstrom ne sont pas accessibles à la lumière. Certains sont irradiés alors que d'autres ne le sont pas. D'autre part, les grains n'étant pas dispersés en solution, la surface de contact $(1{,}57 \cdot 10^{-2} m^2)$ avec les molécules du polluant est alors faible. Il faut également relever que seule la moitié de cette surface est directement irradiée par les rayons UV.

Tableau III.7 : Constantes des cinétiques de dégradation du diuron en présence de PC500 en suspension et supporté

Photocatalyseurs	Quantité de TiO_2 PC 500 en solution ($g.L^{-1}$)	k_{ap} (min^{-1})	$t_{1/2}$ (min)	R^2

Média 1048	0,28	0,0165	42,01	0,9988
TiO_2 PC 500	0,1	0,02065	33,57	0,9941

III.5.3. Vieillissement du catalyseur supporté

Nous avons envisagé la possibilité d'utiliser plusieurs fois le même matériau 1048. Ceci permettra de mieux rendre compte de son utilité et de rentabiliser d'avantage son activité photocatalytique. Pour ce faire, après traitement d'une première solution dans les conditions décrites pour son utilisation, le matériau photocatalytique est récupéré, utilisé dans les mêmes conditions pour traiter une deuxième solution, puis une troisième, une quatrième et enfin une cinquième. La figure III.11 rend compte de l'efficacité du matériau.

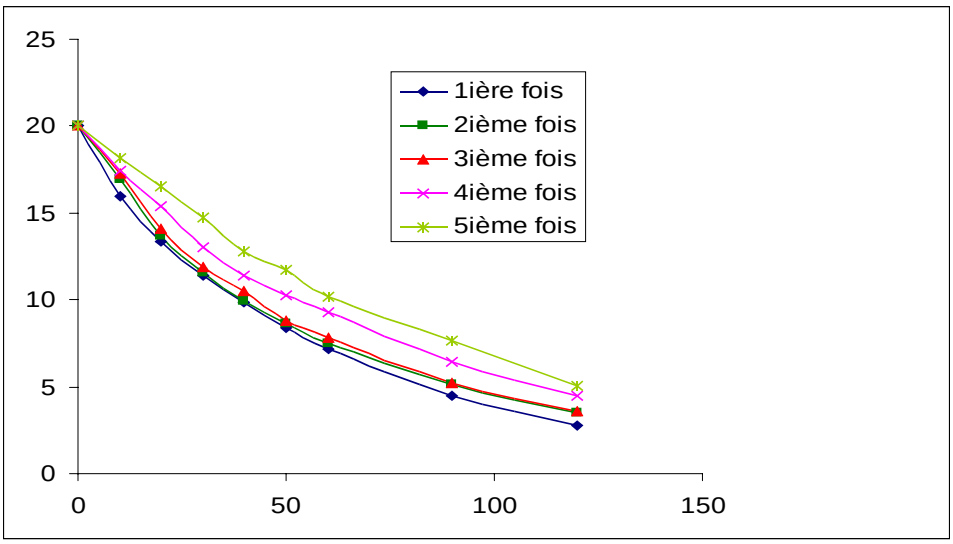


Figure III.11 : Effet de la réutilisation du photocatalyseur supporté sur la photodégradation du polluant

On remarque que pendant les trois premières utilisations, l'activité photocatalytique reste inchangée. A partir de la quatrième utilisation, elle est réduite mais reste toujours efficace jusqu'à la cinquième et peut-être même au-delà. Ceci nous parait un avantage supplémentaire pour l'utilisation de ce support photocatalytique. La baisse d'activité photocatalytique après trois utilisations peut s'expliquer par :

- Une usure du matériau avec décrochement progressif des particules de dioxyde de titane.
- Un empoisonnement de la surface dû à l'adsorption des sous produits de dégradation du diuron et notamment des ions nitrate et ammonium (voir paragraphe III.6.4)

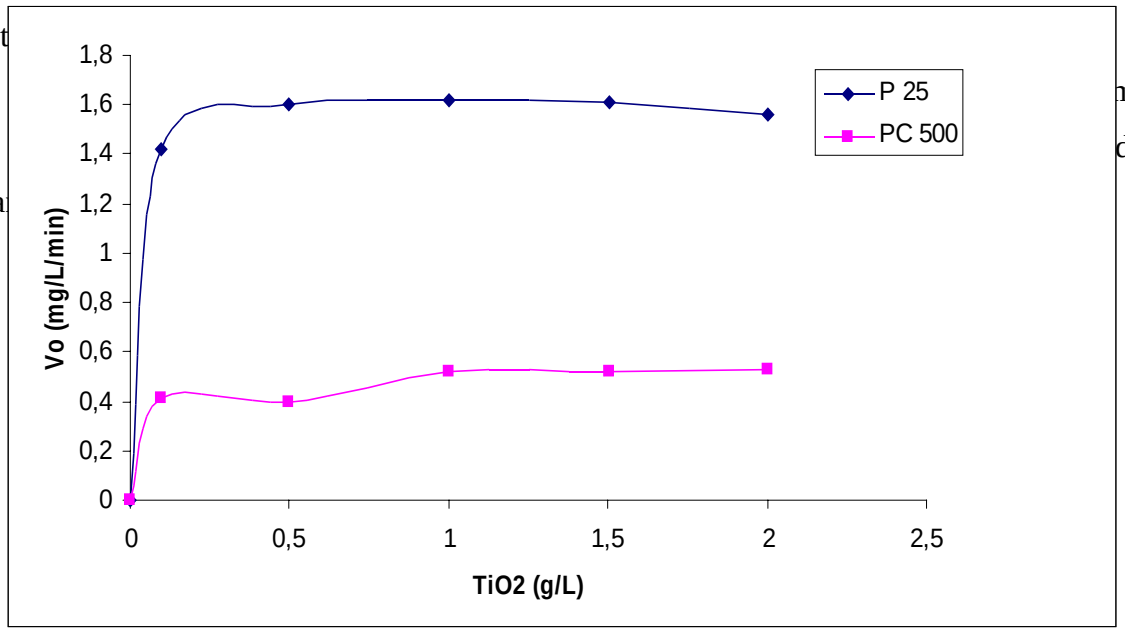
III.6. ETUDE DE L'INFLUENCE DE QUELQUES PARAMETRES SUR LA PHOTODEGRADATION DU DIURON

III.6.1. Effet de la masse de TiO_2

Dans les processus photocatalytiques, la détermination de la masse optimale de TiO_2 est un paramètre très important. Il peut affecter le taux de dégradation. Les concentrations optimales en photocatalyseur rapportées dans la littérature [37] pour le TiO_2 P 25 sont de l'ordre de 0,1 à 0,5 $g.L^{-1}$ selon la nature des composés à dégrader et la géométrie du photoréacteur utilisé. C'est pourquoi il semble important de déterminer cette masse avant d'envisager la suite de cette étude. Cette détermination a été faite pour le TiO_2 P 25 et TiO_2 PC 500. Par contre, pour le catalyseur supporté, compte tenu de la surface de base assez faible du photoréacteur (bécher de 1000 mL), il a été difficile d'envisager de réduire davantage la taille du papier utilisé.

Les expériences sont réalisées dans un bécher de 1000 mL. Le volume de la solution irradiée est de 500 mL et la concentration initiale du polluant est de 20 $mg.L^{-1}$. Avant irradiation, on y ajoute une masse de TiO_2 P 25 ou TiO_2 PC 500 selon la concentration de TiO_2 souhaitée. La gamme de concentration en TiO_2 utilisée dans cette partie varie de 0,1 à 2 $g.L^{-1}$.

La figure III.12 montre la variation de la vitesse initiale de dégradation du polluant en fonction de la concentration en TiO_2 P 25 et en TiO_2 PC 500. On peut observer que la vitesse initiale augmente proportionnellement avec la concentration de TiO_2 jusqu'à un plateau indiquant une progressive saturation de l'absorption photonique pour un flux incident donné. La concentration en TiO_2, la plus efficace, n'est pas la même pour le P 25 que pour le PC 500. A partir de [TiO_2] = 1 $g.L^{-1}$, on observe un pallier avec une faible variation de la vit



mière et dente da

Figure III.12 : Effet de la concentration du TiO_2 sur la vitesse initiale de photodégradation du diuron

La vitesse initiale maximale de photodégradation apparaît à la concentration de 0,5 $g.L^{-1}$ dans le cas du TiO_2 P 25 et à 1 $g.L^{-1}$ dans le cas du TiO_2 PC 500.

Dans la suite de notre étude, nous nous intéresserons à l'effet de certains paramètres tels que la concentration initiale du polluant, le pH et la présence d'ions minéraux en solution sur les cinétiques de dégradation du diuron. Pour mieux comparer les effets des deux types de catalyseurs, nous avons utilisé la même concentration optimale en TiO_2. Nous avons choisi d'utiliser 1 $g.L^{-1}$ de TiO_2 concentration avec laquelle nous avons la vitesse maximale pour les deux matériaux photocatalytiques. En ce qui concerne le catalyseur supporté la surface maximale possible à introduire dans le photoréacteur a été utilisée.

III.6.2. Effet de la concentration initiale en polluant

Pour cette étude, nous avons fixé la concentration en catalyseur à 1 $g.L^{-1}$ quel que soit le type de TiO_2. La concentration initiale en diuron à dégrader varie de 5 à 20 $mg.L^{-1}$. Ces différentes solutions sont préparées à partir d'une solution mère concentrée de 20 $mg.L^{-1}$. Le catalyseur est introduit sous forme de poudre en suspension. La suite du protocole expérimental est identique à celui décrit au paragraphe III.3.2.

Les figures III.13, III.14 et III.15 montrent l'évolution de l'activité photocatalytique pour différentes concentrations en diuron sous irradiation en présence des trois types de catalyseurs à pH naturel en fonction du temps pour une concentration de 1 g/L. Comme prévu, la photodégradation du polluant s'effectue sur une période de temps plus courte pour de faibles concentrations initiale en diuron. La diminution quasi-exponentielle du polluant résiduel observée au cours de la photodégradation indique que la cinétique est de pseudo-ordre 1.

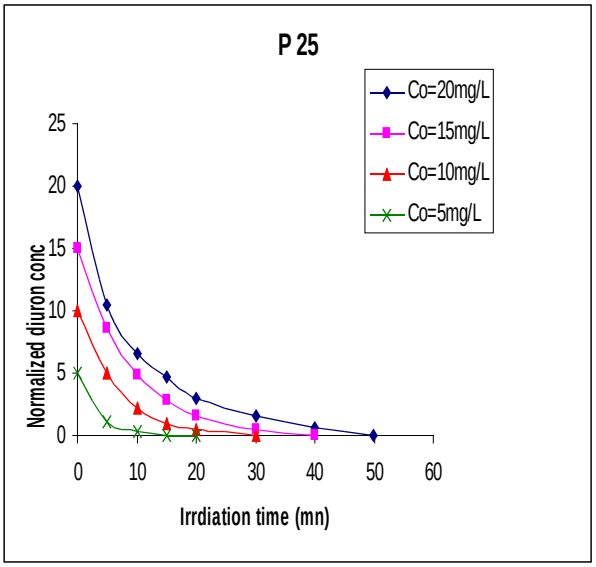


Figure III.13: Effet de la concentration initiale du diuron en présence 1g.L^{-1} de TiO_2.P 25

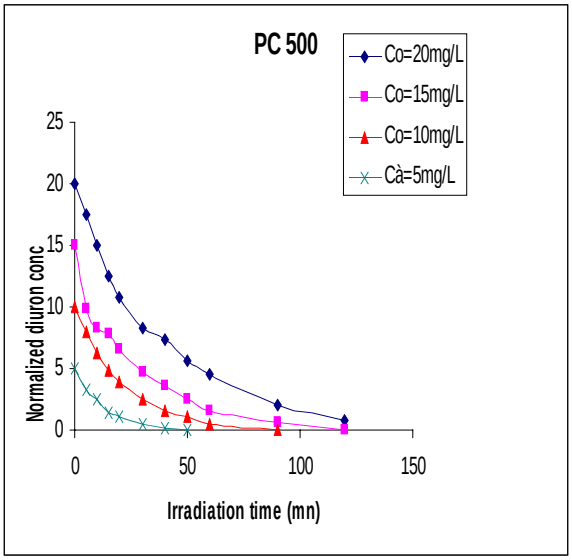


Figure III.14: Effet de la concentration initiale du diuron en présence 1g.L^{-1} de TiO_2.PC 500

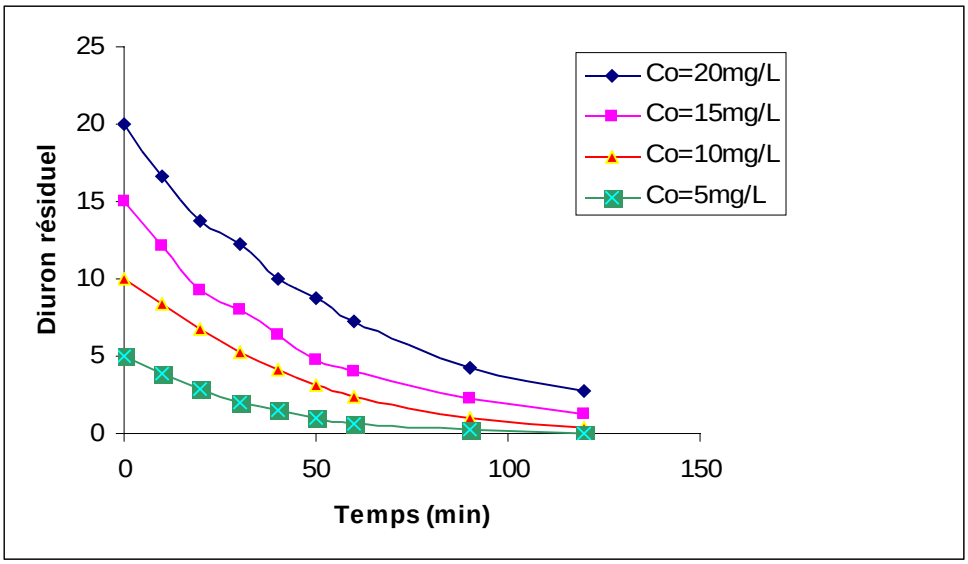


Figure III.15: Effet de la concentration initiale du diuron en présence de TiO_2 supporté sur papier

Les constantes cinétiques de la photodégradation du polluant ont été déterminées à partir de l'équation III-4:

$$Ln(\frac{C_0}{C}) = k_{ap}t \qquad \text{(III-4)}$$

où C_0 est la concentration initiale du diuron (mg.L^{-1}), C sa concentration (mg.L^{-1}) au temps t (min) et k_{ap} la constante de photodégradation apparente (min^{-1}).

Ces constantes sont présentées dans le tableau III.8 avec les coefficients de corrélation qui sont tous sensiblement égaux à 1. Elles sont plus élevées dans le cas du TiO_2 P25. Cela montre davantage que le TiO_2 P25 est meilleur photocatalyseur que le TiO_2 PC 500.

Tableau III.8: Constante apparente et demi-vie de photodégradation du diuron suivant les concentrations initiales du polluant

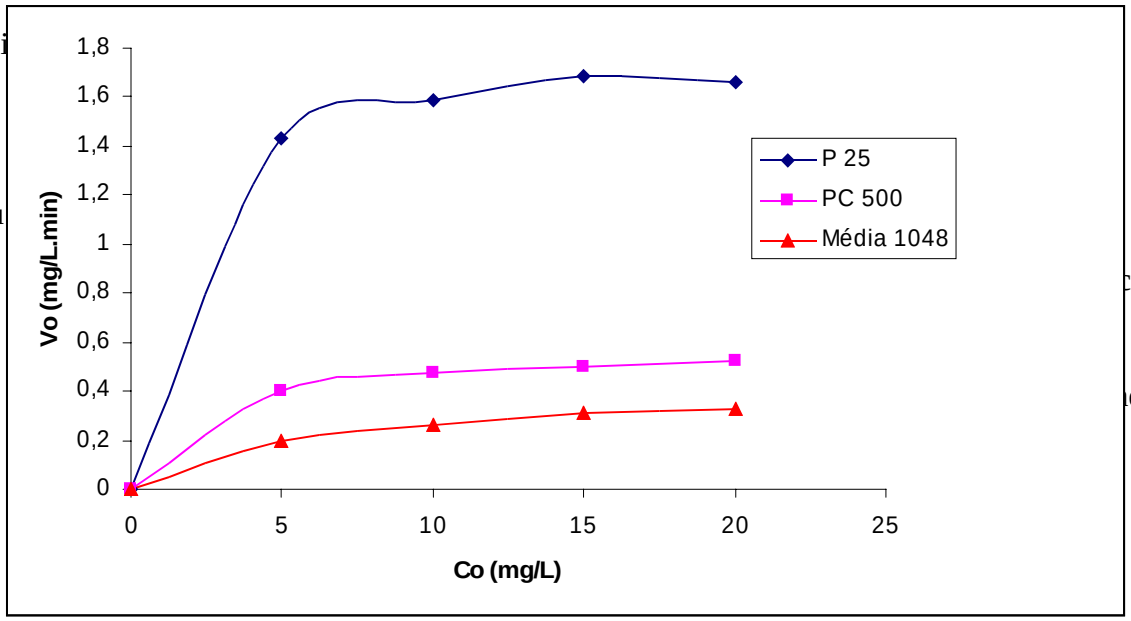
	C_0 $(mg.L^{-1})$	k_{ap} (min^{-1})	$t_{1/2}$ (min)	R^2
TiO_2 P 25	5	0,2856	2,43	0,9997
	10	0,1586	4,37	0,9992
	15	0,1121	6,18	0,9999
	20	0,0831	8,34	0,9915
TiO_2 PC 500	5	0,0798	8,69	0,9970
	10	0,0472	14,69	0,9969
	15	0,0333	20,82	0,9904
	20	0,026	26,66	0,9939
"Média 1048"	5	0,0385	18,00	0,9926
	10	0,0265	26,16	0,9966
	15	0,0209	33,16	0,998
	20	0,0165	42,01	0,9988

La figure III.16 montre que la vitesse initiale (v_0) de photodégradation augmente avec la concentration initiale du polluant pour atteindre un plateau à environ 1,68 $mg.L^{-1}$ pour le TiO_2 P 25 et 0,5$mg.L^{-1}$ pour le TiO_2 PC 500, indiquant une cinétique de saturation de type Langmuir–Hinshelwood. Ceci est confirmé par la linéarisation de $1/v_0$ en fonction de $1/C_0$ (voir la figure III.17) suivant les équations III-5 et III-6:

$$v_0 = \frac{k_v K C_0}{1 + K C_0} \qquad \text{(III-5)}$$

soi

où



tion

e en

Figure III.16 : Effet de la concentration initiale du polluant sur la vitesse initiale

Le rapport entre la vitesse initiale et la concentration initiale du polluant rapporté également par d'autres auteurs [41 – 43], indique que l'adsorption pourrait jouer un rôle dans les réactions photocatalytiques. Néanmoins, comme nous l'avons montrée dans notre étude, l'ampleur de l'adsorption n'est pas nécessairement décisive dans l'évolution d'un processus photochimique. A partir des transformées linéaires de type L – H, les valeurs des constantes k_v et K ont été déterminées. Elles sont récapitulées dans le tableau III.9.

Les valeurs de k_{ap} obtenues pour les différents photocatalyseurs montrent effectivement qu'elles sont plus élevées avec le TiO_2 P25. Elles sont environ trois fois plus grandes que celles obtenues avec le TiO_2 PC 500. Le TiO_2 P25 dégraderait donc trois fois plus vite que le TiO_2 PC 500. Les deux catalyseurs en suspension sont plus efficaces que le catalyseur supporté. Cependant son utilisation est une bonne alternative au problème de fil
El

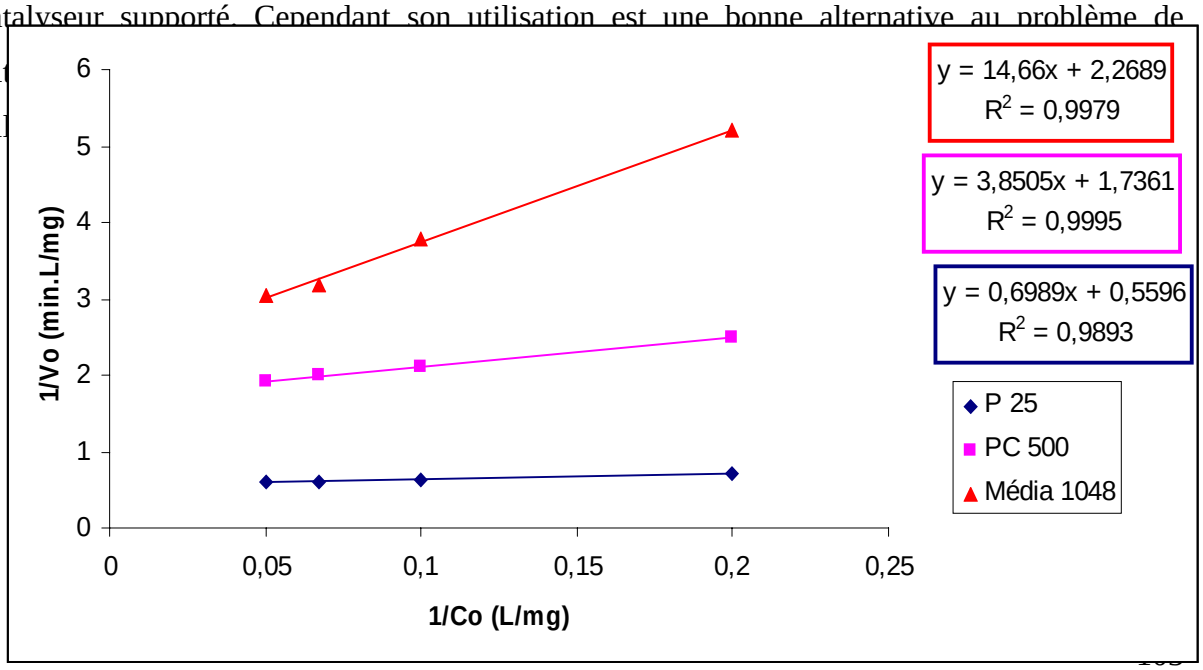


Figure III.17: Transformée linéaire de type L – H

Tableau III.9 : Synthèse des paramètres cinétiques obtenus

	C_0 ($mg.L^{-1}$)	v_0 ($mg.L^{-1}.min^{-1}$)	k_{ap} (min^{-1})	k_v ($mg.L^{-1}.min^{-1}$)	K ($L.mg^{-1}$)
TiO_2 P 25	5	1,4280	0,2856	1,787	0,801
	10	1,5860	0,1586		
	15	1,6815	0,1121		
	20	1,6620	0,0831		
TiO_2 PC 500	5	0,3990	0,0798	0,576	0,451
	10	0,4720	0,0472		
	5	0,4995	0,0333		
	20	0,5200	0,0260		
"Média 1048"	5	0,1925	0,0385	0,441	0,155
	10	0,2650	0,0265		
	15	0,3135	0,0209		
	20	0,3300	0,0165		

III.6.3. Effet du pH

Le pH est un paramètre qui conditionne les propriétés superficielles des solides et l'état dans lequel se trouve le polluant à dégrader en fonction son pKa. C'est aussi un facteur qui caractérise les eaux à traiter. Son effet sur l'activité photocatalytique doit donc être étudié dans le cas d'une eau chargée en polluant. En effet, la dispersion des particules et la charge de surface du catalyseur sont influencées par le pH du mélange. Plusieurs études [29,39] ont montré que le point de zéro charge ou pH_{PZC} des deux TiO_2 utilisés (c'est-à-dire le pH auquel la surface du solide n'est pas chargée) est de 6,3 pour le P25 et 6,8 pour le PC500. Selon C. Guillard *et al.* [44] en dessous de la valeur du pH_{PZC}, la surface se charge positivement et négativement au delà de cette valeur suivant les équations III-7 et III-8:

$$pH < pH_{PZC} : Ti-OH + H^+ \Leftrightarrow TiOH_2^+ \qquad \text{(III-7)}$$

et

$$pH \neq pH_{PZC} : Ti-OH + OH^- \Leftrightarrow TiO^- + H_2O \qquad \text{(III-8)}$$

Afin d'étudier l'effet du pH initial sur la photodégradation du diuron, des solutions de 20 mg.L^{-1} de polluant sont préparées et le pH initial ajusté soit avec une solution de HCl soit avec une solution de NaOH selon le pH désiré, avant d'y ajouter le photocatalyseur. Ces mélanges sont irradiés dans les mêmes conditions expérimentales que sans ajustement de pH. Les résultats obtenus sont donnés par les figures III.18, III.19 et III.20.

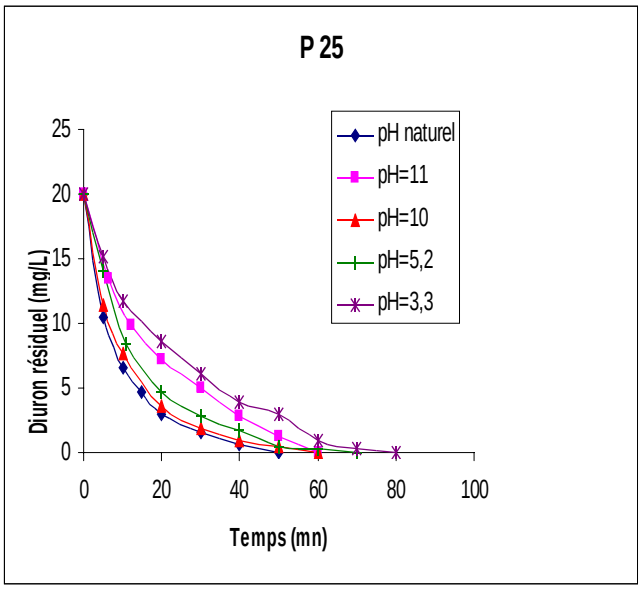


Figure III.18 : Effet du pH sur la photodégradation du diuron en présence de TiO$_2$ P25

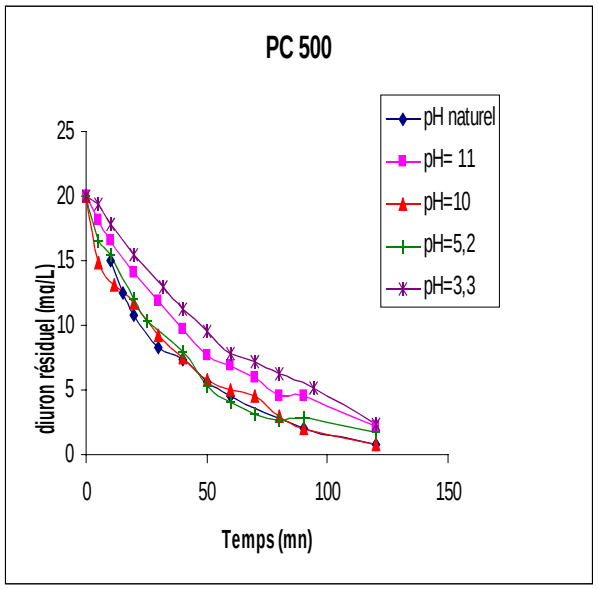


Figure III.19 : Effet du pH sur la photodégradation du diuron en présence de TiO$_2$ PC 500

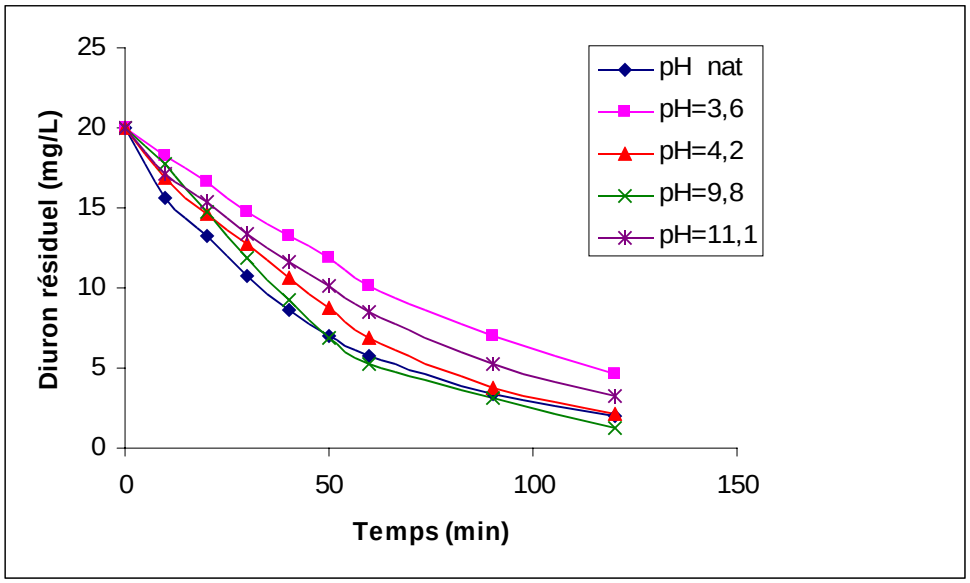


Figure III.20: Effet du pH sur la photodégradation du diuron en présence du catalyseur supporté

L'allure des courbes est identique suivant le pH et quel que soit le catalyseur utilisé. A partir des figures III.18, III.19 et III.20, on peut affirmer que l'efficacité de la dégradation photocatalytique du polluant dépend du pH initial de la solution à irradier. Les meilleures efficacités de dégradation du diuron ont été obtenues aux valeurs de pH initiales comprises entre 5 et 10. En revanche, des solutions très acides ou très basiques retardent le processus photocatalytique du polluant. Ceci pourrait être dû au fait que le diuron est un composé non ionique et que la meilleure efficacité serait obtenue au pH_{PZC} des catalyseurs qui, de surcroît, est assez proche du pH naturel (6.8) de la solution de diuron irradiée (20 $mg.L^{-1}$).

III.6.4. Effet d'ions

Dans le chapitre II, nous avons montré que dans l'ensemble, les puits ne présentent pas de signes de pollutions physico-chimiques alarmants. Cependant, ces eaux étaient fortement minéralisées. La présence de plusieurs ions a été relevée. En effet, les eaux naturelles contiennent toujours des ions inorganiques entre autres, les ions nitrate, ammonium et sulfate. L'effet de la présence de ces ions sur la cinétique de disparition du polluant a donc été abordé dans cette partie. Pour cette étude, nous avons choisi les concentrations ions proches des valeurs moyennes trouvées dans l'eau des puits d'Abidjan (chapitre II).

III.6.4.1. Effet des ions nitrate

Les figures III.21, III.22 et III.23 présentent respectivement l'effet de l'ion nitrate sur la cinétique de disparition du diuron dans l'eau en présence de TiO_2 P 25, de TiO_2 PC 500 et

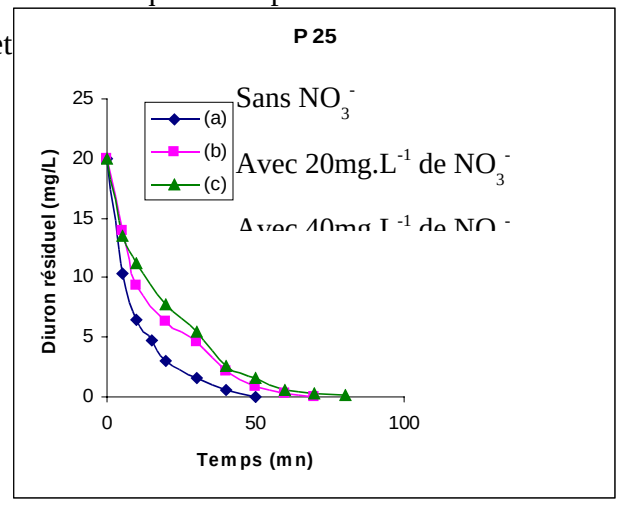


Figure III.21 : Effet de l'ion NO_3^- sur la photodégradation du diuron en présence de TiO_2 P 25

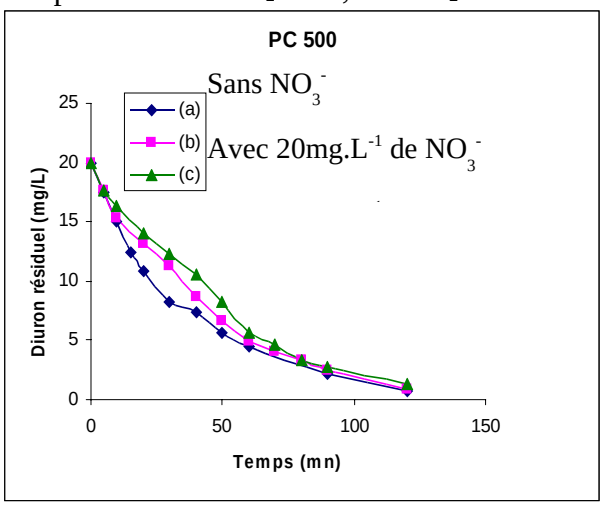


Figure III.22 : Effet de l'ion NO_3^- sur la photodégradation du diuron en présence de TiO_2 PC 500

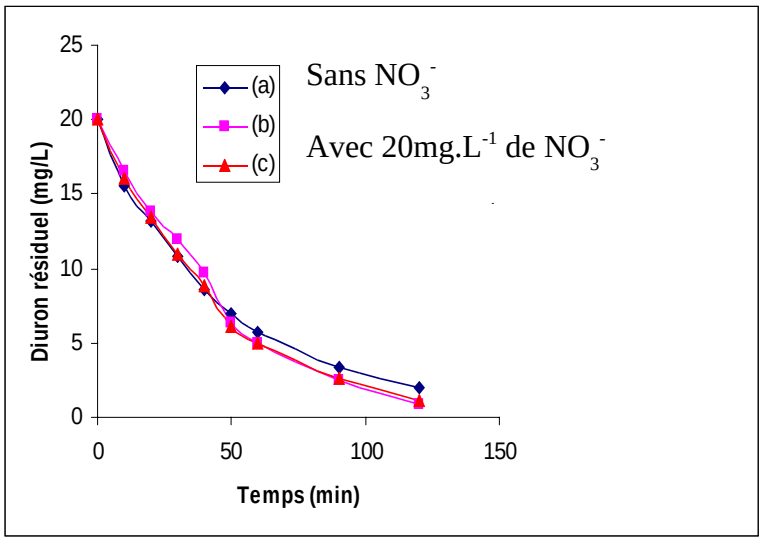


Figure III.23 : Effet de l'ion NO_3^- sur la photodégradation du diuron en présence du

Comme le montre les figures III.21, III.22 et III.23, l'addition d'ions nitrate au milieu réactionnel a peu d'influence sur la cinétique de disparition du diuron dans notre gamme de concentration. Il a été montré que les ions nitrate s'adsorbent faiblement à la surface du dioxyde de titane [45], et ont de ce fait, peu d'incidence sur la photodégradation du diuron. Néanmoins, les courbes semblent être divisées en deux parties. Pendant les 30 à 40 premières minutes d'irradiation, la présence des ions NO_3^- perturbe la photodégradation du diuron. En outre, on observe une plus forte influence dans le cas du P25 qui peu s'expliquer par une surface spécifique plus faible. L'inhibition de la cinétique de disparition du polluant peut s'interpréter en termes de blocage des sites actifs du catalyseur et par la compétition de réaction avec les radicaux oxydants. Les ions NO_3^- réagiraient selon l'équation III- 9:

$$OH^\bullet + NO_3^- \rightarrow NO_3^\bullet + OH^- \qquad \text{(III-9)}$$

La dégradation du polluant en présence du *média 1048* est insensible à la présence d'ions nitrate.

III.6.4.2. Effet d'ions ammonium

Comme l'ion nitrate, l'ion ammonium a peu d'incidence sur la disparition du diuron dans le milieu réactionnel dans la gamme de concentration étudiée. De même, comme le montrent les figures III.24 et III.25, l'augmentation de la quantité de cet ion n'est pas accompagnée de retard réactionnel de la cinétique.

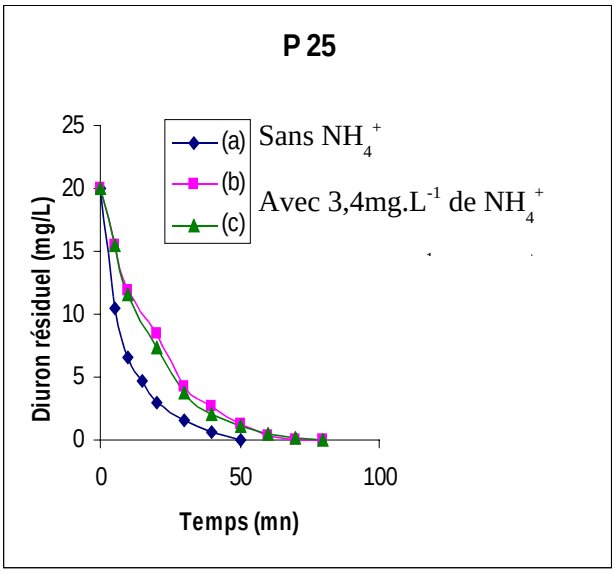


Figure III.24 : Effet de l'ion NH_4^+ sur la photodégradation du diuron en présence de TiO_2 P 25

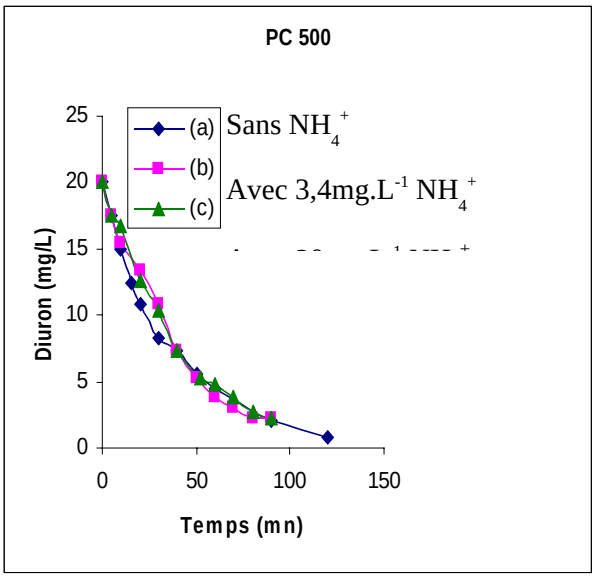


Figure III.25 : Effet de l'ion NH_4^+ sur la photodégradation du diuron en présence de TiO_2 PC 500

Cependant, il faut également relever que l'effet de l'ion ammonium est plus net en présence de TiO_2 P 25 qu'en présence de TiO_2 PC 500. Cette différence entre les deux catalyseurs commerciaux pourrait provenir de la morphologie du catalyseur et peut-être des techniques de leur préparation et des impuretés présentes dans ceux-ci, d'autant plus l'effet de NH_4^+ en présence du TiO_2 PC 500 en suspension ou supporté (figures III.25 et III.26) est très semblables.

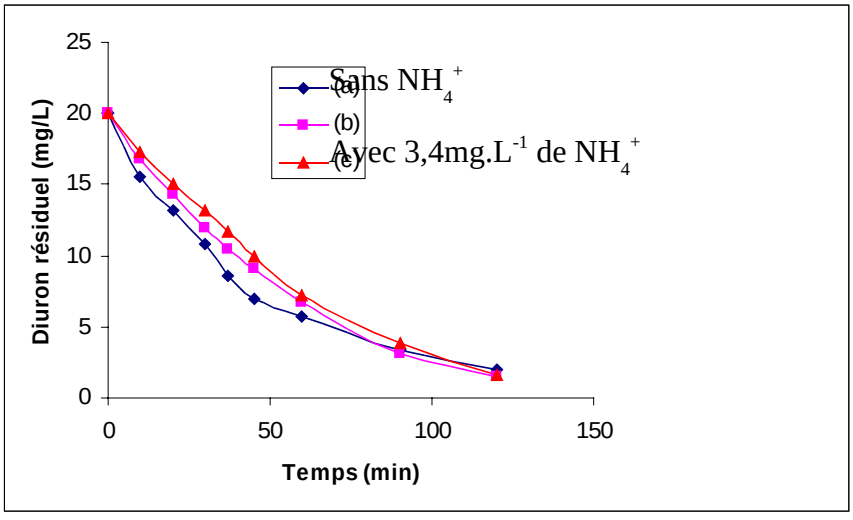


Figure III.26 : Effet de l'ion NH_4^+ sur la photodégradation du diuron en présence du

III.6.4.3. Effet d'ions sulfate

Selon les figures III.27, III.28 et III.29, la présence d'ions sulfate n'a pratiquement aucun effet sur la cinétique de disparition du polluant dans notre gamme de concentration.

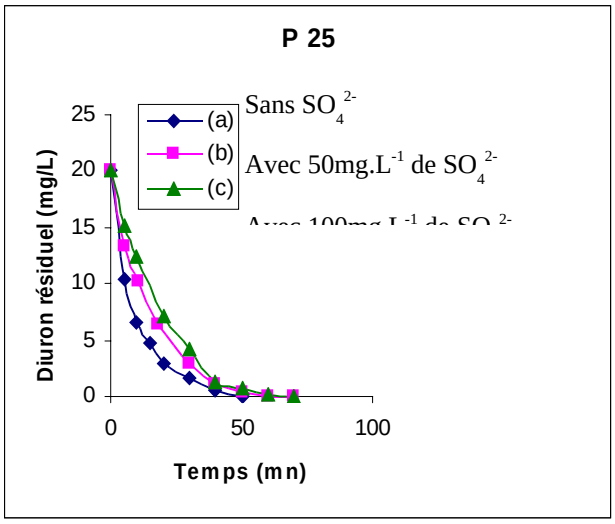


Figure III.27 : Effet de l'ion SO_4^{2-} sur la photodégradation du diuron en présence de TiO$_2$ P 25

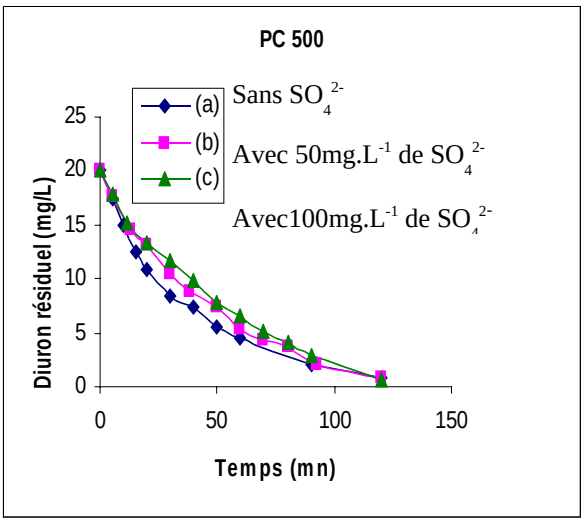


Figure III.28 : Effet de l'ion SO_4^{2-} sur la photodégradation du diuron en présence de TiO$_2$ PC 500

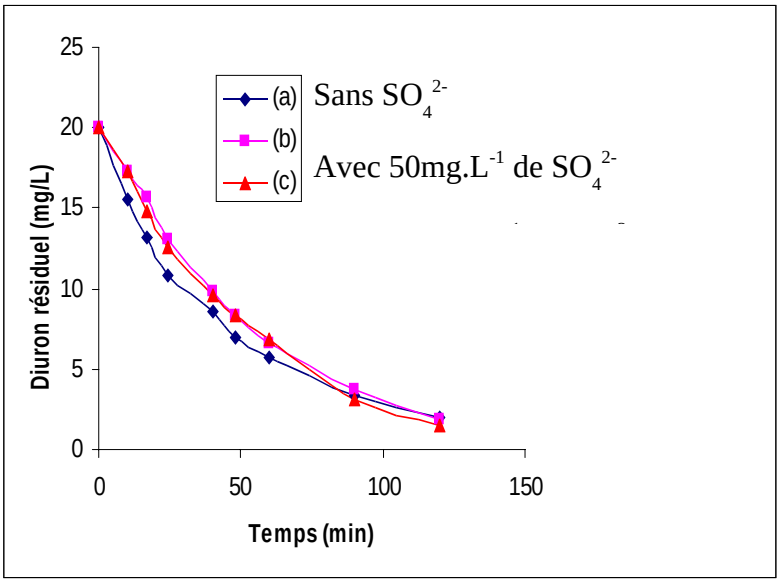


Figure III.29 : Effet de l'ion SO_4^{2-} sur la photodégradation du diuron en présence du média 1048

Cela pourrait s'expliquer par deux effets apparemment opposés qui se neutralisent presque. Il s'agit de l'adsorption des ions SO_4^{2-} à la surface du TiO_2 entraînant le blocage des sites actifs du catalyseur, et qui par suite réagissent avec les tous – positifs [46] suivant l'équation III-10:

$$h^+ + SO_4^{2-} \rightarrow SO_4^{\bullet -} \qquad \text{(IIII-10)}$$

L'effet de l'adsorption resterait plus forte que la formation des radicaux anions $SO_4^{\bullet -}$ quel que soit le catalyseur utilisé.

III.6.4.4. Effet de mélange d'ions nitrate, ammonium et sulfate

Comme nous l'avons déjà écrit, des ions sont communément présents dans les eaux naturelles. Leurs effets apparemment individuels peuvent être conjugués afin de favoriser ou inhiber la cinétique de disparition d'un polluant dans l'eau. Pour évaluer l'influence du mélange des ions nitrate, ammonium et sulfate, nous avons dissout KNO_3, NH_4Cl et Na_2SO_4 dans un volume de 500mL de diuron $(20mg \cdot L^{-1})$, de telle sorte à obtenir les concentrations suivantes : $40mg \cdot L^{-1}$ de NO_3^-, à $20mg \cdot L^{-1}$ de NH_4^+ et à $100mg \cdot L^{-1}$ de SO_4^{2-}. Les résultats sont donnés par les figures III.30, III.31 et III.32 respectivement avec les catalyseurs TiO_2 P 25, TiO_2 PC 500 et le *média 1048*. Les courbes sont assez proches de celles obtenues avec l'ion nitrate et l'ion ammonium seul. Cela suppose que cet élément a plus d'effet que les deux autres. L'utilisation du "*média 1048*" nous parait assez bonne puisque la présence d'ions minéraux en solution n'altère pas son activité photocatalytique.

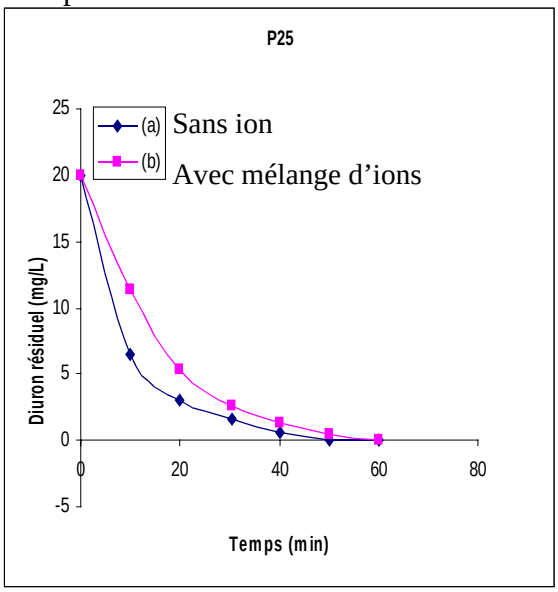


Figure III.30 : Effet de mélange d'ions sur la photodégradation du diuron en présence de TiO_2 P 25

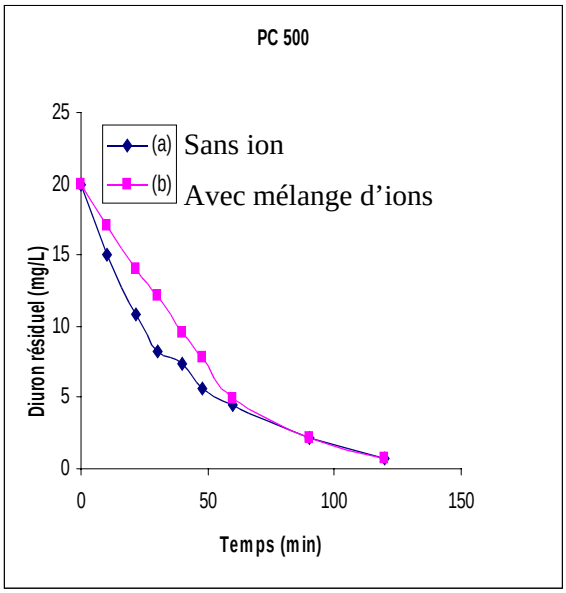


Figure III.31 : Effet de mélange d'ions sur la photodégradation du diuron en présence de TiO_2 PC 500

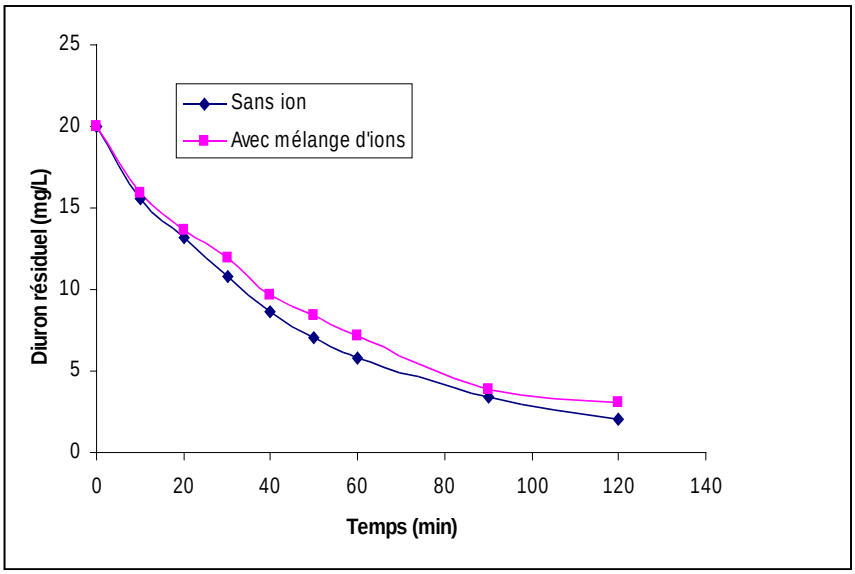


Figure III.32 : Effet de mélange d'ions sur la photodégradation du diuron en présence du média 1048

Composition du mélange : 40mg.L^{-1} de NO_3^- ; 20mg.L^{-1} de NH_4^+ et 100mg.L^{-1} de SO_4^{2-}

III.6.4.5. Conclusion sur l'effet des ions

De façon globale, il convient de relever que la présence d'ions minéraux en occurrence les ions nitrate, ammonium et sulfate ont très peu d'effet sur la photodégradation du diuron. L'empoisonnement de la surface du catalyseur qu'aurait occasionné leur présence est très faible.

III.7. REALISATION ET UTILISATION DE REACTEUR SEMI – PILOTE

Nous avons montré qu'il était possible de traiter de l'eau contenant du diuron par photocatalyse hétérogène. Cependant, nous avons utilisé la lumière artificielle et de petits volumes de solution (500 mL). Le traitement de l'eau de boisson nécessite des volumes beaucoup plus grands et par conséquent l'utilisation de la lumière artificielle pourrai entraîner un surcout trop important pour les pays en voie de développement, d'où l'idée d'utiliser la lumière naturelle (le soleil) comme source lumineuse. Cette énergie gratuite est accessible à

tous et particulièrement abondante sous les tropiques. Nous rappelons que des études de photocatalyse [37] ont déjà montré l'efficacité de la lumière naturelle.

III.7.1. Réalisation du réacteur

Nous avons montré qu'il existe une quantité optimale de catalyseur. Cette quantité est généralement fonction de la surface et du volume irradié du réacteur. La photocatalyse serait plus un phénomène de surface qu'une quantité massique de catalyseur à irradier. La réalisation d'un réacteur pour traiter de grands volumes d'eau reviendrait donc à agrandir la surface exposée à la lumière de ce réacteur.

La réalisation de notre réacteur semi – pilote a donc été faite dans le but d'utiliser la lumière solaire, mais également de traiter des volumes relativement importants (environ 20L) en augmentant la surface irradiée du réacteur. Cependant, le débit maximal (28 $L.h^{-1}$) de la pompe utilisée nous a emmené à ne travailler que sur un volume de deux litres. Le réacteur (figure III.33) est une cuve en PMMA dont la longueur est de 1 mètre et la largeur de 0,7 mètre. Il est incliné d'un angle de 45° environ par rapport au sol et cela pour mieux l'orienter vers le soleil. Le reste du circuit est composé d'une pompe, d'un réservoir contenant la solution à dépolluer constamment agitée et du réacteur lui-même. Ces éléments sont reliés entre eux par des tuyaux dans lesquels circulent l'eau à traiter dès que la pompe est mise en marche.

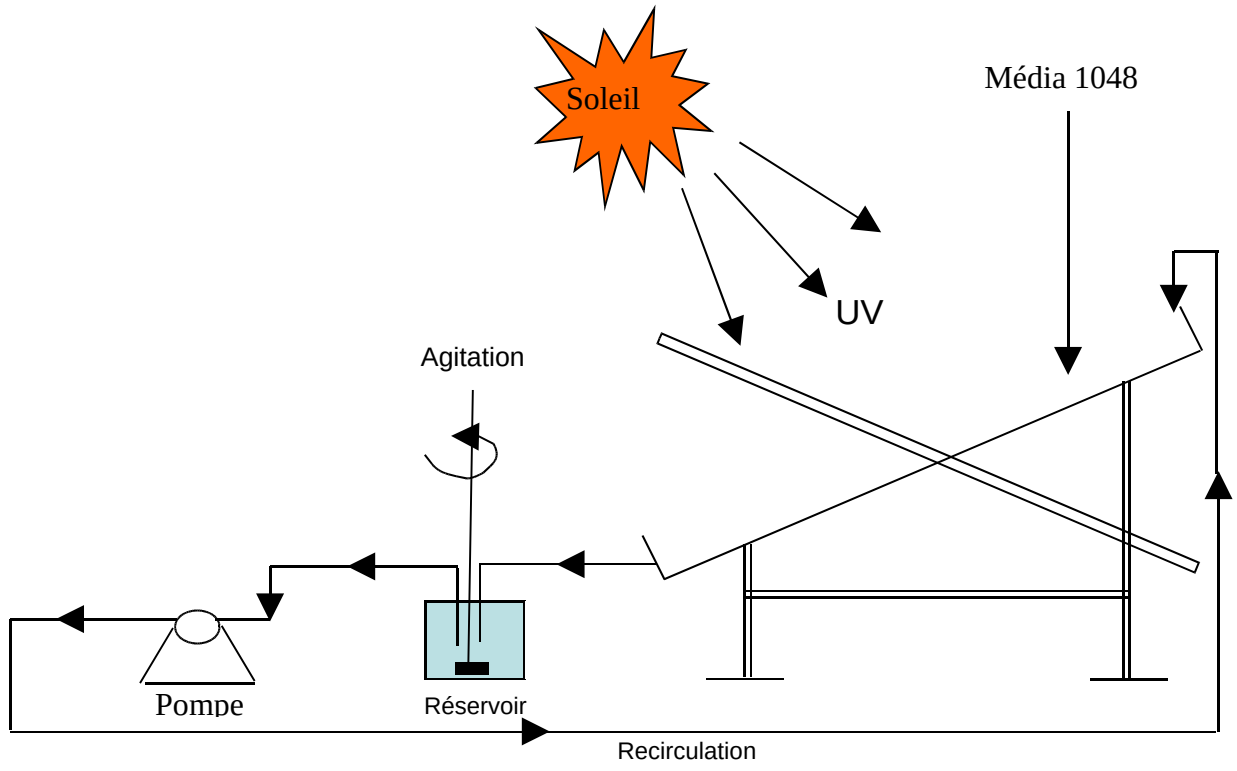


Figure III.33 : Schéma du réacteur semi – pilote

III.7.2. Dégradation photocatalytique du polluant

Dans le cadre de la dégradation photocatalytique du polluant avec le réacteur semi-pilote, deux litres (2 L) de solution sont introduits dans le réservoir couvert de plastique noir empêchant la lumière d'atteindre directement la solution. La pompe est réglée à son débit maximal et le contact polluant – catalyseur a lieu en mode dynamique. Le système est laissé dans l'obscurité pendant environ deux heures, temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption en mode dynamique. Un échantillon est prélevé au temps t_0 de l'expérience, puis le système est porté au soleil où a lieu l'irradiation. Des échantillons sont prélevés à différents temps et analysés au CLPH. L'irradiation dure cinq heures environ.

Les courbes de la figure III.34 donnent l'allure de la disparition photocatalytique du diuron pendant la durée d'irradiation. Il s'agit de l'utilisation du même papier Ahlstrom (*média 1048*) pour la dégradation de deux solutions de polluant de concentration initiale de 20 $mg.L^{-1}$. Les graphes peuvent être subdivisées en deux parties :

- Une première partie située dans la zone négative des abscisses (temps) correspondant à l'adsorption dans l'obscurité. Elles montrent que l'adsorption en mode dynamique est relativement plus forte qu'en mode statique.
- Une deuxième partie située en zone positive des abscisses. C'est la photodégradation proprement dite du polluant.

La diminution du polluant est régulière dans les deux cas d'utilisation du catalyseur. Au bout de cinq heures d'irradiation, tout polluant a quasiment disparu. L'ordre de la cinétique de dégradation est toujours 1 comme l'indique la figure III.35 avec des coefficients de corrélation de 0,9961 et de 0,9969. L'ordre n'est donc pas fonction de la sour

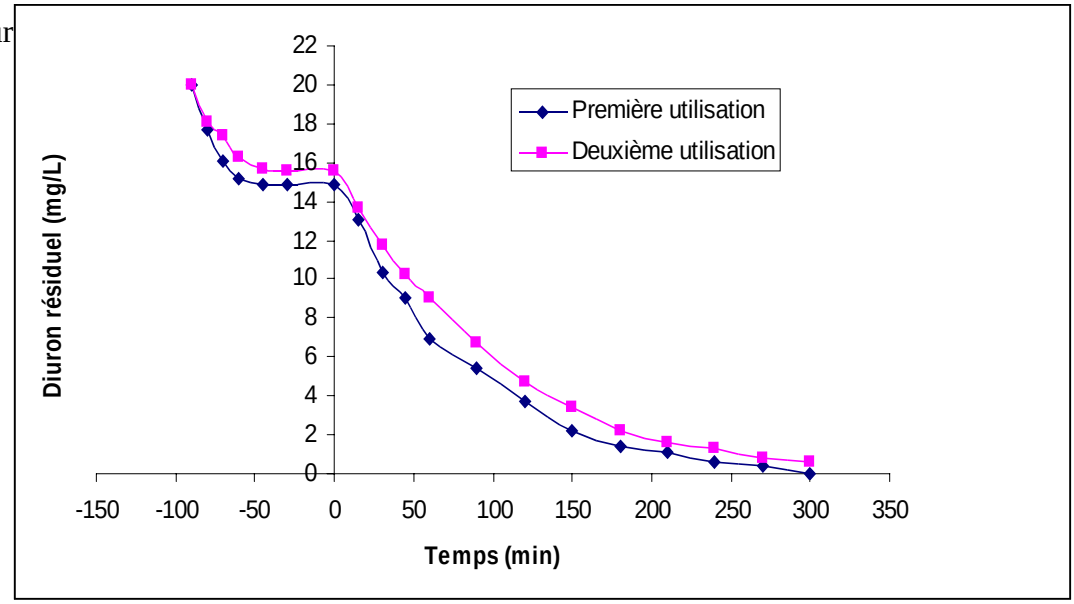


Figure III.34 : Cinétiques de photodégradation du diuron en présence du catalyseur supporté

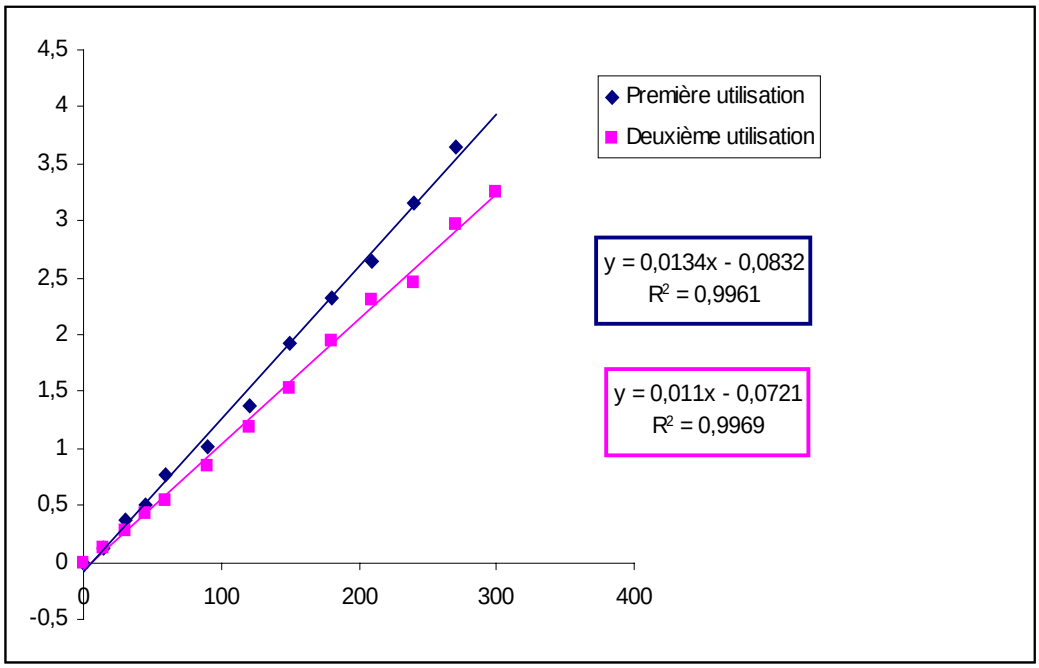


Figure III.35 : Vérification de l'ordre cinétique de la réaction de photodégradation au soleil

La minéralisation de l'azote a été déterminée comme décrit en III.4.4.2 dans le présent chapitre. Les résultats sont donnés dans le tableau III.10.

Tableau III.10 : Minéralisation de l'azote du diuron par irradiation solaire

Expériences	NO_3^-	$N - NO_3^-$	NH_4^+	$N - NH_4^+$	N_{Exp}	N_{Th}	%N
Expérience N°1	10,18	2,30	2,85	2,22	4,52	4,8	94,17
Expérience N°2	10,03	2,26	2,97	2,31	4,57	4,8	95,21

Les résultats montrent une assez bonne minéralisation de l'atome d'azote c'est-à-dire donc de la fonction urée. Cette destruction de la fonction urée nous semble assez intéressante dans la mesure où elle est principalement la première source de toxicité de la molécule même si le noyau benzénique pourrait présenter des inquiétudes avec la présence d'atomes de chlore.

Faute de temps, mais aussi de conditions climatiques acceptables (ensoleillement insuffisant) sur le site de Saint-Avold, nous n'avons pas eu le temps de confirmer ni d'approfondir ces résultats.

III.8. CONCLUSION

Au terme de ce chapitre, force est de constater que la photocatalyse hétérogène est une technique émergente et efficace de dépollution des eaux.

Les catalyseurs commerciaux en poudre utilisés ont montré une très bonne activité photocatalytique vis-à-vis du diuron qui est connu pour être un composé difficilement biodégradable. Sa demi-vie de plus de 300 jours est réduite à environ 9 minutes et 27 minutes en présence respectivement de TiO_2 P 25 et TiO_2 PC 500.

Concernant le catalyseur supporté, les tests effectués sont encourageants, surtout en ce qui concerne le réacteur semi-pilote. En effet, même si les cinétiques de photodégradation du diuron sont inférieures à celles obtenues avec les poudres du catalyseur en suspension, l'irradiation solaire permet une élimination quasi-complète du polluant. De plus, la possibilité d'une réutilisation facile du support-TiO_2 est un avantage non moins important. Il est également possible d'adapter ce procédé à une plus grande échelle avec une utilisation immédiate de l'eau traitée. Les eaux étant naturellement riches en ions inorganiques, un autre avantage est leur faible influence sur la cinétique de dégradation du polluant organique dans les gammes de concentrations étudiées.

Dans le cas de la Côte d'Ivoire, l'utilisation du soleil comme unique source énergétique serait donc un atout indéniable. Cependant, la toxicité non négligeable des minéraux susceptibles d'être formés (ions nitrite, nitrate, ammonium, sulfure, etc.) selon la nature du polluant de départ, nous emmène à envisager l'utilisation du charbon actif en combinaison ou du moins comme complément à la photocatalyse. Des charbons actifs préparés dans des conditions économiques à partir de coques de noix de coco seraient un excellent complément.

Références

[1] R. M. RAMIREZ ZAMORA, R. SEUX (1999), Oxydation du diuron et identification de quelques sous – produits de la réaction. *Revue des sciences de l'eau* 12/3, 545 – 560

[2] S. GIOCOMAZZI, N. COCHET (2004), Environmental impact of diuron transformation: a review. *Chemosphere* 56, 1021 – 1032

[3] S. SALVESTRINI, P. DI CERBO, S. CAPASSO (2002), Kinetics of chemical degradation of diuron. *Chemosphere* 48, 69 – 73

[4] M. EL MADANI, C. GUILLARD, N. PEROL, J. M. CHOVELON, M. EL AZZOUZI, A. ZRINEH, J. M. HERRMANN (2006), Photocatalytic degradation of diuron in aqueous solution in presence of two industrial titania catalysts, either as

suspended powders or deposited on flexible industrial photoresistant papers. *Applied Catalysis B: Environmental* 65, 70 – 76

[5] S. MALATO, J. CACERES, A. R. FERNANDES – ALBA, L. PIEDRA, M. D. HERNANDO, A. AGUERA, J. VIAL (2003), Photocatalytic treatment of diuron by solar photocatalysis: Evaluation of main intermediates and toxicity. *Environ. Sci. Technol.* 37, 2516 – 2524

[6] Association de Coordination Technique Agricole (ACTA) (2004), Index phytosanitaire, 40ème édition p804

[7] G. MIQUEL (2003), Office Parlementaire d'Evaluation des Choix Scientifiques et Technologiques. Rapport 215 Tome 2

[8] J. M. PORTAL, M. BABUT, M. SCHIAVON (1992), Etat de contamination des eaux de captage de Sainte Geneviève (54), par différents produits phytosanitaires. Colloque Phyt'Eau Eau – Produits Phytosanitaires à usages agricoles et connexes, 19 – 24

[9] H. OKAMURA (2002), Photodegradation of the antifouling compounds Irgarol 1051 and diuron released from a commercial antifouling paint. *Chemosphere* 48, 43 – 50

[10] M. H. LAMOREE, C. P. SWART (2002) Determination of diuron and the antifouling paint biocide Irgarol 1051 in Dutch marinas and Coastal waters. *J. Chromatogr. A.* 970, 183 – 190

[11] H. OKAMURA, T. WATANABE, I. AOYAMA, M. HASOBE (2002), Toxicity evaluation of new antifouling compounds using suspension – cultured fish cells. *Chemosphere* 46, 945 – 951

[12] K.V. THOMAS, T. W. FILEMAN, J. W. READMAN, M. WALDOCK (2001), Antifouling paint biocides in the UK Coastal environment and potential risks of biological effects. *Mar. Pollut. Bull.* 42, 677 – 688

[13] A. B. A. BOXALL, S. D. COMBER, A. U. COMBER, J. HOWCROFT, N. ZAMAN (2000), Inputs, monitoring and fate modelling of antifouling biocides in UK estuaries. *Mar. Pollut. Bull.* 40, 898 – 905

[14] Ministère de l'Etat, Ministère de l'Agriculture (2003), Catalogue Phytosanitaire de Côte d'Ivoire

[15] G.FLEISCHER, V. ANDOLI, M. COULIBALY, T. RANDOLPH (1998), Analyse socio-économique de la filière des pesticides en Côte d'Ivoire, Série de Publications du Projet de Politique des Pesticides N°06/F

[16] R. D. HIRSCH (1993), Le riz et les politiques rizicoles en Côte d'Ivoire 1960 – 1993. Caisse de Développement, Département des Politiques et des Etudes, Paris

[17] G. PALLIX (1995), Evaluation de l'impact sur l'environnement de la dévaluation du FCFA. Rapport préparé par le BDPA – SCETAGRI pour le Ministère de la Coopération, Paris

[18] H. KARAKI (1997), Contribution à l'évaluation du niveau de contamination par les résidus organochlorés dans le sol de la région de Buyau. – Cas de trois plantations périphériques du lac. *Diplôme d'Etudes Approfondies en Sciences de l'Environnement de l'Université d'Abobo – Adjamé*

[19] K. ABOUA (1996), Etude de la contamination par les résidus organochlorés de trois biotopes aquatiques de la région de Buyau à travers les matrices de poissons (Tilapia Sp) et sédiments. *Diplôme d'Etudes Approfondies en Sciences de l'Environnement de l'Université d'Abobo – Adjamé*

[20] M. H. PEREZ, G. PENUELA, M. I. MALDONADO, O. MALATO, P. FERNANDEZ-IBANEZ, I. OLLER, W. GERNJAK, S. MALATO (2006), Degradation of pesticides in water using solar advanced oxidation process. *Applied Catalysis B: Environmental* 64, 272 – 281

[21] A. G. AGRIOS, P. PICHAT (2006), Recombination rate of photogenerated charges versus surface area: Opposing effects of TiO_2 sintering temperature on photocatalytic removal of phenol, anisole and pyridine in water. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 180, 130 – 135

[22] D. ROBERT, B. DONGUI, J.-V. WEBER (2003), Heterogeneous photocatalytic degradation of 3-nitroacetophenone in TiO_2 aqueous suspension. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 156, 195 – 200

[23] V. N. H. NGUYEN, R. AMAL, D. BEYDOUN (2005), Photocatalytic reduction of selenium ions using different TiO2 photocatalysts. *Chemical Engineering Science* 60, 5759 – 5769

[24] S. LACOMBE, T. H. TRAN-THI, C. GUILLARD, J-M. HERRMANN, V. KELLER-SPITZER, N. KELLER, S. LACOMBE, M. T. MAURETTE, P. PICHAT, T. PIGOT, C. PULGARIN, A-G RINCON, D. ROBERT (2007), La photocatalyse pour l'élimination des polluants. *L'actualité chimique* n° 308 – 309, 2 - 16

[25] J. L. LUCAS VAZ, A. BOUSSAOUD, Y. A. ICHOU, M. PETIT – RAMEL (1998), Photominéralisation de l'uracile et des 5 – halogeno – uraciles sur le dioxyde de titane. Effet du pH et de quelques anions sur la photodégradation de l'uracile. *Analusis* 26, 83 – 87

[26] R. P. HANSEN, R. P. GRAIG (1954), The adsorption of Aliphatic Alcohols and Acids from Aqueous solutions by Non – porous carbons. *J. Phys. Chem*. 58, 211 – 215

[27] D. ROBERT, S. PARA, C. PULGARIN, A. KRZTON, J. – V. WEBER (2000), Chemisorption of phenols and acids on TiO_2 surface. *Applied Surface Science* 167, 51 – 58

[28] E. PUZENAT, H. LACHHEB, M. KARKMAZ, A. HOUAS, C. GUILLARD, J. M. HERRMANN (2003), Fate of nitrogen atoms in the photocatalytic degradation of industrial (Congo red) and alimentary (amaranth) azo dyes. Evidence for

mineralization into gaseous dinitrogen. *International Journal of Photoenergy* 5, 51 – 58

[29] S. PARA, S. E. STANCA, I. GUASAQUILLO, K. R. THAMPI (2004), photocatalytic degradation of atrazine using suspended and supported TiO_2. *Applied Catalysis B: Environmental* 51, 107 – 116

[30] E. KUSVURAN, A. SAMIL, O. M. ATANUR, O. ERBATUR (2005), Photocatalytic degradation kinetics of di – and tri – substituted phenolic compounds in aqueous solution by TiO_2/UV. *Applied Catalysis B: Environmental* 58, 211 – 216

[31] PRAMAURO E., VICENTI M., AUGUGLIARO V., PALMISANO L. (1993) Photocatalytic degradation of Monuron in aqueous TiO_2 dispersions *Environ. Sci. Technol*. 27:1790.

[32] LOW G.K., MCEVOY S.R., MATTHEWS R.W. (1991), Formation of nitrate and ammonium ions in titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of organic compounds containing nitrogen atoms *Environ. Sci. Technol*. 25 : 460-467

[33] A. PISCOPO (2002), Chimie solaire et traitements photocatalytiques des eaux polluées: Applications aux traitements sélectifs et exemples de catalyseurs supportés. *Thèse de doctorat de l'Université de Metz*

[34] A. MILLS, S. HODGEN, S. K. LEE (2005), Self – cleaning titania films: an overview of direct, lateral and remote photo – oxidation processes. *Res. Chem. Intermed*. 31, 295

[35] A. PISCOPO, D. ROBERT, C. MARZOLLIN, J. V. WEBER (2000), TiO_2 supported on glass fiber for the photocatalytic degradation of benzamide, *J. of Mat. Scien. Lett*. 19, 683

[36] A. DANION, J. DISDIER, C. GUILLARD, F. ABDELMALEK, N. JAFFREZIC-RENAULT (2004), Characterization and studyof a single – TiO2 – coated optical fiber reactor. *Appl. Catal. B: Environ.* 52, 213 – 223

[37] C. GUILLARD, J. DISDIER, C. MONNET, J. DUSSAUD, S. MALATO, J. BLANCO, M. I. MALDONADO, J.-M. HERMANN (2003), Solar efficiency of a new deposited titania photocatalyst: chlorophenol, pesticide and dye removal applications. *Applied Catalysis B: Environmental* 46, 319 – 332

[38] D. ROBERT, F. ROHR, J. V. WEBER (1997), Influence de quelques facteurs sur la photodégradation catalytique de l'acide acétique en solution aqueuse par le TiO_2. *Compte Rendus de l'Académie des Sciences – Séries II B* 325, 733 – 738

[39] S. QOURZAL, M. TAMIMI, A. ASSABANE, Y. A. ICHOU (2003), Influence de certains paramètres physico-chimiques sur la dégradation photocatalytique du $\beta - naphtol$ en présence de TiO_2. *Phys. Chem. News* 14, 85 – 91

[40] J. P. S. VALENTE, P. M. PADILHA, A. O. FLORENTINO (2006), Studies on the adsorption and kinetics of photodegradation of a model compound for heterogeneous photocatalysis onto TiO_2. *Chemosphere* 64, 1128 – 1133

[41] W. Y. WANG, Y. KU (2007), Effect of solution pH on the adsorption and photocatalytic reaction behaviours of dyes using TiO_2 and Nafion – coated TiO_2. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 302, 261 – 268

[42] L. LHOMME, S. BROSILLON, D. WOLBERT, J. DUSSAUD (2005), Photocatalytic degradation of phenylurea, chlortoluron, in water using an industrial titanium dioxide coated media. *Allied Catalysis B: environmental* 61, 227 – 235

[42] S. PARA, J. OLIVERO, C. PULGARIN (2002), Relationships between physicochemical properties and photoreactivity of four biorecalcitrant phenylurea herbicides in aqueous TiO_2 suspension. *Apllied Catalysis B: environmental* 36, 75 – 85

[43] C. GUILLARD, H. LACHHEB, A. HOUAS, M. KSIBI, E. ELALOUI, J. – M. HERRMANN (2003), Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO_2 comparison of the efficiency of

powder and supported TiO_2. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 158, 27 – 36

[44] J. – C. D'OLIVEIRA, G. AL – SAYYED, P. PICHAT (1990), Photodegradation of 2 – and 3 – chlorophenol in titanium dioxide aqueous suspensions. *Environ. Sci. Technol*. 24, 990 – 994

[45] G. K. – C. LOW, S. R. McEVOY, R. W. MATTHEWS (1991), Formation mediated photocatalytic degradation of organic compounds containing nitrogen atoms. *Environ. Sci. Technol*. 25, 460 – 467

CHAPITRE IV :

ELIMINATION DU DIURON DE L'EAU PAR ADSORPTION SUR CHARBON ACTIF PREPARE A PARTIR DE COQUES DE NOIX DE COCO

INTRODUCTION

Les méthodes de traitement des eaux sont nombreuses et variées. Mais l'une des techniques les plus efficaces reste l'adsorption des polluants par des matériaux poreux. Le charbon actif est de loin le matériau poreux le plus utilisé. Récemment, de nombreuses études ont été faites sur la transformation de déchets solides [1 – 3], et surtout en charbon actif [4]. L'un des problèmes majeurs auxquels doit faire face la ville d'Abidjan est la gestion rigoureuse de ses déchets. Le présent travail rentre dans ce cadre. En effet, les coques de noix de coco constituent des déchets abondants difficilement biodégradables dans les pays tropicaux et particulièrement en Côte d'Ivoire. Après extraction du lait de coco, les coques de noix de coco sont considérées comme déchets domestiques. Ces déchets s'amoncellent car difficilement biodégradables. Pourtant, en dépit de leurs potentielles sources d'énergie, elles sont peu étudiées. Leurs caractéristiques cinétiques restent pratiquement ignorées et le pays continue d'importer du charbon actif pour diverses applications notamment en ce qui concerne le traitement de l'eau de boisson. C'est pourquoi il est nécessaire de préparer du charbon actif à partir de coques de noix de coco. Leur utilisation serait un double gain pour l'environnement ivoirien.

IV.1. MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES

IV.1.1. Matières premières utilisés

Les matières végétales soumises au traitement thermique dans cette étude sont essentiellement les coques de noix de coco issues de la Côte d'Ivoire. Pour mieux comprendre le processus de décomposition des coques de noix de coco, nous avons également étudié ses constituants essentiels que sont le xylane, la cellulose et la lignine. Ces produits sont fournis par :

- Le xylane est produit par la société Sigma (from Birchwood, CAS 9014 – 63 – 5)
- La cellulose est microcristalline (Merck, Cat. N° 102330)
- La lignine est fournie par la société Aldrich (oganosolv, CAS 8068 – 03 – 9)

Cependant seules les coques de noix de coco ont subi le phénomène d'activation avant d'être utilisées pour le traitement de l'eau.

IV.1.2. Réacteur d'activation (four)

La carbonisation des coques de noix de coco est effectuée dans un réacteur cubique en acier inoxydable de 20 cm d'arête environ. L'intérieur du réacteur est relié à un thermomètre permettant le contrôle de la température. Le réacteur dispose d'une entrée de gaz et d'une sortie des différents gaz susceptibles d'être formés comme le montre la figure IV.1. Il est chauffé par un four muni d'un programmeur – régulateur de température. Ce système permet de choisir la vitesse de montée en température, le niveau et la durée du palier de la température finale.

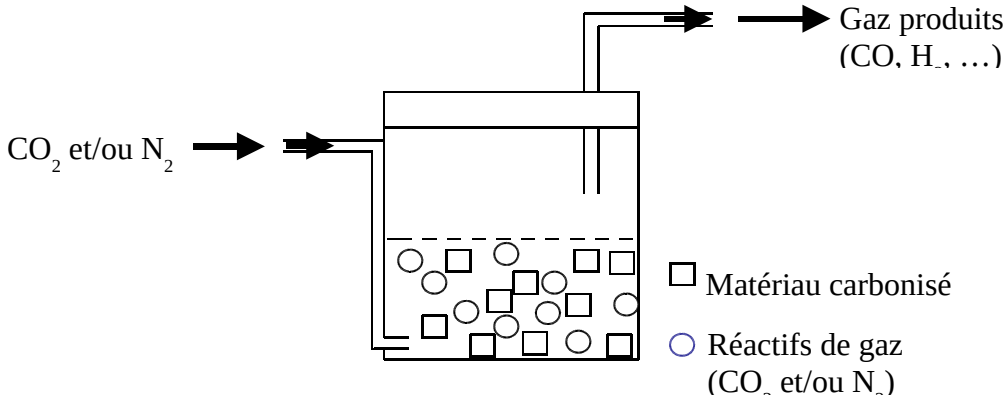


Figure IV.1 : Schéma du réacteur inoxydable

IV.1.3. Analyse thermogravimétrique et rappels théoriques

La carbonisation (ou pyrolyse) est la transformation de la matière première en matériau carboné par décomposition thermique et sous atmosphère inerte. Au cours de cette étape, plusieurs réactions sont observées allant de la réaction de déshydratation intramoléculaire pour des températures inférieures à 260°C à la réaction d'aromatisation de type Diels – Alder pour des températures supérieures à 400°C en passant par les réactions de dépolymérisation entre 240°C et 300°C.

Au cours de cette carbonisation, les atomes de carbone se réarrangent de façon aléatoire pour former des cycles aromatiques. Cet arrangement entraîne selon T. Wigmans [5] la formation entre les feuillets d'interstices encore appelés pores. Selon S. Lautrette [6], les propriétés du résidu carboné obtenu après carbonisation diffèrent selon la nature, les propriétés physiques du précurseur, le taux du chauffage et la température finale.

Avant donc de s'intéresser à la carbonisation de la matière première, il convient de déterminer la température finale de carbonisation : température à laquelle le meilleur rendement en matière solide est obtenue. C'est pourquoi, selon nous, les analyses

thermogravimétriques des coques de noix de coco et de ses constituants essentiels doivent être effectuées.

IV.1.3.1. Thermogravimètre

Pour l'analyse thermogravimétrique (ATG) et la thermogravimétrie différentielle (DTG), nous avons utilisé un thermogravimétre de marque SETARAM 92 (TG), avec un creuset en oxyde de silicium. L'argon a été introduit comme gaz inerte lors de la pyrolyse avec un débit de 50 $mL.mn^{-1}$. Les coques de noix de coco sont broyées en poudre à l'aide d'un moulin à café. Le diamètre des grains est inférieur à 200µm.

La programmation en température est la suivante :

i) De la température ambiante à 100°C à la vitesse de chauffage de 10°$C.min^{-1}$ pour le séchage de l'échantillon

ii) Séchage isotherme à 100°C pendant 10 min

iii) Elévation de la température de 100°C à 600°C pour la pyrolyse et le dégagement de composés volatiles à différentes vitesses de chauffage (2, 3, 5, 6 ou 10°$C.min^{-1}$)

iv) Une transformation isotherme à 600°C pendant 10 mn.

La perte de masse et la vitesse de perte de masse ont été enregistrées à l'aide d'un logiciel spécifique conçu par la société SETARAM comme fonction du temps et/ou de la température.

Pour déterminer les paramètres cinétiques de la pyrolyse lente, différentes méthodes sont disponibles [7,8]. Elles sont basées sur des suppositions différentes faites pour simplifier la complexité des réactions qui se produisent pendant le processus de pyrolyse. En effet, la vitesse de réaction en analyse thermogravimétrique (ATG) peut être définie par la variation du degré de conversion (α) en fonction du temps ou de la température. Le degré de conversion est typiquement calculé selon [8] par :

$$\alpha = \frac{w_o - w_t}{w_o - w_f} \qquad \text{(IV-1)}$$

où w_o, w_t et w_f sont respectivement les masses mesurées à l'instant initial, au temps t et à la fin du processus spécifique de conversion ou de dégradation.

De nombreuses études [7 – 11] définissent la vitesse de perte de masse dans les conditions isothermes comme une fonction linéaire de la façon suivante :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) f(\alpha) \qquad \text{(IV-2)}$$

où f(α) dépend du mécanisme de conversion ou de dégradation. La fonction $k(T)$ est usuellement décrite par la loi d'Arrhenius :

$$k(T) = A\exp(\frac{-E}{RT}) \qquad \text{(IV-3)}$$

où A est le facteur pré exponentiel (min^{-1}), E l'énergie d'activation ($J.mol^{-1}$), R la constante des gaz parfaits (R = 8,314 $J.mol^{-1}.K^{-1}$) et T la température absolue (K).

En combinant les équations (IV-2) et (IV-3), la vitesse de la réaction s'écrit alors :

$$\frac{d\alpha}{dt} = A\exp(\frac{-E}{RT}) f(\alpha) \qquad \text{(IV-4)}$$

En régime dynamique, l'évolution de la température est généralement linéaire et s'écrit comme suit : $T = T_0 + \beta t$ où T_0 est la température initiale, β la vitesse de chauffe (β est constant) et $\beta = \frac{dT}{dt}$. Ainsi, l'expression cinétique de la vitesse de réaction en régime dynamique s'écrit en fonction de la température :

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta}\exp(\frac{-E}{RT}) f(\alpha) \qquad \text{(IV-5)}$$

ou bien

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta}\exp(\frac{-E}{RT})dT \qquad \text{(IV-6)}$$

En intégrant l'équation (IV-6) entre les limites de température initiale T_0 correspondant au degré de conversion α_0 et la température T_P du pic de conversion α_P on obtient :

$$\int_{\alpha_o}^{\alpha_p} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta}\int_{T_o}^{T_p} \exp(\frac{-E}{RT})dT \qquad \text{(IV-7)}$$

La fonction $g(\alpha)$, appelée intégrale de conversion est obtenue si T_0 est faible et entraînant $\alpha_o \approx 0$ et en considérant qu'aucune réaction n'a lieu entre 0 et T_0 :

$$g(\alpha) = \int_{0}^{\alpha_p} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta}\int_{0}^{T_p} \exp(\frac{-E}{RT})d\alpha \qquad \text{(IV-8)}$$

Plusieurs méthodes ont été avancées pour déterminer les paramètres cinétiques de l'équation précédente. On peut citer entre autre la méthode de Kissinger [12] et la méthode de Flynn, Wall et Ozawa [13].

IV.1.3.2. Méthode de Kissinger [12]

La méthode de Kissinger est une des méthodes différentielles utilisées par les chercheurs pour déterminer l'énergie d'activation des solides. L'intérêt de cette méthode réside dans le fait qu'il n'est pas nécessaire de connaître le mécanisme réactionnel pour déterminer l'énergie d'activation. En effet, elle est donnée par l'équation :

$$Ln(\frac{\beta}{T_{\max}^2}) = \left\{ Ln(\frac{AR}{E}) + Ln[n(1-\alpha_{\max})^{n-1}] \right\} - \frac{E}{RT_{\max}} \qquad \text{(IV-9)}$$

où β est toujours la vitesse de chauffe, T_{max} la température au point d'inflexion de la courbe de perte de masse. La vitesse de conversion y est maximale. *A* le facteur pré exponentiel, *E* l'énergie d'activation, α_{max} est le degré de conversion en ce point et *n* est l'ordre de la réaction. De la courbe $Ln(\frac{\beta}{T_{\max}^2})$ en fonction de $\frac{1}{T_{\max}}$, on déduit *E*.

IV.1.3.3. Méthode de Flynn – Wall – Ozawa

C'est une méthode d'intégration basée sur des approximations. L'équation est donnée comme suit :

$$\log\beta = \log(\frac{AE}{g(\alpha)R}) - 2{,}315 - 0{,}457\frac{E}{RT} \qquad \text{(IV-10)}$$

où β, A, E, R et T ont les mêmes significations que dans la théorie de Kissinger.

Pour α = constant et en variant la vitesse de chauffe, la courbe de $\log\beta$ en fonction de $\frac{1}{T}$ permet d'évaluer l'énergie d'activation E.

IV.1.4. Prétraitement des coques de noix de coco ou carbonisation

La poudre de coque de noix de coco est mise dans le réacteur en acier inoxydable. L'ensemble du prétraitement thermique s'effectue sous balayage à l'azote (débit de 50mL.min^{-1}). Puis l'ensemble est chauffé au four pour être pyrolysé. Le four est programmé en température comme suit :

(i) Une montée de 5°C.min^{-1} de la température ambiante à 400°C.

(ii) Un palier d'une heure est nécessaire à cette température.

(iii) Enfin une descente libre en température jusqu'à la température ambiante

Le débit d'azote reste inchangé tout le long de la pyrolyse.

Les noix ainsi prétraitées sont écrasées jusqu'à obtenir des grains de diamètre compris entre 1,5 et 2,0 mm comme préconisé par Z. Hu *et al.* [14].

IV.1.5. Méthodes d'activation

Après l'étape de la carbonisation, le matériau n'est que faiblement poreux. Pour développer sa structure poreuse et rendre sa surface plus réactive, il doit subir un autre traitement thermique appelé activation. L'étape d'activation permet de générer une microstructure poreuse, et d'augmenter l'accessibilité à la structure interne, ainsi que de créer de nouveaux pores et d'élargir le diamètre de ceux déjà créés lors de la carbonisation. L'oxydation des atomes de carbone des cycles aromatiques produit des sites actifs (fonctions oxydées en surface) et des pores de diamètre important. Il existe deux modes d'activation :

- l'activation physique
- et l'activation chimique.

IV.1.5.1. Activation physique

L'activation physique s'effectue entre 650°C et 900°C, sous atmosphère oxydante (dioxyde de carbone, vapeur d'eau ou un mélange des deux) [15]. Selon D. Cazorola-Amoros *et al.* [16], la structure poreuse du charbon actif obtenu peut différer en fonction du gaz oxydant utilisé. En effet, J. Alcaniz-Monge *et al.* [17] soutiennent que l'utilisation du dioxyde de carbone comme agent oxydant favorise le développement de la microporosité alors que la vapeur d'eau favorise une porosité aux dimensions plus larges. Certains utilisent un mélange d'eau et de dioxyde de carbone [18].

Dans notre étude, nous avons utilisé le dioxyde de carbone comme gaz oxydant.

15 g de charbon déjà prétraité est placé dans le réacteur inoxydable. L'ensemble est ensuite porté au four dont la programmation en température est la suivante :

(i) Une montée de 10°C.min^{-1} de la température ambiante à 800°C.

(ii) Un palier d'une heure, deux heures ou trois heures est maintenu à cette température

(iii) Enfin une descente libre en température jusqu'à la température ambiante

L'activation est réalisée sous azote et dioxyde de carbone dont les débits sont fixés 50 $mL.min^{-1}$ pendant toute la durée de l'expérience (sauf pour le plateau de deux heures où le dioxyde de carbone a été arrêté à la température d'environ 700°C lors de la descente libre).

IV.1.5.2. Activation chimique

Contrairement à l'activation physique, l'activation chimique s'effectue sous gaz inerte mais à des températures relativement faibles (entre 400°C et 600°C) après imprégnation du précurseur par un agent activant qui peut être un acide ou une base. Dans notre cas, nous avons utilisé l'hydroxyde de potassium (KOH) comme agent activant [19].

Le protocole expérimental est détaillé comme suit :

10 g de charbon déjà prétraité est mis dans un bécher. On y ajoute une masse m_2 (5 ; 7,5 ; 10 ; ou 15 g) de cristaux de KOH. Le tout est bien mélangé. KOH est dissous par de l'eau distillée. Le mélange est porté à l'étuve à la température de 110°C jusqu'à évaporation complète de l'eau : c'est l'étape d'imprégnation. Le charbon imprégné est mis dans le réacteur en acier inoxydable et porté au four dont la programmation en température est la suivante :

(i) Une montée de $5°C.min^{-1}$ de la température ambiante à 450°C.

(ii) Un palier d'une heure à 450 °C

(iii) Enfin une descente libre en température jusqu'à la température ambiante

L'activation est faite en présence d'azote dont le débit est de 50 $mL.min^{-1}$ pendant toute la durée de l'expérience.

Le charbon sorti du four à la température ambiante est lavé abondamment à l'eau distillée puis à l'acide chlorhydrique (HCl 0,1 N) sous agitation pendant deux heures et de nouveau à l'eau distillée jusqu'à ce que le pH de l'eau filtrée soit compris entre 6,5 et 7.

IV.1.6. Analyseur micromeritics

La caractérisation d'un charbon actif nécessite la connaissance de sa surface spécifique. Cette surface est généralement déterminée par la méthode élaborée par Brunauer, Hemmet et Teller communément appelée méthode BET. Dans notre cas, la détermination de la surface spécifique ainsi que les dimensions et la distribution des pores a été faite 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.

IV.2. RESULTATS ET DISCUSSIONS

IV.2.1. Résultats et discussions des analyses thermogravimétriques

IV.2.1.1. Caractéristiques de la pyrolyse

La décomposition thermique des constituants essentiels de la matière végétale a déjà fait l'objet de nombreuses études (voir par exemple les références [20 et 21]) et les profils des courbes d'ATG de la lignine, de la cellulose et du xylane sont bien connues [22, 23].Comme le montrent les courbes de la figure IV.2, le xylane commence à se dégrader avant la cellulose et la lignine. Ceci est en accord avec la plupart des travaux de la littérature [24] qui indiquent que l'hémicellulose se décompose avant la cellulose et la lignine. A notre connaissance seuls F. Kifani-Sahban *et al.* [25] ont noté que la lignine subit une décomposition avant le xylane et la cellulose.

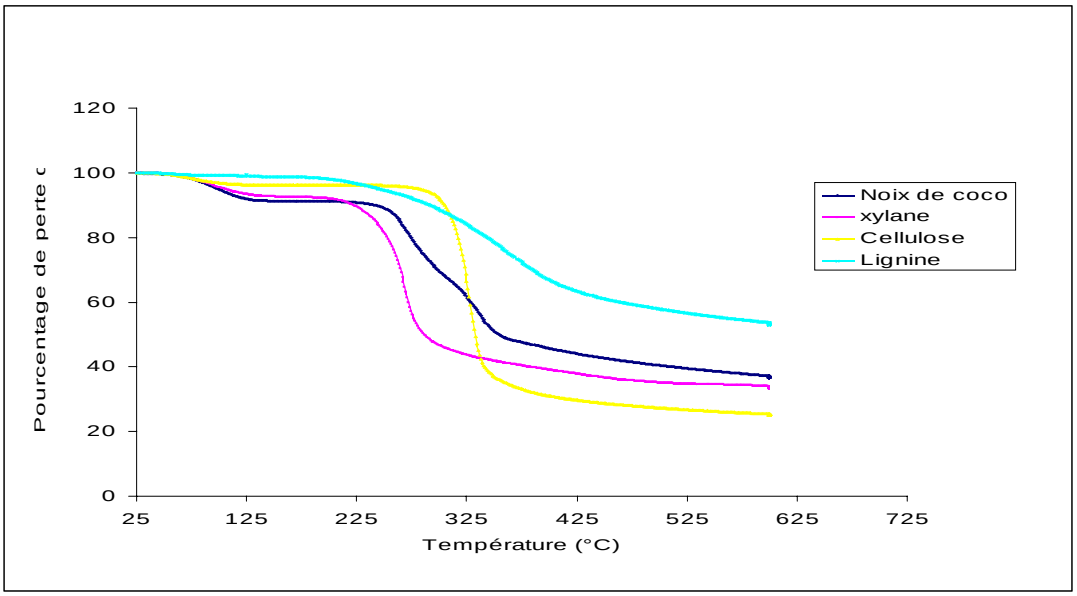


Figure IV.2 : Analyse thermogravimétrique des coques de noix de coco et de ses constituants essentiels à 5°C.mn^{-1}

La courbe de vitesse de perte de masse des coques de noix de coco (figure IV.3) présente, dans l'intervalle 230°C à 400°C, un premier pic à 273,53°C et un second à 339,41°C. Suivant cette figure, il est possible d'attribuer la vitesse atteinte par les coques de noix de coco à 273,53°C et à 339,73°C respectivement à la dégradation du xylane donc l'hémicellulose et à la cellulose. En effet, des chercheurs [22, 26] dans l'étude de différents

matériaux de la biomasse ont montré que le premier pic correspondait à la décomposition de l'hémicellulose et le second à celle de la cellulose. Cependant, même si la décomposition de la lignine dans l'intervalle 230°C à 400°C est masquée par celles du xylane et de la cellulose, le léger décalage entre les pics (pic 1 des coques de noix de coco et celui du xylane d'une part et d'autre part entre le pic 2 et celui de la cellulose) pourrait être expliqué par la participation de la lignine à la pyrolyse dans tout le domaine de température exploré.

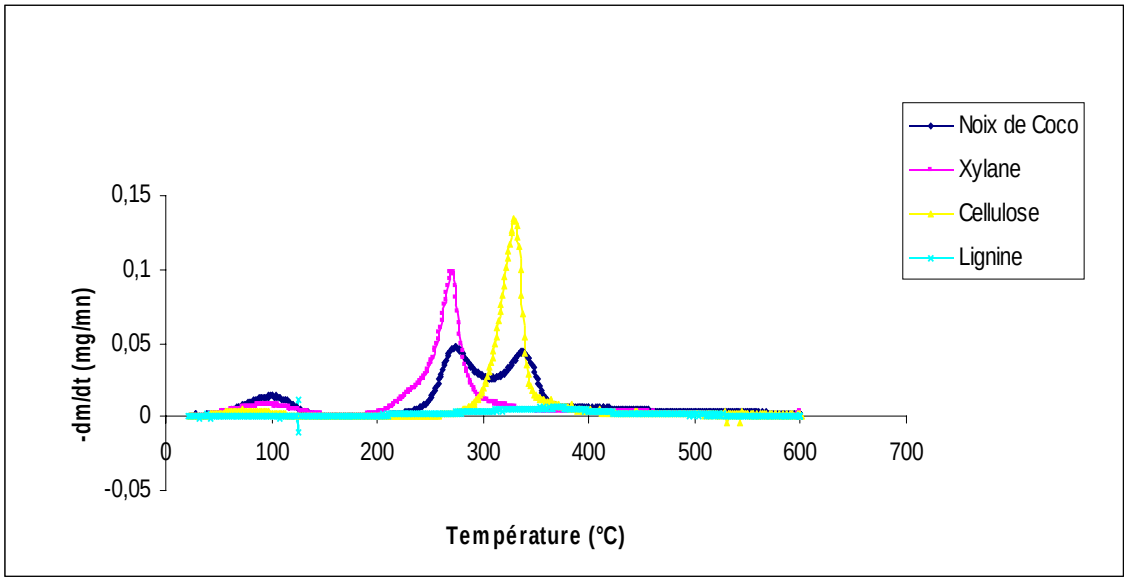


Figure IV.3 : Vitesses de perte de masse des coques de noix de coco et de ses constituants essentiels à 5°C.mn^{-1}

Les pourcentages en résidus à 600°C des coques de noix de coco à différentes vitesses de chauffage sont regroupés dans le tableau IV.1. Le meilleur rendement en solide est obtenu pour une vitesse de chauffage de $5°C \cdot mn^{-1}$.

Tableau IV.1: Rendement en solide à 600°C selon la vitesse de chauffage

Vitesse de chauffage $\left(°C \cdot mn^{-1}\right)$	2	3	5	6	10
% Résidus	35,08	35,87	36,57	36,39	35,05

IV.2.1.2. Rendement en matières volatiles et en solides

Les rendements en matières volatiles et en solide des différents composés étudiés ont été déterminés à partir des thermogrammes de la figure IV.2 et sont donnés dans le tableau IV.2. Le rendement en charbon de la lignine est nettement supérieur à celui du xylane lequel est supérieur à celui de la cellulose.

Le rendement en charbon des coques de noix coco est de 37%. Il est assez proche de celui du xylane. Cette valeur commence à être atteinte à partir de 450°C (figure IV.2). Cette température pourrait être choisie comme température maximale de pyrolyse.

Le rendement en résidus des coques de noix de coco est nettement supérieur à celui de l'eucalyptus [25] qui est de 20%. Le rendement obtenu en charbon au niveau des coques de noix de coco nous conforte dans notre hypothèse de départ selon laquelle les coques de noix de coco constitueraient une source d'énergie meilleure que le charbon de bois. Son utilisation est donc pour l'Etat de Côte d'Ivoire un atout majeur pour la protection de la flore et l'économie d'énergie.

Tableau IV.2 : Comparaison du rendement en matières volatiles et en solides à 600°C des différentes matières étudiés et de ceux de certains auteurs [25]

Matières	Rendements en charbon	Rendements en matières volatiles
Xylane	33%	67%
Cellulose	25%	75%
Lignine	53%	47%
Coques de noix de coco	37%	63%
Eucalyptus [25]	20%	80%

IV.2.1.3. Paramètres cinétiques

Les paramètres cinétiques des coques de noix de coco sont déterminés à partir de la théorie de Kissinger et de celle de Flynn – Wall – Ozawa dont nous rappelons ici respectivement par les équations IV-9 et IV-10.

$$Ln(\frac{\beta}{T_{max}^2}) = \left\{ Ln(\frac{AR}{E}) + Ln[n(1-\alpha_{max})^{n-1}] \right\} - \frac{E}{RT_{max}} \qquad \text{(IV-9)}$$

et

$$\log \beta = \log(\frac{AE}{g(\alpha)R}) - 2{,}315 - 0{,}457\frac{E}{RT} \qquad \text{(IV-10)}$$

Nous présentons dans le tableau IV.3 les températures enregistrées lorsque la cinétique de dégradation est maximale.

Tableau IV.3 : Températures T_{max} lorsque les vitesses de conversion sont maximales

Vitesses	2	3	5	6	10
T_{max} du pic 1	260,90	266,50	273,53	276,50	287,11
T_{max} du pic 2	328,68	336,95	339,41	343,07	346,51

Comme nous l'avons déjà dit, les courbes de vitesse de perte de masse des coques de noix de coco présentent deux pics. Les tracés (figure IV.4) suivant la méthode de Kissinger et celle de Flynn – Wall - Ozawa présentent également deux droites dont les pentes sont différentes selon l'intervalle de température. Les ruptures de pente tendent à prouver que la décomposition ne se fait pas de façon continue mais par étapes. En effet, il a été montré dans la littérature [23, 24] que la cinétique de décomposition du xylane, de la cellulose et de la lignine s'effectuait en une seule étape. Cela a également été confirmé par F. Kifani-Sahban *et al.* [25] par leurs tracés cinétiques.

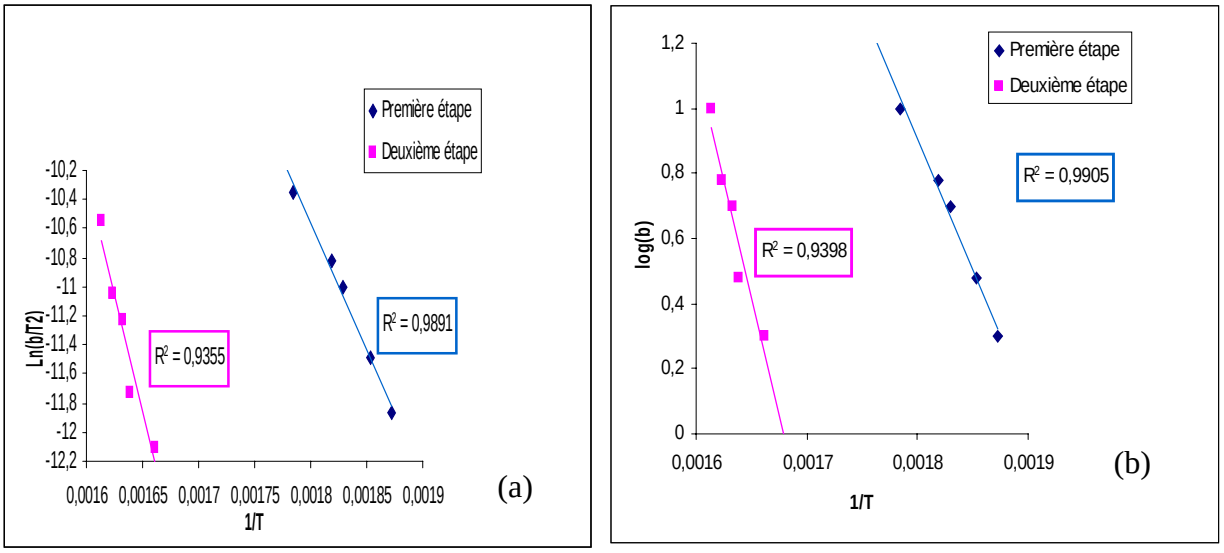


Figure IV.4 : Tracés cinétiques de la décomposition des coques de noix de coco
suivant la méthode de Kissinger
suivant la méthode de Flynn – Wall – Ozawa

Les coques de noix de coco présentent deux droites caractéristiques de deux réactions pour lesquelles nous avons précisé les paramètres cinétiques. Ces valeurs indiquent que les coques se dégradent en deux étapes et d'autre part que l'énergie d'activation de la première étape est beaucoup plus faible que celle de la deuxième. Les travaux de la littérature [9, 25] ont montré que l'énergie d'activation de l'hémicellulose est généralement plus faible que celle de la cellulose. Puisque la décomposition thermique des coques de noix de coco peut être présentée par une simple combinaison de la décomposition de chacun de ses constituants, nous attribuons la première étape à l'hémicellulose et la seconde à la cellulose et à la lignine.

Pour notre part, nous attribuons la première étape à l'hémicellulose d'autant plus que l'énergie d'activation obtenue pour cette étape est du même ordre de grandeur que celle de l'hémicellulose existant dans la littérature (tableau IV.4). Celle de la deuxième étape est du

même ordre de grandeur que la somme des énergies de décomposition de la cellulose et de la lignine. Elle serait donc due principalement à la décomposition de la cellulose et de la lignine.

Tableau IV.4 : Comparaison de nos paramètres avec ceux de certains auteurs

Auteurs	Matières	Paramètres		
		Intervalles de températures (°C)	Energies ($kJ.mol^{-1}$)	
F. Kifani – Sahban *et al.* [25]	Xylane	195 – 280	179,50	
	Cellulose	300 – 375	228,60	
	Lignine	184 – 400	40,71	
	Eucalyptus	220 – 300	130,17	
		300 – 360	226,72	
A. J. Tsamba *et al.* [9]	Hémicellulose	250 – 380	172,75	
	Cellulose	380 – 450	248,64	
Nos résultats	Coques de noix de coco	Etapes (°C)	Suivant Kissinger ($kJ.mol^{-1}$)	Suivant Flynn – Wall – Ozawa ($kJ.mol^{-1}$)
		$1^{ière}$ Etape 230 – 300	145,15	146,59
		$2^{ième}$ Etape 300 – 390	265,96	262,39

Ainsi, l'analyse thermogravimégrique des coques de noix de coco nous a permis de mettre en évidence deux étapes lors de leur cinétique de décomposition thermique. L'énergie d'activation de la première étape est plus faible que celle de la deuxième. Les études effectuées sur le xylane, la cellulose et la lignine permettent d'attribuer la première étape à la décomposition de l'hémicellulose alors que la deuxième étape serait due à la décomposition conjointe de la cellulose et de la lignine. Pour obtenir un meilleur rendement en charbon, la température maximale de pyrolyse doit être fixée à environ 400°C. C'est pourquoi cette température a été choisie comme température maximale de carbonisation.

IV.2.2 Résultats et discussions des propriétés structurales du charbon actif préparé

Pour mieux comprendre les mécanismes pouvant entrer en jeu lors de l'utilisation du charbon actif préparé par les deux méthodes d'activation, nous avons procédé à son étude structurale.

Comme le dit S. Lautrette [6], la détermination de la texture est basée sur les courbes d'adsorption et de désorption obtenues avec l'azote à 77 K. Cette texture peut-être définie par sa surface spécifique, son volume poreux et la forme de ses pores. La connaissance de ces caractéristiques est particulièrement importante en catalyse. En effet, l'activité catalytique dépend principalement de la surface disponible. La forme et les dimensions des pores influencent quant à eux l'accessibilité de la surface aux réactifs, la sélectivité de la réaction, la stabilité du catalyseur et les phénomènes de transfert de masse.

IV.2.2.1. Isothermes d'adsorption et de désorption

Les courbes d'adsorption-désorption ont été obtenues à l'Université de Strasbourg au Laboratoire des Matériaux, Surface et Procédés pour la Catalyse (LMSPC). Toutes les molécules susceptibles d'être présentes dans la structure poreuse de l'échantillon sont éliminées par dégazage sous vide à une température appropriée pendant un temps défini. Les isothermes d'adsorption sont obtenues à partir de l'azote liquide à 77 K et sous pression atmosphérique suivant la méthode décrite par S. Lautrette [6]. L'isotherme d'adsorption permet d'accéder à la surface spécifique de l'échantillon déterminée selon la méthode BET qui est décrite dans le chapitre I. Sur la figure IV.5, nous présentons les isothermes d'adsorption et de désorption de l'azote à 77 K obtenues sur les charbons actifs préparés par l'activation physique après deux heures de plateau et par l'activation chimique avec un ratio massique KOH/Charbon égal à $3/2$.

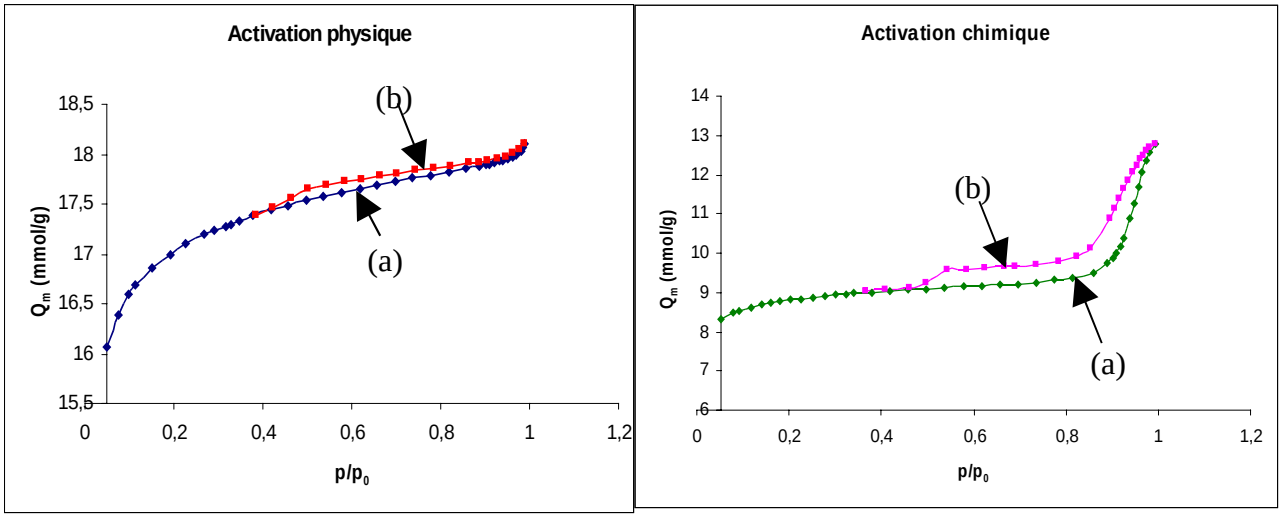


Figure IV.5 : Courbes d'adsorption-désorption de l'azote à 77 K sur du charbon actif

Adsorption

Désorption

Les isothermes d'adsorption obtenues dans les deux cas sont essentiellement du type II selon la classification BDDT et les hystérésis observés font apparaître des caractéristiques identique de type A selon la classification de DeBoer. Ces charbons actifs contiendraient donc de pores plus ou moins larges (micro et mésopores) de formes tubulaires. Cependant, les charbons actifs obtenus par activation chimique pourraient, selon la forme de l'hystérésis, contenir une quantité non moins importante de mésopores. Les volumes et surfaces cumulés au cours de la désorption doivent être plus importants que ceux obtenus par l'activation physique.

IV.2.2.2. Surface spécifique du charbon actif

L'équation BET pour l'adsorption d'un gaz (l'azote dans notre cas) sur un solide permet de déterminer la surface spécifique de l'échantillon analysé [27]. L'équation BET utilisée en pratique sous sa forme linéaire est:

$$\frac{p/p_0}{Q_{ads}(1-p/p_0)} = \frac{1}{Q_m \cdot c} + \frac{c-1}{Q_m \cdot c} \cdot \frac{p}{p_0} \qquad \text{(IV-11)}$$

En effet, le graphe obtenue par les valeurs du premier membre de l'équation BET $\left(\frac{p/p_0}{Q_{ads}(1-p/p_0)}\right)$ en fonction de p/p_0 permet de déterminer la surface spécifique. La droite obtenue de pente α et d'ordonnée à l'origine β permettent de déterminer les constantes Q_m et c déjà définies dans le chapitre I. La connaissance de Q_m permet alors de déterminer la surface spécifique S_{BET}. Les droites obtenues avec les charbons activés physiquement et chimiquement ont donc permis de déterminer les surfaces spécifiques S_{BET}. Nous avons représenté sur la figure IV.6 les courbes de deux heures d'activation physique (A.P.) et de ratio massique $3/2$ (KOH/charbon) pour l'activation chimique (A.C.). L'ensemble des résultats des surfaces obtenues est donné dans le tableau IV.5.

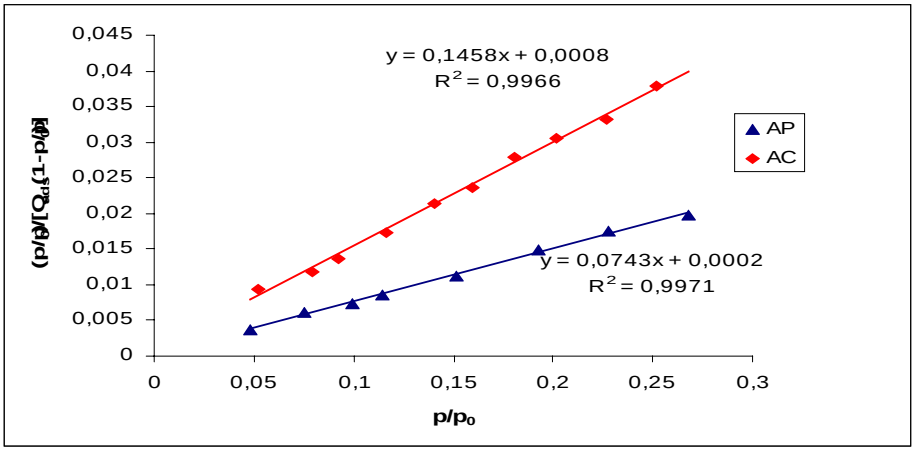


Figure IV.6 : Droites obtenues à partir de l'équation BET

Tableau IV.5 : Surface spécifique et quantité de matière nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche mono moléculaire d'adsorbat obtenues pour chaque charbon.

Mode d'activation	Physique			Chimique			
	Temps de plateau			Ratio massique (KOH/Charbon)			
	1 heure	2 heures	3 heures	1/2	3/4	1/1	3/2
Masse obtenue (g)	6,80	3,52	5,47	7,34	7,31	6,82	6,69
Rendement (%)	45,33	23,47	29,80	73,40	73,10	68,20	66,90
Q_m (mmol.g^{-1})	5,29	13,42	8,07	2,99	4,70	3,83	6,82
S_{BET} (m^2.g^{-1})	**515,88**	**1310,13**	**787,78**	**291,74**	**459,10**	**373,54**	**665,79**

Nous pouvons déduire de ce tableau deux observations essentielles : les surfaces spécifiques obtenues par activation physique sont relativement plus élevées que celles obtenues par activation chimique et elles sont importantes dans les deux cas si la perte en charbon est élevée (c'est-à-dire lorsque le rendement est faible). En ce qui concerne l'activation chimique, la surface spécifique augmente avec le ratio massique KOH/Charbon. Tandis que la meilleure surface spécifique (1310,13 m^2.g^{-1}**)** est obtenue pour l'activation physique au plateau de deux heures. Cette grande surface spécifique obtenue par rapport au deux autres dans ce cas pourrait être due à l'annulation du débit de CO_2 après le plateau horaire d'activation. Cependant, une expérience supplémentaire dans les mêmes conditions de gaz aurait été nécessaire.

IV.2.2.3. Distribution de la taille des pores

La distribution de la taille des pores est calculée suivant la méthode de Barrett, Joyner et Halenda [28] appelée méthode BJH. Cette distribution est faite le long de l'isotherme de désorption généralement dans la région où a lieu la condensation capillaire (mésopores). Ce modèle complète l'approche de Kelvin [29] en tenant compte de la variation du nombre de couches adsorbées. Le calcul de la distribution des mésopores à partir de la branche de désorption donne des informations sur les diamètres des pores d'accès, tandis que celle calculée à partir de la branche d'adsorption donne des informations sur la distribution réelle des diamètres des pores.

La figure IV.7 présente la distribution de la taille des pores du charbon actif obtenu par activation physique pour une durée de deux heures de plateau. Cette figure montre que la taille des pores obtenus par désorption est essentiellement uniforme (mésopores).

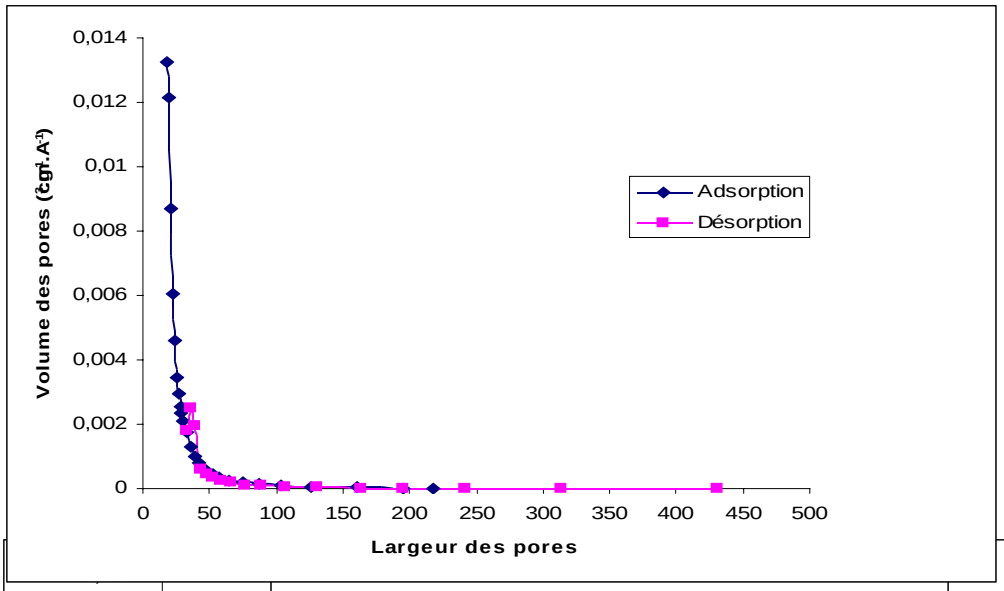


Figure IV.7: Distribution de la taille de pores de charbon obtenu par activation physique

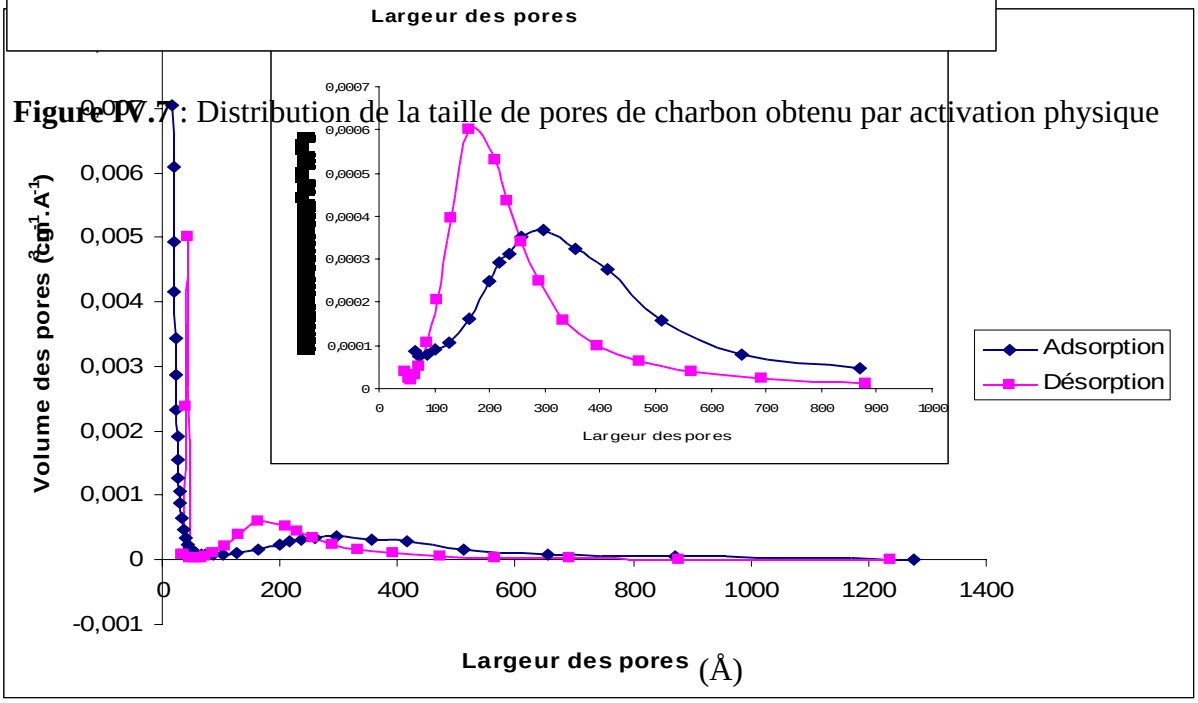


Figure IV.8 : Distribution de la taille de pores de charbon obtenu par activation chimique

En ce qui concerne la distribution de la taille des pores des charbons obtenus par activation chimique, elle est donnée par la figure IV.8. Cette figure montre que ces charbons contiennent en plus des mésopores, des macropores. La partie en médaillon montre davantage la distribution des mésopores et des macropores. Elle présente pour l'adsorption, un sommet en général de 50 Å à 900 Å centré approximativement à 300 Å. Tandis que cette figure présente pour la désorption, un sommet de 50 Å à 500 Å centré vers 160 Å.

La méthode BJH a permis de déterminer les volumes et surfaces cumulés des pores dont les largeurs sont comprises entre 17 Å et 3000 Å pendant l'adsorption du diazote et au cours de sa désorption. Les valeurs obtenues sont regroupées dans le tableau IV.6. Ces résultats sont conformes à ceux obtenus par les isothermes d'adsorption et de désorption où l'hystérésis est plus large en ce qui concerne le charbon activé chimiquement.

Tableau IV.6 : Surfaces et volumes cumulés obtenus par la méthode BJH

Charbon actif	Surface cumulée Adsorption ($cm^2.g^{-1}$)	Surface cumulée Désorption ($cm^2.g^{-1}$)	Volume cumulé Adsorption ($cm^3.g^{-1}$)	Volume cumulé Désorption ($cm^3.g^{-1}$)
A. P. (2 h)	162,193	31,398	0,112	0,041
A. C. (3/2)	99,773	54,057	0,184	0,159

Selon la classification recommandée par l'IUPAC et reprise par P. N'gueyen [30], il existe trois groupes de pores suivant leur taille:

- Les micropores : **taille <2 nm** et les ultramicropores : **taille <0.7 nm**,
- Les mésopores : **2 nm<taille <50 nm**,
- Les macropores : **taille > 50 nm**

En partant de cette classification et des surfaces et volumes cumulés dans chaque domaine de pores, nous avons déterminé la proportion de la microporosité, mésoporosité et de la macroporosité. Les résultats sont donnés dans les tableaux IV.7 et IV.8.

Tableau IV.7 : Répartition de la surface cumulée des pores lors de l'adsorption et de la désorption

Charbon actif	Adsorption (%)			Désorption (%)		
	Micropores	Mésopores	Macropores	Micropores	Mésopores	Macropores
A. P. (2 h)	37,45	62,42	0,13	0	99,39	0,61
A. C. (3/2)	40,42	57,15	2,43	0	98,54	1,46

Tableau IV.8 : Répartition du volume cumulé des pores lors de l'adsorption et de la désorption

Charbon actif	Adsorption			Désorption		
	Micropores	Mésopores	Macropores	Micropores	Mésopores	Macropores
A. P. (2 h)	23,75	72,68	3,57	0	90,51	9,49
A. C. (3/2)	10,07	67,42	22,51	0	90,49	9,51

Ces tableaux confirment que les pores sont essentiellement mésoporeux.

IV.2.3. Etude des fonctions de surface

IV.2.3.1. Méthode de Boehm

Les fonctions de surface ont été déterminées par la méthode de Boehm. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau IV.9.

Pour la détermination des fonctions de surface de type acide, nous avons mis en contact 1 g de charbon actif avec 50 mL d'une solution décinormale (0,1 N) de l'une des trois

bases ($NaHCO_3$, Na_2CO_3 ou NaOH) permettant de classer les groupements de surface de type :

- acide forts (-COOH),
- acide moyen (-COO-)
- acide faible (-OH)

Tandis que pour les fonctions basiques, 1 g de charbon actif est mis en contact avec 50 mL d'une solution d'acide chlorhydrique décinormale (0,1 N).

La solution est agitée pendant 72 heures et laissée décanter puis filtrer. Un titrage en retour avec une solution de HCl (0,1 N) ou de NaOH (0,1 N), selon le cas, permet de quantifier chaque type de fonction en utilisant la formule ci-après :

$$N_0V_0 - N_fV_0 = neqgR \qquad \text{(IV-12)}$$

avec N_0V_0 le nombre d'équivalent-gramme avant la réaction

N_fV_0 le nombre d'équivalent-gramme après la réaction

$neqgR$ le nombre d'équivalent-gramme ayant réagit

Tableau IV.9: concentrations (méqg^{-1}) des groupes acides et basiques de surface et surface spécifique des charbons actifs

Charbon actif	Carboxylique	Lactone	Phénolique	Acidité totale	Basicité totale
A. C. (1/2)	**1,000**	**2,440**	0,000	**1,420**	3,440
A. C. (3/4)	**0,871**	**0,955**	0,000	**1,826**	0,638
A. C. (1/1)	**0,670**	**2,340**	0,000	**3,06**	3,010
A. C. (3/2)	**0,935**	**3,483**	0,885	**5,303**	0,797
A					2,898
A					1,175
A					1,487

énéral dû

pri ons.

IV.

itionnés en

pas

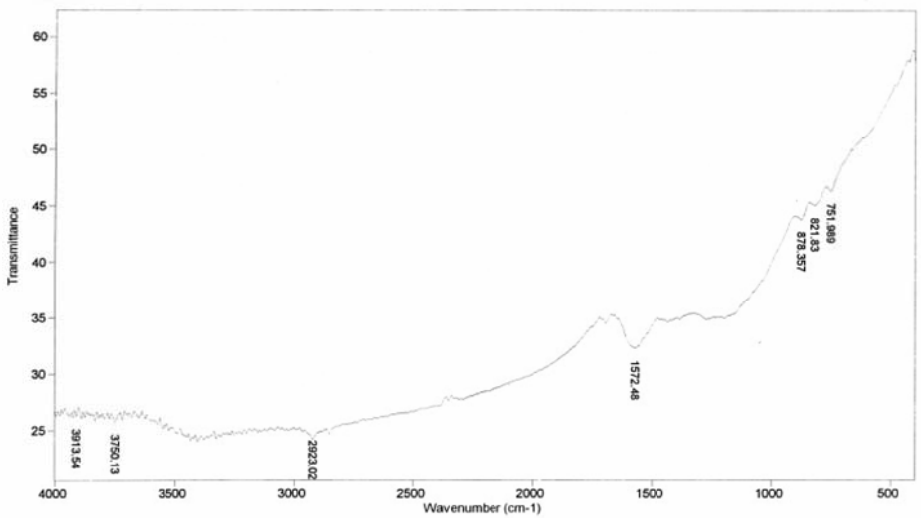


Figure IV.9 : Spectre infrarouge du charbon actif obtenu après deux heures d'activation

Le spectre infrarouge du charbon actif obtenu par activation physique avec un plateau de 2 heures est donné par la figure IV.9. Ce spectre est caractérisé par les bandes spectrales suivantes :

- entre 4000 et 3000 cm^{-1}: cette zone serait caractéristique des vibrations de valence ν_{OH} des fonctions acide carboxylique, alcool, phénol et l'eau,
- à 2923,02 cm^{-1}, cette bande serait due aux liaisons C – H,
- à 1572,48 cm^{-1}, cette bande est due selon nous aux vibrations des liaisons C=C des cycles aromatiques,
- entre 900 et 500 cm^{-1}, cette région serait due à l'absorption des vibrations de déformation hors du plan des liaisons C – H aromatiques (γ_{CH}). En effet, selon G. Finqueneisel [31], cette zone permet de rendre compte des substitutions sur les cycles benzéniques et d'évaluer le degré de condensation des noyaux aromatiques. Elle subdivise cette zone en cinq domaines caractérisant chacun un degré de substitution ou de condensation des cycles aromatiques :

  900 – 860 cm^{-1} : 1 H isolé

  860 – 800 cm^{-1} : 2 H adjacents

  810 – 750 cm^{-1} : 3 H adjacents

  860 – 735 cm^{-1} : 4 H adjacents

  770 – 730 et 710 – 690 cm^{-1} : 5 H adjacents

IV.2.3.3. Mesures du pH des charbons

Le pH des charbons actifs est important dans l'adsorption des composés organiques. En effet, la quantité adsorbée par le solide est fonction des répulsions électrostatiques entre l'adsorbat et l'adsorbant.

Nous avons déterminé le pH de la surface du charbon en plaçant 50 mg de charbon dans 100 mL d'eau distillée. La solution est agitée pendant 24 h. Il convient de noter que le pH de l'eau distillée de départ est environ 6,4. Le mélange est ensuite filtré et le pH de la solution résiduelle est déterminé à l'aide d'un pH-mètre.

Les résultats obtenus sont donnés par le tableau IV.10. Le constat qui se dégage de ce tableau est que le pH ne varie pratiquement pas d'un charbon à un autre. Les eaux résiduelles sont essentiellement basiques. La basicité de ces eaux filtrée pourrait être expliquée par la présence de minéraux dans le matériau de départ. Cependant, la détermination de la composition de ces minéraux n'a pu être faite.

Tableau IV.10 : pH des charbons actifs préparés

Charbons actifs	AC (1/2)	AC (3/4)	AC (1/1)	AC (3/2)	AP (1 h)	AP (2 h)	AP (3 h)
pH	n.d	9,33	n.d	8,56	9,84	10,50	9,54

n.d : non déterminé

IV.3. APPLICATION DU CHARBON PREPARE AU TRAITEMENT DE L'EAU

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à la possibilité de traiter de l'eau polluée par du diuron. L'objectif principal est de vérifier la capacité du charbon préparé à partir des coques de noix de coco à adsorber le diuron présent dans une solution aqueuse ; surtout de déterminer la quantité de charbon et le temps nécessaire pour une élimination totale du polluant. Le protocole expérimental employé pour ce faire est décrit comme suit :

Dans un volume de 250 mL d'une solution aqueuse de diuron de concentration 20mg.L^{-1}, est ajoutée une masse de 125 mg de charbon actif 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. L'instant de contact du charbon avec la solution est pris comme instant initial t_0. Des échantillons sont prélevés au cours de l'expérience, filtrés et analysés par spectroscopie UV. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure IV.10 ci-après.

De cette figure, se dégagent les observations ci-dessous :

- Tous les charbons activés physiquement permettent une élimination quasi-totale du polluant après 3 heures de contact
- En ce qui concerne les charbons activés chimiquement, seul A.C (3/2) est efficace. Nous pensons que les charbons A.C (1/2) et A.C (3/4) ne présentent pas d'affinités suffisantes avec le polluant permettant son élimination complète
- La masse de charbon de 500 mg pour un litre d'eau à traiter contenant environ 20 $mg.L^{-1}$ semble suffisante pour une élimination totale du polluant après trois heures de traitement.

La surface spécifique et les porosités développées au cours du processus d'activation permettent l'élimination du polluant. En effet, les charbons non efficaces sont ceux qui ont une surface spécifique relativement faible et très peu de fonctions de surface.

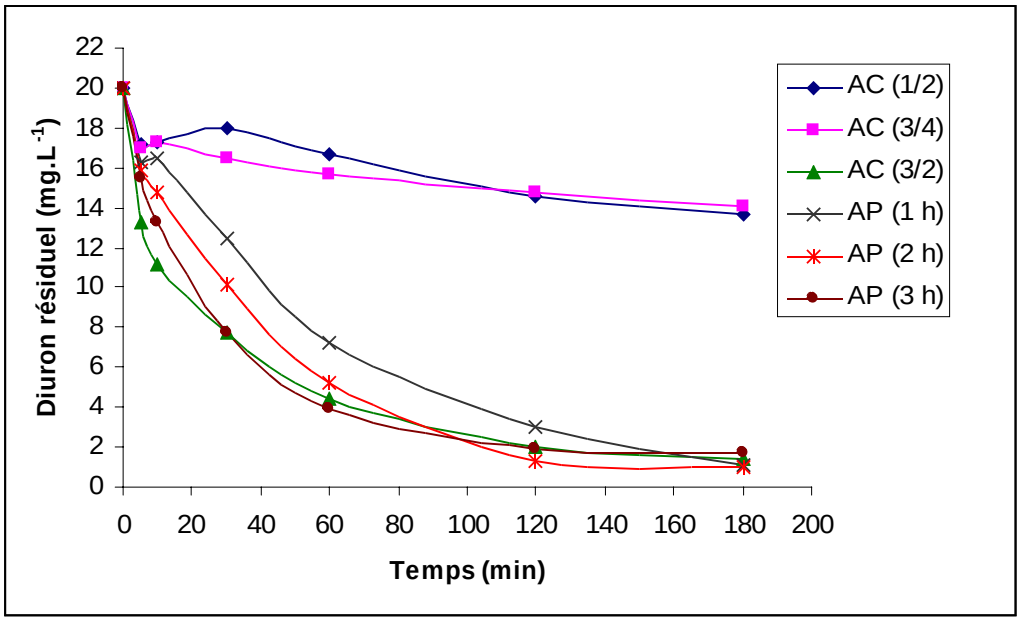


Figure IV.10 : Cinétiques d'adsorption du diuron par les différents charbons actifs

IV.4. CONCLUSION

Au terme de ce chapitre, il convient de noter que les charbons actifs préparés présentent de grandes surfaces spécifiques et une bonne porosité. Ils présentent dans

l'ensemble une bonne affinité avec le polluant. Cependant, la méthode d'activation physique nous parait la meilleure d'autant plus que tous les charbons obtenus par cette technique permettent une élimination quasi-totale du diuron en solution aqueuse.

Références

[1] V. C. SRIVASTAVA, I. D. MALL, I. M. MISHRA (2006), Characterization of mesoporous rice husk ash (RHA) and adsorption kinetics of metal ions from aqueous solution onto RHA. *Journal of Hazardous Materials B* 134, 257–267

[2] Y. WANG, B. DU, X. DOU, J. LIU, B. SHI, D. WANG, H. TANG (2007), Study on the pore surface fractal dimension and surface acid–base properties of natural particles around Guanting reservoir. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 307, 16–27

[3] J. AVOM, J. K. MBADCAM, M. R. L. MATIP, P. GERMAIN (2001), Adsorption isotherme de l'acide acétique par des charbons d'origine végétale; *African Journal of Science and Technology, Science and Engineering* 2, 1 – 7

[4] K. M. KIFUANI, W. M. MUKANA, D. P. NDELO, F. NSUADI, S. MUBO (2002), Caractérisation des charbons de Bagasse, Ntola et Lifaki obtenus après imprégnation des sciures végétales dans l'acide phosphorique et activation thermique. *Revue des Congolaise Sciences Nucléaires* 20, 215 – 224

[5] T. WIGMANS (1989), Industrial aspects of product and use of activated carbon. *Carbon* 27, 13 – 22

[6] S. LAUTRETTE (2004), Utilisation des fibres de Carbone Activé comme catalyseurs de O – et N – glycosylation : Application à la synthèse d'analogues de saponines et nucléosides. *Thèse de doctorat de l'Université de Limoges*

[7] L. T. VLAEV, I. G. MARKOVSKA, L. A. LYUBCHEV (2003), Non-isothermal kinetics of pyrolysis of rice husk. *Thermochimica Acta* 406, 1 – 7

[8] Q. WANG, W. SHI (2006), Kinetics of thermal decomposition of epoxy resins containing flame retardant components. *Polymer Degradation and Stability* 91, 1747 – 1754

[9] A. J. TSAMBA, W. YANG, W. BLASIAK (2006), Pyrolysis characteristics and global kinetics of coconut and cashew nut shells. *Fuel Processing Technology 87*, 523 – 530

[10] R. SENGUPTA, S. SABHARWAL, A. K. BHOWMICK, T. K. CHAKI (2006), Thermogravimetric studies on Polyamide-6,6 modified by electron beam irradiation and by nanofillers. *Polymer Degradation and Stability* 91, 1311 – 1318

[11] P. DAS, T. SREELATHA, A. GANESH (2004), Bio oil from pyrolysis of cashew nut shell-characterisation and related properties. *Biomass and Bioenergy* 27, 265 – 275

[12] H. E. KISSINGER (1957), Reaction kinetics in Differential Thermal Analysis *J. Anal. Chem*, 29, 1702 - 1706

[13] T. OZAWA (1965), A new method of analysing thermo gravimetric data. *Bull Chem Soc Jpn* 38, 1881 – 1886

[14] Z. HU, M. P. SRINIVASAN (1999), Preaparation of high-surface-area activated carbons from coconut shell. *Microporous and Mesoporous Materials* 27, 11 – 18

[15] M. MOLINA-SABIO, M. T. GONZALEZ, F. RODRIGUEZ-REINOSO, A. SEPULVEDA-ESCRIBANO (1996), Effect of steam and carbon dioxide activation in the micropore size distribution of activated carbon. *Carbon* 34, 505 – 509

[16] D. CAZOROLA-AMOROS, C. SALINAS-MARTINEZ, J. ALCANIZ-MONGE, M. GARDNER, A. NORTH, J. DORE (1998), Characterization of activated carbon fibers by small angle X-ray scattering. *Carbon* 36, 309 – 312

[17] J. ALCANIZ-MONGE, J. CAZORLA-AMOROS, D. LINARES-SOLANO, S. YOSHIDA, A. OYA (1995), Formation of mesopores in phenolic resin-derived carbon fiber by catalytic activation using cobalt. *Carbon* 33, 1085 – 1090.

[18] A. ZABANIOTOU, P. MADAU, P. D. OUDENNE, C. G. JUNG, M. –P. DELPLANCKE, A. FONTANA (2004), Active carbon production from used tire in two-stage procedure: industrial pyrolysis and bench scale activation with H_2O – CO_2 mixture. *Journal of Analytical and Applied* Pyrolysis 72, 289 – 297

[19] R. UBAGO-PEREZ, F. CARRASCO-MARIN, D. FAIREN-JIMENEZ, C. MORENO-CASTILLA (2006), Granula rand monolithic activated carbons from KOH-activation of olive stones. *Microporous and Mesoporous Materials* 92, 64 – 70

[20] S. COLLURA, B. AZAMBRE, J. –V. WEBER (2005), kinetic modelling of the pyrolysis of Miscanthus x Giganteus from the thermogravimetric analysis of its fractionated components. *Environmental Chemistry Letters* 3, 95 – 99

[21] C. D. BLASI (1998), Comparison of semi-global mechanisms for primary pyrolysis of lignocellulosic fuels. *Journal of Analytical and Applied* Pyrolysis 47, 43 – 64

[22] D. VAMVUKA, E. KAKARA, E. KASTANAKI, P. GRAMMELIS (2003), Pyrolysis characteristics and kinetics of biomass residuals mixtures with lignite. *Fuel* 82, 1949 – 1960

[23] R. CAPART, L. KHEZAMI, A. K. BURNHAM (2004), Assessment of various kinetic models for the pyrolysis of a microgranular cellulose. *Thermochimica Acta* 417, 79 – 89

[24] A. F. ROBERTS (1970), A review of kinetics data for the pyrolysis of wood and related substances. *Combustion and Flame* 14, 261 – 272

[25] F. KIFANI-SAHBAN, L. BELKBIR, A. ZOULALIAN (1996), Etude de la pyrolyse lente de l'Eucalyptus marocain par analyse thermique. *Thermochimica Acta* 284, 341 – 349

[26] M. MÜLLER-HAGEDORN, H. BOCKHORN, L. KREBS, U. MULLER (2003), A comparative kinetic study on the pyrolysis of three different wood species. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 68, 231 – 249

[27] T. SREETHAWONG, S. CHAVADEJ, S. NGAMSINLAPASATHIAN, S. YOSHIKAWA (2007) A modified sol–gel process-derived highly nanocrystalline mesoporous NiO with narrow pore size distribution. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 296, 222–229

[28] E. P. BARRETT, L. G. JOYNER, P. P. HALENDA (1951), The determination of pore volume and area distributions in porous substances – I computations from nitrogen isotherms. *J Am Chem Soc*. 73, 373 – 380.

[29] E. GAUDICHET-MAURIN (2005), Caractérisation et vieillissement d'une membrane d'ultrafiltration d'eau. *Thèse de doctorat de l'Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers de Paris*

[30] P. N'GUYEN (2006), Optimisation du catalyseur supporté sur β-SiC pour la réaction d'oxydation directe de l'H_2S en soufre élémentaire, du laboratoire à l'industrie. *Thèse de doctorat de l'Université Louis Pasteur Strasbourg I*

[31] G. FINQUENEISEL (1998), Préparation et caractérisation d'adsorbants carbonés ex-lignites pour la dépollution des eaux et des fumées. *Thèse de doctorat de l'Université de Metz*

CONCLUSION GENERALE
ET PERSPECTIVES

CONCLUSION GENERALE

Nos recherches ont porté sur l'élimination du diuron en solution aqueuse. Deux méthodes ont été étudiées, il s'agit de la dégradation photocatalytique en présence de TiO_2 sous irradiation artificielle et solaire et de l'adsorption par du charbon actif préparé à partir de déchets de noix de coco issues de la Côte d'Ivoire.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés évaluer la qualité des eaux de puits paysans de Bolibana, un des nombreux quartiers précaires de la ville d'Abidjan. Au terme de cette analyse, nous avons montré que le pH des eaux de puits de Bolibana est acide en raison de la proximité avec la lagune Ebrié. La consommation de cette eau nécessite une désacidification surtout pour les puits 3, 4 et 6. Plus le puits est proche de la lagune, plus le pH est faible. Dans l'ensemble ces puits ne présentent pas de signes de pollutions physico-chimiques alarmantes nécessitant leur fermeture. On pourrait cependant conseiller, là où cela n'existe pas, la réalisation d'une protection des puits, comportant au minimum une margelle haute d'au moins un mètre et la fermeture du puits par une trappe mobile. Par contre, la méconnaissance de la nature des polluants organiques susceptibles d'être présents dans ces eaux exhorte à plus de vigilance pour leurs usages car les teneurs en COT relativement hautes de ces eaux suscitent des inquiétudes. Un complément indispensable à cette étude serait la détermination des caractéristiques bactériologiques de ces eaux.

L'étude de la dégradation photocatalytique du polluant a été réalisée en présence de différents catalyseurs de TiO_2. Au départ, cette étude a été menée avec deux photocatalyseurs commerciaux en suspension (le TiO_2 P 25 Degussa et le TiO_2 PC 500 Millenium). Elle a montré qu'ils étaient tous deux efficaces pour éliminer complètement le diuron avec cependant une meilleure efficacité pour le TiO_2 P 25. Dans le cas du catalyseur supporté «le papier "*média 1048"»*, nous avons montré qu'il pouvait être utilisé plusieurs fois sans perte notable de son activité photocatalytique. L'utilisation de catalyseur supporté est une solution alternative aux surcoûts qu'occasionnerait l'étape de filtration des particules de TiO_2 en vue d'une utilisation industrielle du procédé. De plus comme l'ont montré les analyses, ces eaux sont naturellement riches en ions inorganiques (notamment nitrate, ammonium et sulfate), nous avons donc vérifié que dans les conditions de concentration naturelles ceux-ci avaient peu d'influence sur la cinétique de dégradation du polluant organique. Les quelques

expériences positives que nous avons effectué sous rayonnement solaire ont montré que dans le cas de la Côte d'Ivoire, l'utilisation du soleil comme unique source énergétique serait donc un atout indéniable.

Enfin nous nous sommes intéressés à la préparation et à la caractérisation de charbons actifs à partir de déchets de coques de noix de coco. Deux techniques d'activation ont été employées : chimique et physique. Pour l'optimisation des matériaux carbonés, dans le cas de l'activation physique nous avons fait varier la durée du traitement tout en maintenant la température à 800°C, tandis que pour l'activation chimique seul le ratio massique KOH/Charbon a été étudié. Les surfaces spécifiques obtenues sont comprises entre 200 m^2/g et 1300 m^2/g. Elles développent un mélange de méso et de micro porosité avec de nombreuses fonctions de surfaces notamment les fonctions lactone et acide carboxylique. Ils ont montré une bonne affinité avec le diuron. Cependant, un complément indispensable à cette étude serait l'étude de l'élimination des ions inorganiques et le CO_2 susceptibles d'être formés lors de la minéralisation des polluants par photocatalyse.

PERSPECTIVES

En perspective, comme annoncé dans l'introduction, il est envisagé de rechercher la possibilité de combiner ces deux méthodes. Les charbons actifs préparés dans des conditions économiques à partir de coques de noix de coco apparaissent comme un excellent complément à la photocatalyse solaire notamment pour le traitement de nuit. Si l'efficacité de la photocatalyse hétérogène n'est plus à démontrer, il faut encore poursuivre l'optimisation des conditions pour obtenir un charbon actif de bonne qualité avec les déchets de noix de coco. Une seconde thèse a déjà démarrée sur le même sujet dont l'objectif est de poursuivre ces travaux et de compléter les nombreux résultats déjà obtenue.

Le but ultime sera la mise au point d'un réacteur pilote associant les deux technologies : PHOTOCATALYSE SOLAIRE et ADSORPTION et les conditions d'utilisation seront optimisés en vue d'obtenir les meilleures performances d'élimination des polluants. Ensuite, après avoir démontré la faisabilité technique et économique du procédé, la possibilité de la mise sur le marché à moindre coût, d'un appareil (réacteur) commercial dérivant de ce pilote devra être étudiée. L'objectif d'un transfert industriel à haute valeur ajoutée est une issue possible de ces travaux.

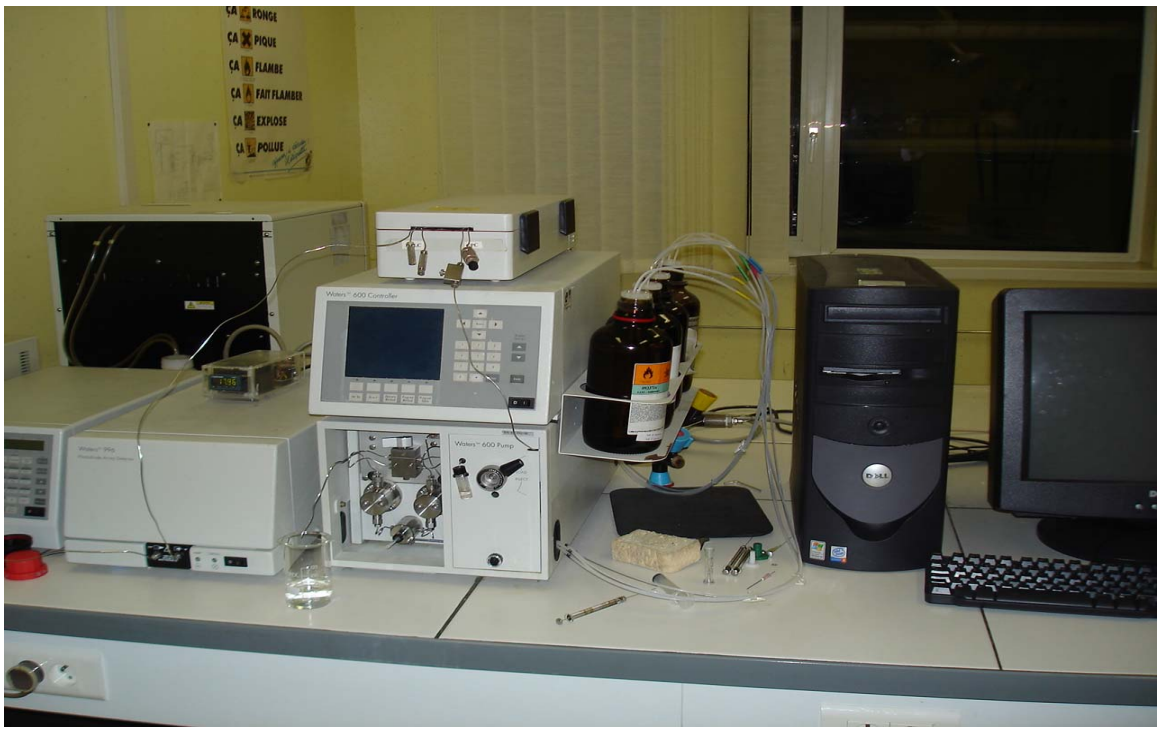
ANNEXES

ANNEXE 1

Principe de fonctionnement du Chromatographe Liquide à Haute Performance (CLHP)

La CLHP est, avec la chromatographie en phase gazeuse, la méthode la plus couramment appliquée pour les analyses dans le cadre d'études sur l'environnement. En phase inverse, la CLHP permet de séparer des composés en solution en fonction de la différence de solubilité de ces composés entre la phase mobile et la phase stationnaire. La phase mobile (ou éluant) est généralement polaire et la phase stationnaire formée d'un matériau poreux constitué de petites particules est apolaire. Une modification de la composition de l'éluant permet d'optimiser les séparations.

Dans notre cas, l'éluant est composé d'eau et d'acétonitrile dans les proportions 30/70 (V/V). L'eau et l'acétonitrile utilisé sont à usage HPLC. La colonne d'analyse est une colonne greffée en C-18 (octadécylsilane) des fabricants MACHEREY – NAGEL, de longueur 150mm, de diamètre intérieur 4,60mm et de diamètre de particules 5µm. Le débit de l'éluant à l'intérieur de la colonne est de 1mL.min^{-1}. Le volume d'injection est fixé à 10µL. La pompe utilisée est une pompe à gradient WATERS 600 pump. Les spectres ultraviolets des produits ont été obtenus à l'aide d'un détecteur à barrettes de photodiodes (Waters 996 Photodiode Array detector) qui permet une acquisition rapide des spectres. Les enregistrements ont été réalisés avec un microprocesseur assisté d'un logiciel EMPOWERS. La représentation du CLHP utilisé est donnée dans la figure ci-après.



Le CLHP utilisé lors de cette étude

ANNEXE 2

Principe de fonctionnement de l'Analyseur de Carbone Organique Total (COT)

L'analyse du carbone organique total (COT) a été réalisé avec un analyseur SHIMADZU (modèle TOC – 5050A). Le principe est le suivant :

Le tube à combustion du carbone total (CT) est rempli de catalyseur d'oxydation et chauffé à 680°C. Le gaz vecteur (air ultra pur) est introduit dans ce tube après humidification par un humidificateur. La régulation du débit est maintenue à 150mL.min^{-1} par un contrôleur de pression et un contrôleur de flux massique. Une fois l'échantillon introduit à l'aide d'un injecteur dans le tube à combustion CT, tout le carbone de l'échantillon est brûlé et décomposé en CO_2. Le gaz vecteur contenant le produit de la combustion issu du tube à combustion passe à travers le récipient contenant le réactif IC, puis est refroidi et asséché par un déshumidificateur. Il passe ensuite à travers un piégeur halogène, puis dans la cavité échantillon de la cellule de détection à infrarouge non dispersif (NDIR), où a lieu la détection du CO_2. La cellule NDIR génère un signal de détection qui représente un pic dont la surface est calculée par une unité de traitement de données. Cette aire est proportionnelle à la concentration de CT dans l'échantillon. Une courbe d'étalonnage est faite suivant ce principe avec des étalons contenant respectivement 50, 100, 200 et 250mg.L^{-1} de carbone sont préparés à partir d'une solution mère faite en dissolvant 2,125g d'hydrogénophthalate de potassium ($C_{10}H_5O_4K$) dans un litre d'eau distillée correspondant à 1000mg.L^{-1} de carbone.

Le carbone inorganique (CI) est déterminé comme suit. L'échantillon est introduit par injection dans un récipient IC, où le gaz vecteur passe sous forme de fines bulles dans la solution acidifiée par le réactif IC. Seuls les carbones inorganiques de l'échantillon sont transformés en CO_2, qui est détecté par la cellule NDIR. La concentration en CI se détermine la concentration en CI se détermine de la même façon que celle de CT. Seuls les carbones sous forme de carbonates et de bicarbonates peuvent être quantifiés comme des CI. C'est pourquoi les étalons contenant respectivement 25, 50 75 et 100mg.L^{-1} de carbone sont préparés à partir d'une solution mère faite en dissolvant 3,5g de bicarbonate de sodium ($NaHCO_3$) et 4,41g de carbonate de sodium ($NaCO_3$) dans un litre d'eau distillée correspondant à 1000mg.L^{-1} de carbone.

La concentration en carbone organique total (COT) s'obtient en soustrayant la concentration en CI calculée de la concentration en CT calculée. En effet, on a :

$$CT = COT + CI \qquad \text{(III-1)}$$

soit

$$COT = CT - CI \qquad \text{(III-2)}$$

La représentation de l'analyseur de COT utilisé est donnée dans la figure ci-après.

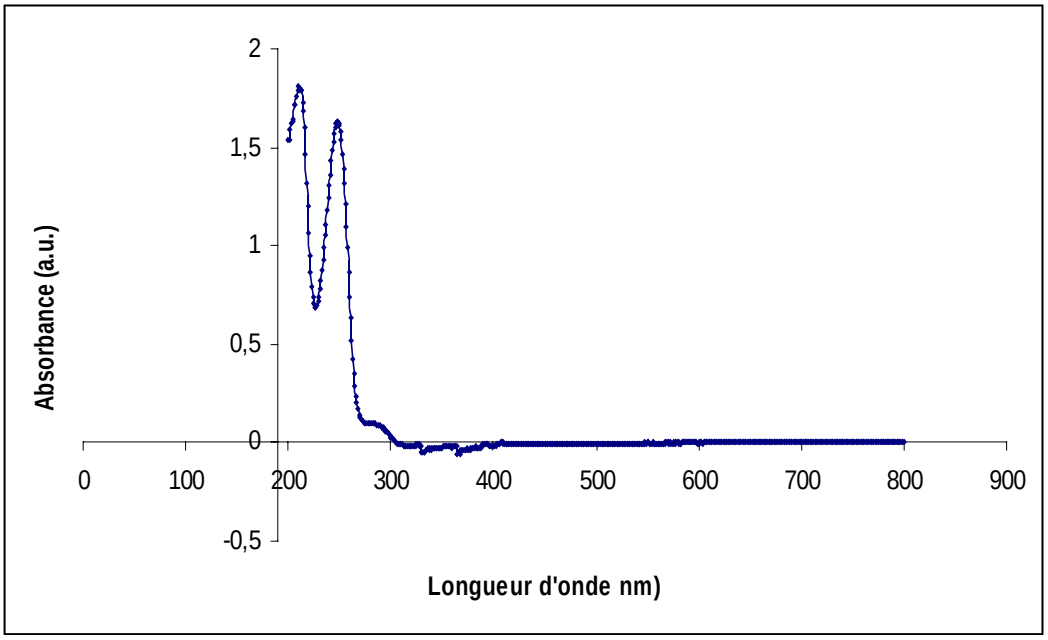


L'Analyseur de Carbone Organique Total utilisé lors de cette étude

ANNEXE 3

Spectre d’absorption du diuron

Le spectre UV du diuron est donné par la figure ci-dessous. Il est obtenu par analyse spectroscopique d’une solution de 20 $mg.L^{-1}$ 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 CLHP ont été faites à 248 nm.

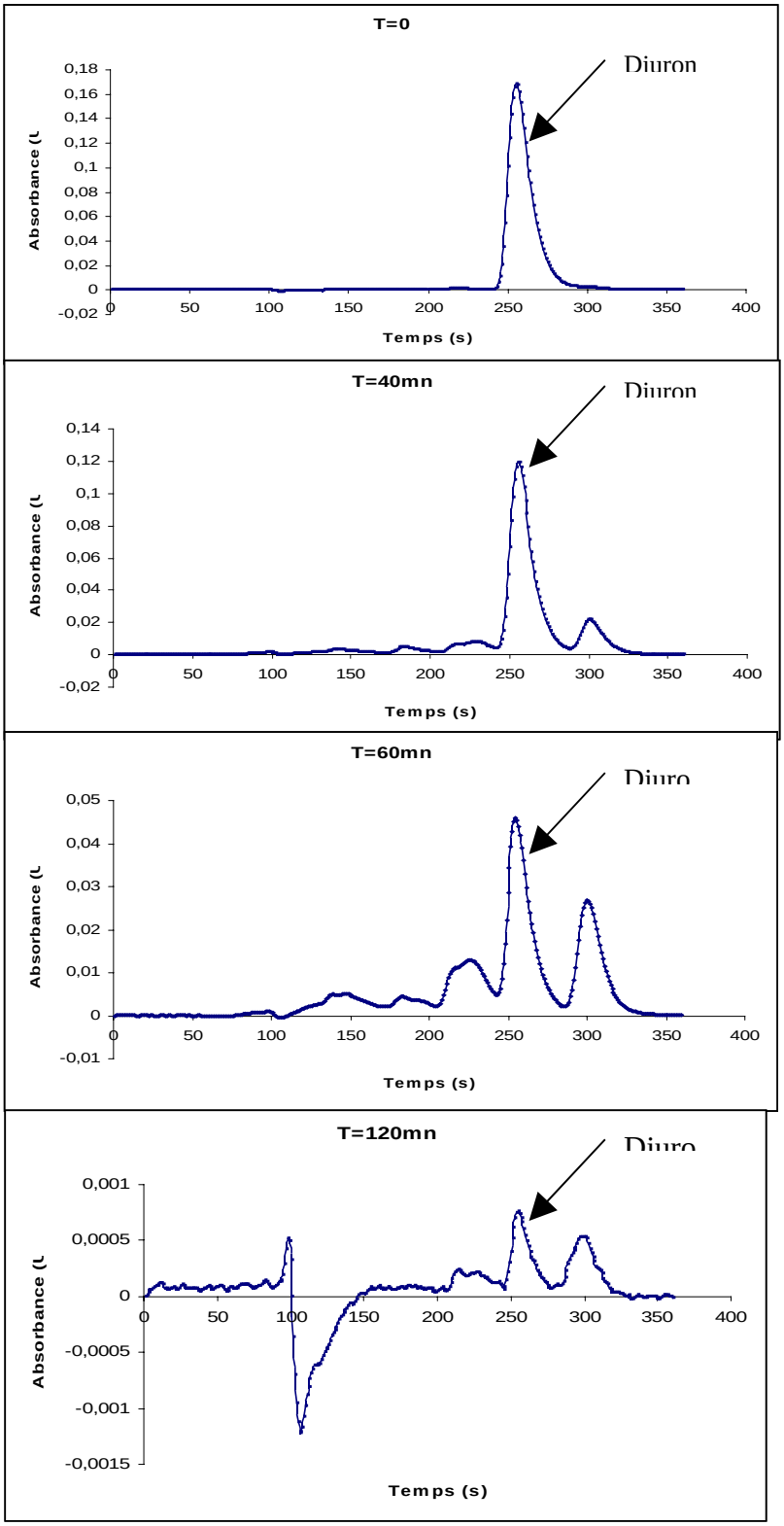


Spectre UV du diuron

ANNEXE 4

Dégradation photocatalytique du diuron et de ses intermédiaires

Les figures ci-dessous présentent la disparition du diuron au cours de l'irradiation. Nous avons successivement les spectres d'absorption UV obtenus au CLHP avant exposition de la solution à la lampe (T=O), après 40 minutes d'irradiation (T=40mn), 60 minutes d'irradiation (T=60mn) et 120 minutes d'irradiation (T=120mn).



Le diuron et ses intermédiaires

Sur ces figures, les pics de 4 composés intermédiaires réactionnels sont visibles. Cependant, ces composés n'ont pu être formellement identifiés. Après 120minutes, le diuron et ses intermédiaires n'existent que sous forme de trace dans la solution. Ceci confirme davantage la minéralisation du polluant et par suite de ses intermédiaires réactionnels.

ANNEXE 5

Rapport des mesures de caractérisation du charbon actif après deux heures d'activation

MICROMERITICS INSTRUMENT CORPORATION TRISTAR 3000

TriStar 3000 V6.04 A	Unit 1 Port 2	Serial #: 1408	Page 1

Sample:	Granule fin		
Operator:	Nicolas		
Submitter:			
File:	C:\WIN3000\DATA\AP2.SMP		
Started:	24/06/2007 12:28:36	Analysis Adsorptive:	N2
Completed:	25/06/2007 3:13:11	Analysis Bath Temp.:	77.350 K
Report Time:	25/06/2007 10:04:56	Sample Mass:	0.4110 g
Warm Free Space:	10.6760 cm³ Measured	Cold Free Space:	31.9402 cm³ Measured
Equilibration Interval:	10 s	Low Pressure Dose:	None
Sample Density:	1.000 g/cm³	Automatic Degas:	No

Comments: AP2 degaze nuit 350 C

Isotherm Linear Plot

Granule fin - Adsorption		Granule fin - Desorption	
Relative Pressure (p/p°)	Quantity Adsorbed (mmol/g)	Relative Pressure (p/p°)	Quantity Adsorbed (mmol/g)
0,048416011	16,06675538	0,9890689	18,1037779
0,07513868	16,39510807	0,9788408	18,0479079
0,099803334	16,59021293	0,96245802	18,0002249
0,114487419	16,6803583	0,94680591	17,9760117
0,151546588	16,8557354	0,92670387	17,9537781
0,192678631	16,99905729	0,90572731	17,9359659
0,228032602	17,09652725	0,8849777	17,921179
0,268325735	17,18919664	0,86239052	17,9062164
0,291452062	17,23526359	0,82397411	17,8828011
0,315290572	17,27985011	0,78384192	17,8587585
0,327800404	17,30151918	0,74372636	17,833882
0,345388096	17,3308638	0,70353892	17,807717
0,376254926	17,37882452	0,6635174	17,7799528
0,417127646	17,43642241	0,62340737	17,7503047
0,457181158	17,48667503	0,58338589	17,7188495

0,496835137	17,53247178	0,54340872	17,6852654
0,537071604	17,57557411	0,50354774	17,6486194
0,577229529	17,6154248	0,46408527	17,5569473
0,617225476	17,65271595	0,42380367	17,4536358
0,657209917	17,68856653	0,38378771	17,3851097
0,697422904	17,72322595		
0,737257015	17,75739847		
0,777574422	17,79135509		
0,817550914	17,8246278		
0,857474055	17,85808435		
0,88849978	17,88480614		
0,900571642	17,89560076		
0,910757449	17,90523049		
0,920955792	17,91486909		
0,930729598	17,9253044		
0,940980762	17,93740957		
0,950867749	17,95098831		
0,960756121	17,96823463		
0,970696188	17,99132666		
0,979834885	18,02613074		
0,985714924	18,0657598		
0,989068902	18,10377795		

BET Surface Area Plot

BET Surface Area:	1310.13423 m²/g
Slope:	0.0743 g/mmol
Y-Intercept:	0.0002 g/mmol
C:	372,5
Qm:	13.4228188mmol/g
Correlation Coefficient:	0.9971
Molecular Cross-Sectional Area:	0.1620 nm²

Granule fin

Relative Pressure (p/p°)	1/[Q(p°/p - 1)]
0,04841601	0,0036
0,07513868	0,0061
0,09980333	0,0074
0,11448742	0,0086
0,15154659	0,0112
0,19267863	0,0148
0,2280326	0,0175
0,26832574	0,0197

BJH Adsorption Pore Distribution Report

t = 3.54 [-5 / ln(p/p°)] ^ 0.333

Width Range:	17.000 Å to 3000.000 Å
Adsorbate Property Factor:	9.53000 Å
Density Conversion Factor:	0.0015468
Fraction of Pores Open at Both Ends:	0.00

Pore Width Range (Å)	Average Width (Å)	Incremental Pore Volume (cm^3/g)	Cumulative Pore Volume (cm^3/g)	Incremental Pore Area (m^2/g)	Cumulative Pore Area (m^2/g)
1788.4 - 1374.4	1527.1	0.001408	0.001408	0.037	0.037
1374.4 - 979.9	1111.3	0.001480	0.002888	0.053	0.090
979.9 - 679.9	775.8	0.001313	0.004200	0.068	0.158
679.9 - 511.4	571.4	0.000878	0.005078	0.061	0.219
511.4 - 411.1	449.9	0.000664	0.005742	0.059	0.278
411.1 - 344.1	371.3	0.000528	0.006270	0.057	0.335
344.1 - 294.6	315.3	0.000477	0.006748	0.061	0.396
294.6 - 259.3	274.5	0.000418	0.007165	0.061	0.457
259.3 - 230.5	243.1	0.000390	0.007556	0.064	0.521
230.5 - 207.7	217.8	0.000398	0.007954	0.073	0.594
207.7 - 185.9	195.5	0.000453	0.008407	0.093	0.687
185.9 - 146.5	161.2	0.001164	0.009570	0.289	0.975
146.5 - 115.2	126.8	0.001531	0.011101	0.483	1.458
115.2 - 94.9	102.9	0.001597	0.012698	0.621	2.079
94.9 - 80.5	86.4	0.001705	0.014403	0.790	2.869
80.5 - 69.9	74.3	0.001789	0.016192	0.963	3.831
69.9 - 61.6	65.1	0.001885	0.018076	1.158	4.989
61.6 - 54.9	57.8	0.002030	0.020107	1.405	6.394
54.9 - 49.5	51.8	0.002195	0.022301	1.693	8.088
49.5 - 44.8	46.9	0.002443	0.024745	2.085	10.173
44.8 - 40.9	42.6	0.002756	0.027500	2.586	12.759
40.9 - 37.5	39.0	0.003047	0.030548	3.126	15.885
37.5 - 34.5	35.8	0.003481	0.034028	3.889	19.773
34.5 - 31.7	32.9	0.004179	0.038207	5.077	24.851
31.7 - 29.8	30.7	0.003610	0.041818	4.710	29.561
29.8 - 28.8	29.2	0.002265	0.044083	3.098	32.659
28.8 - 28.0	28.4	0.001696	0.045779	2.390	35.048
28.0 - 26.7	27.4	0.003581	0.049360	5.237	40.285
26.7 - 25.5	26.1	0.003782	0.053142	5.796	46.081
25.5 - 23.5	24.4	0.007973	0.061115	13.064	59.145
23.5 - 21.8	22.6	0.008825	0.069940	15.632	74.776
21.8 - 19.9	20.7	0.013828	0.083768	26.678	101.454
19.9 - 18.1	18.9	0.018210	0.101978	38.527	139.981
18.1 - 17.4	17.8	0.009867	0.111845	22.211	162.193

BJH Desorption
Pore Distribution
Report

t = 3.54 [-5 /
ln(p/p°)] ^ 0.333

Width Range:	17.000 Å to 3000.000 Å
Adsorbate Property Factor:	9.53000 Å
Density Conversion Factor:	0.0015468
Fraction of Pores Open at Both Ends:	0.00

Pore Width Range (Å)	Average Width (Å)	Incremental Pore Volume (cm^3/g)	Cumulative Pore Volume (cm^3/g)	Incremental Pore Area (m^2/g)	Cumulative Pore Area (m^2/g)
1788.4 - 934.8	1113.6	0.002098	0.002098	0.075	0.075
934.8 - 534.0	629.7	0.001828	0.003925	0.116	0.191
534.0 - 380.5	431.1	0.000936	0.004861	0.087	0.278
380.5 - 278.9	313.6	0.000880	0.005741	0.112	0.390
278.9 - 218.6	241.1	0.000721	0.006462	0.120	0.510
218.6 - 180.4	195.6	0.000614	0.007076	0.126	0.636
180.4 - 151.6	163.3	0.000641	0.007718	0.157	0.793
151.6 - 119.3	131.3	0.001048	0.008765	0.319	1.112
119.3 - 97.6	106.1	0.001132	0.009897	0.427	1.539
97.6 - 82.5	88.6	0.001232	0.011130	0.556	2.095
82.5 - 71.3	76.0	0.001359	0.012489	0.715	2.810
71.3 - 62.7	66.4	0.001510	0.013998	0.909	3.720
62.7 - 55.9	58.8	0.001683	0.015681	1.144	4.864
55.9 - 50.2	52.7	0.001860	0.017541	1.412	6.276
50.2 - 45.5	47.6	0.002066	0.019607	1.737	8.013
45.5 - 41.5	43.3	0.002352	0.021959	2.174	10.187
41.5 - 38.0	39.6	0.006715	0.028674	6.786	16.973
38.0 - 34.9	36.3	0.007775	0.036449	8.563	25.536
34.9 - 32.2	33.4	0.004897	0.041346	5.863	31.398

ABSTRACT

Our researches were about the elimination of diuron in aqueous solution. It is concerned the degradation exclusively by the TiO_2 under artificial and solar irradiation, either by adsorption on the activated carbon prepared from coconut shells.

The influence of the catalyst concentration, pollutant mass and inorganic ions in solution (as well nitrate, ammonium and sulphate) has been studied. We brought to the fore that the disappearance of diuron followed the model of Langmuir-Hinshelwood like many other pollutants. The presence of ions has little influence on the photocatalytic activity of catalyst. The use of catalyst and especially re-use supported catalyst on cellulose materials under solar irradiation without loss of photocatalytic activity made it possible to show that the process is applicable industrially.

With the aim of develop the natural resources of the ivory Coast some activated carbons have been prepared from coconut shells according two methods of activation. These materials developed a good porosity of meso and micro porosity. Specific surfaces are comprised between 200 and 1300 $m^2.g^{-1}$. These surfaces are important and tests of Boehm showed that all these carbons contain many surface functions. These functions are mainly lactone and carboxylic acid. The kinetic studies of the diuron revealed that these carbons showed a good affinity with pollutant. However the activated carbons have a better diffusion physically in relation to those gotten by the chemical method.

We showed that these two techniques of water treatment are especially the best methods peasants in way of the Third World countries.

Keywords: Photodegradation, diuron, dioxide of titanium, activated carbon, adsorption, method of Boehm, surface area

ABREVIATIONS

A	Accepteur d'électron
ACTA	Association de Coordination Technique Agricole
BC	Bande de conduction
BDDT	Brunauer, L. Deming, W. Deming et Teller
BET	Brunauer, Emmett et Teller
BNETD	Bureau National d'Etude Technique et de Développement
BV	Bande de valence
CA	Charbon actif
CAP	Charbon actif en poudre
CAG	Charbon actif en grain
CEDEAO	Communauté Economique des Etats de l'Afrique de l'Ouest
CIAPOL	Centre ivoirien antipollution
CIDT	Compagnie Ivoirienne pour le Développement du Textile
CLHP	Chromatographe Liquide à Haute Performance
CI	Carbone inorganique
COT	Carbone organique total
CT	Carbone total
D	Donneur d'électron
D. D. T	Dichlorodiphényltrichloroéthane
E	Energie
e^-	Electron
EDTA	Ethylène diamine tétra acétique
h^+	Lacune électronique (trou positif)
H. C. H	hexachlorohexane
IFEN	Institut français de l'environnement
INP-HB	Institut National Polytechnique Félix HOUPHOUET-BOIGNY
IP	Indice permanganate
ISO	Organisation internationale de standardisation
IUPAC	Internationnal Union of Pure and Applied Chemistry
LACESNA	Laboratoire de Chimie de l'Eau et Substances Naturelles
L – H	Langmuir - Hinshelwood
M. E. S.	Matière en suspension

Na_2EDTA	Sel disodique de l'acide éthylène diamine tétra acétique
NF	Norme Française
$N - NH_4^+$	azote issu de l'ion ammonium
$N - NO_3^-$	azote issu de l'ion nitrate
NTU	nephelometric turbidity unit
NW10	no woven (non tissé) référencé 10.
O. M. S	Organisation mondiale de la santé
P. C. B	polychlorobiphényle
pH_{PZC}	pH au point de zéro charge
POP	polluant organique persistant
R	Composé organique
(S)	Site actif du catalyseur
SR_{ads}	Molécule R adsorbée sur le site (S)
SNCF	Société nationale des Chemins de Fer
SODECI	Société de distribution d'eau de la Côte d'Ivoire
T°C	Température en degré celcius
TOAs	Techniques d'oxydation avancées
UV	ultraviolet
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

Liste des figures

LISTES DES FIGURES

Figure I.1:	Phénomène d'adsorption	P10
Figure I.2:	Représentation des cinq types d'isothermes d'adsorption selon la "classification BDDT"	P15
Figure I.3:	Représentation des cinq types d'hystérésis selon DeBoer	P16
Figure I.4:	Classification de Boehm	P19
Figure I.5:	Schéma du principe de la photocatalyse	P23
Figure I.6:	Position des bandes de différents semi conducteurs utilisés pour la photocatalyse et les potentiels de réduction des couples $H_2O/OH^{\bullet}$ O_2/HO_2	P24
Figure I.7:	Comparaison du spectre solaire et du spectre d'adsorption du TiO_2	P25
Figure I.8:	Semi conducteur intrinsèque	P29
Figure I.9:	Semi conducteur de type "n"	P29
Figure I.10:	Semi conducteur de type "p"	P29
Figure I.11:	Position des potentiels d'oxydation pour permettre un transfert d'électron	P29
Figure I.12:	Dissociation de l'eau et état de surface du TiO_2 (a) Surface déshydroxylée (b) Adsorption des molécules d'eau (c) Dissociation de l'eau	P30
Figure I.13:	Influence du flux lumineux I sur la cinétique v de photodégradation	P35
Figure I.14:	Schéma du dispositif expérimental de l'équipe de J.M. Herrmann de l'Université de Lyon	P37
Figure I.15:	Schéma du dispositif expérimental de Bideau pour tester le catalyseur supporté	P38
Figure I.16:	Réacteur à fibre optique	P38
Figure I.17:	Installation pilote de la plate forme solaire d'Alméria en Espagne	P39
Figure I.18:	Réacteur multi cascade utilisant du TiO_2 immobilisé sur papier	

	(Plate forme d'Alméria en Espagne)	P39
Figure II.1:	Carte géographique d'Abidjan. Entouré en orange le quartier de Bolibana	P58
Figure II.2:	Bassin sédimentaire de Côte d'Ivoire	P60
Figure II.3:	Position géographique des puits	P61
Figure II.4:	Eau de ruissellement et tuyaux du réseau de distribution d'eau à ciel ouvert en contact avec l'eau usée et les déchets humains à Bolibana	P62
Figure II.5:	Moyenne du pH par puits	P70
Figure II.6:	Moyenne d'oxygène dissous par puits	P70
Figure II.7:	Moyenne des M.E.S. par puits	P71
Figure II.8:	Moyenne des couleurs par puits	P71
Figure II.9:	Valeurs moyennes des sulfates par puits	P73
Figure II.10:	valeurs moyennes des chlorures, du potassium et du sodium	P74
Figure II.11:	Valeurs moyennes du carbone organique total par puits	P74
Figure III.1:	Formule semi développée de la molécule du diuron	P82
Figure III.2:	Formule générale des urées	P85
Figure III.3:	Développement de procédés d'enduction pour fixer le TiO_2 sur le "*média"* (Ahlstrom)	P87
Figure III.4:	Chambre solaire utilisée au cours des irradiations	P87
Figure III.5:	Isotherme d'adsorption du diuron par le TiO_2 P 25 et le TiO_2 PC 500	P91
Figure III.6:	Cinétiques de photodégradation du diuron en présence des deux TiO_2 commerciaux. $[TiO_2]=1g.L^{-1}$	P92
Figure III.7:	Vérification de l'ordre de la cinétique de photodégradation du diuron	P92
Figure III.8:	Cinétique de minéralisation du carbone dans la solution	P93

Figure III.9:	Cinétique d'adsorption du diuron sur le catalyseur supporté	P96
Figure III.10:	Cinétique de photodégradation du diuron en présence du "*média*"	P97
Figure III.11:	Effet de la réutilisation du photocatalyseur supporté sur la photodégradation du polluant	P98
Figure III.12:	Effet de la concentration du TiO_2 sur la vitesse initiale de photodégradation du polluant	P100
Figure III.13:	Effet de la concentration initiale du diuron en présence de $1g.L^{-1}$ de TiO_2 P 25	P101
Figure III.14:	Effet de la concentration initiale du diuron en présence de $1g.L^{-1}$ de TiO_2 PC 500	P101
Figure III.15:	Effet de la concentration initiale du diuron en présence de TiO_2 supporté sur papier Ahlstrom	P101
Figure III.16:	Effet de la concentration initiale du polluant sur la vitesse initiale	P103
Figure III.17:	Transformée linéaire de type L - H	P104
Figure III.18:	Effet du pH sur la photodégradation du diuron en présence de TiO_2 P25	P105
Figure III.19:	Effet du pH sur la photodégradation du diuron en présence de TiO_2 PC 500	P105
Figure III.20:	Effet du pH sur la photodégradation du diuron en présence de *"média"*	P106
Figure III.21:	Effet de l'ion nitrate sur la photodégradation du diuron en présence de TiO_2 P25	P107
Figure III.22:	Effet de l'ion nitrate sur la photodégradation du diuron en présence de TiO_2 PC 500	P107
Figure III.23:	Effet de l'ion nitrate sur la photodégradation du diuron en présence du *média* 1048	P107
Figure III.24:	Effet de l'ion ammonium sur la photodégradation du diuron en présence de TiO_2 P25	P108
Figure III.25:	Effet de l'ion ammonium sur la photodégradation du diuron en présence de TiO_2 PC 500	P108

Figure III.26: Effet de l'ion ammonium sur la photodégradation du diuron en présence du *média* 1048 P109

Figure III.27: Effet de l'ion sulfate sur la photodégradation du diuron en présence de TiO_2 P25 P109

Figure III.28: Effet de l'ion sulfate sur la photodégradation du diuron en présence de TiO_2 PC 500 P109

Figure III.29: Effet de l'ion sulfate sur la photodégradation du diuron en présence du *média* 1048 P110

Figure III.30: Effet de mélange d'ions sur la photodégradation du diuron en présence de TiO_2 P25 P111

Figure III.31: Effet de mélange d'ions sur la photodégradation du diuron en présence de TiO_2 PC 500 P111

Figure III.32: Effet de mélange d'ions sur la photodégradation du diuron en présence du *média* 1048 P111

Figure III.33: Schéma du réacteur semi pilote P113

Figure III.34: Cinétiques de photodégradation du diuron en présence du *média* au soleil P114

Figure III.35: Vérification de l'ordre de la cinétique de la réaction photodégradation au soleil P114

Figure IV.1: Schéma du réacteur inoxydable P124

Figure IV.2: Analyse thermogravimétrique des coques de noix de coco et de ses constituants essentiels à $5°C.mn^{-1}$ P130

Figure IV.3: Vitesses de perte de masse des coques de noix de coco et de ses constituants essentiels à $5°C.mn^{-1}$ P131

Figure IV.4: Tracés cinétiques de la décomposition des coques de noix de coco
(a) suivant la méthode de Kissinger
(b) suivant la méthode de Flynn -Wall - Ozawa P133

Figure IV.5: Isothermes d'adsorption - désorption de l'azote à 77K sur du charbon actif

(a) Adsorption (b) Désorption P135

Figure IV.6: Droites obtenues à partir de l'équation BET P136

Figure IV.7: Distribution de la taille des pores de charbon obtenu par activation physique P138

Figure IV.8: Distribution de la taille des pores de charbon obtenu par activation chimique P138

Figure IV.9: Spectre infrarouge du charbon actif obtenu après deux heures d'activation physique P141

Figure IV.10: Cinétiques d'adsorption du diuron par les différents charbons actifs P144

Liste des tableaux

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1:	Normes internationales de la qualité des eaux destinées à la consommation humaine	P4
Tableau I.2:	Caractéristiques des pores du charbon actif	P13
Tableau II.1:	Etats des puits	P63
Tableau II.2:	Moyennes des paramètres physico-chimiques pour chaque puits	P69
Tableau II.3:	Classification de la minéralisation	P71
Tableau II.4:	Valeurs moyennes des éléments nutritifs par puits	P72
Tableau II.5:	Valeurs moyennes de cadmium, de fer, de manganèse et de plomb	P75
Tableau II.6:	Appréciation de la qualité des eaux à partir des valeurs d'oxydation permanganate de potassium	P76
Tableau II.7:	Valeurs moyennes de l'indice permanganate par puits	P76
Tableau II.8:	Paramètres suivant les saisons	P78
Tableau III.1:	Caractéristiques du diuron	P82
Tableau III.2:	Structures de quelques urées	P85
Tableau III.3:	Caractéristiques physiques des photocatalyseurs commerciaux en poudre utilisés	P86
Tableau III.4:	Quantité de diuron adsorbée par TiO_2	P91
Tableau III.5:	Constantes cinétiques pour al dégradation du diuron	P93
Tableau III.6:	Concentrations en N - NO_3^- et N - NH_4^+ pour 120 minutes d'irradiation $[TiO_2]=1g.L^{-1}$	P94
Tableau III.7:	Constantes des cinétiques de dégradation du diuron en présence de TiO_2 PC 500 en suspension et supporté	P98
Tableau III.8:	Constante apparente et demi-vie de photodégradation du diuron	

	suivant les concentrations initiales du polluant	P102
Tableau III.9:	Récapitulatif des paramètres cinétiques obtenus	P104
Tableau III.10:	Minéralisation de l'azote du diuron par irradiation solaire	P115
Tableau IV.1:	Rendement en solide à 600°C selon la vitesse de chauffage	P131
Tableau IV.2:	Comparaison du rendement en matières volatiles et en solides à 600°C des différentes matières étudiées et de ceux de certains auteurs	P132
Tableau IV.3:	Températures T_{max} lorsque les vitesses de conversion sont maximales	P132
Tableau IV.4:	Comparaison de nos paramètres avec ceux de certains auteurs	P134
Tableau IV.5:	Surface spécifique et quantité de matière nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche mono moléculaire d'adsorbat obtenues par charbon	P137
Tableau IV.6:	Surfaces et volumes cumulés obtenus par la méthode BJH	P139
Tableau IV.7:	Répartition de la surface cumulée des pores lors de l'adsorption et de la désorption	P139
Tableau IV.8:	Répartition du volume cumulé des pores lors de l'adsorption et de la désorption	P140
Tableau IV.9:	Concentration (méq.g^{-1}) des groupes acides et basiques de surface et surface spécifiques des charbons actifs	P141
Tableau IV.10:	pH des charbons actifs préparés	P143

RESUME

Nos recherches ont porté sur l'élimination du diuron en solution aqueuse, soit par photocatalyse sous irradiation artificielle et solaire avec le TiO_2, soit par adsorption sur le charbon actif préparé à partir de coques de noix de coco.

L'influence de certains paramètres tels que la masse du catalyseur, la masse du polluant en solution ainsi que la présence des ions nitrate, ammonium et sulfate a été étudiée. Nous avons mis en évidence que la disparition du diuron suivait le modèle de Langmuir – Hinshelwood observé pour de nombreux polluants. La présence d'ions en général influence peu l'activité photocatalytique du catalyseur. L'utilisation et surtout la réutilisation de catalyseur supporté sur matériaux cellulosiques sous irradiation solaire sans perte d'activité photocatalytique a permis de montrer que le procédé est applicable industriellement.

Dans le souci de valoriser les ressources naturelles de la Côte d'ivoire, des charbons actifs ont été préparés à partir de coques de noix de coco suivant les deux modes d'activation. Ces matériaux ont développé une bonne porosité de mélange de méso et de micro porosité. Les surfaces spécifiques obtenues sont comprises entre 200 m^2/g et 1300 m^2/g. Ces surfaces sont importantes et les tests de Boehm ont montré que tous ces charbons contiennent de nombreuses fonctions de surfaces majoritairement des fonctions lactone et acide carboxylique. Les études cinétiques du diuron faites ont révélé que ces charbons ont montré une bonne affinité avec polluant. Cependant les charbons activés physiquement ont une meilleure diffusion par rapport à ceux obtenus par la méthode chimique.

Nous avons montré que ces deux techniques de traitement des eaux sont les meilleurs méthodes surtout pour les pays en voie de développement situés pour la plupart sous les tropiques où il y a du soleil pratiquement toute l'année.

***Mots Clés* :** Photodégradation, diuron, dioxyde de titane, charbon actif, adsorption, méthode de Boehm, surface spécifique