

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Mohamed El Bachir El Ibrahimi de Bordj Bou Arréridj

Faculté des sciences et technologie

Département de Sciences de la Matière

N° d'ordre :.....

Série :.....

MÉMOIRE

**DEGRADATION D'UN POLUANT :
ORGANIQUE PHOTOCATALYSE
PAR DES COMPOSES DE
METAUX ; Fe et Co**

Pour l'obtention du Diplôme de Master en chimie

Option : Chimie Analytique

Présenté par :

- ❖ BELHOUL HAMOUDI
- ❖ BOUZERIA SAMIR

Sous la direction de :

Dr : MEKHALIF .T

Soutenu le 30/09/2020 devant le jury composé de :

Pr.	Université	Président
Pr	Université	Examinatrice

2019/2020

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

1438

REMERCIEMENTS

Avant tout chose, nous remercions DIEU tout puissant qui nous adonnés le courage, la force et la volonté pour réaliser ce modeste travail.

Ma profonde gratitude et mes sincères remerciements s'adressent à notre encadreur Monsieur Mekhalif Tahar Docteur au sien de la faculté des sciences et technologies de l'université Mohamed El Bachir El-Ibrahimi BBA. Pour avoir orienté, conseillé et pour sa présence le long de la réalisation de ce travail.

Mon vif remerciements vont également aux membres de jury pour l'intérêt qu'ils ont porté a ma recherche, en acceptant d'examiner mon travail et de l'enrichir par leur connaissances.

Mes remerciements vont aussi à tous les enseignants du département chimie.

Enfin, je m'adresse mes plus sincères remerciements à tous mes proches, Amis, qui mon toujours encouragé au cours de la réalisation de ce mémoire.

DÉDICACE

J'ai l'honneur de dédier ce modeste travail :

A mes très chers Parents pour leurs sacrifices et amours durant toutes mes années d'étude, qu'ils trouvent ici ma profonde gratitude..

A mes très chères sœurs et frères.

A toute Ma famille Belhoul , mes grands-parents, mes oncles, mes tantes.

A mes amis adores , qui sont des frères pour moi.

A tous mes amis et à tous ce qui m'ont aidé de loin ou de près.

DÉDICACE

J'ai l'honneur de dédier ce modeste travail :

A mes très chers Parents pour leurs sacrifices et amours durant toutes mes années d'étude pour , qu'ils trouvent ici ma profonde gratitude..

A mes très chères sœurs et frères.

A toute Ma famille Bouzeria, mes grands-parents, mes oncles, mes tantes.

A mes amis adorés, qui sont des frères pour moi.

A tous mes amis et à tous ce qui m'ont aidé de loin ou de près.

RÉSUMÉ

Cette étude porte sur l'application de la photocatalyse pour le traitement d'un polluant organique.

L'objectif est de démontrer l'effet de certains paramètres sur le processus. L'influence de la température, l'UV et en fin l'effet de la concentration initiale.....

Dans des autres études, Les résultats obtenus, nous ont permis de montrer l'effet de ces paramètres sur la dégradation photocatalytique d'un polluant organique.

Mot clés : photocatalyse ; polluant organique; catalyseur; dégradation photocatalytique.

Abstract:

This study focuses on the application of photocatalysis for the treatment of an organic pollutant.

The objective is to demonstrate the effect of certain parameters on the process. The influence of temperature, UV and ultimately the effect of the initial concentration.....

In other studies, the results obtained have allowed us to show the effect of these parameters on the photocatalytic degradation of an organic pollutant.

Keywords: photocatalysis; organic pollutant; catalyst ; photocatalytic degradation.

TABLE DES MATIÈRES

DEGRADATION D'UN POLUANT : ORGANIQUE PHOTOCATALYSE PAR DES COMPOSES DE METAUX ; Fe et Co

A/ Mise au point bibliographique

INTRODUCTION GÉNÉRALE	2
Chapitre I : La pollution des eaux	
I. INTRODUCTION :	5
I.1. DEFINITION :	5
I.2. Les sources de pollution des eaux.....	5
I.2.1. L'industrie:.....	5
I.2.2. L'agriculture:	5
I.2.3. Domestique:	5
I.2.4. Naturelle :	5
I.3. Les différents types de pollution des eaux :.....	6
I.3.1. La pollution physique:.....	6
I.3.2. La pollution chimique:	6
I.3.3. Pollution organique : contenant des polluants organiques:	6
I.4. Caractérisation de la pollution des eaux :	6
I.4.1. Les Matières En Suspension Totales (MEST) :	6
I.4.2. La Demande Chimique en Oxygène (DCO) :	7
I.4.3. La Demande Biologique en Oxygène ou DBO :.....	7
I.4.4. Le carbone organique total COT :.....	7
I.4.5. La pollution azotée :	7
I.4.6. La pollution phosphorée :	8
I.4.7. Conductivité :	8
I.4.8. La température:	8
I.4.9. Le pH :	8
I.4.10. Oxygène dissous:	8
I.4.11. Germes pathogènes :	9
I.5. Les impacts de la pollution:	9

I.5.1. La santé humaine :	9
I.5.2. L'environnement:	9
I.5.3. L'économie :	10
I.6. Conclusion:	10
BIBLIOGRAPHIE	11

Chapitre II

Méthodes de traitement Des eaux

II.1. Introduction:	14
II.2. Les procédés de traitement :	14
II.2.1. Les procédés physiques :	14
II.2.1.1.Décantation :	14
II.2.1.2.Tamisage et micro tamisage:	14
II.2.1.3. L'adsorption sur charbons actifs :	15
II.2.1.4. Les technologies membranaires :	16
II.2.2. Les procédés biologiques :	16
II.2.3. Les procédés chimiques :	17
II.2.3.1. Les méthodes de récupération :	17
II.2.3.1.1. La clarification :	17
II.2.3.1.2. La précipitation :	18
II.2.3.2. Les méthodes d'oxydation classiques :	18
II.2.3.2.1. La chloration:	18
II.2.3.2.2. L'ozonation	19
II.3. Conclusion :	19
BIBLIOGRAPHIE	20

Chapitre III : le procédé de photocatalyse

III.1. Introduction :	23
III.2. Définition :	23
III. PRINCIPE DE LA PHOTOCATALYSE:	23
III.4. Aspect cinétique :	23
III.5. Applications de la photocatalyse:	24
III.6.Paramètres fondamentaux en photocatalyse hétérogène	25
III.6.1. La masse de Photocatalyseur:	25

III.6.2. La longueur d'onde:	25
III.6.3. La concentration initiale en réactif:.....	25
III.6.4. La température:.....	25
III.6.5. Le flux photonique:	26
III.7. Avantages et inconvénients de la photocatalyse :.....	27
III.8. Le Photo-catalyseur :	27
III.8.1. Les différents photocatalyseurs :	28
III.8.1.1. Le dioxyde de titane (TiO ₂) :	28
III.8.1.2. L'oxyde ferrique :.....	28
III.8.1.3. l'oxyde de zinc (ZnO) :.....	29
III.9. CONCLUSION:.....	29
BIBLIOGRAPHIE	30

Chapitre IV. Oxydation de polluants organiques

IV.1. Oxydation en Voie Humide :	34
IV.2. Oxydation en Voie Humide Catalytique (OVHC) :	34
IV.3. Oxydation Catalytique en Voie Humide de phénol et ses dérivés :	35
IV.4. Le procédé AD-OX :	36
BIBLIOGRAPHIE	37

Chapitre V. Phénomènes d'Adsorption

V. L'adsorption : approche qualitative	41
V.1. L'adsorption:	41
V.1.1. Définition générale de l'adsorption:	41
V.2. Types d'adsorption:	42
V.2.1. Adsorption physique:	42
V.2.2. Adsorption chimique:	42
V.3. Description du mécanisme d'adsorption:.....	42
V.3.1 L'adsorbant: structure poreuse et surface spécifique:	43
V.3.2 Adsorption compétitive ou multi-constituants:.....	45
V.4..1. Isotherme d'adsorption en batch:.....	45
V.4.1.1. Représentation graphique d'une isotherme d'adsorption:	46
V.4.1.2. Types d'isothermes d'adsorption :	46
V.4.1.3. Modèles mathématiques en corps pur :	48

b. Isotherme d'adsorption de Freundlich:	51
V.5.Isothermes d'adsorption :	55
V.6.Classification des isothermes d'adsorption :	55
V.7. Modèles d'isotherme d'adsorption.....	57
V.7.1. Isotherme de Langmuir:	57
V.7.2.Isotherme de Freundlich :	59
V.7.3. Isotherme de Temkin :	61
V.7.4. Equation de Dubinin et Radushkevich :	61
V.7.5. Equation d'Elovich.....	62
V.7.6. Equation de Kiselev.....	62
V.7.7. Equation d'Harkins–Jura.....	63
V.8. Courbes de percé :	63
BIBLIOGRAPHIE	64
Conclusion générale	68

LISTE DES FIGURES

Figure II.01: Représentation schématique de la structure des pores d'un charbon actif obtenu par activation chimique.	P15
Figure II 02: Coagulation / Flocculation.	P17
Figure II 03 : Les différents procédés de traitement des eaux.	P19
Figure III 01: Schéma montrant les bandes d'un oxyde semi-conducteur, Sous excitation photonique, les transferts d'électron sont lieu entre les bandes.	P24
.....	
Figure III 02: Influence des 5 paramètres fondamentaux en photocatalysesur la vitesse de réaction.....	P26
Figure V.1: Phénomène d'adsorption.....	P41
Figure V 02 :Représentations chématique des mécanismes de la sorption.....	P42
Figure V 03: Différentes étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption sur un matériau microporeux.	P43
Figure V 04 : Représentations chématique de la surface interne et externe d'un adsorbant.	P44
Figure V I.4.a :Représentation de l'isotherme d'adsorption du gaz de type I.	P46
Figure V I.4.b: Représentation de l'isotherme d'adsorption du gaz de type II.	P47
Figure V I.4.c:Représentation de l'isotherme d'adsorption du gaz de type III.	P47
Figure V I.4.d :Représentation de l'isotherme d'adsorption du gaz de type IV.....	P47
Figure V I.4.e :Représentation de l'isotherme d'adsorption du gaz de type V.	P48
Figure V.5. Schéma représentatif du modèle Langmuir.	P49
Figure V.6. Influence de l'affinité a et du volume de la monocouche V_{mono} sur le volume adsorbé	P51
Figure V.7: Isotherme d'adsorption de Freundlich, avec la quantité adsorbée q (i.e. en mol/kg) en fonction de la concentration en équilibre c (en mol/L). Le calcul est fait avec $K = 4$ et $1/n = 0.6$	p52
Figure V.8: Isotherme BET.....	P53
Figure V. 9: Modèle BET pour une adsorption multicouche.....	P53
Figure V.10: « droite » BET	P54

Figure V.11: Allure des isothermes d'adsorption selon Gilles et al.	P55
Figure V.12: Modélisation de l'isotherme d'adsorption de Langmuir.	P58
Figure V. 13: Isotherme d'adsorption $Q_e=f(C_e)$	P59
Figure V. 14: linéarisation de l'équation de Freundlich $\ln Q_e=f(\ln C_e)$	P60
Figure V. 15: Courbe expérimentale de Freundlich $Q_e=f(C_e)$	P60
Figure V. 16: Exemple de courbe de percée.	P64

LISTE DES TABLEAUX

Tableau II.01: Type de décantation.	P14
Tableau III 01: Avantages & inconvénients des procédés biologiques.	P27
Tableau III 02 : Caractéristiques TiO_2	P28
Tableau V.1: Répartition des pores d'un adsorbant.	P44

LISTE DES ABRÉVIATIONS

MES : Matières en suspension.

DBO : Demande biologique en oxygène.

DCO : Demande chimique en oxygène.

COT : Carbone organique total

UV : Ultra-violet.

Fig : Figure.

Tab : Tableau.

T : Temps.

h : Heure.

Abs : Absorbance.

Exp : Expérience.

CI : Carbone inorganique.

CO : Carbone organique.

PH : Potentielle hydrique.

ERI : Eaux résiduaires industrielles.

Ec: Bonde de conduction.

Ev: Bonde de valence.

W : watt.

POA: Procédé d'oxydation avancé.

η : Rendement.

Df: coefficient de diffusion.

U.I.C.P.A.: l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée.

qe : Quantité d'adsorbât fixée à l'équilibre (mg/g).

C0 : Concentration initiale d'adsorbât (mg/L).

Ce : Concentration d'adsorbât à l'équilibre (mg/L).

V : Volume de la solution (L).

m : Masse de l'adsorbant (g).

q_e : quantité sorbée à l'équilibre (mg/g),.

q_s : capacité maximale de sorption (mg/g),.

R : constante des gaz parfaits (8,314 J/mol K).

T : température (K).

C_e : concentration à l'équilibre (mg/L).

E : énergie libre moyenne (J/mol).

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'eau est le principal constituant des êtres vivants et l'élément indispensable à toute forme de vie. Sa disponibilité ainsi que son abondance jouent un rôle fondamental dans le développement et l'évolution des sociétés. Elle est sollicitée pour des usages domestiques, agricoles et industriels. Elle est très souvent l'exutoire de la pollution produite. Elle est enfin un milieu naturel, un élément structurant du paysage, un lieu de loisirs. C'est sur tout un milieu de vie, support d'une faune et d'une flore aquatique implantée sur les rives des lacs et des cours d'eau. Cette fonction naturelle qui a été longtemps négligée prend de plus en plus de place dans les préoccupations des pouvoirs publics, des collectivités et des associations d'usagers ou de protection de l'environnement.

En outre, la pollution de nature organique ou chimique croît avec l'intensification et la diversification des industries. Les effluents industriels se déversant dans les cours d'eaux, les lacs, ou encore les nappes phréatiques sont ainsi les agents de la pollution. Dans ce contexte, les ressources en eau sur terre étant limitées, la problématique de la dépollution de l'eau gagne en importance.

De nombreux procédés de traitement chimiques ou encore physiques sont en application. Cependant, chacune de ces méthodes présente des avantages et des inconvénients. La recherche de méthodes alternatives ou complémentaires pour le traitement des eaux a conduit depuis quelques années à l'émergence de nouvelles technologies. Parmi ces technologies, les procédés dits d'oxydation avancés (POA) sont en plein essor. Il s'agit de technologies basées sur la production d'espèces réactives oxydantes qui vont permettre l'oxydation d'un grand nombre de polluants organiques.

Dans ce travail nous allons faire la dégradation d'un polluant organique photocatalysé par des composés de métaux ; Fe et Co.

L'objectif de ce présent travail, consiste en l'essai de dégradation photocatalytique d'une molécule organique.

Tout en essayant de mettre en évidence l'effet de certains paramètres (température, aération, concentration en catalyseur, concentration initiale du polluant l'UV.....) sur l'efficacité d'élimination du procédé.

Ce présent travail est subdivisé en deux parties essentielles :

Une recherche bibliographique permettant d'acquérir des connaissances fondamentale sur les différentes pollutions ainsi que leurs origines, ainsi que les divers procédés de traitement classiques.

Une approche expérimentale permettant d'atteindre l'objectif essentiel de ce travail, dans laquelle nous présenterons les matériels utilisés ainsi que la méthodologie suivie, et les différents résultats expérimentaux obtenus, discutés et commentés.

Enfin on termine par une conclusion générale.

YOUR TEXT HERE

Chapitre I

La pollution des eaux

I. INTRODUCTION :

Pour qu'un écosystème aquatique puisse se développer de façon équilibrée, il faut que la qualité de l'eau soit bonne. Dans le cas contraire lorsque les qualités de l'eau sont dégradés et l'écosystème aquatique perturbé, on parle de la pollution de l'eau.

I.1. DEFINITION :

On appelle pollution de l'eau toute modification défavorable ou nocive des caractéristiques physico-chimiques et biologiques de l'eau, ayant un caractère gênant ou nuisible pour les usages humains, la faune ou la flore [1].

I.2. Les sources de pollution des eaux

La pollution de l'eau a des origines diverses parmi lesquelles:

I.2.1. L'industrie:

Dont les matières organiques azotées ou phosphorées constituent une des sources de pollution de l'eau parmi les plus importantes. Cette eau contient essentiellement des produits toxiques tels les solvants, les métaux lourds, les micropolluants organiques et les hydrocarbures [1].

I.2.2. L'agriculture:

C'est une source de pollution des eaux car l'utilisation excessive des engrais et des pesticides finissent soit dans les nappes phréatiques soit dans les cours d'eau par ruissellement. Elle est la cause essentielle des pollutions diffuses [2].

I.2.3. Domestique:

Elle provient principalement aux rejets domestiques (eaux de lavage huiles de vidange, matières fécales, etc.) [3].

I.2.4. Naturelle :

Cette pollution provient de l'accumulation des eaux de pluie dans les rues par les différents polluants : atmosphériques, poussières, détritiques, suies de combustion et hydrocarbures rejetés par les véhicules. Les eaux de pluies, collectées avec les eaux usées puis déversées dans la canalisation d'assainissement et acheminées vers une station d'épuration sont souvent drainées directement dans les milieux aquatiques entraînant aussi une pollution intense de ce dernier [4].

I.3. Les différents types de pollution des eaux :

Les pollutions, en effet, ne sont pas un mythe : elles croissent avec les besoins de l'homme qui subit les retombées de ses propres progrès et technologiques. Elles sont devenues un problème et assurément l'un des problèmes les plus graves auxquels l'homme doit faire face.

Toute pollution de l'eau est une altération défavorable, d'une ou de plusieurs caractéristiques, biologiques, physiques ou chimiques de cette eau provoqué par le rejet de produits les plus divers. Parmi ces pollutions qui souillent notre eau on peut citer :

I.3.1. La pollution physique:

On parle de ce type de pollution quand le milieu pollué est modifié dans sa structure physique par divers facteurs. Elle regroupe la pollution mécanique (effluents solides), la pollution thermique (réchauffement de l'eau par des usines) et la pollution nucléaire (retombées de radioéléments issus des explosions d'armes nucléaires, résidus des usines atomiques et accidents nucléaires) [5].

I.3.2. La pollution chimique:

Elle est due au déversement des rejets industriels apportant de grandes quantités de Substances chimiques dont certaines sont non dégradables [6].

I.3.3. Pollution organique : contenant des polluants organiques:

Ce type de polluant a des effets très variables qui dépendent de leur nature. Certains sont biodégradables et d'autres persistants. Ces derniers sont communément appelés POP. Ces polluants sont généralement classés par catégorie chimique [7]: Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), composés organo-halogénés, solvants benzéniques solvants chlorés (perchloréthylène, chloroforme, chlorure de méthylène,...), détergents, plastifiants, carburants, produits phytosanitaires, biocides dont les désinfectants et les conservateurs, produits à usage ménager, produits pharmaceutiques et les résidus médicamenteux.

I.4. Caractérisation de la pollution des eaux :

I.4.1. Les Matières En Suspension Totales (MEST) :

Contenues dans l'eau elles sont exprimées en mg/L et représentent l'ensemble des matières non dissoutes. Les MEST comportent à la fois des éléments minéraux et organiques. Leur abondance réduit la pénétration de la lumière d'où une baisse de l'activité photosynthétique et favorise le colmatage des branchies des poissons provoquant ainsi leur mort par asphyxie [8].

I.4.2. La Demande Chimique en Oxygène (DCO) :

Elle est exprimée en mg d'oxygène par litre et mesure la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder chimiquement et totalement les matières oxydables de l'effluent. Ces matières organiques seront transformées en gaz carbonique (CO_2) et en eau (H_2O). Une élévation de sa teneur dans les rejets entraîne une diminution de la photosynthèse et une consommation de l'oxygène dissous dans l'eau au détriment des êtres vivants aquatiques aérobies [8].

I.4.3. La Demande Biologique en Oxygène ou DBO :

Sur le principe c'est le même type de réaction que ci-dessus, mais au lieu d'être Une réaction chimique via «l'oxydant», c'est l'oxygène dissous (à saturation) présent dans l'eau polluée qui est mis en incubation avec des micro-organismes inoculés. Ce sont eux qui réalisent la réaction d'oxydation. La différence fondamentale avec la **DCO** réside dans le fait que l'on considère que la **DBO** mesure la pollution dégradable par les micro-organismes sa lorsque la **DCO** mesure la quantité totale de matière potentiellement polluante. Elle peut être mesurée sur 5 jours d'incubation (DBO_5) ou sur 21 jours (DBO_{21}) [9] .

I.4.4. Le carbone organique total COT :

Le **COT** permet de mesurer le carbone sous forme inorganique (**CI**), qui n'est que du CO_2 , et le carbone organique (**CO**). Pour mesurer le **CI**, on acidifie l'échantillon et on l'élimine par stripping, c'est à dire entraînement par injection d'un gaz. Pour mesurer le **CO** on oxyde la matière organique par oxydation thermique catalytique, ou par une oxydation aux rayons ultraviolets, ou encore par une oxydation chimique à froid (action conjointe de persulfate et d'un rayonnement UV). C'est une mesure rapide que l'on peut corrélér de manière satisfaisante souvent aux valeurs de **DCO** [10].

I.4.5. La pollution azotée :

Elle est souvent responsable de la prolifération des algues et des végétaux aquatiques dans les étendues d'eau. En pourrissant ces végétaux vont se déposer au fond être léguer des produits solubles qui vont polluer de nouveau le milieu. La matière qui s'accumule va finir par combler l'étendue d'eau (eutrophisation). L'azote peut se présenter sous plusieurs formes dans l'eau usée :

L'azote organique où l'azote se retrouve dans des molécules avec de l'hydrogène, du carbone, et du phosphore ; L'azote ammoniacal où le N est sous forme d'ammoniac dissous dans l'eau (NH_3) ou sous forme d'ions ammoniacaux (NH_4^+); Les ions de nitrate NO_3^- (qui sont une forme stable de l'azote dans la nature) ou d'ions nitrite NO_2^- . On mesure les deux premières formes par une réaction colorimétrique. Pour quantifier les nitrates et les nitrites on utilise souvent des techniques de chromatographie ionique[1] .

I.4.6. La pollution phosphorée :

Le phosphore est lui aussi responsable du développement d'algues, de végétaux aquatiques qui vont générer les mêmes problèmes que l'azote.

Il est sous forme organique ou minérale. Dans la matière vivante le phosphore se trouve notamment dans les acides nucléiques (ADN, ARN) et dans des molécules très importantes du vivant puisqu'elles transportent l'énergie [12].

I.4.7. Conductivité :

La mesure de la conductivité électrique permet d'évaluer la minéralisation globale de l'eau et d'ensuire l'évolution. Dans le contrôle de l'eau potable, la détermination en continu de cette mesure permet de déceler des variations de composition ionique de l'eau pouvant traduire des arrivées d'eaux parasites [13] .

I.4.8. La température:

Certains rejets industriels (eaux de refroidissement) ont tendance à avoir des températures élevées qui peuvent affecter le milieu récepteur. En effet, l'élévation de la température dans les eaux peut entraîner [14].

- Une baisse sensible de la teneur en oxygène dissous surtout si le milieu aquatique est chargé de matières organiques ;
- Une augmentation de la toxicité de certaines substances. Par exemple, la toxicité du cyanure de potassium est multipliée par deux pour un accroissement thermique de 10°C ;
- Une baisse de la résistance des animaux et une multiplication des agents pathogènes [15].

I.4.9. Le pH :

C'est un paramètre qui permet la mesure de la concentration des protons H^+ dans un milieu aqueux en déduisant sa nature (acide, basique ou neutre) [16], ce paramètre joue un rôle très important dans le développement de la vie aquatique. De plus, le pH influe sur le comportement de certains éléments comme les métaux dont il peut diminuer ou augmenter la mise en solution et donc la toxicité en rendant les métaux bio disponibles. Généralement, les valeurs de pH des eaux naturelles sont comprises entre 6 et 8,5 [17].

I.4.10. Oxygène dissous:

Les concentrations en oxygène dissous, constituent l'un des plus importants paramètres de la qualité des eaux pour la vie aquatique. Sa concentration dans un milieu aquatique varie en fonction

de la température de l'eau, de la profondeur, de l'heure de la journée, de la concentration de la matière organique et des nutriments dans le milieu ainsi que de la quantité de plantes aquatiques, d'algues et de bactéries présentes. Cependant, il existe deux principaux phénomènes par lesquels l'oxygène dissous se retrouve dans l'eau, les échanges avec l'atmosphère et la photosynthèse [18].

I.4.11. Germes pathogènes :

Les eaux usées peuvent contenir des organismes (virus, bactéries...) qui peuvent être pathogènes. Il est d'usage de se contenter de mesurer des «germes tests » qui comprennent les coliformes du genre *Escherichia coli* les streptocoques fécaux [9].

I.5. Les impacts de la pollution:

La pollution des milieux aquatiques peut engendrer d'énormes conséquences touchant à tout ce qu'est vivant, à savoir :

I.5.1. La santé humaine :

Les maladies liées a la présence d'éléments pathogènes ou de molécules toxiques sont très répandues. Les parasitoses d'origine hydrique dominant très largement la pathologie d'habitants du tiers monde :

- Paludisme (un million de décès par an, 100 à 150 millions de cas annuels dont 90% en Afrique, et 300 millions de porteurs de parasites).
- Filaires (maladie due à un vers injecté par des moustiques sous les climats chauds et humides).
- Le choléra, du aux vibrions cholériques présent dans les eaux souillées.
- L'hépatite A (due a un virus présent aussi dans les eaux polluées).
- Et les autres comme les dysenteries d'origine parasitaires, bactérienne aux conséquences qui peuvent être très grave chez le jeune enfant.
- Les métaux lourds comme le mercure, le plomb, le cadmium, le cuivre...présentent la Particularité de se concentrer dans la chaîne biologique. Ils ne sont pas dégradable, leur présence est donc rémanente. Ils conduisent à des pathologies diverses en fonction de leurs natures, pathologies qui peuvent être très graves, voir mortelles [19].

I.5.2. L'environnement:

L'incidence des rejets sur notre environnement peut s'apprécier au regard des élévations de températures, des modifications du pH, des consommations d'oxygène du milieu ainsi que des effets spécifiques inhérents a chaque polluant. Ceci conduit à la modification de l'équilibre des *écosystèmes*.

Les modifications de température de pH, perturbent le développement normal de la faune et de la flore. Le rejet de matière organique entraîne une surconsommation d'oxygène par les micro-organismes et en prive d'autant les poissons. Les matières en suspension conduisent aussi au colmatage des branchies des poissons, les rejets d'azote et de phosphore favorisent l'eutrophisation des lacs [19] .

I.5.3. L'économie :

Il faut se rendre compte que dépolluer reste encore actuellement une activité qui nécessite beaucoup de moyens humains et financiers, Personne ne peut nier l'absolue nécessité de prendre en compte notre environnement. Dans les pays développés, la plus part des collectivités et les industries prennent en charge leurs rejets.

En certaines périodes de l'année, la prolifération d'algues qui viennent s'échouer et pourrir sur les côtes conduit à des nuisances qui perturbent fortement l'activité touristique de ces régions..., Cette prolifération est attribuée aux rejets de polluants azotés et phosphorés locaux ou d'ailleurs.

Le maintien de l'activité touristique implique l'élimination de ces nuisances. Ce cire présente un coût et un manque à gagner important. Cette pollution est importante parce qu'elle a des répercussions économiques et sociales par exemple :

- Le coût de traitement de potabilisation ou de recherche d'une source lointaine.
- La dépréciation d'un site par suite de la diminution de la qualité de vie.

Ce sont d'une manière générale ces répercussions socio-économiques qu'il faut évaluer et mettre en avant pour choisir les priorités et convaincre les décideurs à agir [9] .

I.6. Conclusion:

La pollution des eaux reste un problème majeur, un grand défi à résoudre pour assurer une bonne protection de l'environnement, et veillez a ce que les milieux aquatique soit bien protégé des différentes pollutions menaçante les écosystèmes, et assurer une qualité d'eau respectueuse vis-à-vis des normes de potabilisation pour les différentes populations.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Metahri M. S., Elimination simultanée de la pollution azotée et phosphate des eaux usées traitées, par des procédés mixtes. Cas de la STEP Est de la ville de Tizi-Ouzou. Thèse de Doctorat, Université de Tizi-Ouzou, Algérie, (2012).
- [2] Hamzaoui S., Effet des paramètres réactionnels sur l'élimination de la tyrosine et de l'histidine en présence des substances humiques par adsorption sur charbon actif. Thèse de doctorat, Université de Biskra, Algérie, (2017).
- [3] Oubagha N., Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique. Thèse de Magister, Université de Tizi Ouzou, Algérie, (2011).
- [4] METAHRI Mohammed Saïd. « Élimination simultanée de la pollution azotée et phosphatée des eaux usées traitées par des procédés mixtes. Cas de la STEP est de la ville de Tizi-Ouzou ». Thèse de doctorat. Université de Mouloud Mammeri, (2012).
- [5] Boudoukha A., Impact de la pollution urbaine sur les eaux de surface du Grand Constantinois. Thèse de Doctorat, Université de Biskra, Algérie, (2017).
- [6] Bougdah N., Possibilité de rétention de micropolluants de type pesticides sur des Adsorbants naturels. Thèse de Doctorat, Université de Biskra, Algérie, (2015/2016).
- [7] A.D. Vanfleury, F. Gimbert, L. Gomot. Bioaccumulation, bioamplification des polluants dans la faune terrestre. Un outil pour la bio surveillance des écosystèmes. (2013).
- [8] Mizi, A. 2006. Traitement Des Eaux De Rejet D'une Raffinerie Region De Bejaia Et Valorisation De Déchets Oléicoles. Thèse d'état, Badji Mokhtar Annaba.
- [9] René moletta, 2010 : *La pollution de l'eau, thèse : 34-47.*
- [10] Zouaghi.Razika, 2006 : *étude de la transformation photocatalytique de deux herbicides de la famille des phenylurees (linuron et monolinuron) en solution aqueuse couplage du procédé avec les ultrasons, thèse : 87-90*
- [11] Derwich E, Benaabidate L, Zian A, et al. Caractérisation physico-chimique des eaux de la nappe alluviale du haut Sebou en aval de sa confluence avec Oued Fes. Larhyss Journal.2010 Jun;95–96.

[12] *Amel. A, 2010 : Etude de la photo décomposition du colorant industriel par le TiO₂ dans une solution aqueuse. These: 117-119.*

[13] *M .Gregor. Surface- and Groundwater Quality Changes in Periods of Water Scarcity., the Comenius (2013)University Bratislava, Slovakia.*

[14] Stumm, W., and J. J. Morgan. 2012. *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*. Third Edition. Environmental Science and Technology. John Wiley & Sons.

[15] Arrignon. 1998. *Amenagement Piscicole Des Eaux Douces – Abe Books.* <https://www.abebooks.fr/rechercher-livre/titre/amenagement-piscicole-des-eaux-douces/> (accessed May 6, 2017).

[16] Nehme N. Evaluation de la qualité de l'eau du bassin inférieur de la rivière de Litani, Liban: approche environnementale. Thèse de Doctorat. Université de Lorraine (France), p. 2014,359.

[17] Derwich E, Benaabidate L, Zian A, et al. Caractérisation physico-chimique des eaux de la nappe alluviale du haut Sebou en aval de sa confluence avec Oued Fes. *Larhyss Journal*.2010 Jun;101–112.

[18] M. Souad. Evaluation de la qualité physico-chimique des eaux brutes et distribuées du barrage réservoir de BéniHaroun. Thèse de magister, (2010), Université *Mentouri, Constantine, Algérie.*

[19] René Moletta, L'eau, sa pollution et son traitement, « Moletta Méthanisation » 1504 Route des Bottieres 73470 Novalaise (France), Chapitre4 : La pollution de l'eau.

Chapitre II
Méthodes de traitement
Des eaux

II.1. Introduction:

Il existe plusieurs méthodes de traitement des eaux. Pour atteindre la qualité conforme à la réglementation, il est nécessaire de mettre en place des traitements efficaces et multiples. Le processus comporte une chaîne de traitement qui doit être évolutive, puisque les caractéristiques de l'eau à traiter ainsi que les exigences des normes de rejets peuvent être modifiées.

II.2. Les procédés de traitement :

II.2.1. Les procédés physiques :

Ces procédés comportent des opérations physiques et/ou mécaniques permettant un prétraitement de l'eau polluée :

II.2.1.1.Décantation :

La décantation est la méthode de séparation la plus fréquente de *MES* et des colloïdes. Elle consiste à la séparation de MES qui sont rassemblés sous forme de floccs après l'étape de coagulation –floculation. Il s'agit d'un procédé de séparation solide/liquide basé sur la différence de densité des particules. Il est bien connu que les particules en suspension sédimentent en fonction de leur taille, donc pour obtenir une bonne décantation, il est nécessaire d'augmenter le diamètre des particules d'où l'utilité impérieuse du phénomène de coagulation-floculation [1].

Tableau II.01 : Type de décantation (*FEPS, 2008*).

Type	Caractéristiques
Décantation simple	Les particules gardent leurs caractères individuels (sable, graisse...).
Décantation freiné	Lorsque la concentration volumique dépasse 0.5%, et influence la viscosité et La densité du milieu.

II.2.1.2.Tamisage et micro tamisage:

Est un procédé de séparation de matière solide. Ces matières sont retenues par les mailles du tamis, ou par un filet dont les orifices sont plus petits que le diamètre des matières. Ces dernières sont continuellement raclées. Le micro tamisage est un procédé dérivant du tamisage, dont les orifices du tamis sont encore plus petits. La rétention de la matière en suspension a lieu à la surface et à l'intérieur d'une toile de files ou de fibre ou d'une membrane poreuse [2].

Les micros tamis sont utilisé principalement pour :

- Les eaux faiblement contaminé dont la turbidité est faible et la couleur et peu intense. Le micro tamisage est alors suivi d'une filtration et d'une désinfection ;
- Réduire la quantité des (MES) présentes dans les eaux ;
- Clarification des eaux résiduaires industrielles (ERI) [3].

II.2.1.3. L'adsorption sur charbons actifs :

Les charbons actifs sont de loin les adsorbants les plus fabriqués et utilisés dans de nombreuses applications domestiques et industrielles [4] notamment dans les domaines de la purification de l'eau, et de l'air. Le pouvoir d'adsorption des charbons actifs est attribué à la porosité, la surface spécifique, et les groupements fonctionnels de surface, comme le rapportent [5]. Les caractéristiques des charbons actifs varient en fonction du précurseur (matériau de départ), de méthode de préparation et les conditions de traitement (température de pyrolyse et le temps d'activation...ect). Ils peuvent être présentés sous trois formes différentes : grain, poudre, ou fibres. La différence entre charbons actifs en grain et en poudre est établie sous la base de critères granulométriques : la taille moyenne des particules est inférieure à 0,18 mm pour le charbon actif en poudre et inférieure à 0,6 mm pour le charbon actif en grain. Le cas des fibres ne sera pas abordé, du fait de leur utilisation limitée dans le domaine du traitement des eaux. De nombreux matériaux carbonés, tels que le bois, les coquilles de noix de coco, le charbon naturel, les résidus d'agricultures sont utilisés comme précurseurs pour la préparation de charbons actifs [6]. Le processus de fabrication de ces adsorbants comporte deux grandes étapes : la carbonisation et l'activation. Il existe deux procédés d'activation qui sont l'activation physique et l'activation chimique. Cette dernière, notent^[5], permet d'obtenir un meilleur rendement, une plus grande surface spécifique et un meilleur développement de la structure poreuse du charbon.

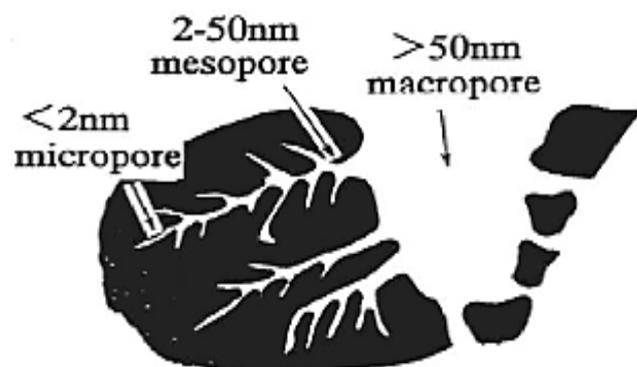


Figure II.1: Représentation schématique de la structure des pores d'un charbon actif obtenu par activation chimique.

II.2.1.4. Les technologies membranaires :

Les membranes sont des macromolécules ayant une structure poreuse. Ainsi, en fonction de la taille des pores, on peut déduire quatre types de procédés membranaires:

- L'osmose inverse : taille des pores $< 0.001 \mu\text{m}$;
- La nanofiltration : taille des pores comprise entre 0.001 et $0.008 \mu\text{m}$;
- L'ultrafiltration : taille des pores comprise entre 0.003 et $0.1 \mu\text{m}$;
- La microfiltration : taille des pores $< 0.05 \mu\text{m}$.

Compte tenu de la taille des molécules à séparer, la nanofiltration et l'osmose inverse sont les techniques les plus adaptées pour la rétention des matières organiques [7, 8], mais l'osmose inverse reste la plus répandue [9]. Ces techniques membranaires ne sont performantes que pour de faibles valeurs de DCO. En effet, pour des effluents concentrés, il y'aurait un encrassement important des membranes bien qu'il existe de plus en plus de méthodes pour résoudre ce phénomène.

Il faut noter que ces techniques membranaires présentent certains inconvénients dans leurs applications car elles nécessitent une autre opération de traitement des solutions concentrées obtenues. Alors que les coûts de traitement du retentât sont très importants comparés à ceux de l'effluent original [10].

II.2.2. Les procédés biologiques :

Le traitement secondaire consiste classiquement en une épuration biologique intervenant après le traitement primaire. Ces procédés sont pour but d'éliminer la pollution biodégradable des eaux, et notamment les pollutions carbonées, azotées et phosphorées.

Les micro-organismes, les plus actifs, sont les bactéries qui conditionnent en fonction de leur modalité propre de développement, deux types de traitements :

a. Traitements anaérobies

Les traitements anaérobies font appel à des bactéries n'utilisant pas de l'oxygène, en particulier aux bactéries méthanogènes qui conduisent comme leur nom l'indique, à la formation du méthane à partir de la matière organique et un degré moindre de CO_2 . Ce type de fermentation est appelé digestion [11].

b. Traitements aérobies

L'utilisés micro-organismes exigent un apport permanent d'oxygène. On distingue trois méthodes essentielles.

II.2.3. Les procédés chimiques :

Les traitements chimiques peuvent être classés en deux groupes :

II.2.3.1. Les méthodes de récupération :

II.2.3.1.1. La clarification :

La clarification est l'ensemble des opérations permettant d'éliminer les matières en suspension (MES) d'une eau brute ainsi que la majeure partie des matières organiques. La clarification comprend les opérations de coagulation-floculation, de décantation et de filtration.

- **Coagulation-Floculation**

L'opération de coagulation-floculation a donc pour but la croissance des particules (qui sont essentiellement colloïdales) par déstabilisation des particules en suspension puis formation de flocons par absorption et agrégation [12]. Les flocons ainsi formés seront décantés et filtrés par la suite (Figure II.2)

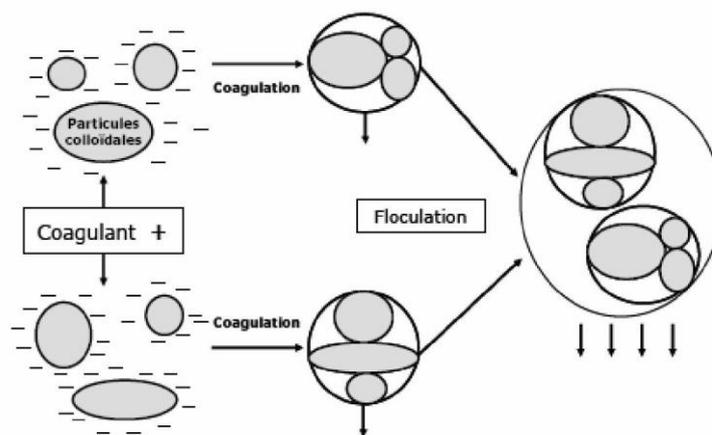


Figure II.2: Coagulation / Floculation

- **La décantation**

Utilisant les forces de gravité pour séparer les particules de densité supérieure à celle du liquide en provoquant leur dépôt [13].

- **La filtration**

Passage d'un mélange liquide-solide à travers un milieu poreux (filtre) qui retient les solides (gâteau de filtration) et laisse passer les liquides (filtrat) [14].

II.2.3.1.2. La précipitation :

C'est une méthode largement utilisée pour éliminer les composés polluants solubles, le plus des souvent minéraux présents dans les eaux usées. On convertira les impuretés en un composé insoluble par ajout d'un précipitant. On peut alors aboutir à une séparation quasi parfaite de l'eau et des impuretés en précipitant un composé possédant un très faible produit de solubilité [15].

II.2.3.2. Les méthodes d'oxydation classiques :

La chloration et l'ozonation constituent les 2 voies majeures d'oxydation classique. Elles sont surtout appliquées à la désinfection, étape commune à tous les traitements de l'eau. Le chlore et l'ozone agissent sur les métaux, les matières organiques et inactivent les bactéries.

II.2.3.2.1. La chloration:

Le chlore est l'un des produits utilisés pour la désinfection de l'eau potable où il est employé essentiellement sous forme de chlore gazeux ou d'hypochlorite de sodium (eau de Javel). Dans l'eau, le chlore libre est présent sous trois formes acido-basiques: l'acide hypochloreux (HOCl), l'ion hypochlorite (ClO^-) et l'ionchlorure (Cl^-).



Acide hypochloreux



Ion hypochlorite

L'acide hypochloreux, majoritaire en milieu acide, possède l'action biocide la plus efficace. En effet il ne porte pas de charge électrique et sa forme ressemble à celle de l'eau. Il traverse alors la membrane cytoplasmique, contrairement à l'ion hypochlorite qui lui, ne pénètre pas du fait de sa charge négative [16, 17]. A l'intérieur de la cellule, HOCl bloque toute activité enzymatique, entraînant ainsi la mort cellulaire [18]. De plus, il a un pouvoir oxydant favorable à la dégradation de composés organiques [19].

II.2.3.2.2. L'ozonation

L'ozone se décompose rapidement au contact de l'eau en milieu alcalin pour former notamment des radicaux hydroxyles. Dans ce cas, les anions hydroxyde jouent le rôle d'initiateurs. Tandis que l'ozone n'oxyde lui-même que certaines substances, les radicaux hydroxyle formés, du fait de leur haute réactivité, oxydent un grand nombre de composés [20,21]. L'ozone possède en outre la capacité de détruire les microorganismes, ce qui lui confère un grand intérêt en tant que désinfectant [22].

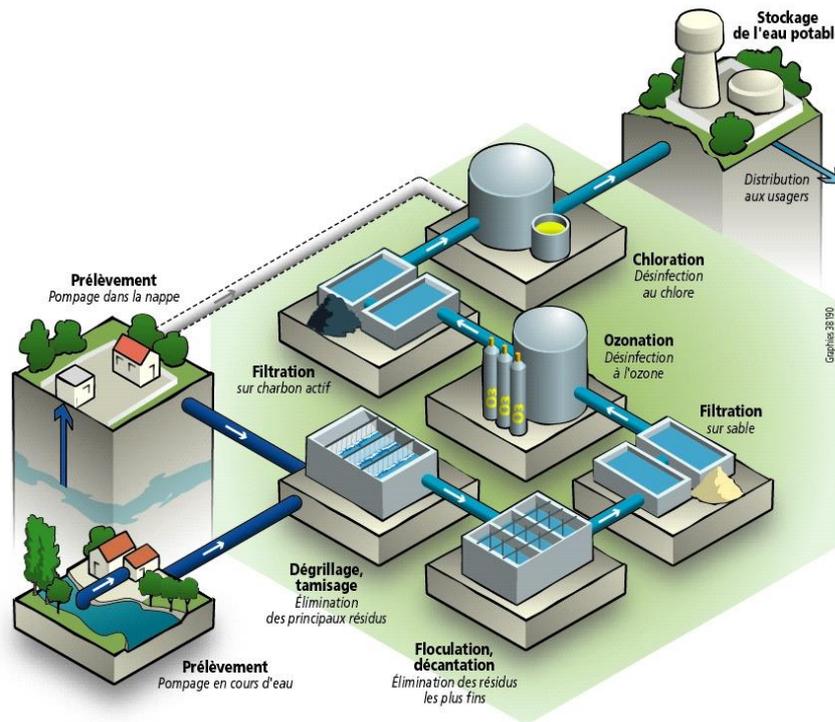


Figure II.3: Les différents procédés de traitement des eaux

II.3. Conclusion :

L'objectif de traitement est de débarrasser l'eau des impuretés sa fin de maintenir l'équilibre des systèmes aquatiques, et protéger l'environnement. Pour cela un grand nombre de chercheurs se sont focalisés sur le développement de techniques et de procédés de traitement permettant de répondre à ces exigences. Un ou plusieurs de ces procédés se regroupent pour former une chaine de traitement a adéquate.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Degremont. Mémento Technique De L'eau, 9ème Ed., Ed. Lavoisier. (1989), 575-581.Paris, Tome 1,
- [2] Sophie Lardy fontain, 2008 : Les substances émergentes dans les écosystèmes aquatiques français. Une application aux alkyl phénol-polyéthoxylés et aux substances Pharmaceutiques, thèse : 47-52
- [3] Khalid. Armani, 2007 : La pollution de l'eau et ses impacts, thèse : 17-21.
- [4] R.C. Bansal, J.B. Donnet, F. Stoeckli. Active Carbon, New York, (1988).
- [5] R. Malik, D.S. Ramteke, S.R. Wate. Adsorption of malachite green on groundnut shell waste based powdered activated carbon. Waste Management, 27 (2007) 1129-1138.
- [6] O. Joseph. Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par bio sorption d'effluents pollués, Thèse doctorat, chimie de Lyon (2009).
- [7]Balannec, B., M. Vourch, M. Rabiller-Baudry, and B. Chaufer. 2005. Comparative Study of Different Nano filtration and Reverse Osmosis Membranes for Dairy Effluent
- [8]Nataraj, S. K., K. M. Hosamani, and T. M. Aminabhavi. 2006. Distillery Wastewater Treatment by the Membrane-Based Nanofiltration and Reverse Osmosis Processes. Water Res. 40 (12): 2349–2356. doi:10.1016/j.watres.2006.04.022.
- [9]Vourch, M., B. Balannec, B. Chaufer, and G. Dorange. 2008. Treatment of Dairy Industry Wastewater by Reverse Osmosis for Water Reuse. Désaliénations 219 (1): 190–202. doi:10.1016/j.desal.2007.05.013.
- [10] Derradji, C. 2012. Traitement Des Eaux Usées Industrielles: Dégradation Des Colorants Azoïques Par Un Procédé Intégré Couplant Un Procédé d'oxydation Avancée et Un Traitement Biologique. Université de Rennes 1.
- [11] METAHRI Mohammed Saïd. « Élimination simultanée de la pollution azotée et phosphatée des eaux usées traitées par des procédés mixtes. Cas de la STEP est de la ville de Tizi-Ouzou ». Thèse de doctorat. Université de Mouloud Mammeri, (2012).
- [12] VALIRON F., Gestion des Eaux : alimentation en eau-assainissement, Presses de l'école Nationale des ponts et chaussées, Paris, 1989.

[13]Bürger, R and Wendland, W., 2001 Sedimentation and suspension flows: Historical perspective and some recent developments. -Journal of Engineering Mathematics Vol 41, pp 101-116.

[14] Iwema, A., Raby, D., Lesavre, J. and Boutin, C., 2005

Epuration des eaux usées domestiques par filtres plantes de macrophytes :recommandations techniques pour la conception et la réalisation. Groupe macrophytes et traitement des eaux, Agence de l'eau, France.

[15] Hadmi Samira. « Contribution à la modélisation des processus de traitement des effluents liquides ».Mémoire de magister. Université des Science et de technologies d'Oran « USTO », (2007).

[16] H.J. Sips, M.N. Hamers, Mechanism of the bacterial action of myeloperoxidase: increased permeability of the Escherichia coli cell envelope, Infect. Immun., 31, **1981**, 11–16.

[17] C. Venkobachar, L. Iyengar and A.V.S. PrabhakaraRao, Mechanism of disinfection: effect of chlorine on cell membrane functions, Water Res., 11, **1977**, 727–729.

[18] J.M. Albrich and J.K. Hurst, Oxidative inactivation of Escherichia coli by hypochlorous acid, FEBS Lett., 144, **1982**, 157–161.

[19] J.L. Acero, F. J. Benítez, F. J. Real, M. González, Chlorination of organophosphorus pesticides in natural waters, J. Haz. Mat., 153, **2008**, 320-328.

[20] J. Hoigné, H. Bader, Characterization of water quality for ozonation processes. Part II. Lifetime of added Ozone, Sci. Eng., **1994**, 16, 121-134.

[21] S.D.D. Yao, W.R. Haag, Rate constants for direct reactions of ozone with several drinking water contaminants, Wat. Res, 25, **1991**, 761-773.

[22] U. Von Gunten, Ozonation of drinking water : part (II).Disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine, Water Res., **2003**, 37, 1469-1487.

Chapitre III

La photo-catalyse

III.1. Introduction :

Les recherches sur la photocatalyse ont beaucoup progressé durant les années 70 en ce qui concerne les applications dans le domaine de l'environnement, elle a tout d'abord été développée pour le traitement de l'eau. De nombreuses études ont démontré l'efficacité de la méthode sur des familles de composés organiques très différentes telles que les hydrocarbures saturés ou insaturés, les composés oxygénés, les pesticides, les colorants...

Vers le milieu des années 80 l'intérêt s'est reporté sur d'autres applications des oxydes métalliques semi-conducteurs et la recherche s'est tournée vers leur utilisation pour la destruction de polluants par action photocatalytique (*Fujishima et al, 1972 ; Herrmann .J , 1999*).

III.2. Définition :

Le terme de photo catalyse a été introduit dans les années 1930. La photo catalyse hétérogène implique des photo réactions qui se produisent à la surface du catalyseur solide. L'activation du Photo catalyseur se déroule en trois étapes :

- Absorption des photons par le Photo catalyseur .
- Création de paires électron/trou photo induites dans le Photo catalyseur .
- Migration des paires électron/trou vers la surface du Photo catalyseur. Lors de cette migration, une majeure partie des paires électron/trou se recombinent avant d'atteindre la surface. Ce processus est aussi appelé photo réaction catalysée (*Olivier. D. 2011*).

III. PRINCIPE DE LA PHOTOCATALYSE:

La photo catalyse hétérogène est fondée sur l'absorption, par un semi-conducteur, de photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de la bande interdite, permettant de faire passer des électrons de la bande de valence (E_v), à la bande de conduction (E_c). Des lacunes électroniques, communément appelées trous, sont ainsi générées dans la bande de valence, et un système oxydo-réducteur est créé (*Djouder &al. 2012*).

III.4. Aspect cinétique :

Le mécanisme réactionnel de la photocatalyse est caractérisé par deux processus: l'un chimique et l'autre physique.

Le processus chimique consiste en une réaction chimique de dégradation proprement dite, alors que le processus physique comporte le transport jusqu'à l'interface solide où la transformation a lieu. Les étapes décrivant la cinétique peuvent se résumer ainsi:

- Adsorption sur le catalyseur.

- Réaction photocatalytique des molécules adsorbées (oxydation des substances adsorbées).
- Réduction des trous - électrons (réaction chimique).
- Désorption du produit de la réaction.
- Diffusion du produit vers le milieu liquide (dans la phase homogène)

(Yasmina.M. 2011).

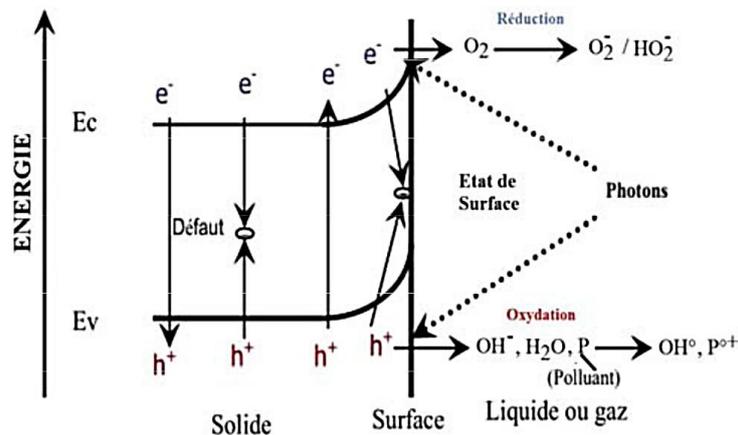


Figure III.01: Schéma montrant les bandes d'un oxyde semi-conducteur, Sous excitation photonique, les transferts d'électrons ont lieu entre les bandes (Djouder &al, 2012).

III.5. Applications de la photocatalyse:

La photocatalyse peut être utilisée dans le domaine du traitement de l'eau, de l'air et de la désodorisation, mais aussi comme agent antibactérien et trouve une autre application dans le domaine médical pour lutter contre les cellules infectées.

Le traitement des effluents par oxydation photocatalytique est effectivement aujourd'hui l'un des points forts du procédé puisque de nombreuses applications industrielles en découlent (David.C.A. 2011).

III.6.Paramètres fondamentaux en photocatalyse hétérogène

En photocatalyse hétérogène, la vitesse initiale de réaction est gouvernée principalement par 5 facteurs, lesquels sont présentés sur la figure(2) à savoir :

III.6.1. La masse de Photocatalyseur:

En général, la vitesse initiale, comme en catalyse hétérogène, est proportionnelle à la masse de catalyseur. Cependant en photocatalyse, cette linéarité n'est valable jusqu'à une certaine valeur de masse au-delà de laquelle il n'y a plus d'effet sur la vitesse : c'est la masse optimale. Celle-ci est fonction de la géométrie du réacteur et des conditions expérimentales.

En effet, jusqu'à une certaine quantité de Photocatalyseur, toute la surface photocatalytique est exposée au rayonnement UV. Au-delà de cette quantité, certaines particules font écran à leurs voisines, empêchant de fait l'activation de ces dernières (*David.C.A.2011*).

III.6.2. La longueur d'onde:

La vitesse initiale de réaction est évidemment dépendante de la longueur d'onde du rayonnement incident. En effet, une longueur d'onde apportant l'énergie suffisante pour franchir le *gap* est requise, cette valeur de longueur d'onde limite est observable sur la figure (2.B) ou l'on constate une chute brutale de la vitesse initiale de réaction au-delà de laquelle elle finit par s'annuler. Il convient de vérifier enfin que les réactifs n'absorbent pas une partie du rayonnement sans quoi la réaction ne sera pas uniquement photocatalytique (*ohtani.B.2008*).

III.6.3. La concentration initiale en réactif:

En général, de nombreux mécanismes cinétiques sont proposés, mais la plupart s'accordent sur le fait que la vitesse est proportionnelle à la concentration initiale jusqu'à une certaine valeur, puis en devient indépendante et constante, elle est représentée sur la figure (2.C) (*ohtani.B.2008*).

III.6.4. La température:

En photocatalyse hétérogène, l'énergie d'activation réelle est proche de zéro dans une gamme de température comprise entre 20°C et 80°C. En effet, le processus est active non thermiquement mais par l'énergie lumineuse ce qui permet alors notamment de travailler à température ambiante. En revanche, il existe une énergie d'activation apparente aux basses températures (0°C<T<40°C) pour lesquelles la vitesse initiale diminue lorsque la température diminue. De même, lorsque la température augmente (et pour une température supérieure à 80°C), la vitesse diminue et la réaction évolue dans des conditions non favorables à l'adsorption exothermique du réactif qui devient alors l'étape limitante, voir figure (2.D).

Il est à noter également qu'au-delà d'une certaine température, la recombinaison des paires {e- h+} est promue .ce qui diminue d'autant plus la vitesse de réaction photocatalytique. De plus, lors d'une augmentation de la température, la concentration en oxygène dissous diminue. Ceci a pour conséquence de favoriser a nouveau la recombinaison des paires {e- h+} mais également de diminuer la production d'espèces radicalaires permettant l'oxydation ce qui explique alors une diminution de la vitesse réactionnelle initiale (Zouaghi.R, 2006).

III.6.5. Le flux photonique:

La vitesse initiale est proportionnelle au flux photonique, ce qui confirme que le processus photocatalytique est purement photo induit. En revanche, au-delà d'une certaine valeur (25 mW.cm⁻²), les paires {e- h+} photogénèses sont tellement nombreuses (densité très élevée) que leur probabilité de se recombiner avant de réagir avec les espèces adsorbées augmente, ralentissant de fait l'efficacité du processus, figure (2.E) (zouaghi.R, 2006).

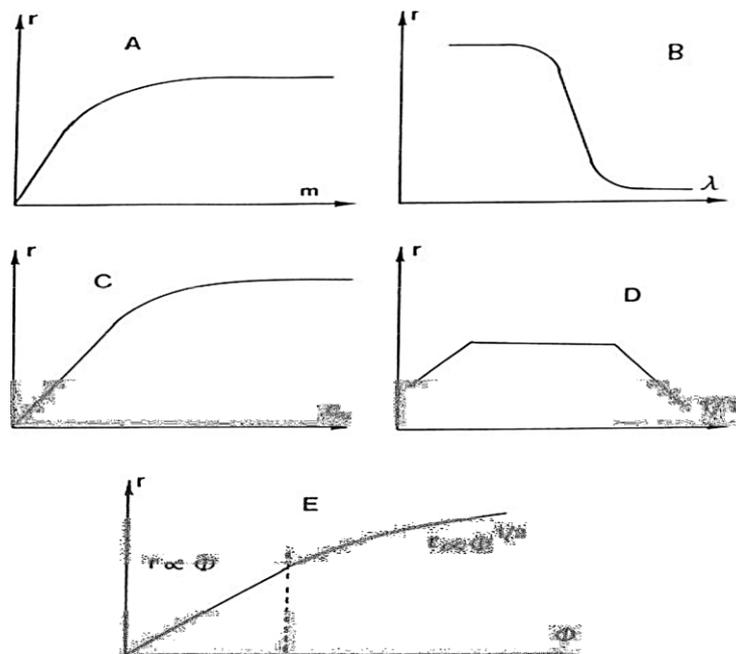


Figure III.02: Influence des 5 paramètres fondamentaux en photocatalyse sur la vitesse de réaction (Herrmann, 1999).

III.7. Avantages et inconvénients de la photocatalyse :

La photocatalyse a beaucoup d'avantages et peu d'inconvénients par rapport aux autres procédés de traitements (Amel. A, 2010). ceci est illustré dans le tableau suivant :

Tableau III.01 : avantages et inconvénients de la photocatalyse (Amel. A, 2010).

Avantages	Inconvénients
-Minéralisation totale des polluants avec	Cout élevée.
Respect de l'intégrité de l'environnement.	Limites d'utilisation à des valeurs de
-Efficacité très élevée.	DCO < 5 g/l
-Elimination des substances toxiques.	
-Utilisation de l'énergie renouvelable (rayon solaire).	
-Usage à température ambiante.	

III.8. Le Photo-catalyseur :

Un catalyseur, est une substance, généralement un semi-conducteur qui augmente la vitesse d'une réaction chimique. La photo-catalyse se produit au niveau du catalyseur suite à l'absorption de photons d'énergie supérieure au gap, des paires électrons-trous sont créées dans le semi-conducteur, respectivement des photoélectrons dans la bande de conduction et des photo-trous dans la bande de valence. Ces porteurs de charges ont une durée de vie limitée. Ils peuvent soit se recombiner suivant divers mécanismes soit diffuser en surface du semi-conducteur du fait du gradient de potentiel provoqué par la courbure des bandes.

L'énergie la plus basse de la bande de conduction définit le potentiel de réduction des photoélectrons tandis que l'énergie la plus haute de la bande de valence détermine la capacité oxydante des photo-trous. Ainsi le phénomène de l'oxydoréduction se produit.

Les catalyseurs les plus employés sont des semi-conducteurs à large bande interdite, bien souvent des oxydes ou des sulfures (TiO₂, ZnO, CeO₂, ZrO₂, SnO₂, CdS, ZnS, ...). De ce fait,

l'énergie potentielle des porteurs de charges photo générés dans la bande de conduction et de valence est en accord avec les potentiels électrochimiques de couples redox (O₂, H₂O, OH et des composés organiques) et peuvent réagir via des réactions d'oxydoréduction.

(David.C.A.2011).

III.8.1. Les différents photocatalyseurs :

Plusieurs recherches ont conduit les chercheurs à classier les photocatalyseurs parmi lesquels nous pouvons citer :

III.8.1.1. Le dioxyde de titane (TiO₂) :

Est un matériau de grand intérêt, dont l'utilisation actuelle concerne principalement la réalisation de pigments dans l'industrie de la peinture, du plastique et du papier. C'est d'ailleurs le pigment blanc le plus performant grâce à son indice de réfraction élevé (Florence.B. 2004).

Tableau III.02: Caractéristiques TiO₂ (Florence.B. 2004).

Caractéristiques physiques	
Densité (gcm ³)	4.05
Porosité apparente (%)	20
Caractéristiques thermiques	
Conductivité thermique à 20°C (W m ⁻¹ K ⁻¹)	2.5-5.0
Expansivité thermique 20-1000°C (x 10 ⁻⁶ K ⁻¹)	8-10
Point de fusion (°C)	1850
Caractéristiques électriques	
Constante diélectrique	80-100
Résistances chimiques	
Acides concentrés	Moyenne
Acides dilués	Bonne
Solution alcaline	Mauvaise
Métaux	Mauvaise

III.8.1.2. L'oxyde ferrique :

Est très abondant au niveau de l'écorce terrestre. Il est stable chimiquement en solution aqueuse et est préférée pour des applications photocatalytique. Cet oxyde a des propriétés semi-conductrices et de nombreuses applications sous irradiation solaire, l'oxyde ferrique a de nombreux avantages :

- absorption de près de 40% de l'énergie solaire.
- stabilité chimique dans une large bande de Ph.

- bande de valence adaptée pour une bonne évolution de l'oxygène.

Toutefois, l'oxyde ferrique est un mauvais semi-conducteur et pour y remédier, il faut le doper avec des impuretés comme l'étain (Sn). A l'issue du dopage l'oxyde ferrique devient un semi-conducteur de photoactivité augmenté vis-à-vis de l'oxydation de molécules organiques. Le photocatalyseur $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ montre une remarquable photoactivité comparable à celle du photocatalyseur standard.

Le semi-conducteur Fe_2O_3 a des propriétés photocatalytique, cependant, elles restent très faible (par rapport au TiO_2) et l'incorporation des impuretés telles que l'étain augmente sensiblement cette activité et permet aussi une absorbance dans le visible (*Kodom.T. 2011*).

III.8.1.3. L'oxyde de zinc (ZnO) :

L'oxyde de zinc, est un matériau abondant sur terre et non toxique, il est également de faible cout contrairement à d'autres matériaux comme le TiO_2 . L'oxyde de zinc est un composé de formule ZnO , il est soluble dans les acides et les alcools. Il est très convoité de part ces propriétés intéressantes. Ces multiples avantages font de lui un matériau qui rivalise avec les autres oxydes régnant sur le marché. Quant à ses propriétés conductrice, le ZnO est isolant, mais il devient dégénéré suite à la présence de défauts systématiques comme les lacunes d'oxygène et les atomes de zinc en position interstitielle.

Un paramètre très important qui influe énormément sur les propriétés électriques, surtout sur la capacité de l'oxyde à conduire l'électricité ou à la générée, est le type et la concentration du dopage. Le ZnO fait partie de la famille des oxydes semi-conducteurs transparents et présente une forte absorption et diffusion des rayonnements ultra violets. L'oxyde de zinc est un matériau transparent.

Des travaux plus récents étudient de nouvelles mises en forme de ZnO pour des applications comme catalyseurs ou capteurs avec de bonnes propriétés chimiques (*Hanane.B. 2011*).

III.9. CONCLUSION:

Dans ce chapitre, il a été mis en évidence que la photocatalyse est l'un des procédés qui permet l'oxydation des principaux constituants organiques jusqu'à leurs minéralisations. Cependant, le temps de traitement peut être plus ou moins long(En fonction de la pollution présente dans l'eau). La photocatalyse est utilisé pour traiter des eaux dont la concentration en $\text{DCO} < 5\text{g/l}$. Il est aussi intéressant de noter que cette dernière à des résultats très efficace par rapport aux autres procédés de traitement.

BIBLIOGRAPHIE

[23] **Herrmann Jean-Marie:** *Heterogeneous photo catalysis fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. Catalysis Today, 1999, 53 (1): 115-129.*

[24] **Yasmina mokhbi, 2011 :** *Réalisation d'un prototype expérimental d'un réacteur photocatalytique pour une éventuelle utilisation dans les procédés de dépollution, thèse : 41-44.*

[25] **J.M. Herrmann,** Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catalysis today* 53 (1999) 115- 129.

[26] **A. Fujishima, K. Honda,** Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, *Nature* 238 (1972) 37-38.

[27] **G.K.C. Low, S.R. McEvoy, R.W. Matthews,** Formation of nitrate and ammonium ions in titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of organic compounds containing nitrogen atoms, *Environmental Science & Technology* 25 (1991) 460- 467.

[28] **S. Kim, W. Choi,** Kinetics and Mechanisms of Photocatalytic Degradation of $(\text{CH}_3)_n\text{NH}^{4-n} +$ ($0 \leq n \leq 4$) in TiO_2 Suspension: The Role of OH Radicals, *Environmental Science & Technology* 36 (2002) 2019-2025.

[29] **J.S. Hubbard, J.P. Hardy, G.E. Voecks, E.E. Golub,** Photocatalytic synthesis of organic compounds from CO and water: Involvement of surfaces in the formation and stabilization of products, *Journal of Molecular Evolution* 2 (1973) 149-166.

[30] **David_ cazoir alexandre, 2011 :** *Traitement des eaux huileuses par photocatalyse hétérogène: application a la de pollution des eaux de cales, thèse.*

[31] **Ohtani B:** *Preparing articles on photocatalysis - Beyond the illusions, misconceptions, and speculation. Chemistry Letters, 2008, 37 (3): 217-229.*

[32] **Zouaghi.Razika, 2006 :** *étude de la transformation photocatalytique de deux herbicides de la famille des phenylurees (linuron et monolinuron) en solution aqueuse couplage du procédé avec les ultrasons, thèse : 87-90.*

[33] **J.-M. Herrmann.** Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today* (1999), 53, 115–129.

[34] **Bhantkhande et Pangarkar.** Photocatalytic degradation for environmental applications – a review, *J. chem Technol Biotechnol* 77(2001), 102-116.

[35] **Xiao Shen, Pederson M R. ,Jin-Cheng Zheng , Davenport JW. , Muckerman J T. , Allen P.B.,** "Electronic Structure of ZnO nanowire", University, Stony Brook, (2006).

- [36] **Bahemann, D.W.** Photocatalytic detoxification of polluted waters. In: The Handbook of Environmental Chemistry, Environmental Photochemistry, 2.L, Boule P. (Ed.), Springer-Verlag, (1999) 285-351.
- [37] **Calza, P., Pelizzetti, E., Mogyorósi, K., Kun, R., Dékány, I.,** Size dependent photocatalytic activity of hydrothermally crystallized titania nanoparticles on poorly adsorbing phenol in absence and presence of fluoride ion. *Applied Catalysis B: Environmental* 72 (2007), 314-321.
- [38] **M.R. Hoffman, S.T Martin, W. Choi, D.W. Banheman,** Environmental applications of semiconductor photocatalysis, *Chem.Rev.*, 95,(1995), 69-96.
- [39] **N.S Lewis, M.L Rosenbluth,** « *Photocatalysis Fundamentals and Applications* »,
- [40] **T. Morikawa, R. Asahi, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga** Serpone N., Pelizzetti E. édts, Wiley Interscience : New York, p. 99,(1989)., Band-gap narrowing of titaniumdioxide by nitrogen doping, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 40, (2001), 561-563.
- [41] **V. Keller, F. Garin,** Photocatalytic behavior of a new composite ternary system: WO₃/SiC-TiO₂. Effect of the coupling of semiconductors and oxides in photocatalytic oxidation of methylethylketone in the gas phase, *Catal. Comm.*, 4, (2003), 377-383.
- [42] **S. Liao, H. Donggen, D. Yu, Y. Su, G. Yuan,** Preparation and characterization of ZnO/TiO₂, SO₄/ZnO/TiO₂ photocatalyst and their photocatalysis, *J. Potochemh. Photobiol. A:Chem*, 168,(2004), 1-13.
- [43] **E. Serpone, P. Maruthamuthu, P. Pichat, E. Pelizzetti, H. Hidaka,** Exploiting the interparticle electron transfer process in the photocatalysed oxidation of phenol, 2-chlorophenol and pentachlorophenol: chemical evidence for electron and hole transfer between coupled semi-conductors, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 85,(1995), 247-255.

Chapitre IV
Oxydation de polluants
organiques

IV.1. Oxydation en Voie Humide :

L'oxydation en voie humide est un traitement attractif pour les polluants organiques trop dilués pour être incinérés et trop concentrés pour un traitement biologique. Ce procédé consiste à oxyder à haute température (jusqu'à 600°C) et haute pression (jusqu'à 250 bar) un effluent aqueux ou une suspension, par mise en contact avec un agent oxydant (air, oxygène, peroxyde d'hydrogène). L'oxydation peut être totale ou partielle, jusqu'à réduction désirée de la teneur en composés organiques et de la toxicité de l'effluent.

Cette oxydation est connue depuis les années 1950, avec les travaux de F.J. Zimmermann qui débouchèrent sur la création du procédé Zimpro d'oxydation par l'oxygène de polluants organiques en phase liquide, dans les domaines suivants de température : $150 < T < 325^{\circ}\text{C}$, et de Pression : $2 < P < 20 \text{ MPa}$ [Copa et Gitchel, 1988 ; Lei et Wang, 2000 ; Luck, 1999].

Afin d'améliorer l'efficacité du traitement et diminuer les conditions opératoires de fonctionnement, des catalyseurs peuvent être introduits dans le réacteur.

IV.2. Oxydation en Voie Humide Catalytique (OVHC) :

L'OVHC (Catalytic Wet Air Oxidation ou CWAO en anglais) est un procédé identique à l'OVH présentée ci-dessus, mais en présence d'un catalyseur dans le milieu réactionnel. Le catalyseur peut être homogène (sels de cuivre, de fer...) ou hétérogène (oxydes métalliques, métaux supportés...). Le rôle du catalyseur est d'améliorer la vitesse de réaction et de permettre la destruction des intermédiaires réfractaires à l'oxydation non-catalytique. Ce procédé permet de travailler à des températures et des pressions plus basses que le procédé OVH, ce qui le rend également plus économique et plus attrayant pour les industriels. Comme nous l'avons vu précédemment, le charbon actif peut être utilisé dans un tel procédé.

- **Oxydation avancée :**

C'est dans l'intention de développer des techniques de traitement rapides, moins onéreuses et plus adaptées aux composés organiques réfractaires ou toxiques que les procédés d'oxydation avancée (POA) ont vu le jour. Les POA sont des techniques de traitement faisant appel à des intermédiaires radicalaires très réactifs, particulièrement les radicaux hydroxyles (HO^{\bullet}) à température ambiante. Les POA peuvent être regroupés en cinq catégories :

- **Les procédés d'oxydation homogène :**

Les radicaux sont générés par la réaction de Fenton, ozone à pH élevé ou $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$.
La photolyse homogène UV : ces procédés emploient la photolyse UV de H_2O_2 et/ou O_3 en solution homogène pour générer les radicaux HO^{\bullet} . La photocatalyse hétérogène : Une source lumineuse

induit des réactions photo électrochimiques à la surface du photocatalyseur semi-conducteur tel que TiO_2 .

- La radiolyse : Des espèces HO^\bullet , H^\bullet , sont produites par irradiation à forte énergie des solutions à traiter.
- Les procédés électrochimiques d'oxydation : les radicaux sont générés dans le milieu à partir de réactifs formés par électrochimie ou à partir du solvant aqueux (oxydation anodique de l'eau). Cependant, les procédés d'oxydation avancée demandent souvent un investissement et/ou des coûts opérationnels plus élevés que pour un traitement biologique. Ils sont donc réservés aux polluants non biodégradables.

IV.3. Oxydation Catalytique en Voie Humide de phénol et ses dérivés :

A l'échelle du laboratoire, les études d'OCVH ont porté sur différents composés phénoliques modèles comme les chlorophénols, les nitrophenols, les acides carboxyliques substitués et différents effluents réels comme ceux de la production d'huile d'olives, de la pétrochimie, des papeteries, des eaux usées domestiques, des boues des stations d'épuration etc. Dec et coll. (2003), en utilisant des composés test marqués au ^{14}C à trois emplacements différents (groupement carboxyle, noyau aromatique ou chaîne aliphatique) ont démontré que l'évolution du $^{14}\text{CO}_2$ était principalement associée à la libération de groupes carboxyles. En conclusion, les déhalogénéation, décarboxylation et déméthoxylation des substrats phénoliques paraissent être contrôlées par un mécanisme commun dans lequel plusieurs substituants sont libérés s'ils sont attachés à des atomes de carbone impliqués dans un couplage oxydant. Les chlorophénols ont une biodégradabilité faible, et, par conséquent, sont des polluants persistants, posant des risques sérieux à l'environnement. Le 4-chlorophénol pourrait être dans certaines conditions complètement converti en produits inoffensifs, CO_2 , H_2O et acides minéraux par une oxydation catalysée par NiO (Stoyanova et coll., 2003).

Une étude d'OCVH a porté sur des solutions aqueuses de phénol, 2-chlorophénol et 4-nitrophenol avec comme catalyseur : Cu/CeO₂ avec 4% de cuivre, à 160°C et 1 MPa. Le catalyseur Cu/CeO₂ est efficace pour l'OCVH. Pour évaluer la biodégradabilité des composés finaux d'oxydation, le rapport DBO₅/DCO a été calculé : son augmentation, par rapport aux conditions initiales pour les trois composés étudiés, indique une biodégradabilité améliorée (Posada et coll., 2005). Suarez-Ojeda et coll. (2007b) ont examiné l'association de l'OCVH sur CA et du traitement biologique aérobie pour traiter un effluent riche en o-crésol. Dans un travail antérieur Suarez-Ojeda et coll. (2007a) avaient analysé l'influence de la pression partielle d'oxygène (2 et 9 bars) et de la

température (140 et 160°C) sur l'OCVH d'eaux résiduaire contenant du phénol, du o-crésol et du 2-chlorophénol, afin d'établir la distribution des intermédiaires et d'améliorer la biodégradabilité. Les résultats montrent que la disparition du polluant, la diminution de la DCO, la diminution du COT et l'amélioration de la biodégradabilité, sont très sensibles à la température, mais dépendent peu de la pression partielle d'oxygène (pO_2). Pour l'OCVH du phénol à 2 bar de pO_2 , quand la température augmente de 140 à 160°C, la conversion du phénol augmente de 45% à 78%, la conversion de la DCO de 33% à 65% et la diminution du COT de 21% à 62%. Au contraire, la stabilité du catalyseur CA a été fortement influencée à la fois par la température et la pression d'oxygène.

IV.4. Le procédé AD-OX :

Le LGC (Laboratoire de Génie Chimique) a proposé un nouveau procédé pour combiner les avantages respectifs de l'adsorption et de l'oxydation catalytique en voie humide (Delmas et coll., 2002 ; Polaert et coll., 2002). Ce procédé séquentiel est une hybridation des deux techniques (adsorption et oxydation) dans un seul et même réacteur. Par rapport à l'OCVH classique tout l'effluent ne doit pas être porté en continu à hautes température et pression, la purification de l'eau étant réalisée par adsorption aux conditions ambiantes. La dépollution par oxydation catalytique batch est aussi la régénération du CA, réalisée in situ. Ce procédé qui n'a pas de visée universelle en traitement d'eau peut s'envisager préférentiellement en post- traitement, si les produits non biodégradables qu'il faut éliminer ne sont pas trop toxiques à leur concentration dans l'effluent. Dans ce cas, les effluents visés sont ceux contenant des micropolluants non / difficilement éliminés par les procédés biologiques conventionnels (DCO dure : pesticides, solvants aromatiques, margines). A l'opposé AD-OX peut aussi être envisagé en prétraitement pour des déchets particuliers contenant des produits toxiques en concentration modérée ne justifiant donc pas l'incinération ou l'OCVH. La mise au point de ce procédé dans le cadre du projet PHARE (ANR-Precodd) s'appuie sur des travaux déjà initiés dans les deux laboratoires partenaires (LISBP - Laboratoire d'Ingénierie des Systèmes Biologiques et des Procédés et LGC) sur l'adsorption et l'oxydation (notamment, Suwanprasop, 2005 ; Creangã, 2007 ; Ayral, 2009 et Mohamed, 2010). Comme l'a montré Creangã dans sa thèse (Creangã, 2007), la capacité d'adsorption diminue fortement après une première oxydation. Il serait intéressant de connaître l'évolution de cette capacité d'adsorption sur plus cycles (adsorption et oxydation). Afin de compléter ces travaux, nous allons étudier les performances du procédé AD- OX pour traiter différents types d'effluents en comparant les capacités d'adsorption et de régénération de charbons actifs d'origines variées.

BIBLIOGRAPHIE

[46].Pham Minh, Doan. *Oxydation par voie humide catalytique des eaux usées de la production d'huile d'olives: catalyseurs métaux nobles supportes*. Diss. Lyon 1,(2006).

[44].Ayrat, Catherine. *Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif*. Diss. 2009.

[45].Miguélez, JR Portela, et al. "Kinetics of wet air oxidation of phenol." *Chemical Engineering Journal* 67.2 (1997): 115-121.

[47] Gomez et coll. (2004) :Coll-Cárdenas, Rafael, et al. "Active transmission of human Chagas disease in Colima Mexico." *Memórias do Instituto Oswaldo Cruz* 99.4 (2004): 363-368.

[48]Pintar, Albin, Michèle Besson, and Pierre Gallezot. "Catalytic wet air oxidation of Kraft bleach plant effluents in a trickle-bed reactor over a Ru/TiO₂ catalyst." *Applied Catalysis B: Environmental* 31.4 (2001): 275-290.

[50] Dec et coll. (2003) , Xianjun, C. "coll.(2003).«Filter Technology: Integrated wastewater irrigation and treatment: A way of water scarcity alleviation, pollution elimination and health risks prevention», UNESCAP Water Resources Journal (Déc. 2003)." (2009): 79-87.

[51] Nevskaia D., Santianes A., Munoz V., Guerrero-Ruiz A. (1999). Interaction of aqueous solutions of phenol with commercial activated carbon: an adsorption and kinetic study. *Carbon*, 37, 1065-1074.

[52]Xianjun, C. "coll.(2003).«Filter Technology: Integrated wastewater irrigation and treatment: A way of water scarcity alleviation, pollution elimination and health risks prevention», UNESCAP Water Resources Journal (Déc. 2003)." (2009): 79-87.

[53]Suarez-Ojeda ME, Stuber F, Fortuny A, Fabregat A, Carrera J, Font J. (2005). Catalytic wet air oxidation of substituted phenols using activated carbon as catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 58, 105-114.

[54]Suarez-Ojeda ME, Fabregat A, Stuber F, Fortuny A, Carrera J, Font J. (2007). Catalytic wet air oxidation of substituted phenols: Temperature and pressure effect on the pollutant removal, the catalyst preservation and the biodegradability enhancement. *Chemical Engineering Journal*, 132, 105-115.

[55] S. Imamura, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38 (1999) 1743–1753.

[56] S. Kolaczowski, P. Plucinski, F. Beltran, F. Rivas, D. Mc Lurgh, *Chemical Engineering Journal*, 73 (1999) 143–160.

[57] D.-K. Lee, D.-S. Kim, *Catalysis Today*, 63 (2000) 249–255.

- [58] N. Perkas, D.P. Minh, P. Gallezot, A. Gedanken, M. Besson, *Applied Catalysis B: Environmental*, 59 (2005) 121–130.
- [59] G. Centi, S. Perathoner, T. Torre, M.G. Verduna, *Catalysis Today*, 55 (2000) 61–69.
- [60] J. Barbier-Jr, L. Oliviero, B. Renard, D. Duprez, *Top. Catal.*, 33 (2005) 77–86.
- [61] S. Imamura, H. Nishimura, S. Ishida, *Sekiyu Gakkai Shi*, 30 199–202.
- [62] S. Imamura, I. Fukuda, S. Ishida, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27 (1988) 718–721.
- [63] J. Barbier-Jr, L. Oliviero, B. Renard, D. Duprez, *Top. Catal.*, 33 (2005) 77–86.
- [64] A. Cybulski, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46 (2007) 4007–4033.
- [65] R.P. Kochetkova, A.F. Babikov, L.I. Shpilevskaya, I.P. Shiverskaya, S.A. Eppel, F.K. Schmidt, *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 28 (1992) 225–229.
- [66] V.S. Mishra, V.V. Mahajani, J.B. Joshi, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34 (1995) 2–48.
- [67] S. Imamura, I. Fukuda, S. Ishida, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27 (1988) 718–721.
- [68] S.S. Lin, D.J. Chang, C.-H. Wang, C.C. Chen, *Water Research*, 37 (2003) 793–800.
- [69] S. Yang, Y. Feng, J. Wan, W. Zhu, Z. Jiang, *Applied Surface Science*, 246 (2005) 222–228.
- [70] S.-K. Kim, S.-K. Ihm, *Top Catal*, 33 (2005) 171–179.
- [71] S. Hamoudi, K. Belkacemi, F. Larachi, *Chemical Engineering Science*, 54 (1999) 3569–3576.
- [72] S. Hamoudi, F. Larachi, A. Sayari, *Journal of Catalysis*, 177 (1998) 247–258.
- [73] Y. An, M. Shen, J. Wang, *Journal of Alloys and Compounds*, 441 (2007) 305–310.
- [74] F. Deganello, A. Martorana, *Journal of Solid State Chemistry*, 163 (2002) 527–533.
- [75] J. Mikulová, S. Rossignol, J. Barbier Jr., D. Mesnard, C. Kappenstein, D. Duprez, *Applied Catalysis B: Environmental*, 72 (2007) 1–10.
- [76] Ayrat C. (2009). *Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif*. Thèse de l'INP Toulouse (France).
- [77] Creanga, Carmen Manole. *Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables: par adsorption puis oxydation catalytique*. Diss. 2007.

Chapitre V

Phénomènes d'Adsorption

V. L'adsorption : approche qualitative

V.1. L'adsorption:

L'adsorption est le phénomène qui consiste en l'accumulation d'une substance à l'interface, entre deux phases (gaz-solide, gaz-liquide, liquide-solide, liquide-liquide, solide-solide). Dans ce phénomène, les forces d'attraction moléculaires, de nature et d'intensité variées, sont responsables de la cohésion des phases condensées (liquides ou solides) [1]. La surface de la phase qui attire les constituants de l'autre phase sera appelée « adsorbant », les molécules ainsi adsorbées constituent « l'adsorbat ». Si les conditions énergétiques ou cinétiques permettent à la molécule de se fixer à la surface de la phase adsorbantes, il y aura donc adsorption [2].

V.1.1. Définition générale de l'adsorption:

Le terme adsorption est défini comme étant le passage d'espèces chimiques d'une phase liquide ou gazeuse vers une surface solide. Le processus d'adsorption à l'interface soluté/solide est une accumulation des substances inorganiques ou bien organiques à la surface d'un solide [3]. Le solide sur lequel l'adsorption a lieu est appelé adsorbant et le fluide qui va s'adsorber adsorbat. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbat [4]. L'adsorption est un phénomène spontané qui se produit pour diminuer la tension superficielle d'une surface.

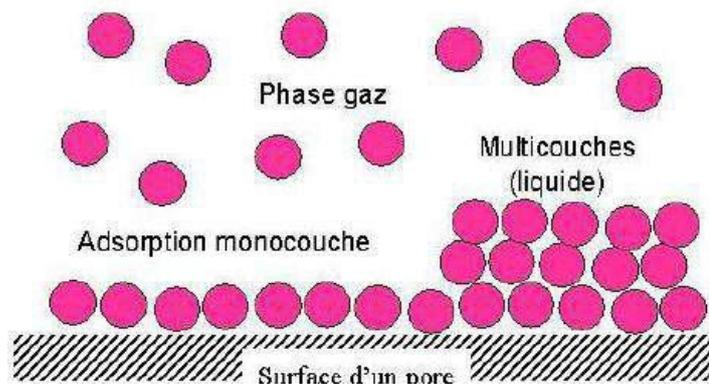


Figure V.1: *Phénomène d'adsorption*

V.2. Types d'adsorption:

La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie échangée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption : l'adsorption physique et l'adsorption chimique (Figure V.2).

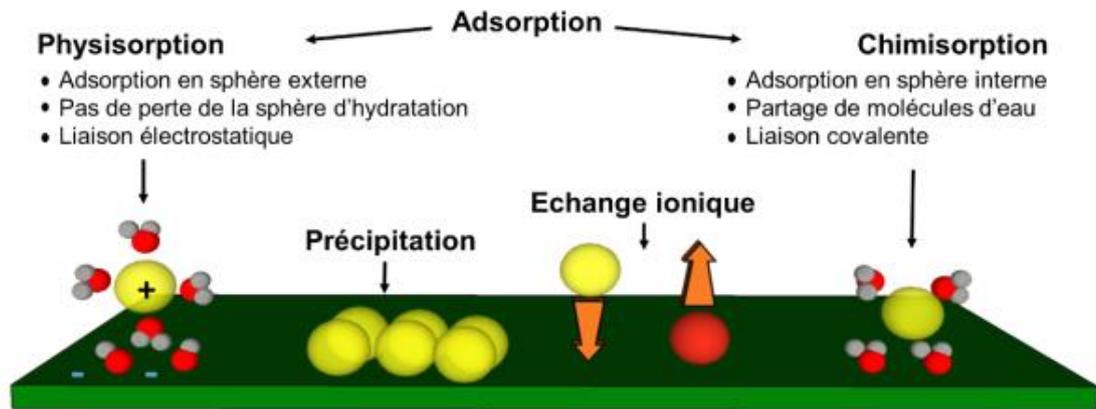


Figure V.2 : Représentation schématique des mécanismes de la sorption [5].

V.2.1. Adsorption physique:

Appelée également physisorption, elle est caractérisée par une faible énergie de liaison et elle correspond à l'établissement de liaisons de type Van der Waals (inférieure à 40 kJ/mol). Dans le cas d'une telle adsorption, le temps de rétention de la substance adsorbée est court et la surface absorbante peut être recouverte de multiples couches moléculaires de produit adsorbé.

V.2.2. Adsorption chimique:

Appelée également chimisorption, elle met en jeu une énergie élevée (supérieure à 40 kJ/mol) et correspond aux liaisons covalentes plus permanentes entre l'adsorbant et la molécule adsorbée. Les mécanismes les plus fréquents dans ce cas sont la protonation et l'échange d'ions. Dans ce type d'adsorption, le temps de rétention est long et seule la première couche liée à la surface adsorbante est chimiquement adsorbée, les autres couches, dans le cas où elles existent, sont retenues par physisorption [6].

V.3. Description du mécanisme d'adsorption:

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert des molécules organiques ou inorganiques a lieu de la phase fluide vers les sites actifs de l'adsorbant représenté par la) figure V.3) [7], ce processus s'opère en quatre étapes :

1. La diffusion externe: le transfert des molécules de l'adsorbat de la phase liquide externe vers la phase liquide au voisinage de la surface de l'adsorbant (par diffusion et par convection).

2. La diffusion interne: le transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant (caractérisé par le coefficient de transfert K_f).

3. La diffusion de l'adsorbat à l'intérieur de la particule de l'adsorbant: transfert intra granulaire de la matière d'un site d'adsorption à un autre soit à l'état libre (après désorption) dans la phase liquide intraparticulaire (migration caractérisée par un coefficient de diffusion D_f), soit à l'état adsorbé, d'un site d'adsorption vers un site adjacent (migration de surface caractérisée par un coefficient de diffusion D_S).

4. L'adsorption : elle correspond à la fixation des molécules sur la surface des pores, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

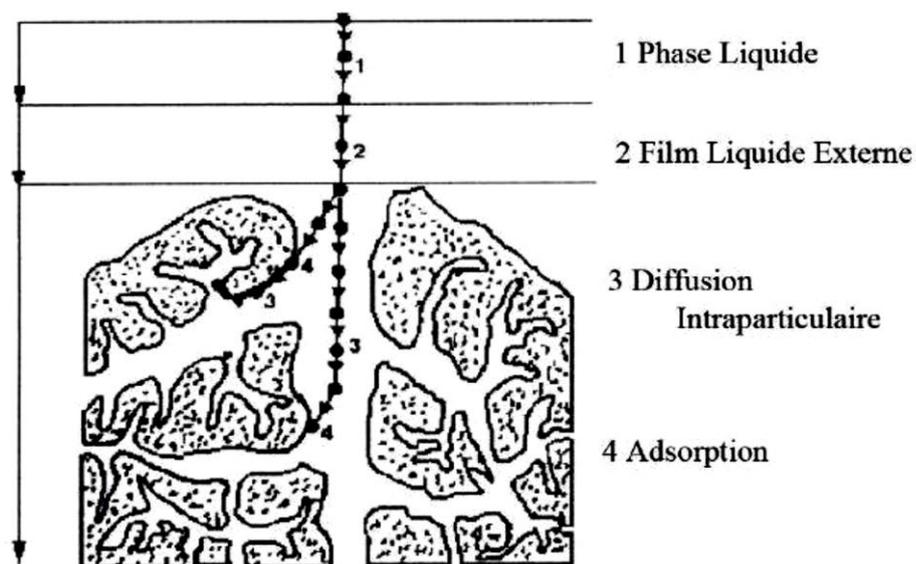


Figure V.3 : Différentes étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption sur un matériau microporeux.

V.3.1 L'adsorbant: structure poreuse et surface spécifique:

«Tout solide peut être considéré comme un adsorbant potentiel» [8,13]. L'adsorption est proportionnelle à la surface spécifique. La cinétique d'adsorption dépend de la dimension de la surface externe des particules, elle est fondamentale pour l'utilisation d'un charbon actif. Cette surface externe ne représente pourtant qu'une portion minime de la surface totale disponible à l'adsorption, cette dernière peut être augmentée généralement par traitement ou par broyage de la masse solide qui augmente sa porosité totale [14].

La porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux [15].

Les solides les plus utilisés sont les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice et les alumines activées. Les capacités d'adsorption particulièrement élevées de ces matériaux sont en partie liées à leurs structures poreuses très développées et leurs grandes surfaces spécifiques.

Micropores, mésopores et macropores:

La classification des pores proposée par Dubinin [16] et adoptée actuellement par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (U.I.C.P.A.) est fondée sur leurs tailles. Trois catégories de pores ont été définies:

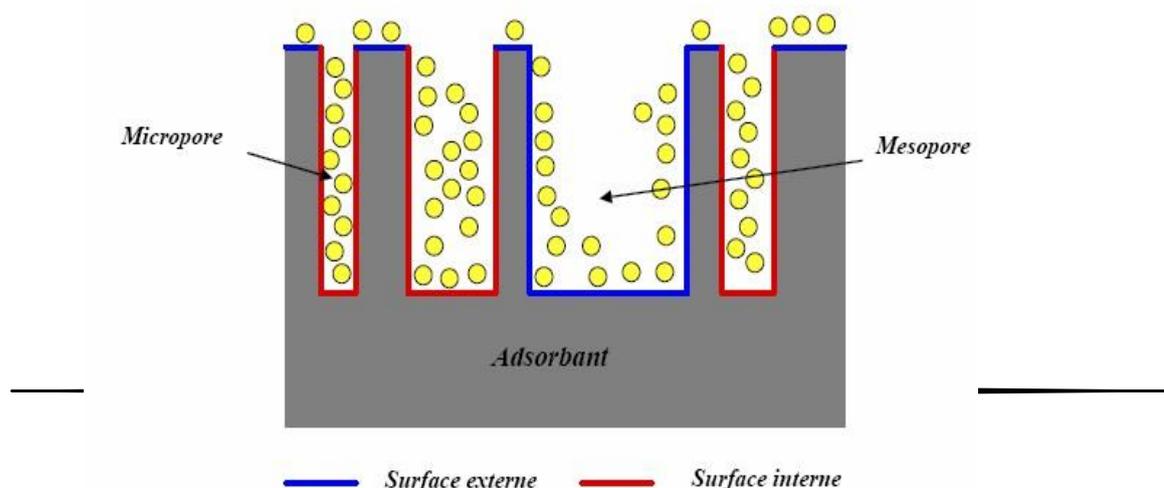
- ¾ les *micropores* dont le rayon est inférieur à 2 nm ;
- ¾ les *mésopores* dont le rayon est compris entre 2 et 50 nm ;
- ¾ les *macropores* dont le rayon est supérieur à 50 nm.

Tableau V -1. Répartition des pores d'un adsorbant [16]

Désignation	Rayon moyen des pores (nm)	Volume poreux (cm ³ .g ⁻¹)	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)
Micropores	< 2	0,2 - 0,6	400 - 900
Mésopores	2 - 50	0,02 - 0,1	20 - 70
Macropores	> 50	0,2 - 0,8	0,5 - 2

• **La surface spécifique des adsorbants:**

La surface spécifique ou aire massique (en m².g⁻¹) est la surface totale par unité de masse d'adsorbant accessible aux molécules. Toute la surface des particules d'adsorbant est considérée, porosité ouverte comprise, pour le calcul de la surface spécifique qui cumule donc la surface intérieure de tous les pores constituant le grain d'adsorbant. La surface spécifique comprend la surface externe et la surface interne d'un adsorbant (Figure V.4).



FigureV. 4: Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant.

La surface interne est la surface microporeuse représentée par les parois des micropores. La surface externe est la surface non-microporeuse qui comprend les parois des mésopores et des macropores, ainsi que la surface non poreuse de l'échantillon. Pour les charbons actifs, cette surface varie entre 10 et 200 m².g⁻¹ environ [17].

V.3.2 Adsorption compétitive ou multi-constituants:

Pour des solutions de produits purs, les influences de la solubilité, de l'hydrophobicité et des effets inductifs/mésomères des substituant ont été mises en évidence par différents auteurs.[18] qui ont reporté des résultats où la solubilité de l'adsorbat joue un rôle décisif dans les systèmes binaires : l'acide syringique (solubilité = 1 g.L⁻¹) s'adsorbe mieux que l'acide p-hydroxybenzoïque (solubilité = 5 g.L⁻¹) qui s'adsorbe mieux que l'acide gallique (solubilité = 15 g.L⁻¹). [19] ont étudié l'adsorption compétitive d'un mélange p-nitrophénol/phénol. Le p-nitrophénol moins soluble est adsorbé en plus grande quantité que le phénol. [20] ont étudié des mélanges binaires de composés phénoliques ayant des solubilités et des hydrophobicités variées : le phénol (solubilité = 95 g.L⁻¹ ; LogK_{ow} = 1,5), l'acide benzoïque (solubilité = 2,9 g.L⁻¹ ; LogK_{ow} = 1,87), le p-chlorophénol(solubilité = 28 g.L⁻¹ ; LogK_{ow} = 2,39). Il ressort de leur étude que pour le mélange binaire phénol/acide benzoïque, l'hydrophobicité est le paramètre déterminant. Ce constat est d'autant plus significatif à faible concentration où la solubilité n'a que très peu d'effet. Pour le mélange phénol/p-chlorophénol, les deux effets se cumulent : le p-chlorophénol plus hydrophobe et moins soluble s'adsorbe préférentiellement. Pour un mélange acide benzoïque/p-chlorophénol, ce dernier moins soluble s'adsorbe mieux à faibles concentrations loin des limites de la solubilité. A fortes concentrations, les deux effets semblent se neutraliser : la capacité d'adsorption est la même pour les deux espèces.

V.4. L'adsorption : approche quantitative:

V.4.1. Isotherme d'adsorption en batch:

Une isotherme d'adsorption est une courbe qui représente la quantité adsorbée, sur la surface d'un solide, en fonction de la pression, P , de la phase fluide et à une température T donnée (fixe). Cette courbe nous permet d'obtenir des caractéristiques du solide telles que la porosité, la surface spécifique, etc....

V.4.1.1. Représentation graphique d'une isotherme d'adsorption:

Tous les couples adsorbât-adsorbant ne se comportent pas de la même manière. Pour chaque couple, le processus d'adsorption peut être décrit à l'aide d'une isotherme d'adsorption. C'est une courbe qui représente la relation entre la masse d'adsorbât fixée à l'équilibre par unité de masse d'adsorbant (q_e) et la concentration à l'équilibre de l'adsorbât dans le milieu liquide, à une température constante (C_e) [21] ; [22] . La quantité d'adsorbât fixée à l'équilibre, appelé aussi capacité d'adsorption, est donnée par l'équation:

Avec

q_e : Quantité d'adsorbât fixée à l'équilibre (mg/g)

C_0 : Concentration initiale d'adsorbât (mg/L)

C_e : Concentration d'adsorbât à l'équilibre (mg/L)

V : Volume de la solution (L)

m : Masse de l'adsorbant (g)

V.4.1.2. Types d'isothermes d'adsorption :

Il existe cinq types d'isothermes d'adsorption tels que définis par la classification de Brunauer [23]:

- **Type I:** Il correspond au recouvrement du solide par une seule couche de gaz adsorbé. Ce type est connu sous le nom de *Langmuir*.

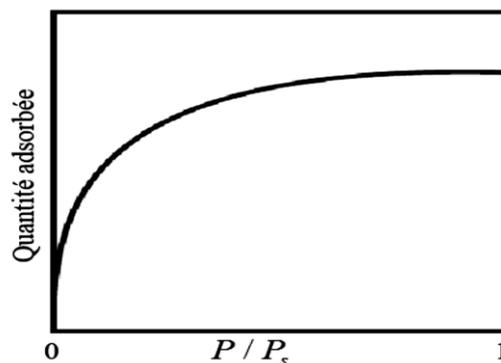


Fig. I.4.a : Représentation de l'isotherme d'adsorption du gaz de type I

P : C'est la pression partielle d'adsorbant en phase fluide.

P_s : C'est la pression partielle d'adsorbant à la saturation.

- **Type II :** Il correspond à l'adsorption sur un solide peu ou pas poreux où il est complètement recouvert d'une couche mono-moléculaire puis la superposition simultanée d'autres couches de molécules gazeuses.

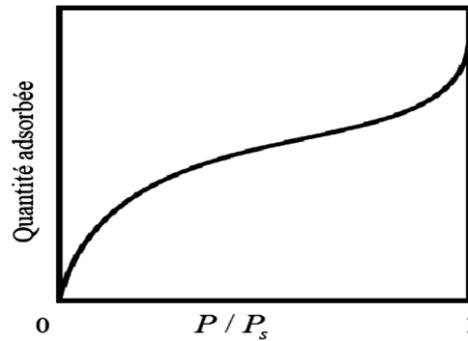


Fig. I.4.b Représentation de l'isotherme d'adsorption du gaz de type II

- **Type III:** L'isotherme de ce type se fait par formation successive de couches. Il y formation de la première couche, vient ensuite la formation de la deuxième et ainsi de suite. Cette isotherme correspond à l'adsorption de molécules énergétiquement faibles.

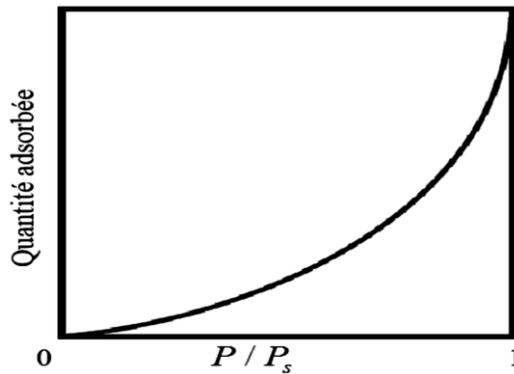


Fig. I.4.c Représentation de l'isotherme d'adsorption du gaz de type III.

- **Type IV:** Ce dernier s'obtient avec des gaz facilement liquéfiables sur des solides qui ont des pores de taille moyenne (méso-poreux) où il y a apparition d'une condensation capillaire

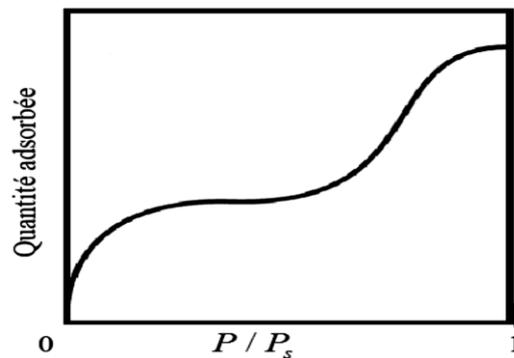


Fig. I.4.d : Représentation de l'isotherme d'adsorption du gaz de type IV

- **Type V:** comme le type IV il y a condensation capillaire et remplissage de méso-pores avec une différence, les interactions gaz/solide sont plus faibles.

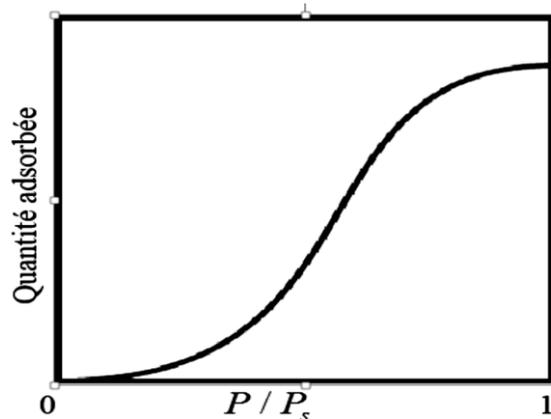


Fig. I.4.e : Représentation de l’isotherme d’adsorption du gaz de type V

V.4.1.3. Modèles mathématiques en corps pur :

- a. Isotherme de type I : modèle de Langmuir.
- b. Isotherme de type II : modèle de Freundlich.
- c. Autres modèles mathématiques.

Modèle d’isotherme. Chaleur d’adsorption Il existe de nombreux modèles permettant d’expliquer ou d’interpréter les isothermes. Le plus connu est le modèle de *Langmuir* représenté par la relation suivante :

$$q = \frac{q_m kP}{1 + kP}$$

Il traduit bien la courbure de q en fonction de P et l’existence d’une limite q_m. Il est basé sur l’écriture de l’adsorption comme une réaction chimique et le calcul classique de la constante d’équilibre avec l’hypothèse d’un nombre fini de sites d’adsorption sur l’adsorbant. La dépendance à la température est représentée par :

$$K = k_n \exp(Q/RT)$$

Où Q est la chaleur d’adsorption ($Q = -\hat{\Delta}H$), tout à fait analogue à la chaleur d’une réaction chimique. Lorsque T augmente, K diminue et donc l’isotherme descend (en général, q_m diminue également). Q est toujours positif et donc l’adsorption est toujours exothermique. L’isotherme de Langmuir repose sur l’hypothèse de l’adsorption en monocouche. En réalité, plusieurs couches peuvent se constituer formant une véritable phase liquide. Ainsi, la chaleur d’adsorption Q, qui est de l’ordre de quelques dizaines de kJ.mol⁻¹, est souvent voisine de la chaleur de condensation du corps considéré.

a. Isotherme de Langmuir:

Le modèle de Langmuir a pour objectif de décrire de façon simple la formation d'une monocouche d'un adsorbat que l'on notera A sur une surface. Ce modèle considère que la surface comporte des sites d'adsorption notés s qui sont tous identiques, et que l'adsorbat est présent en phase gazeuse sous la forme d'un gaz parfait. Deux phénomènes peuvent se produire:

- une molécule d'adsorbat présente dans la phase gazeuse peut venir s'adsorber sur un site disponible de la surface.
- une molécule adsorbée à la surface peut se désorber pour repartir dans la phase gazeuse, ce qui crée un site disponible.

Le système peut donc être traité comme un équilibre chimique :

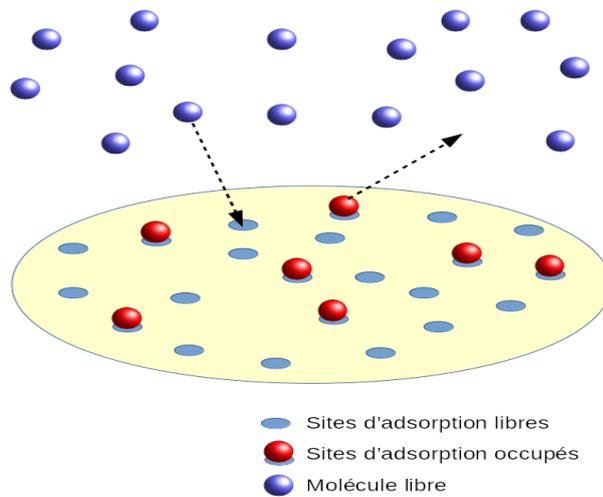


Fig V.5. Schéma représentatif du modèle Langmuir

- **prencipe des isothermes de languimr:**

$$A_{\text{gaz}} + S_{\text{libre}} = A_{\text{ads}}$$

À l'équilibre, la proportion de sites occupés à la surface est constante. Le modèle de Langmuir met donc en équation l'équilibre entre l'adsorption et la désorption de molécules A pour calculer la proportion de sites occupés θ_A . On montre que pour une température donnée, cette grandeur est liée à la concentration en A dans la phase fluide (dans le cas d'un gaz on utilise plutôt la pression partielle PA :

$$\theta_A = \frac{k_{\text{eq}} \times P_A}{1 + k_{\text{eq}} P_A}$$

k_{eq} : étant une constante caractéristique de l'interaction entre A et la surface. Ce modèle fut mis en équation par *lerving languimr* en 1918. Bien que très simple, il est très utilisé pour représenter le

phénomène d'adsorption dans un grand nombre d'applications comme la caractérisation de catalyseurs. L'équation est valable pour un adsorbat en phase liquide dans une solution idéale, elle est donc utilisée pour des procédés tels que la capture de polluants ou l'adsorption de protéines sur un solide. Ce modèle est cependant très simple et ne peut rendre compte de l'adsorption lorsqu'il y a des phénomènes plus complexes : présence de plusieurs types de sites d'adsorption, interaction entre les molécules d'adsorbat dans la phase fluide, adsorption coopérative sur la surface, etc. Il a donc donné lieu à de nombreuses équations dérivées. L'équation de Sips a ainsi pour objectif de prendre en compte une distribution de sites d'adsorption sur une surface, elle est utilisée pour décrire l'adsorption en phase liquide.

$$r_{ad} = K_{ads} \times P_A \times [S_{libre}]$$

Comme indiqué plus haut, on utilise plutôt la pression partielle de A que sa concentration. De même, le nombre de molécules qui désorbent de la surface ne dépend que du nombre de sites occupés par unité de surface, ce qui est équivalent au nombre de molécules adsorbées par unité de surface :

$$r_d = K_{des} \times [A_{ads}]$$

À l'équilibre, le nombre de molécules adsorbées ne varie plus car la vitesse d'adsorption est égale à la vitesse de désorption :

$$K_{ads} \times P_A \times [S_{libre}] = K_{des} \times [A_{ads}]$$

$$[S_{libre}] / [A_{ads}] = K_{des} / K_{ads} P_A$$

Le taux de couverture des sites d'adsorption, c'est-à-dire la fraction de sites qui est occupée est :

$$\theta_A = [A_{ads}] / S_{libre} + [A_{ads}]$$

En combinant ces deux équations nous obtenons :

$$\theta_A = (K_{ads} / K_{des}) \times P_A / 1 + (K_{ads} / K_{des}) \times P_A$$

Le rapport entre les constantes K_{ads} et K_{des} correspond à la constante de l'équilibre d'adsorption – désorption K_{eq} , on l'appelle souvent affinité en la notant α ou a . Donc l'équation finale est :

$$\theta_A = a P_A / 1 + a P_A$$

Pour les hautes pressions, on tend vers la valeur maximale possible $\theta_A=1$. Cette asymptote correspond à une monocouche de molécules adsorbées sur la surface. D'un point de vue pratique, le

taux de couverture est en général déterminé par manométrie, ce qui permet d'accéder au volume de A adsorbé par mètre carré de surface V_{ads} :

$$\theta_A = V_{ads} / V_{mono}$$

V_{mono} correspond au volume d'une monocouche de A, en utilisant une valeur de la surface occupée par chaque molécule, il est possible de calculer la surface de la monocouche, que l'on appelle surface de Langmuir.

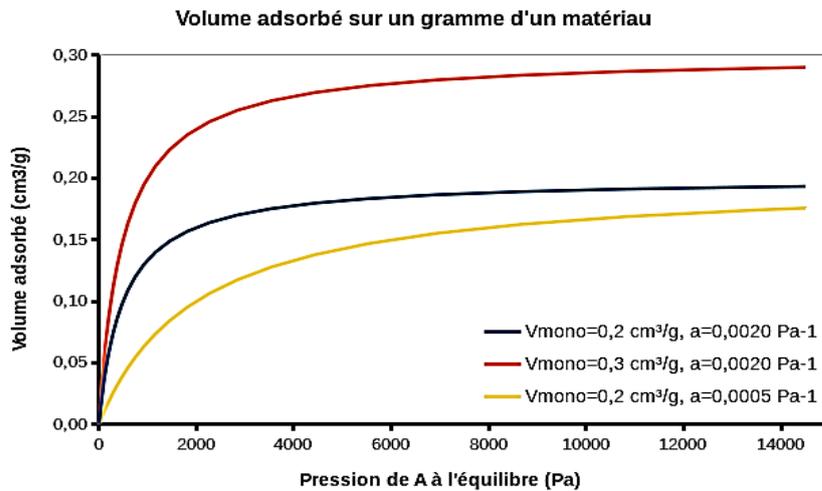


Fig. V.6. Influence de l'affinité a et du volume de la monocouche V_{mono} sur le volume adsorbé.

Détermination expérimentale :

Les données mesurées sont sous la forme:

$$V_{ads} = V_{mono} a P_A / (1 + a P_A)$$

Donc, si les données expérimentales respectent l'isotherme de Langmuir $1/V_{ads}$, doit être une droite en fonction de $1/P_A$ dont la pente et l'ordonnée à l'origine permet de calculer les paramètres cherchés.

b. Isotherme d'adsorption de Freundlich:

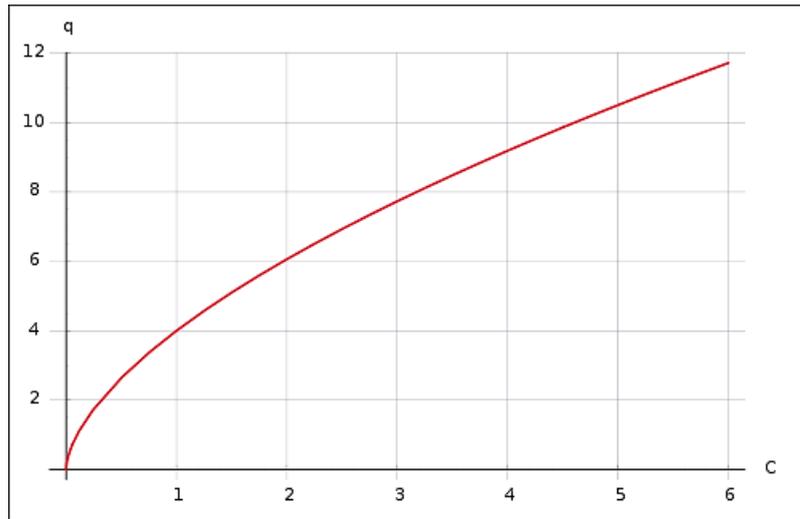


Fig. V.7. Isotherme d'adsorption de Freundlich, avec la quantité adsorbée q (i.e. en mol/kg) en fonction de la concentration en équilibre c (en mol/L). Le calcul est fait avec $K = 4$ et $1/n = 0.6$.

L'isotherme d'adsorption de Freundlich est donnée par les équations :

$$\frac{x}{m} = k \cdot p^{1/n}$$

$$\log \frac{x}{m} = \log k + \frac{1}{n} \log P$$

où encore :

$$\frac{x}{m} = kc^{1/n}$$

$$\log \frac{x}{m} = \log k + \frac{1}{n} \log c$$

où :

x = masse de l'adsorbant

m = masse de l'adsorbant

P = Pression d'équilibre de l'adsorbant

c = concentration à l'équilibre de l'adsorbant en solution.

K et n sont des constantes qui dépendent de la nature de l'adsorbant, de l'adsorbant et de la température T .

À haute pression ($1/n$), donc l'adsorption devient indépendante de la pression.

Isotherme d'adsorption de BET [Brunauer;Emmett;Teller]:

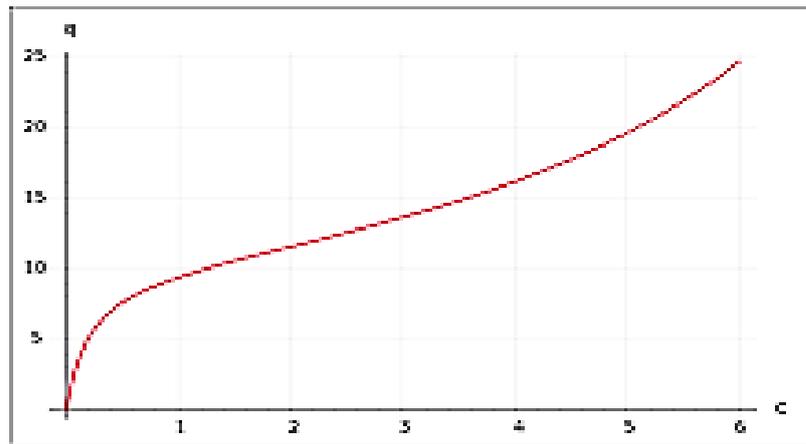


Fig. V.8. Isotherme d'adsorption BET

Brunauer, Emmett et Teller (BET) ont étudié l'isotherme pour une adsorption multicouche. On considère un gaz A qui s'adsorbe sur la surface où se trouvent des sites d'adsorption. L'équation de BET est:

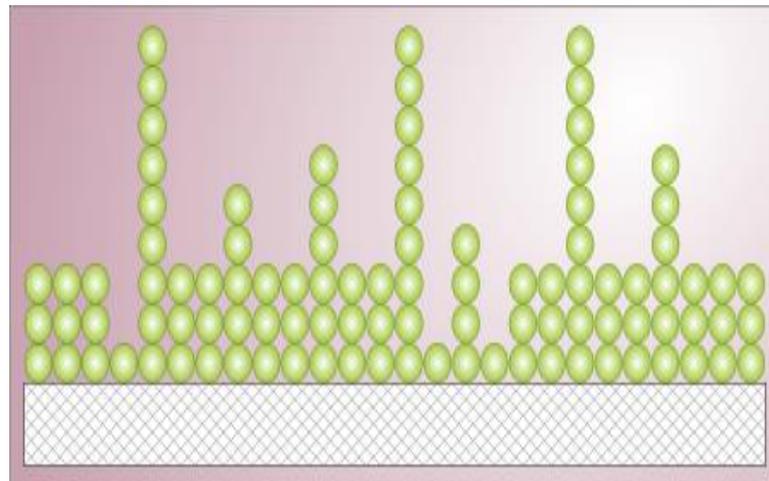


Fig.V.9. Modèle BET pour une adsorption multicouche

$$\frac{l}{V\left[\left(\frac{P_0}{P}\right)-1\right]} = \frac{1-c}{V_m c\left(\frac{P_0}{P}\right)} + \frac{l}{V_m c}; \quad \dots (1)$$

Où P est la pression du gaz, P_0 la pression de vapeur saturante, V le volume de gaz adsorbé (m^3), V_m le volume de la monocouche (i.e. de la première couche) et c la constante BET telle que:

$$c = \exp. (\Delta H_I - \Delta H_L) /RT ; \dots (2)$$

Où ΔH_I est la chaleur d'adsorption de la monocouche et ΔH_L la chaleur d'adsorption des couches supérieures (i.e. c'est donc la chaleur de liquéfaction).

On trace la droite $\frac{l}{v[(\frac{P_0}{P})-1]}$ en fonction de $\phi = \frac{P}{P_0}$ à partir des résultats expérimentaux:

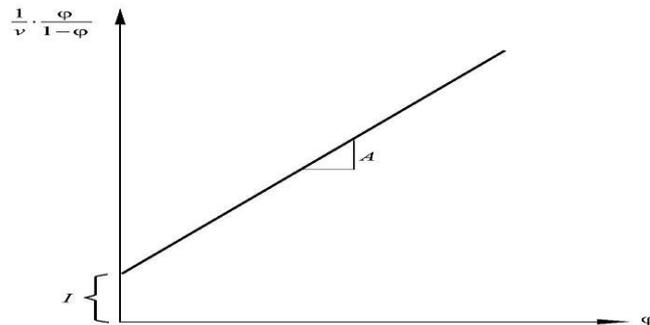


Fig .V.10. isotherme d'adsorption BET « droite » BET

Cette isotherme d'adsorption BET est linéaire dans le domaine $0.05 < \frac{P}{P_0} < 0.35$. La pente $\Delta y/\Delta x = \Delta$ de la partie linéaire et la valeur de y à $x = 0$ notée l permettent de calculer le volume adsorbé de la monocouche V_m et la constante de BET c à partir des équations suivantes:

$$V_m = 1/\Delta + l \quad \dots \quad (3)$$

$$c = 1 + \Delta/ l \quad \dots \quad (4)$$

Les courbes BET sont très utilisées pour le calcul de la surfaces des solides par l'adsorption d'un gaz. La surface totale S_{totale} et la surface spécifique S_{BET} sont calculées par:

$$S_{totale} = (V_m \mathcal{N}_s)/ v_A \dots \quad (5)$$

$$S_{BET} = S_{totale} /M \dots \quad (6)$$

Où v_m est un volume \mathcal{N} , est le nombre d'Avogadro, s la section efficace d'adsorption des molécules gazeuses, v_A le volume molaire du gaz A adsorbé et M la masse de l'adsorbant.

V.5.Isothermes d'adsorption :

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

Ces expressions mathématiques sont obtenues à partir d'expériences réalisées en réacteur statique [25] [26]. Elles permettent essentiellement:

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

Il convient, Cependant, de mentionner que les isothermes d'adsorption n'expliquent pas les mécanismes de celle-ci. Ils permettent seulement une comparaison entre différents systèmes [26].

V.6.Classification des isothermes d'adsorption :

Expérimentalement, on distingue quatre principales classes d'isotherme d'adsorption: la classe **S** (Sigmoïde), la classe **L** (Langmuir), la classe **H** (Haute affinité) et la classe **C** (partition Constante). Ci-dessous, sont schématisées, ces différentes isothermes avec de brèves définitions.

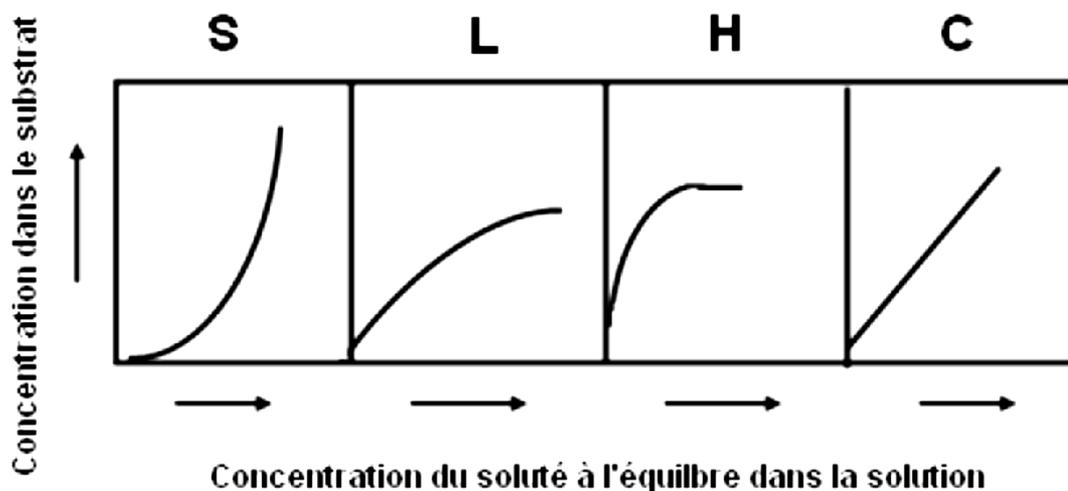


Figure .V.11. Allure des isothermes d'adsorption selon Gilles et al [28]

Cette classification tient compte, entre autre, d'un certain nombre d'hypothèses [29]:

- Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté.

- Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente.
- L'orientation des molécules à la surface. On peut citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface.

Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption.

✓ **La classe L :**

Les isothermes de classe **L** présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas. Ceci se traduit par une diminution des sites libres au cours de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée lors de l'adsorption horizontale des molécules, ce qui minimise leur attraction latérale. Cette figure peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Sur ce, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable, les interactions latérales.

✓ **La classe S :**

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de **Van Der Waals**, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres. Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules du soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant [29].

✓ **La classe H :**

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe **H** est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [29].

✓ **La classe C :**

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [30].

V.7. Modèles d'isotherme d'adsorption[24]

De nombreux auteurs ont proposé des modèles théoriques ou empiriques pour décrire la relation entre la masse d'adsorbat fixée à l'équilibre et la concentration sous laquelle elle a lieu. Il s'agit de relations non cinétiques que l'on nomme isothermes.

En pratique, on observe qu'une masse d'adsorbant ne peut fixer une quantité illimitée de substance, elle se sature. Ce phénomène de saturation n'est pas expliqué par toutes les formules, dont nous n'exposerons que les plus utilisées.

V.7.1. Isotherme de Langmuir:

La théorie de **Langmuir** (1918) a permis l'étude de l'adsorption de molécules de gaz sur des surfaces métalliques. [30] Elle repose sur les hypothèses suivantes [31]:

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

L'isotherme de Langmuir est représentée par l'équation suivante:

$$Q_e = \frac{Q_0 a C_e}{1 + a C_e}$$

Avec :

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant.

Q_0 : Capacité d'adsorption à la saturation (mg/g) et qui correspond à la formation d'une monocouche.

a : Coefficient d'adsorption.

C_e : Concentration du substrat à l'équilibre.

La transformée linéaire de ce modèle a pour équation:

$$\frac{I}{Q_e} = \frac{1 + aC_e}{Q_0 a C_0} = \frac{I}{Q_0 a C_e} + \frac{I}{Q_0}$$

Cela permet de déterminer les paramètres: Q_e et a .

En représentant: $\frac{I}{Q_e} = f\left(\frac{I}{C_e}\right)$

Nous pouvons déduire ainsi Q_0 à partir de l'ordonnée à l'origine et a à partir de la pente.

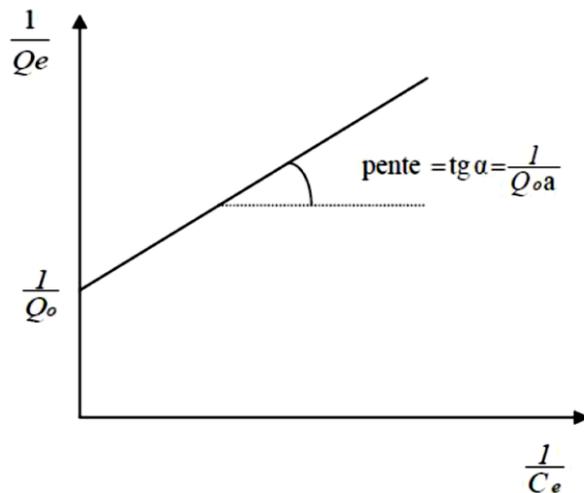


Figure.V.12. modélisation de l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

On peut également déduire Q_0 à partir de la courbe expérimentale représentée par $Q_e=f(C_e)$ et qui n'est d'autre que l'adsorption isotherme. Cependant celle-ci est moins précise que la méthode basée sur la linéarisation. Voir la figure ci-dessous :

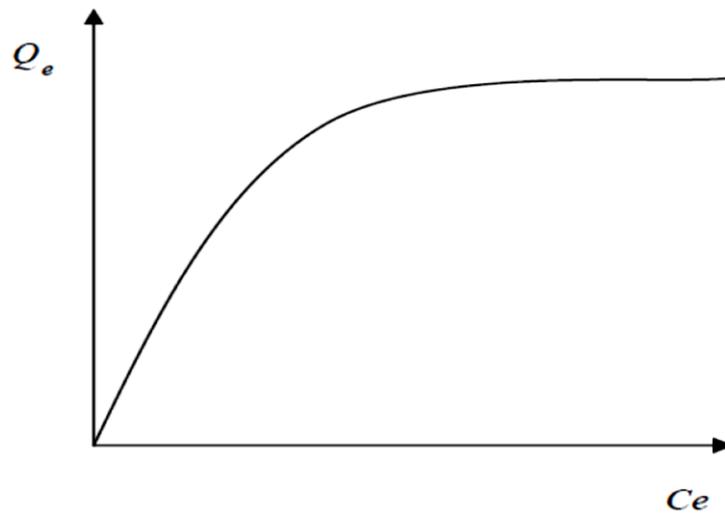


Figure.V.13. Isotherme d'adsorption $Q_e=f(C_e)$.

V.7.2.Isotherme de Freundlich :

En 1962, Freundlich a proposé un autre modèle pour décrire l'adsorption en milieu gazeux ou liquide. C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Ce modèle est basé sur une distribution exponentielle des énergies au sein des sites d'adsorption et se caractérise par une adsorption en sites localisés.

Il convient de mentionner aussi, que celui-ci s'applique dans le cas des solutions diluées. Il peut être décrit par l'équation suivante:

$$Q_e = K_f \cdot C_e^{1/n}$$

Où :

Q_e : Capacité d'adsorption en (mg/g).

K_f : Constante de Freundlich.

$1/n$: Constante se rapportant à l'intensité de l'adsorption en coordonnées logarithmiques.

La forme linéaire de cette équation est la suivante :

$$\ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e$$

Cela permet la détermination de K_f et de $1/n$, en représentant:

$$\ln Q_e = f(\ln C_e)$$

Voir la figure ci-dessous:

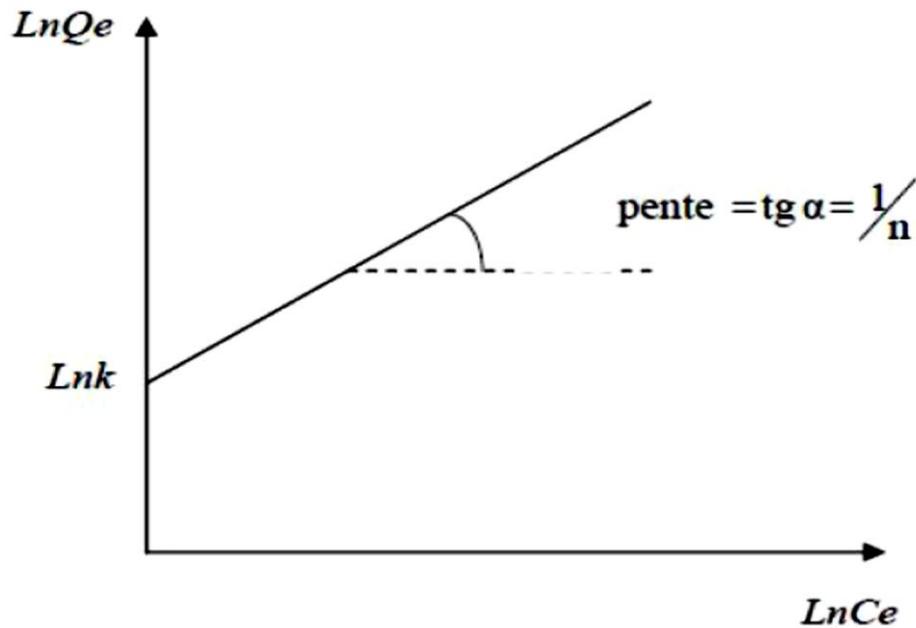


Figure.V.14. : linéarisation de l'équation de Freundlich $\ln Q_e = f(\ln C_e)$.

On note que: pour $1/n > 1$, On a une forte adsorption tandis que pour $1/n < 1$, on a une faible adsorption.

Voir la figure ci-dessous:

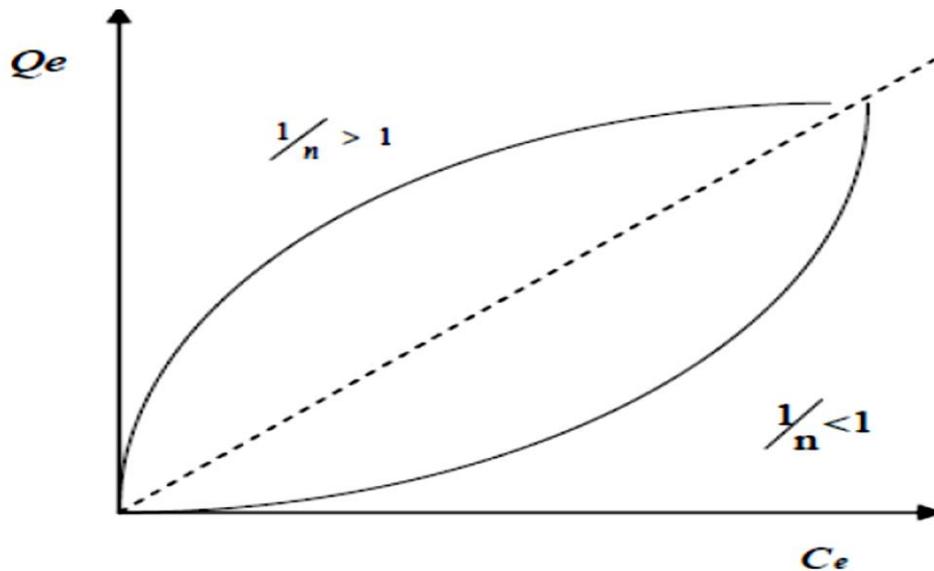


Figure.V.15. : courbe expérimentale de Freundlich $Q_e=f(C_e)$

V.7.3. Isotherme de Temkin :

Temkin et Pyzhev [32] considèrent l'effet des interactions entre adsorbat/adsorbat sur l'isotherme d'adsorption, et suggèrent que, à cause de ces interactions, la chaleur d'adsorption décroît linéairement avec la croissance du taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant selon cette formule : $q_e = B \ln(aC_e)$

Linéairisée sous la forme :

$$\theta = \frac{q_e}{q_m} = \frac{RT}{bt} \ln at + \frac{RT}{bt} \ln C_e$$

où

q_e : quantité sorbée à l'équilibre (mg/g),

C_e : concentration à l'équilibre (mg/L),

R : constante des gaz parfaits (8,314 J/mol K),

T : température (K),

bt : constante liée à la chaleur d'adsorption (J/mol),

at : constante de l'isotherme de Temkin (L/mg),

θ : taux de recouvrement de la surface ($\theta = q_e/q_m$).

V.7.4. Equation de Dubinin et Radushkevich[24] :

L'isotherme de Dubinin et Radushkevich est un modèle empirique. Elle est généralement employée pour désigner le mécanisme d'adsorption avec une distribution Gaussien de l'énergie sur une surface hétérogène.

$$q_e = q_s \exp(-\beta \epsilon^2) \tag{II-21}$$

où :

$$\epsilon = RT \ln\left(1 + \frac{I}{C_e}\right) \tag{II-22}$$

L'énergie libre moyenne est donnée par la relation :

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \tag{II-23}$$

q_e : quantité sorbée à l'équilibre (mg/g),

q_s : capacité maximale de sorption (mg/g),

R : constante des gaz parfaits (8,314 J/mol K),

T : température (K),

Ce : concentration à l'équilibre (mg/L),

E : énergie libre moyenne (J/mol),

ε : (J/mol),

β : (mol²/J²).

La linéarisation de la relation de Dubinin et Radushkevich est donnée par l'équation suivante :

$$\ln q_e = \ln q_s - \beta \varepsilon^2 \quad (\text{II-24})$$

V.7.5. Equation d'Elovich[24]

L'équation définissant le modèle d'Elovich diffère de celle de Langmuir par l'évolution du recouvrement des sites d'adsorption. Elle est basée sur un principe cinétique supposant que le nombre de sites d'adsorption augmente de façon exponentielle avec la sorption, ce qui implique une adsorption en multicouche. Elle est exprimée par la relation suivante :

$$\frac{q_e}{q_m} = KE C_e \exp\left(-\frac{q_e}{q_m}\right) \quad (\text{II-25})$$

avec :

qe : quantité sorbée à l'équilibre (mg/g),

Ce : concentration à l'équilibre (mg/L),

qm : capacité maximale d'adsorption d'Elovich (mg/g),

KE : constante d'équilibre de l'isotherme d'Elovich (L/mg).

La relation d'Elovich peut être linéarisée comme suit :

$$\ln \frac{q_e}{C_e} = \ln KE q_m - \frac{q_e}{q_m} \quad (\text{II-26})$$

La capacité maximale d'adsorption d'Elovich ainsi que la constante d'équilibre peuvent être calculés à partir de la pente et l'ordonnée à l'origine en traçant $\ln(q_e/C_e)$ en fonction de q_e .

V.7.6. Equation de Kiselev[24]

L'équation de Kiselev connue sous le nom de l'isotherme d'adsorption dans la couche monomoléculaire localisée la forme linéaire de l'isotherme de Kiselev est donnée par

$$\frac{l}{C_e(1-\theta)} = \frac{k_1}{\theta} + k_1 k_n \quad (\text{II-27})$$

avec :

θ : taux de recouvrement de la surface ($\theta=qe/qm$),

q_e : quantité sorbée à l'équilibre (mg/g),

C_e : concentration à l'équilibre (mg/L),

k_n : constante de formation de complexe entre les molécules adsorbées,

k_1 : constante d'équilibre de l'isotherme de Kiselev (L/mg).

En portant $\frac{1}{C_e(1-\theta)}$ en fonction de $\frac{k_1}{\theta}$, on obtient une droite de pente k_1 et d'ordonnée à l'origine égale à $k_1 k_n$

V.7.7. Equation d'Harkins–Jura[24]

L'isotherme d'Harkins–Jura peut être exprimée sous la forme suivante :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{B}{A} - \frac{1}{A} \text{Log } C_e \quad (\text{II} - 28)$$

A et B sont les constantes du modèle.

L'isotherme d'Harkins-Jura est une équation décrivant la sorption en multicouche et peut être expliquée par une hétérogénéité dans distribution des pores.

Les constantes A et B peuvent être déterminés en traçant $1/q_e^2$ en fonction de $\log C_e$.

V.8. Courbes de percé :

Les courbes de percée sont réalisées pour des hauteurs de lit de grain de citrouille. A la sortie de chaque colonne, on effectue des prélèvements en fonction du temps pour déterminer la concentration finale. On arrête l'expérience quand les concentrations des échantillons sont à l'équilibre.

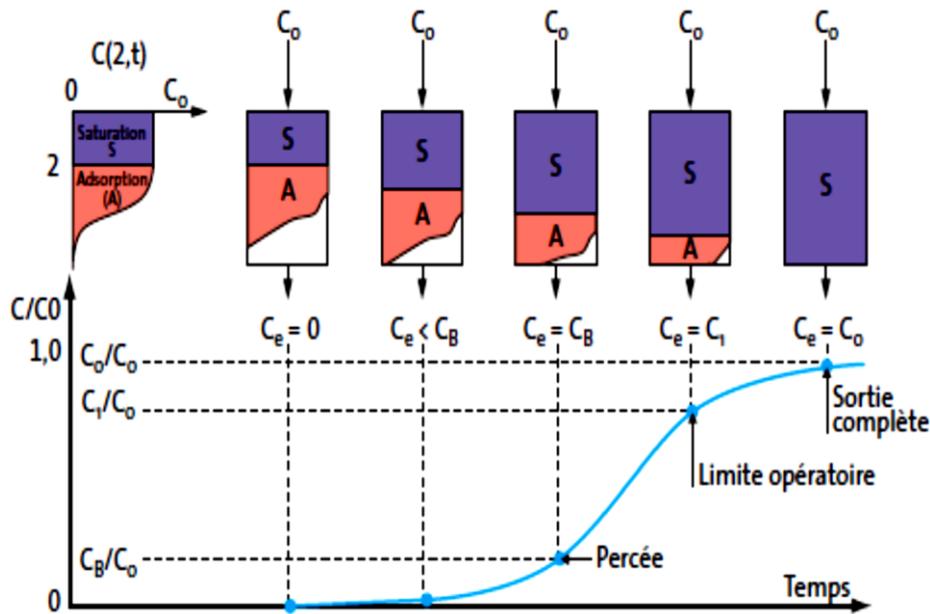


Figure.V.16. exemple de courbe de percée.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] S. Jermouni, Contribution à l'étude de la resistance au chrome des bactériis Isolées des Rejets de tannerie de la ville de fes, thèse de faculté des sciences Dhar el Mahraz fes, Marroco, **1996**.
- [2] Aksas Hamouche, Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels, thèse de doctorat, Université M'hamed Bougara-boumerdes, **2013**.
- [3] Y.J.M. Montgomery, Consulting engineers, INS: Water traitement principales and designs,Ed. J. Wiley & Sons, New York. (1985).
- [4] W.J.Jr.Weber, P.M. Mc Ginley, L.E. Katz, Sorption phenomena in subsurface systems: concepts, models and effects on contaminant fate and transport, Water Res. 25 (1991) 499-528.
- [5] Manceau, A., Marcus, M.A., Tamura, N., 2002. "Quantitative Speciation of Heavy Metals in Soils and Sediments by Synchrotron X-ray Techniques", Rev. Mineral. Geochem. 49, 341-428.
- [6] Talidi, A., 2006. "Etude de l'élimination du Chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée", Thèse de Doctorat, Université Mohammed V, Agdal
- [7] W.J. Weber, B.M. Vanvliet, In: Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase, Ed. I.H. Suffet, M.J. Mc Guire1 (1992).
- [8] Belaid Ouahiba, Utilisation d'un charbon actif préparé à partir des noyaux de dattes locales dans l'épuration des eaux usées urbaines. Influence de la variété de dattes, thèse de doctorat, Université Kasdi Merbah – Ouargla, **2017**.

- [9] S. Jermouni, Contribution à l'étude de la resistance au chrome des bactériis Isolées des Rejets de tannerie de la ville de fes, thèse de faculté des sciences Dhar el Mahraz fes, Marroco, **1996**.
- [10] Aksas Hamouche, Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels, thèse de doctorat, Université M'hamed Bougara-boumerdes, **2013**.
- [11] Lian-Ming SUN, Francis MEUNIER, Nicolas BRODU, Marie-Hélène MANERO, Adsorption : Aspects théoriques, Technique de l'ingénieur, référence internet J2730v2-3, p15.
- [12] Carmen Creanga-Manole, Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique), thèse de doctorat, INP, Toulouse, France, **2007**.
- [13] Abdelbaki Reffas, Etude de l'adsorption de colorants organiques (Rouge Nylosan et Bleu de Méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café, thèse de doctorat, Chambéry, **2010**.
- [14] Moussa Abbas, Valorisation du noyau d'abricot dans la dépollution des eaux, thèse de doctorat, université M'hamed Bougara-Boumerdes, **2015**.
- [15] R. Ubago-Pérez, F. Carrasco-Marín, D. Fairén-Jiménez, C. Moreno-Castilla. Granular and monolithic activated carbons from KOH activation of olive stones. Microporous and Mesoporous materials 92 (**2006**) 64–70.
- [16] Dubinin, M.M. (1979). *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, p.1961.
- [17] Gregg, S.J., Sing, K.S. (1982). *Adsorption, surface area and porosity*, Academic Press, London.
- [18] Garcia-Araya, J.F., Beltran, F.J., Alvarez, P., Masa, F.J. (2003). Activated carbon adsorption of some phenolic compounds, *Adsorption*, 9, 107-115.
- [19] Singh, S., Yenkie, M.K.N. (2006). Scavenging of priority organic pollutants from aqueous waste using granular activated carbon, *J. Chinese Chem. Soc.*, 53, 325-334.
- [20] Monneyron, P., Faur-Brasquet, C., Sakoda, A., Suzuki, M., Le Cloirec P. (2002). Competitive Adsorption of Organic Micropollutants in the Aqueous Phase onto Activated Carbon Cloth: Comparison of the IAS Model and Neural Networks in Modeling Data, *Langmuir*, 18 (13), 5163-5169.
- [21] Hamouch, Aksas. 2013. « Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels ». **Thèse de doctorat**. Algérie, Université M'Hamed Bougara-Boumerdés, 160 p.
- [22] Sun, Lian-Ming, et Francis Meunier. 2003. « Adsorption Aspects théoriques ». *Techniques de l'ingénieur Opérations unitaires : extractions fluide/fluide et fluide/solide*, vol. base documentaire : TIB332DUO, no ref. article : j2730.

[23] S. Brunauer, L. S. Deming, W. E. Deming et E. Teller, "*On a theory of the van der Waals adsorption of gases*", Journal of the American Chemical society, **62**, 7, pp.

1723-1732, 1940.

[24] Langmuir "The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum" Journal of the American Chemical Society, vol 40(9), pages 1361-1403 (1918)

V. Meshko, L. Markovska M. Mincheva, A. E. Rodrigues "Adsorption of basic dyes on granular activated carbons ad natural zeolites" Water Research, vol 35(14), pages 3357-3366 (2001)

J. C. Voegel, S. Behr, M. J. Mura, J. D. Aptel et coll. "Kinetics and equilibrium of human albumin adsorption onto biological apatite beads" Colloids and Surfaces, vol 40, pages 307-321 (1989)

R. Sips "On the structure of a catalyst surface" Journal of Chemical Physics, vol 16, pages 490-495 (1948)

Y. Liu, Y. Liu "Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics" Separation and Purification Technology, vol 61(3), pages 229-242 (2008)

[25] **Tace, El Mostfa.** " Etude cinétique de la dégradation des chloroethanes et de S.

triazins en milieu aqueux par irradiation UV en absence et en présence de H₂O₂ ". Thèse de doctorat. Université de Poitiers. 1993.

[26] **Giles, C.H et Smith, D.** Colloid Interf. Sci. 1974.

[27] **BELMEHDI Nadjia.** "elimination du phosphore sous la forme des phosphates par adsorption sur la diatomite brute et diatomite modifié au fer-FHMD" Thèse de doctorat. Faculté des Sciences d'Oran. 2014.

[28] **Bellir, Karima.** " Caractérisation de la rétention du cuivre par des métaux naturels utilisés dans l'imperméabilisation des décharges ". Thèse magistère. Université mentouri-Constantine. 2002.

[29] **DeLaat, J.** " Contribution à l'étude du mode de l'élimination de molécules organiques modèles sur le charbon actif en grain. Interaction entre les processus d'adsorption et de biodégradation ". Thèse de doctorat de 3ème cycle. Université de Poitiers. 1988.

[30] **Temkin M.J., Pyzhev V.,** Recent modifications to Langmuir Isotherms, Acta Physiochim. USSR 12, 1940.

conclusion générale

Conclusion générale

Cette étude, s'inscrit dans le cadre général de la dépollution de l'eau, elle a eu pour but d'effectuer des essais de traitement photo catalytique pour la dégradation de la molécule organique, ainsi d'étudier certains paramètres influençant le procédé.

A partir des résultats de dégradation, nous avons constatés que la photo dégradation par irradiation UV de ces polluants en présence d'un oxydant métallique (COBALT / FERRE) est efficace.

Dans les diverses expériences nous avons pu déterminer quelques paramètres influençant la dégradation par photo catalyse d'un échantillon de type synthétique

Dans des autres études, nous avons pu montrer que la concentration du catalyseur présente une grande importance sur la dégradation du polluant, du fait que la dégradation de ce dernier augmente fortement avec l'augmentation de la concentration du catalyseur. La valeur optimale ainsi obtenue est de 3g/l, permettant d'atteindre un taux de dégradation de 99% après deux heures d'irradiation.

La température est un autre paramètre qui a une grande importance dans la photo dégradation des molécules organiques présentes dans les effluents aqueux. En effet, à divers température le processus d'adsorption est influencé, lorsqu'elle est très élevée elle entraîne la diminution de la concentration de l'oxygène dissous, réduisant ainsi l'oxydation du catalyseur, ce qui entraîne une diminution de la dégradation de la pollution. Dans le cas contraire, elle freine le processus de la réaction. La température optimale obtenue dans notre cas est de 39,5°C, et cela correspond à un rendement de 97% après les 120 minutes de traitement.

Le rôle primordial que joue l'oxygène dissous dans les réactions oxydatives régnant dans le procédé de photo dégradation, est étudié par la variation du débit d'air injecté dans le milieu réactionnel. L'augmentation du débit d'air accroît la concentration de l'oxygène dissous dans la solution, ce qui induit à l'accélération du

Processus d'oxydation du catalyseur favorisant la dégradation du polluant. Le débit optimal permettant d'avoir un rendement de 97% est de 2 l/mn.

La photocatalyse reste une technique de traitement des eaux, prometteuse vue son efficacité de dépollution atteignant des rendements très importants. Respectant ainsi les exigences environnementales dans son intégralité.