

UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA



**FACULTE DES SCIENCES APPLIQUEES
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES**



Mémoire

**MASTER ACADEMIQUE
Domaine: sciences et technologie
Spécialité : Génie des procédés
Option : Génie d'environnement**

Présenté par :

BOUMESRANE Amir

BOUNOUR Omar

Thème

L'élimination des polluants industriels par l'adsorption sur charbon actif et par la dégradation photocatalytique (TiO_2/UV)

Soutenu publiquement le : 10/06/2015

Devant le jury composé de :

M ^{lle} AKCHICH Zineb	Maitre assistant- A	UKM, Ouargla	Présidente
M ^{lle} HACINI Zineb	Maitre assistant- A	UKM, Ouargla	Examinatrice
M ^{lle} MOKHBI Yasmina	Maitre assistant- A	UKM, Ouargla	Promotrice

Année universitaire : 2014/2015

DEDICACES Amír

Je dédie ce modeste travail

A mes chers parents, pour leurs encouragements et sacrifices,

A mes frères, mahrez, khalled, oussama,

A mes sœurs : Sarra, Chaima,

A mariyatasnim, mohamed,

*A mes amis : Omar G, Badri, Djalel, Alilou, Ammar, et tous
amis qui connus*

*A mes amis qui connus à Ouargla : Mohamed Z, Bilel T,
Islâm T, et à tous ceux qui m'ont encouragé pendant la durée de la
réalisation de ce travail au Niveau de l'université Kasdi Merbah de
Ouargla.*

DEDICACES Omar

Je dédie ce modeste travail

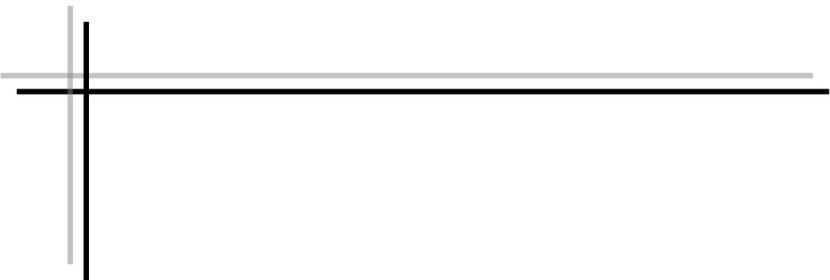
A mes chers parents, pour leurs encouragements et sacrifices,

A mes frères, Sofiane, Issam, Mounir, Houssem

A mes sœurs : Chiraz, Salma, Sara

A mes amis qui connus à Ouargla : Mohamed Z, Bilel T,

Islâm T, et à tous ceux qui m'ont encouragé pendant la durée de la réalisation de ce travail au Niveau de l'université Kasdi Merbah de Ouargla.



REMERCIEMENTS

Nous tenons tout d'abord à remercier **Dieu** le tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.

En second lieu, nous tenons à remercier notre encadreur M^{lle} **MOKHBI Yasmina** Maitre assistant- A , pour ses précieux conseils et aides durant toute la période de notre travail

Enfin, nous tenons également à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Sommaire

Introduction générale

Chapitre I

Introduction.....	11
I.1.La pollution de l'eau.....	11
I.2.Les sources de la pollution.....	11
I.2.1.Source urbaine.....	12
I.2.2.Source industrielle.....	12
I.2.3.Source agricole.....	13
I.2.4.Source naturelle.....	13
I.2.5.Source microbiologique.....	13
I.3.Les principaux types de polluants.....	13
I.3.1.Les métaux lourds.....	14

Chapitre II

II.1.Définition.....	17
II.2.Type d'adsorption.....	17
II.2.1.Adsorption physique.....	17
II.2.2.Adsorption chimique.....	17
II.3.Description du mécanisme d'adsorption.....	17
II.4.Equilibre d'adsorption.....	19
II.4.1.Isotherme d'adsorption de Langmuir.....	19
II.4.2.Isotherme de Freundlich.....	20

II.4.3.Isotherme de B.E.T.....	20
II.5.Facteurs influençant l'adsorption.....	21
II.6.Les adsorbants.....	21
II.7.Origine, fabrication et propriétés physiques du charbon actif.....	21
II.7.1.Origine.....	21
II.7.2.Fabrication.....	22
II.7.3.Propriété physiques du charbon actif.....	22
II.8.Utilisation du charbon actif	22
II.9.Utilisation de CAP et CAG.....	23
II.9.1.Charbon actif en poudre (CAP).....	23
II.9.2.Charbon actif en grain (CAG).....	23

Chapitre III

III.1.principe de la photo catalyse hétérogène.....	25
III.2.Choix de la photo catalyseur.....	27
III.3.La photo catalyse hétérogène TiO ₂	28
III.4.Influence de quelques paramètres sur l'efficacité du procédé photo catalytique.....	28
III.4.1.Concentration du polluant.....	29
III.4.2.pH de la solution.....	29
III.4.3.Température.....	31
III.4.4.Accepteurs d'électrons.....	31
III.4.5.Turbidité.....	32

Chapitre IV

IV.1.Objectif.....	34
IV.2.Caractéristiques des produits utilisées.....	34
IV.3.Matériel utilisé.....	35
IV.3.1.Turbidimètre.....	35
IV.3.2.Oxymètre.....	36
IV.3.3.pH Mètre.....	37
IV.3.4.La lampe UV.....	37
IV.3.5.Agitateur.....	38
IV.4.Mode opératoire.....	38
IV.4.1.Extraction de la matière grasse.....	38
IV.4.2.Préparation de solution.....	40
IV.4.2.1.Traitement par charbon actif.....	40
IV.4.2.2.Traitement par photo catalyse.....	40
IV.4.2.3.Couplage entre les deux méthodes de traitement.....	41

Chapitre V

V.1.Caractérisation physico-chimique.....	43
V.2.Etudes préliminaires au couplage photo catalyse/adsorption sur charbon actif pour le traitement des eaux.....	44
V.2.1.Tests d'adsorption sur charbon actif.....	44
V.2.2.Tests Photo catalytiques.....	46
V.2.3.Etudes préliminaires au couplage photo catalyse/adsorption sur charbon actif.....	47

Liste tableau

Tableau (II. 1.) Les différences entre l'Adsorption physique et Adsorption chimique	11
Tableau (III.1.) Le choix de la photo catalytique	20
Tableau (IV. 1.) Caractéristiques des produits utilisées	26
Tableau (IV. 1.) Caractéristique de charbon active utilise	27
Tableau (V.1.) quelques caractéristiques de l'échantillon étudié	34
Tableau (V.2.) Evolution de taux d'élimination d'huile en fonction de temps	36
Tableau (V.3.) Evolution de la quantité d'oxygène en fonction de temps	37
Tableau (V.4.) Evolution de taux d'élimination d'huile en fonction de temps	38
Tableau (V.5.) Evolution de la quantité d'oxygène en fonction de temps	38
Tableau (V.6.) Evolution de taux d'élimination d'huile en fonction de temps	39
Tableau (V.7.) Evolution de la quantité d'oxygène en fonction de temps	40

Liste Figure

Figure (II. 1.) Représentation schématique du phénomène d'adsorption sur charbon actif en grain	11
Figure (III.1.) Schéma global représentant les étapes de la dégradation photo catalytique	18
Figure (III.2.) Principaux processus se produisant sur une particule de semi-conducteur	19
Figure (III.3.) Structures des formes anatase et rutile	21
Figure (III.4.) Variation de la vitesse de réaction en fonction de la concentration à l'équilibre	22
Figure (IV.1) Turbidimètre	27
Figure (IV.1.) Oxymètre utilise	28
Figure (IV.2.) pH Mètre	29
Figure (IV.4.) La lampe UV	29
Figure (IV.6.) Agitateur	30
Figure (IV. 7.) Les étapes d'extraction	31
Figure (V.1.) Evolution de la turbidité en fonction de temps en cas d'adsorption sur charbon actif à différentes concentrations	35
Figure (V.2.) Evolution de la turbidité en fonction de temps en cas de la photo	38

catalyse à différentes concentrations de catalyseur	46
Figure (V.3.) Evolution de la turbidité en fonction de temps en cas de couplage photo catalyse/adsorption	48

Liste des abréviations :

BC :	Bande de conduction.
BI :	Bande Interdite.
BV :	Bande Interdite.
e- :	Electron.
h+	Lacune électronique (trou positif).
L-H :	Langmuir-Hinshelwood.
POA	Procédés d'oxydations avancées.
pH _{PZC}	pH à la surface d'un solide à charge zéro.
NUT	Unité de Turbidité Néphélométrie
UV :	Ultra-violet.

Introduction générale

Introduction général

Le développement économique et industriel implique une exploitation naturelle de l'eau. Cependant, le problème des rejets des eaux usées ajouté à d'autres types de nuisances, font que le milieu récepteur, berceau de vie et de civilisation, meurt constamment chaque jour. Face à cette situation, un volet « épuration des eaux » doit prévaloir pour réduire les causes et les effets néfastes sur l'homme et on doit conjuguer nos actions en vue de la dépollution et de la protection de l'environnement en général, et de l'eau en particulier [1].

Dans l'étude de l'élimination de la pollution organique dans l'eau, les procédés physico-chimiques classiques de traitement, tels que l'ozonation, le traitement par les radiations U.V et par l'ozone couplé à UV (Procédés d'oxydation avancée), ainsi que l'adsorption sur le charbon actif sont largement utilisés pour l'élimination des hydrocarbures en général dans l'eau.

Plusieurs techniques ont été utilisées pour l'élimination des ions métalliques et les colorants à partir de l'eau comme l'adsorption, la coagulation-floculation, la précipitation, l'échange d'ions et la séparation membranaire [2-3]. Cependant, ces procédés ont certaines limites telles que l'incapacité d'éliminer certains éléments et la production de déchets secondaires qui nécessitent un traitement supplémentaire. Cela peut être surmonté par l'application de procédés d'oxydation avancée (POA) qui sont considérés comme faibles créateurs des déchets toxiques durant le traitement.

La photo catalyse est un processus d'oxydation rapide impliquant un catalyseur (TiO_2) activé par un rayonnement UV puissant. Elle offre un grand avantage par rapport à d'autres techniques en usage de permettre la dégradation totale des polluants, et des micro-organismes, c'est-à-dire principalement à leur transformation en composés inertes tels que l'eau et le gaz carbonique. Les premières applications techniques de la photo catalyse sont le développement des systèmes de dépollution des eaux usées.

Cette étude a pour objectif de vérifier l'efficacité de la photocatalyse hétérogène dans le traitement des eaux industrielles Couplée par l'adsorption sur charbon actif.

Ce mémoire est composé de deux parties principales. La première partie a été consacrée au point d'aperçu théorique. La deuxième partie présente l'étude expérimentale.

Introduction général

Les deux parties comportent cinq chapitres.

- ✓ Le premier chapitre donne généralités sur la pollution des eaux ;
- ✓ Le second chapitre présente généralités sur l'adsorption.
- ✓ Le troisième chapitre décrit les mécanismes de la photocatalyse hétérogène;
- ✓ Le quatrième chapitre décrit les produits et les matériels utilisés;
- ✓ Le cinquième chapitre détaille les résultats et leurs discussions.

Pour valoriser ce travail une conclusion générale englobe une interprétation générale de l'étude et des suggestions proposées afin d'améliorer le procédé.

Chapitre I

Introduction

L'eau est une substance unique, parce qu'elle peut renouveler et nettoyer elle-même naturellement, en permettant à des polluants de se précipiter (par le procès de sédimentation) ou décomposition, ou par la dilution des polluants au point où ils ne sont pas présents dans les concentrations dangereuses. Mais, ce procès naturel prend du temps, et c'est difficile quand des quantités excessives de contaminants dangereux sont ajoutées à l'eau. Et les humains sont en train d'utiliser plus et encore plus de matériels qui polluent les sources d'eau de lesquels nous buvons. La liste des polluants est longue et les signes de la pollution de l'eau nous entourent. [4]

I.1. La pollution de l'eau

La pollution de l'eau est une dégradation physique, chimique, biologique ou bactériologique de ses qualités naturelles, provoquée par l'homme et ses activités. Elle perturbe les conditions de vie de la flore et de la faune aquatiques; elle compromet les utilisations de l'eau et l'équilibre du milieu naturel. [5]

La pollution des eaux est provoquée par le rejet d'eau salie par nos activités domestiques (lavages et nettoyages divers, etc.) mais également par les diverses activités industrielles et agricoles, nécessaires pour nous fournir les aliments et biens dont nous avons besoin. [5]

I.2. Les sources de la pollution

Dans la nature et à fortiori celle qui est employée à des usages industriels et domestiques n'est jamais pure, de par les impuretés qu'elle peut renfermer sous les 3 états: solides, liquides ou gazeux et qui peuvent être caractérisées par la taille qu'elles prennent en milieux aqueux. [5]

I.2.1. Source urbaine

L'origine des eaux résiduaires urbaines est principalement domestique où les populations génèrent les eaux usées. Ces effluents sont un mélange d'eaux contenant des déjections humaines telles que les eaux de toilette et de nettoyage des sols et des aliments (eaux ménagères).

Les eaux usées urbaines peuvent aussi contenir des eaux résiduaires d'origine industrielle, mais normalement, ces dernières doivent avoir subi un prétraitement pour atteindre des caractéristiques comparables à celles des eaux usées domestiques pour permettre un traitement en commun. [5]

I.2.2. Source industrielle

Elle constitue les déchets liquides obtenus lors de l'extraction et de la transformation de matières premières en produits industriels.

Les eaux résiduaires proviennent principalement de l'eau consommée dans de nombreuses opérations de fabrication par voie humide, comme par exemple: la précipitation, le lavage, le nettoyage des appareils, les ateliers, les filtrations, les distillations, etc. [5]

Les effluents industriels peuvent causer des pollutions organiques (industries agroalimentaires, papeteries), chimiques (tanneries, usines textiles...) ou physiques (réchauffement par les centrales thermiques, matières en suspension des mines ou de la sidérurgie). Ils sont responsables de l'altération des conditions de clarté et d'oxygénation de l'eau, pouvant aussi causer l'accumulation de certains éléments dans la chaîne alimentaire (métaux, pesticide, radioactivité). La pollution peut aussi être due à l'infiltration de produits toxiques mal entreposés, à des fuites dans les réservoirs ou à des accidents lors du transport de matières dangereuses menant à des concentrations dans les eaux qui peuvent aisément atteindre 1g/l. [5]

I.2.3. Source agricole

La pollution d'origine agricole provient surtout des engrais et pesticides épandus dans le sol sur de très grandes surfaces à proximité ou pas de cours d'eau. Ce type de pollution s'est intensifié depuis que l'agriculture est entrée dans un stade d'industrialisation assez avancé. La concentration des élevages entraîne un excédent de déjections animales qui finissent par enrichir les cours d'eau et les nappes souterraines en dérivés azotés, encourageant ainsi une source de pollution bactériologique. L'utilisation massive des engrais chimiques (nitrates et phosphates) altèrent aussi la qualité des nappes souterraines vers lesquelles ils sont entraînés. [5]

I.2.4. Source naturelle

Ce phénomène se retrouve pour toute eau en contact avec l'atmosphère car celle-ci contient du gaz carbonique CO_2 qui est soluble dans l'eau pour donner de l'acide carbonique de formule H_2CO_3 . On comprend ainsi qu'une concentration de CO_2 dans l'atmosphère conduit à une acidification de l'eau à son contact. Ainsi, même avant l'existence des pluies acides d'origine anthropique, les pluies naturelles étaient légèrement acides, ceci étant toujours le cas dans des zones protégées telles que les forêts amazoniennes. [5]

I.2.5. Source microbiologique

La qualité microbiologique de l'eau peut aussi être à l'origine de problèmes, qu'ils soient aigus ou chroniques. Des accidents peuvent avoir lieu lors d'une mauvaise désinfection des canalisations, donnant une eau de mauvaise qualité microbiologique qui peut être un facteur de risque de plusieurs pathologies, surtout digestives. [5]

I.3. Les principaux types de polluants

Les matières organiques fermentescibles (MOF) constituent, de loin, la première cause de pollution des ressources en eaux. Ces matières organiques (déjections animales et humaines, graisses, etc.) sont notamment issues des effluents domestiques, mais également des rejets industriels (industries agro-alimentaires, en particulier). La première conséquence de cette pollution réside dans l'appauvrissement en oxygène des milieux aquatiques, avec des effets bien compréhensibles sur la survie de la faune.

Les éléments minéraux nutritifs (nitrates et phosphates), provenant pour l'essentiel de l'agriculture et des effluents domestiques, mobilisent également l'attention des acteurs impliqués dans la gestion de l'eau. Ils posent en effet des problèmes, tant au niveau de la dégradation de l'environnement résultant d'un envahissement par les végétaux (eutrophisation...), que des complications qu'ils engendrent lors de la production de l'eau potable.

Les métaux lourds (mercure, cuivre, cadmium, etc.) constituent un problème préoccupant lorsqu'ils sont impliqués dans la pollution des ressources en eau. Non seulement leur toxicité peut être fort dommageable pour le milieu aquatique, mais leur accumulation au fil de la chaîne alimentaire pourrait avoir des effets plus ou moins graves sur la santé humaine.

La pollution des eaux par les composés organiques de synthèse (produits phytosanitaires) s'est accrue au cours des dernières décennies, notamment sous l'effet du développement de l'activité agricole. La présence de concentrations trop élevées de pesticides dans certaines ressources complique, comme dans le cas des nitrates, les processus de production de l'eau potable. Par ailleurs, ces substances peuvent s'accumuler au fil de la chaîne alimentaire.

Les hydrocarbures peuvent contaminer les ressources en eau selon différentes modalités: rejets industriels, rejets des garages et stations-service, ruissellement des chaussées, effluents. [6]

I.3.1. Les métaux lourds

Le suivi des concentrations en métaux lourds (densité $>$ à 5 g/cm³) est particulièrement important vu leur toxicité et leur capacité de bioaccumulation le long des chaînes alimentaires. Contrairement aux polluants organiques, les métaux ne peuvent pas être dégradés biologiquement ou chimiquement.

Les concentrations en cuivre, nickel, chrome, plomb, zinc, cadmium, arsenic, sont régulièrement mesurées.

Les métaux lourds se dissolvent très bien dans une eau acide (pH faible). Dans des eaux neutres ou basiques, ils précipitent et s'accumulent principalement dans la phase solide (boues). L'analyse de ces boues permet ainsi d'obtenir une vue de l'ensemble des déversements en métaux lourds qui ont eu lieu, tant en nature qu'en quantité.

Les métaux lourds caractérisent certains types de pollution, comme par exemple :

- ✚ la présence de cuivre et de nickel signe des rejets provenant d'industries de traitement de surface des métaux.
- ✚ le chrome dénonce la présence d'une tannerie.
- ✚ le plomb est lié à des pollutions diffuses (apports dus aux transports routiers et à l'existence de sites industriels désaffectés).
- ✚ le zinc est évacué par des industries qui pratiquent la galvanisation ou la préparation d'alliages tels que le laiton et le bronze, il est également libéré lors du contact entre les eaux de ruissellement et les matériaux galvanisés (toitures métalliques, gouttières).
- ✚ le cadmium peut notamment être rejeté par des usines de galvanoplastie et des industries chimiques de textiles et de teintures.

La toxicité du zinc, influencée par la dureté de l'eau, son contenu en oxygène et la température, concerne surtout les plantes et les algues. La toxicité du cuivre pour le milieu aquatique est fortement dépendante de l'alcalinité, du pH et de la présence de matières organiques. De manière générale, les salmonidés (saumons, truites) sont très sensibles au cuivre et au zinc (épurer 2004). [6]

Chapitre II

II.1. Définition

L'adsorption est un phénomène d'interface, pouvant se manifester entre un solide et un gaz ou un liquide. Le phénomène est général pour toutes les surfaces mais on cherche à l'exploiter en employant des solides à porosité élevée.

Nous limiterons cette étude à l'adsorption solide/liquide, car elle concerne notre travail. Le support solide est l'adsorbant, tandis que le composé fixé est appelé adsorbât. L'interaction entre l'adsorbât et l'adsorbant met en jeu des forces de natures différentes de type physique et/ou chimique. [7]

II.2. Type d'adsorption

La nature des liens entre l'adsorbant et la substance adsorbée, et la grandeur de l'énergie mise en jeu ont permis de distinguer deux types d'adsorption. [8]

II.2.1. Adsorption physique

Dans la physio sorption, il n'y a pas de transfert d'électrons. Elle n'est pas spécifique et peut être multicouche. L'adsorption physique est généralement réversible car l'énergie mise en cause est faible, (de l'ordre de quelques kilocalories par mole). Les forces impliquées sont des forces d'attraction de type VAN DER WALLS. [8]

II.2.2. Adsorption chimique

Elle correspond à la création de véritables liaisons chimiques par le transfert électronique entre les molécules de l'interface des deux phases. Ces liaisons sont de type covalent, mais elles peuvent être légèrement polarisées.

Les énergies mises en jeu sont plus grandes que dans le cas de physio sorption. Ce type d'adsorption spécifique n'apparaît le plus souvent qu'à des températures assez élevées et ne devient réversible qu'à des températures encore plus élevées. [8]

II.3. Description du mécanisme d'adsorption

Le mécanisme d'adsorption peut être décomposé en plusieurs étapes :

1. Diffusion de l'adsorbât à travers le film liquide entourant les particules de l'adsorbant.
2. Transfert de la solution à l'intra particule sites actifs (diffusion interne).

3. Fixation sur des sites particuliers appelés sites actifs.

A l'heure actuelle, il n'existe pas de théorie générale permettant d'expliquer le phénomène d'adsorption. [9]

La figure II.1 nous illustre bien ce mécanisme

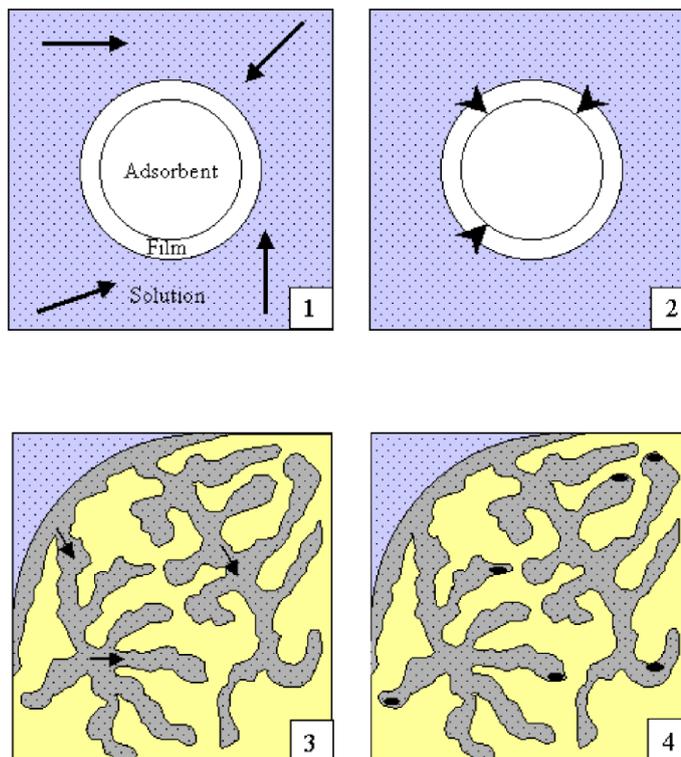


Figure II. 1. Représentation schématique du phénomène d'adsorption sur charbon actif en grain

Tableau II. 1. Les différences entre l'Adsorption physique et chimique [7]

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Température du processus	Relativement basse à la température d'ébullition de l'adsorbât	Plus élevée
Chaleur d'adsorption	1 à 10 kcal/mol	Supérieur à 10 kcal/mol
Liaison	Physique de Van Der Waals	Chimique
Spécificité	Processus non spécifique	Processus spécifique
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide	Lente
Formation de couches	Formation de multicouches	Formation de monocouche

II.4. Equilibre d'adsorption

Pour décrire les performances d'un système adsorbât/adsorbant, des modèles théoriques et empiriques ont été développés, décrivant la relation entre la masse d'adsorbât fixée à l'équilibre et la concentration sous laquelle elle a lieu, à température constante.

Il s'agit d'isotherme d'adsorption.

Une isotherme est donc une courbe qui représente la variation de la quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant en fonction de la concentration à l'équilibre C_e .

Les trois isothermes les plus connues sont celles de Langmuir, de Freundlich et de Brunauer-Emmett-Teller (BET). [11]

II.4.1. Isotherme d'adsorption de Langmuir

L'équation de Langmuir suppose que l'adsorption a lieu sur des sites de même énergie et qu'il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

Elle est applicable à l'adsorption mono moléculaire et s'exprime par

$$q = \frac{x}{m} = q_m * \frac{b.C_e}{1 + b.C_e}$$

Où :

q : quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

q_m : capacité d'adsorption ultime (mg/g).

C_e : concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre (mg/l).

b : constante de Langmuir.

La linéarisation de l'équation de Langmuir donnée permet de déduire la capacité ultime q_m et la constante de dissociation K_d égale à $1/b$. [11]

II.4.2. Isotherme de Freundlich

L'isotherme d'adsorption de Freundlich, présentée en 1926, repose sur l'équation empirique suivante

$$q = K \cdot C_e^{1/n}$$

K, n : constantes expérimentales qui dépendent respectivement de la nature de l'adsorbât et de l'adsorbant.

Cette isotherme est une isotherme empirique qui, contrairement à celle de Langmuir, tient compte de l'inégalité d'énergie d'adsorption des différents sites. [12]

II.4.3 Isotherme de B.E.T

L'isotherme de B.E.T, proposée en 1938, repose sur les hypothèses ci-dessous

- a- Plusieurs couches successives de molécules peuvent être fixées sur l'adsorbant.
- b- Les sites d'adsorption sont distribués uniformément à la surface de l'adsorbant.
- c- Chaque site est indépendant des sites voisins
- d- L'énergie d'adsorption retient la première couche de molécule, alors que l'énergie de condensation retient les couches successives suivantes. [12]

L'équation de l'isotherme d'adsorption de B.E.T est la suivante :

$$q = \frac{A \cdot C_e \cdot Q_m}{(C_s - C_e) * [1 + (A - 1) \cdot C_e / C_s]}$$

Où :

Q_m : capacité ultime d'adsorption (mg/g).

C_e : concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre (mg/l).

C_s : concentration de la matière dissoute à l'état de saturation (mg/l).

A : constante liée à l'énergie d'interaction avec la surface.

II.5. Facteurs influençant l'adsorption

L'efficacité d'un adsorbant vis-à-vis d'un adsorbât dépend d'un nombre important de paramètres dont les principaux sont:

- ➡ Les caractéristiques de l'adsorbant : polarité, volume poreux, surface spécifique, fonctions superficielles....
- ➡ Les caractéristiques de l'adsorbât : polarité, solubilité, poids et saturation moléculaire...
- ➡ Les paramètres physiques : tels que la température et le pH qui ont une influence considérable sur le phénomène d'adsorption.

Lors de l'adsorption, la valeur du pH joue souvent un rôle important, l'adsorption est maximale au point isoélectrique, car les liaisons avec l'eau y sont minimales. [13]

II.6. Les adsorbants

Plusieurs matériaux sont utilisés en traitement de l'eau : alumine (Al_2O_3), gel de silice, terre de Fuller, terre à diatomées, tamis moléculaire, résines à micropores, résines à micropores échangeuses d'ions, dioxyde de manganèse et même « floccs de sulfate d'aluminium » et silice activée. Cependant, plus que toutes ces matières, c'est le charbon actif qui est le plus adsorbant. [11]

II.7. Généralité sur charbon actif

Parmi les différentes formes de carbone il en existe seulement deux qui soient cristallines, le diamant et le graphite.

Les autres espèces : noir de carbone, charbon actif et coques, sont moins bien cristallisées et possèdent des propriétés adsorbantes [15] L'expression « charbon actif » désigne tout matériau carboné d'origine animale ou végétale ayant subi des traitements spéciaux (carbonisation, activation), sa surface interne peut atteindre 2000-4000 m^2/g [16]

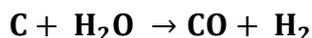
II.7.1. Origine

D'origine organique ou minérale, il provient de diverses matières animales et végétales (coque de noix de coco, tourbe, houille...), les charbons actifs issus de ces derniers produits sont les plus souvent employés pour le traitement de l'eau naturelle ou résiduaire. Pour des recherches spécifiques, on peut avoir recours à des produits carbonisés comme le sucre qui donne du charbon actif chimiquement pur. [15]

II.7.2. Fabrication

✓ Procédé physique

Le matériau brut est carbonisé à une température d'environ 600°C pendant 6 à 8h. L'activation est une oxydation ménagée à haute température (700 à 1000°C) en présence d'un mélange faiblement oxydant de vapeur d'eau et de dioxyde de carbone pendant 24 à 72h. Le carbone est consommé par la réaction :



La réaction se développant plus facilement suivant des directions où le carbone est moins dense, elle crée des « tunnels », ce qui développe la microporosité. [17]

✓ Procédé chimique

La carbonisation et l'activation sont réalisées simultanément entre 400 et 600°C en présence d'acide phosphorique ou de chlorure de zinc (ce dernier est interdit pour les applications agro-alimentaires). Ces agents interviennent comme catalyseur d'oxydation et permettent à la fois le développement de la microporosité et de la méso porosité par élargissement du diamètre des pores. La fabrication s'achève par des opérations de granulations, de tamisage et de conditionnement. [17]

II.7.3. Propriété physiques du charbon actif

La distribution poreuse ou porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Ces pores sont caractérisés par leur volume poreux (cm^3/g), leur rayon ($^{\circ}\text{A}$) et leur surface (cm^2). Selon l'Union Internationale de la Chimie Pure et Appliquée (the International Union of Pure and Applied Chemistry IUPAC)) les pores des charbons actifs sont classés dans trois groupes, micropores (taille de pores $< 2 \text{ nm}$), mésopores (2-50 nm) et macropores ($> 50 \text{ nm}$) [18].

II.8. Utilisation du charbon actif

L'utilisation du charbon actif est répartie en différents domaines comme

- ✚ Traitement des eaux potables et résiduaires.
- ✚ Purification de produits industriels.
- ✚ Le charbon actif élimine les couleurs et les impuretés de produits bruts, il est employé par exemple pour la décoloration du sucre de canne ou de betterave. [15]

- ✚ Le charbon actif est employé dans l'équipement d'air conditionné ainsi que pour l'élimination des odeurs d'égouts et d'émanations chimiques.
- ✚ Les filtres à charbon actif contenus dans certaines voitures, fixent les émanations d'hydrocarbures imbrûlés qui s'échappent des véhicules à l'arrêt.
- ✚ Ces dernières années, l'utilisation du charbon actif s'est élargie au traitement des eaux usées en raison non seulement de ses qualités d'adsorbant mais aussi du rôle épurateur joué par les bactéries qui y sont fixées.

Les études faites sur l'utilisation du charbon actif comme support bactérien montrent que :

- ✚ Les charbons actifs possèdent une texture idéale pour le développement bactérien.
- ✚ Le charbon actif n'a pas un rôle bactérien sélectif, en effet plusieurs sortes de bactéries sont observées, généralement des bactéries ciliées.
- ✚ Le charbon macroporeux favorise le développement bactérien beaucoup plus que le charbon microporeux en raison de la dimension des bactéries. [15]

II.9. Utilisation de CAP et CAG

II.9.1. Charbon actif en poudre (CAP)

Le charbon actif en poudre ou CAP prend la forme de grains de taille comprise entre 10 et 50 μm et il est généralement utilisé en combinaison avec un traitement clarificateur. Le PAC est ajoutée continuellement avec l'eau à traiter avec des agents flocculant. Il est recommandé d'utiliser des clarificateurs pour augmenter le temps de contact entre le charbon et l'eau. [19]

II.9.2. Charbon actif en grain (CAG)

L'utilisation du charbon actif en grain à l'échelle industrielle est plus fréquente que celle du charbon actif en poudre, malgré la bonne performance de ce dernier du point de vue cinétique d'adsorption. Il est utilisé pour l'élimination d'une partie des micropolluants qui résistent aux traitements physico-chimiques classiques. [20]

Chapitre III

En catalyse hétérogène, un catalyseur est une substance solide, qui accélère la vitesse d'une réaction chimique vers l'équilibre, sans être consommé à la fin de la réaction. Sa structure ou sa composition peut être altérée pendant la réaction mais il n'y a pas de relation stœchiométrique entre ces altérations et la stœchiométrie de la réaction.

III.1. principe de la photocatalyse hétérogène

La réaction photo catalytique peut être décomposée en cinq étapes

- Transfert de réactif de la phase fluide vers la surface du catalyseur.
- Adsorption de réactif sur la surface.
- Réactions en phase adsorbée.
- Désorption des produits intermédiaires et/ou finals.
- Transfert de ces produits de la région de surface dans la phase fluide.

Les étapes de la dégradation photo catalytique d'un polluant organique peuvent donc être représentées de manière globale par la figure III.1. [21]

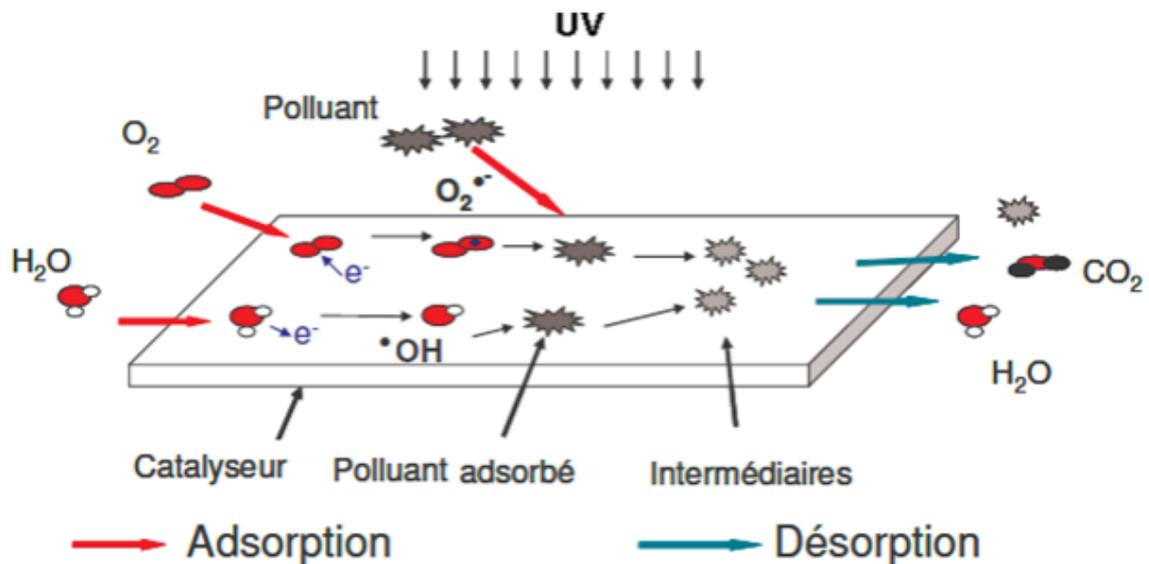


Figure III.1. Schéma global représentant les étapes de la dégradation photo catalytique

La réaction photocatalytique se produit au niveau de l'étape 3 (figure III.2). Afin d'initier les réactions d'oxydo-réduction à sa surface, le photo catalyseur doit absorber une énergie suffisante pour créer une paire électron-trou $\{e^- h^+\}$ (réaction III.1). Pour ce faire, le semi-conducteur absorbe des photons dont l'énergie est égale ou supérieure à la différence d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction. En effet, comme l'illustre la réaction III.2, les photos électrons (e^-) et les photo-trous (h^+) peuvent se recombiner en quelques nanosecondes suite à l'attraction électrostatique que subissent les deux charges, et ainsi donner un coup d'arrêt au processus. Cependant la présence de l'oxygène dissous empêche énergiquement la recombinaison des charges selon la réaction (III.3). De plus, la constante diélectrique ϵ_r élevée, joue un rôle très important pour faire séparer ces charges. C'est le cas notamment du TiO_2 ($\epsilon_r = 184$ vs. 3.7 pour ZnO), semi-conducteur ainsi le plus utilisé en photo catalyse à l'heure actuelle malgré il a une valeur du gap ($E_g = 3.2$ eV pour la phase cristalline anatase) ne permettant d'utiliser que 5 % du rayonnement solaire comme source énergétique. Photo – excitation :

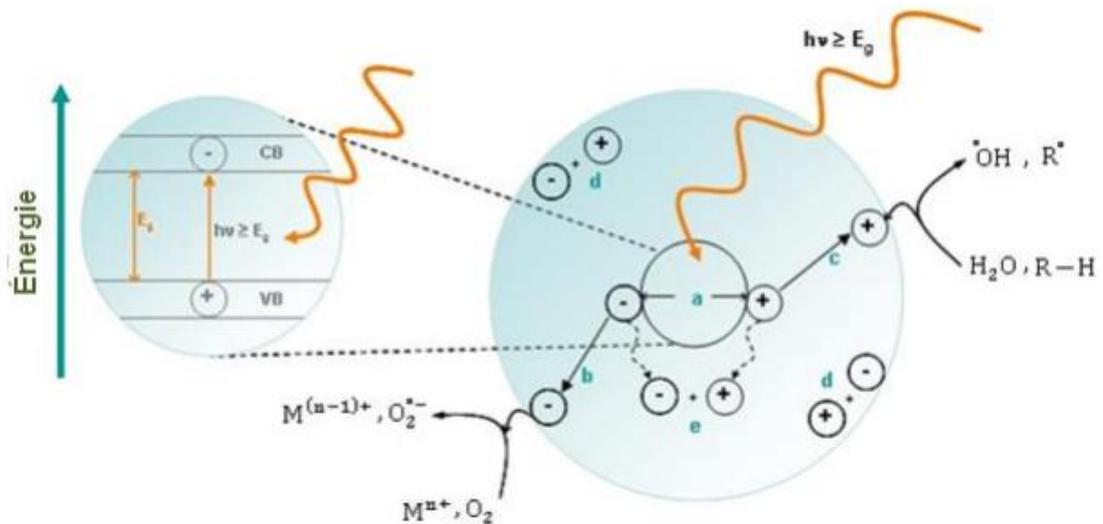
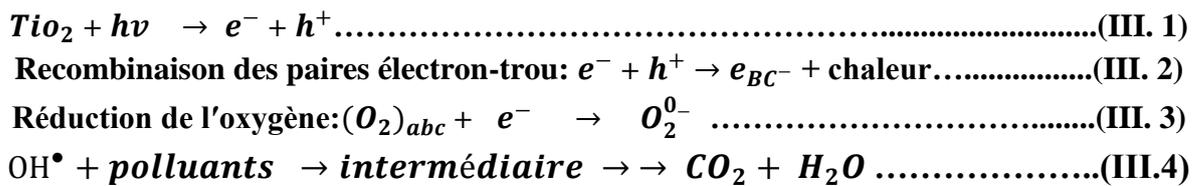


Figure III.2. Principaux processus se produisant sur une particule de semi-conducteur

III.2. Choix du photocatalyseur

Les oxydes et les sulfures de métaux représentent une grande classe de semi-conducteur utilisés dans le processus photocatalytique. Le tableau représente les principales caractéristiques des semi-conducteurs les plus utilisés sont :

Tableau III.1. Le choix de la photo catalytique

Semi-conducteur	Potentiel de la bande de valence V / ESH	Potentiel de la bande de conduction V / ESH	Energie de la bande gap (eV)	λ_{exc} (nm)
TiO ₂	+ 3,1	- 0,1	+3,2	387
ZnO	+ 3,0	- 0,2	+3,2	387
ZnS	+ 1,4	- 2,3	+3,7	335
SnO ₂	+ 4,1	+ 0,3	+3,8	318
CdS	+ 2,1	- 0,4	+2,5	496
WO ₃	+ 3,0	+ 0,2	+2,8	443

TiO₂, ZnO, WO₃, SnO₂ ont été testés dans la dégradation photo catalytique du monuron, parmi ces catalyseurs le TiO₂ degussa P25 a donné la meilleure activité photo catalytique.

Le choix d'un semi-conducteur dans le procédé photo catalytique apparaît limité par suite des critères très sélectifs comme l'activité catalytique, l'insolubilité, le non toxicité au contact du milieu réactionnel et sous irradiation. Le TiO₂ s'impose donc comme le meilleur compromis entre l'activité photo catalytique et l'inertie chimique. De plus, le TiO₂ n'est pas coûteux, il est non toxique et peut être utilisé avec la lumière solaire, ce qui réduit le coût du traitement.

III.3. La photo catalyse hétérogène TiO_2

Le dioxyde de titane (TiO_2) existe sous trois formes cristallines: anatase (quadratique), rutile (quadratique) et brookite (orthorhombique). Deux de ces formes ont une activité photo catalytique. Dans les deux structures cristallines du dioxyde de titane rutile et anatase, l'atome de titane est entouré de six atomes d'oxygène et chaque atome d'oxygène est lui-même entouré de trois atomes de titane. Les structures des deux formes sont présentées dans la figure III.3. [22]

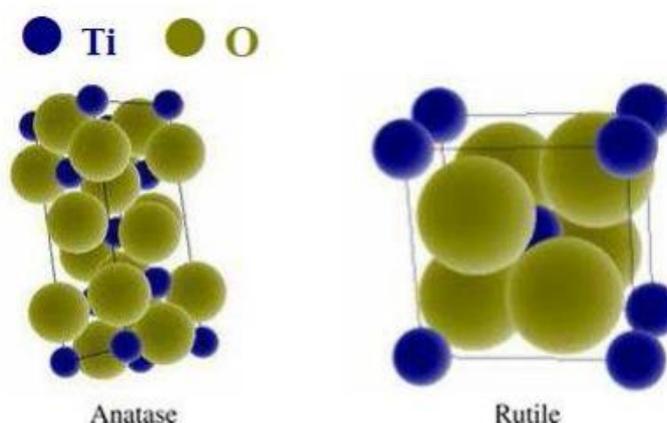


Figure III.3. Structures des formes anatase et rutile

III.4. Influence de quelques paramètres sur l'efficacité du procédé photo catalytique

Efficacité du traitement photo catalytique dépend plusieurs facteurs qui régissent la cinétique de la photo catalyse, tels que les paramètres opératoires et paramètres structuraux de la photo catalyseur. Dans cette section, nous présentons brièvement les principaux effets de chaque paramètre sur les réactions photo catalytiques. [23].

III.4.1. Concentration du polluant

Dans les réactions photo catalytiques, le rendement de dégradation généralement diminue avec l'augmentation de la concentration initiale du polluant. Une forte concentration initiale du polluant signifie une concentration plus élevée du polluant adsorbé à la surface, qui diminue le rendement de la dégradation, ainsi la pénétration des photons à la surface. [24]

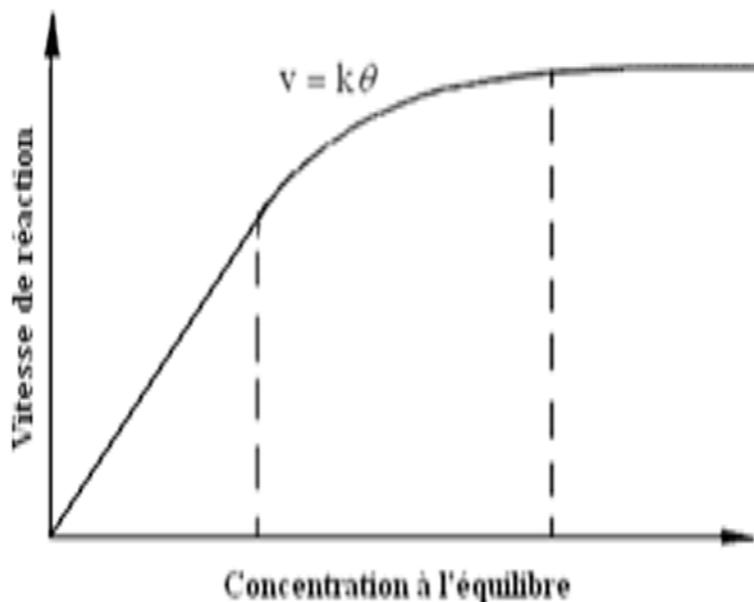
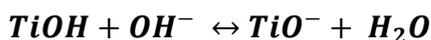
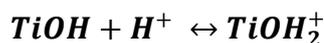


Figure III.4. Variation de la vitesse de réaction en fonction de la concentration à l'équilibre

III.4.2. pH de la solution

L'effet du pH peut être principalement expliqué par la modification de la double couche électrique à l'interface solide-solution, qui par conséquent affecte les processus adsorption-désorption et les paires photo générées ($h^+ - e^-$) à la surface de la particule du semi-conducteur. Le pH de la solution a donc une grande importance dans les phénomènes de la photo dégradation.

Le Point Zéro Charge (pH_{ZPC}), pH pour lequel la surface d'un oxyde n'est pas chargée, dans le cas de TiO_2 . Le pH_{pzc} pour le surface de la particule qui possède un caractère amphotère est chargée positivement à des $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$, alors qu'elle est chargée négativement à des $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$. L'état d'ionisation de la surface du TiO_2 est donné par les réactions suivantes.



Les radicaux hydroxyles peuvent être formés par la réaction des ions hydroxyde et les trous h^+ . Les trous positifs h^+ majoritaires à un faible pH, tandis que les radicaux hydroxyles sont considérés comme étant les espèces prédominantes à un pH neutre ou supérieur au pH_{pzc} .

Il a été mentionné que dans une solution alcaline les OH^\bullet sont plus faciles à générer par oxydation des ions hydroxyde, plus disponibles à la surface de TiO_2 , ce qui renforce logiquement l'efficacité du processus. Mais la répulsion électrostatique entre les ions OH^\bullet et la charge négative de la surface de la photo catalyseur (TiO^-) empêche la formation des OH^\bullet et par conséquent la photo dégradation. Pour un pH supérieur au pH_{pzc} , les interactions avec des donneurs et les accepteurs d'électrons cationiques seront favorables. Il a été aussi trouvé que même à des pH élevés, les colorants azoïques anioniques ne gênent pas l'adsorption sur les surfaces chargés négativement. Pour un pH inférieur au pH_{pzc} , les interactions avec les espèces anioniques seront privilégiées pour une activité photo catalytique. Ainsi, trouvent que l'adsorption (attraction électrostatique avec TiOH_2^+) est plus élevée et la dégradation plus rapide pour un composé anionique (orange G) à pH acide qu'à pH basique tandis que le phénomène inverse est observé (attraction électrostatique avec (TiO^-) pour le bleu de méthylène (composé cationique).

III.4.3. Température

Le système photo catalytique ne nécessite pas l'apport de chaleur, du fait qu'il s'agit d'un processus d'activation photonique. La majorité de la photo réactions sont non sensibles aux petites variations de température. La diminution de la température favorise l'adsorption qui est un phénomène spontanément exothermique. Au contraire, quand la température augmente au-dessus de 80°C , l'adsorption exothermique des polluants est défavorisée. La température optimale pour l'activité photo catalytique est généralement comprise entre 20 et 80°C , ce qui

justifie le fait d'équipement des installations solaires fonctionnant avec des concentrateurs de systèmes de refroidissement. [26]. L'absence de chauffage justifie justement l'intérêt du procédé de photo catalyse dans la purification des milieux aqueux en permettant l'économie d'énergie. Ce qui explique le faible coût de la photo catalyse par comparaison avec d'autres procédés. Cette faible dépendance de la vitesse de la réaction photo catalytique en fonction de la température dans cet intervalle est reflétée par la faible énergie d'activation (5- 20 kJ mol⁻¹) en comparaison avec celle des réactions thermiques ordinaires. [25]

III.4.4. Accepteurs d'électrons

La concentration en oxygène dans un réacteur photo catalytique affecte directement la vitesse de réaction. De plus, l'oxygène est nécessaire pour la minéralisation des polluants, car il diminue la recombinaison trou/électron, et forme les espèces O₂ • très réactives. L'injection de l'oxygène dans le réacteur n'est pas toujours nécessaire. En effet, l'eau peut s'oxygéner par agitation.

L'ajout d'accepteur d'électron permet de réduire le phénomène de recombinaison électron trou. [27]

III.4.5. Turbidité

La turbidité se réfère souvent à des particules insolubles, qui sont présentes dans les eaux. La présence de ces matières particulières insolubles est très préjudiciable au traitement photo catalytique car ils peuvent affecter la pénétration de la lumière UV par une forte diffusion et absorption des rayons Afin d'assurer une réaction photo catalytique rapide, la turbidité de l'eau doit être maintenue au-dessous de 5 Unité de Turbidité Néphélométrie (NUT). [28].

Chapitre IV

IV.1. Introduction

On étudie dans ce travail la dégradation de polluant organique (matière grasse) par la méthode d'oxydation avancée qui est la photo catalyse (TiO_2 /UV) coupler avec l'adsorption sur charbon active c'est pour cette raison on à utiliser l'eau usée (échantillons d'eau fraiche à l'entrée de la station de (HAOUD ALHAMRA), on suite on a étudié l'effet de quelque paramétré tel que la concentration initiale et pH sur l'efficacité de cette méthode.

IV.2. Caractéristiques des produits utilisés

Les produits chimiques utilisées durant cette études (Tableau IV. 1) sont de qualité analytique, ils ont été manipulé sans purification préalable, les solutions ont été préparé avec l'eau distillée.

Tableau (IV. 1): Caractéristiques des produits utilisés

Produits chimique	Dioxyde titane	n-Hexane	Acide chlorhydrique
Formule brute	TiO_2	C_6H_{14}	HCl
Poids moléculaire (g.mol^{-1})	79,86	86,18	36,46
Point d'ébullition ($^{\circ}\text{C}$)	1843	68,7	-85,05 $^{\circ}\text{C}$
Point de fusion ($^{\circ}\text{C}$)	2972	-95,3 $^{\circ}\text{C}$	-114,2 $^{\circ}\text{C}$
Solubilité dans l'eau	Non soluble	Non soluble	Soluble

Tableau (IV. 2.) Caractéristique de charbon active utilise

Propriété	Charbon active
Masse volumique apparente (ρ_{App})	376,63 kg/m ³
Masse volumique réel (ρ_{vraie})	490,5 kg/m ³
Taille effective (TE)	0,92 mm
La porosité (η)	23,33%
Ph	6,23
Conductivité	750 μ s/cm

IV.3. Matériel utilisé

IV.3.1. Turbidimètre

Principe

Cette méthode est utilisée pour la détermination de la turbidité dans les eaux souterraines, les eaux usées, les eaux de surface et l'eau potable. Le domaine d'application se situe entre 0,1 et 1000 unités de turbidité néphélométrie (NUT) mais peut être prolongé jusqu'à 7 500 NUT en modifiant l'étalonnage.

Le turbidimètre que nous avons utilisé est de type (HACH 21000 AN turbidimètre) présente sur la figure (IV.1) :



Figure (IV.1) : Turbidimètre

IV.3.2. Oxymètre

L'oxymètre est utilisé pour déterminer la quantité d'oxygène dissous dans les liquides. Les deux gammes de mesure couramment utilisées sont les suivantes: parties par million (ppm) ou la saturation en pourcentage (%), laquelle est définie comme étant le pourcentage d'oxygène dissous dans 1 litre d'eau. Il est important de déterminer la quantité d'oxygène dissous présent dans l'eau, car il indique la qualité de l'eau. Il est donc important de contrôler les eaux usées industrielles dans lesquelles de faibles concentrations indiquent la présence de pollution.

L'oxymètre que nous avons utilisé est présente sur la figure (IV.2.)



Figure (IV.1.) : Oxymètre utilise

IV.3.3. pH Mètre

Nous avons réalisé les mesures du pH des différentes solutions du polluant à l'aide d'un pH mètre du type « HANNA, HI 8521 » voir figure (IV.2.). Au préalable, l'étalonnage a été effectué à l'aide de solutions tampons commerciales de pH 4,7.

Le pH de la solution ne subit aucune modification au cours des différentes expériences, sauf lors de l'étude de son effet où il a été ajusté à l'aide d'une solution (HCl 0,1N)



Figure (IV.3.) : pH Mètre

IV.3.4. La lampe UV

La lampe UV utilisée dans ce travail présente sur la figure (IV.4.) sa radiation principale dans le domaine ultra-violet est à 365 nm, ce qui correspond à une énergie de l'ordre de 3,4 eV. Cette énergie est supérieure à largeur de la bande interdite de TiO_2 (3,2eV). Elle permettra donc d'activer le matériau par génération de paires électron- trou.



Figure (IV.4.) : La lampe UV

IV.3.5. Agitateur

L'homogénéité du milieu est assurée par un agitateur magnétique chauffant à 370 °C sur la Figure (IV.5.)

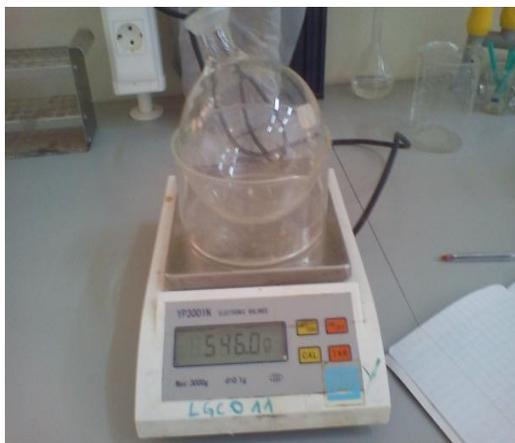


Figure (IV.5.) Agitateur

IV.4. Mode opératoire

IV.4.1. Extraction de la matière grasse

- On prend 100 ml d'échantillon à étudier dans une ampoule à décante
- On ajoute 40 ml de n-hexane
- On laisse les deux phases pour séparer par décantation,
- On récupère la phase aqueuse dans un bécher
- On fait coller la phase de solvant dans un ballon préalablement lavé, séché et pesé (P1)
- On répète l'extraction trois fois
- On procède à l'évaporation du solvant par distillation par évaporateur rotatif à une température de 60 °C
- on arrête l'évaporation une fois l'hexane éliminé
- on met le ballon dans l'étuve après refroidissement, on pèse (P2)

La teneur de la matière organique :

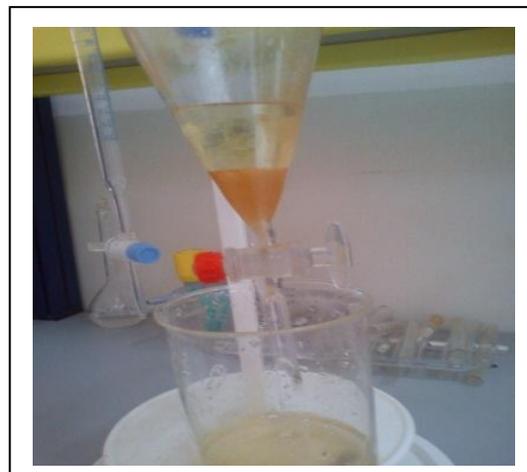
$$[MG] \text{ (mg/l)} = (P2 - P1) * 1000/V$$

Les étapes d'extraction sont présentes sur la figure (IV. 6.)

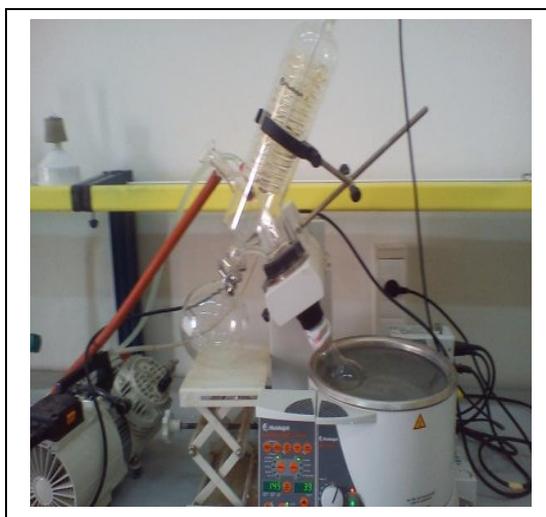
Etape I



Etape II



Etape III



Etape IV

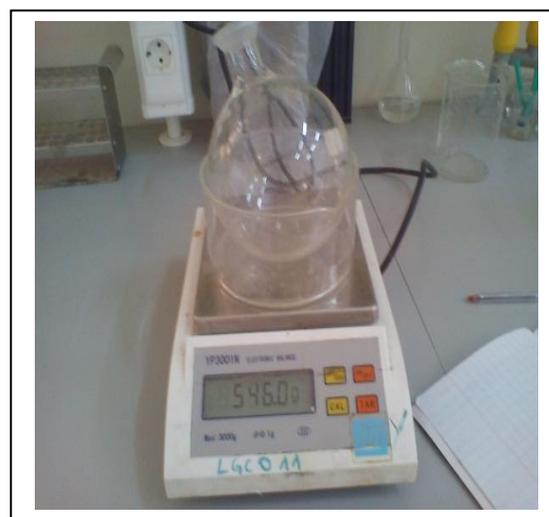


Figure (IV. 6.) : Les étapes d'extraction

IV.4.2. Préparation de solution

On a préparé des solutions analysé à partir d'une solution réel (échantillon fraîche), avec des concentrations différentes (concentration volumique) ; (1% 2% 3% 7% 10%).

IV.4.2.1. Traitement par charbon actif

On met dans un bécher une solution préparé (1%) et on ajoute 1 g de charbon active l'homogénéité de la solution est assure par agitateur magnétique, des échantillons prélevés filtré et analysés par le turbidimètre à chaque 30 min jusqu'à cinq heure.

On fait les mêmes étapes avec les différentes concentrations cité précédemment.

IV.4.2.2. Traitement par photo catalyse

On met dans un bécher une solution préparée (1%), la quantité de dioxyde de titane utilisé est (0,2–0,4 g), la lampe UV est externe ou réacteur et permet une activation optimal de TiO_2 , l'homogénéité de la solution est assure par agitateur magnétique. L'ensemble de mise en place (réacteur / agitateur / lampe) a été contenu dans une boîte en carton pour éviter la pénétration du rayonnement ambiant dans le réacteur. On prélève une certaine quantité des échantillons prélevés filtré et analysés par le turbidimètre à chaque 30 min jusqu'à cinq heure.

IV.4.2.3. Couplage entre les deux méthodes de traitement

Dans ce cas on à essayer de faire un couplage c'est-à-dire en met dans un bécher la plus faible de concentration (1%) d'échantillon avec 1 g de charbon actif et 0,2 g de TiO_2 , en présence la lampe UV, l'homogénéité de la solution est assure par agitateur magnétique des échantillons prélevés filtré et analysés par le turbidimètre à chaque 30 min jusqu'à cinq heure.

Chapitre v

V.1. Caractérisation physico-chimique

Le tableau suivant résume quelques caractéristiques de l'échantillon étudié:

Paramètres	Le teneur	Unité
matière grasse	18	mg/l
Sulfate	42	mg/l
Chlorier	3.86	mg/l
Fer	3	mg/l
pH	5.07	/
Turbidité	Très chargée	/
Conductivité	138	ms/cm
Hydrocarbures	10	mg/l
DCO	120	mg/l
BBO ₅	35	mg/l
MES	30	mg/l

Tableau (V.1): quelques caractéristiques de l'échantillon étudié.

D'après les résultats analytiques résumées dans le tableau précédent, on peut remarquer que cette échantillon est un effluent caractérisé par:

- ✓ Une acidité,
- ✓ Une conductivité élevée.
- ✓ Moyennement, les valeurs de ces paramètres sont plus au moins proches à celles trouvées dans plusieurs travaux, ayant fait l'objet de traitement des eaux industrielles

Le taux d'élimination Re est exprimé par l'équation

$$Re \% = \frac{y_0 - y}{y_0} \times 100$$

y_0 et y sont les turbidités de l'élimination à l'état initial et à l'état final respectivement

V.2. Etudes préliminaires à la photocatalyse et l'adsorption sur charbon actif pour le traitement des eaux

Nous avons pour objectif d'étudier l'efficacité et les avantages éventuels d'un couplage photo catalyse/adsorption ou d'une utilisation successive de ces deux procédés.

V.2.1. Etude d'adsorption sur charbon actif

Nous avons réalisé l'essai avec charbon actif (1g) à différentes concentration des échantillons (1%,2%,3%, 7%,10%), Les courbes de la figure (V-1) donne l'évolution de la turbidité en fonction de temps.

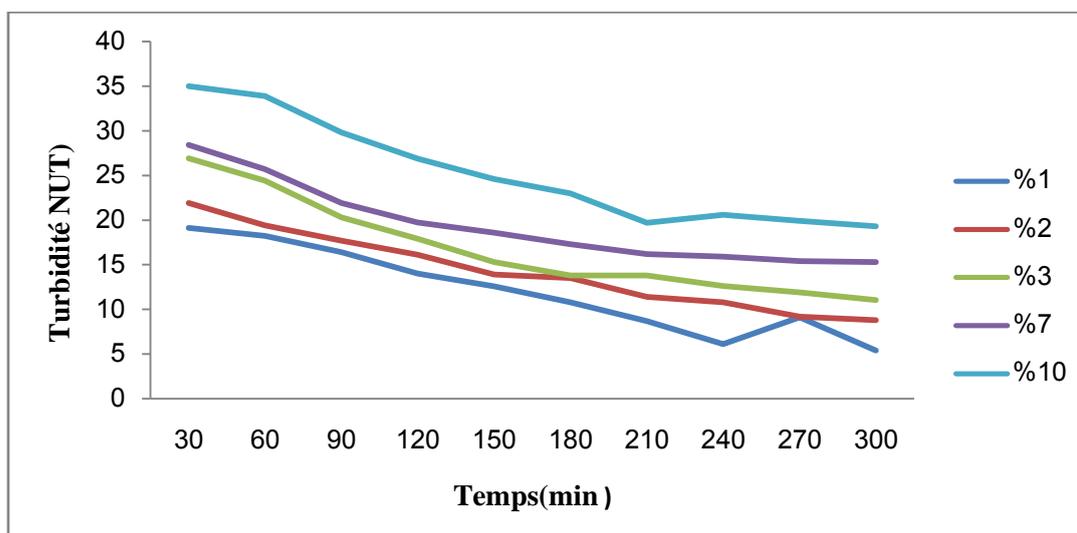


Figure (V.1): Evolution de la turbidité en fonction de temps en cas d'adsorption sur charbon actif à différentes concentrations.

Donc les résultats montrent qu'une diminution notable de la turbidité en fonction du temps pour différentes concentrations. Une valeur minimale de la turbidité est observée après 300 minutes de traitement pour une concentration 1%.

Les résultats obtenus sur le tableau (V.2.) montrent que le taux d'élimination d'huile

Tableau (V.2.): Evolution de taux d'élimination d'huile en fonction de temps.

Temps (min)	30	60	90	120	150	180	210	240	270	300
Re% à C=1%	11.98	16.12	24.4	35.48	42.11	47.82	57.97	70.53	58.06	75.11
Re% à C=2%	2.23	13.39	20.98	28.12	37.94	39.73	49.1	51.78	58.92	60.71
Re% à C=3%	1.93	10.04	25.99	34.74	44.22	49.76	49.69	54.06	56.61	59.78
Re% à C=7%	3.72	12.88	25.76	33.18	36.94	41.35	45.05	46.1	47.79	48.13
Re% à C=10%	2.23	5.3	16.62	24.88	31.28	35.78	4.97	42.45	44.41	46.08

Le tableau (V.3.) présent la quantité d'oxygène dissoute dans chaque cas :

Tableau (V.3.): Evolution de la quantité d'oxygène en fonction de temps

Temps (min)	30	60	90	120	150	180	210	240	270	300
O ₂ (mg/l) à C=1%	0.25	0.5	0.98	1.5	2.9	3.46	3.75	4.3	4.2	6.11
O ₂ (mg/l) à C=2%	0.1	0.3	1.95	2.9	3.54	4.82	4.95	4.99	5.9	5.97
O ₂ (mg/l) à C=3%	0.4	0.54	1.46	2.1	2.24	2.31	2.86	3.34	4.9	5.62
O ₂ (mg/l) à C=7%	1.27	2.02	2.92	2.73	3.23	3.44	3.12	3.88	4.26	4.3
O ₂ (mg/l) à C=10%	1.11	2.5	2.59	2.64	2.49	2.7	2.72	3.32	3.4	3.66

D'après les courbes de la figure (V.1.) et les tableaux (V.2.), (V.3.) les résultats montrent que La dégradation des polluants s'effectue sur une période de temps plus courte pour de faibles (1%) concentrations initiale en polluant, et ceci est dû à la diminution du nombre de molécules adsorbées par la phase adsorbant. Atheba (2009) a expliqué ce phénomène par le fait que lorsque les molécules du substrat sont en petit nombre, la concurrence entre elle pour les espèces réactives (HO[•], h⁺, e⁻,....) est naturellement plus faible et la disponibilité de ces dernières devient relativement plus grande.

V.2.2. Etude photocatalytiques

Dans ce cas nous avons utilisé le catalyseur TiO₂ avec des quantités variables (0.2g-0.4g) et ceci pour augmenter la surface d'adsorption et donc la concentration en catalyseur. On a appliqué ces deux essais à une seule concentration 1% et l'UV artificiel.

Les résultats de l'évolution de la turbidité et le taux d'élimination d'huile sont données sur la figure (V.2.) et le tableau (V.3.)

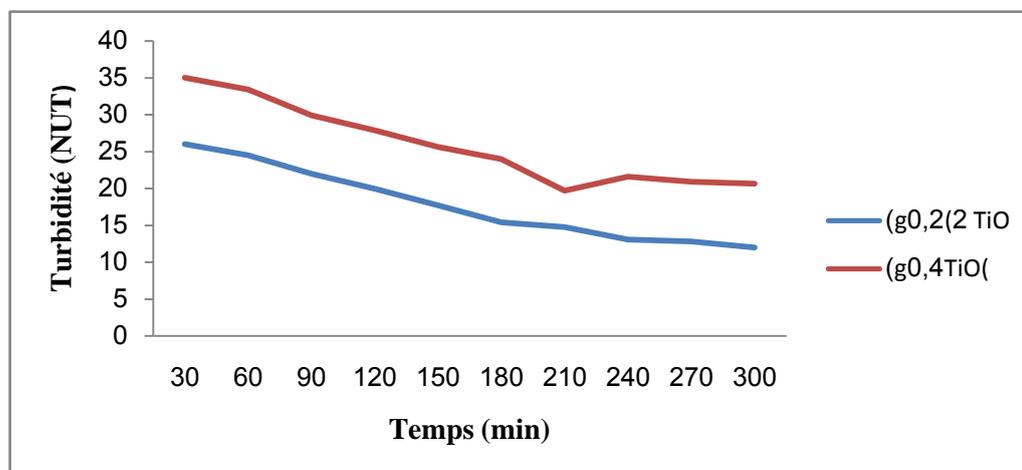


Figure (V.2.): Evolution de la turbidité en fonction de temps en cas de la photocatalyse à différentes concentrations de catalyseur.

Tableau (V.4.): Evolution de taux d'élimination d'huile en fonction de temps.

Temps (min)	30	60	90	120	150	180	210	240	270	300
Re% à M(TiO ₂)=0.2g	5.10	10.58	19.7	27.26	35.4	43.7	46.05	52.19	53.28	56.20
Re% à M(TiO ₂)=0.4g	3.04	7.47	17.17	22.74	29.08	33.54	45.42	40.16	42.1	42.74

Le tableau (V.5.) présent la quantité d'oxygène dissoute dans chaque cas:

Tableau (V.5.): Evolution de la quantité d'oxygène en fonction de temps

Temps (min)	30	60	90	120	150	180	210	240	270	300
O ₂ (mg/l) TiO ₂ =0.2g	1.96	1.65	1.75	1.55	1.41	1.36	1.13	1.11	0.46	0.33
O ₂ (mg/l) TiO ₂ =0.4g	0.9	1	1.03	1.1	1.19	1.26	1.23	1.42	1.66	2.12

D'après les résultats présentés sur la figure (V.2.), et le tableau (V.4.) on observe que la turbidité réduire en fonction de temps, et le taux d'élimination d'huile augmente au fur et à

mesure que la masse du catalyseur diminue. Cette observation peut être expliquée par la pureté de l'eau c.-à-d. que la possibilité de la pénétration de la lumière UV dans toute la surface d'un catalyseur de TiO_2 est favorisée tant que la turbidité est faible. Donc le nombre des radicaux OH^\bullet augmente dans le cas de faible quantité de TiO_2 .

V.2.3. couplage entre la photocatalyse l'adsorption sur charbon actif

Nous avons pour objectif d'étudier l'efficacité et les avantages éventuels d'un couplage photocatalyse/adsorption ou d'une utilisation successive de ces deux procédés. Notre but est de trouver un procédé propre et économique. Nous avons effectué dans ce cas les conditions suivantes ; la solution préparée (1%) avec la quantité de TiO_2 (0.2g) et de charbon actif (1g) en présence la lampe UV.

Les résultats de l'évolution de la turbidité et le taux d'élimination d'huile sont données sur la figure (V.3.) et le tableau (V.6.)

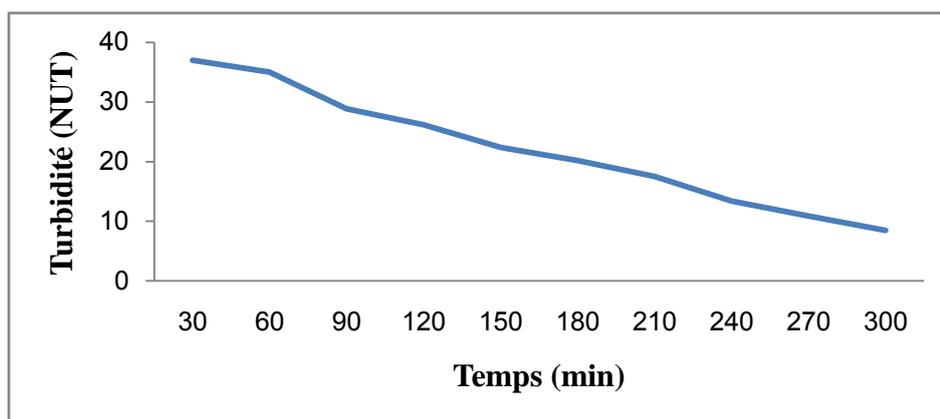


Figure (V.3.): Evolution de la turbidité en fonction de temps en cas de couplage photocatalyse/adsorption

Tableau (V.6.): Evolution de taux d'élimination d'huile en fonction de temps.

Temps (min)	30	60	90	120	150	180	210	240	270	300
Re% à C=1% et $\text{TiO}_2=0.4\text{g}$	3.89	9.09	25.0	31.93	41.81	47.53	54.54	65.19	71.68	78

Le tableau (V.7.) présent la quantité d'oxygène dissoute dans ce cas:

Tableau (V.7.): Evolution de la quantité d'oxygène en fonction de temps.

Temps (min)	30	60	90	120	150	180	210	240	270	300
O ₂ (mg/l) à C=1% et TiO ₂ =0.4g	0.9	0.98	1	1.1	1.03	1.19	1.23	1.6	1.8	2.4

D'après les résultats présentés on observe que la turbidité en fonction de temps réduire de façon très rapide par rapport la 1^{ère} (l'adsorption) et la 2^{ème} (la photocatalyse), et le taux d'élimination d'huile augmente aussi rapidement par rapport les deux premier cas.

En conclusion, nous avons montré que l'efficacité du traitement combiné par rapport aux traitements pris séparément. Il faut privilégier la partie photocatalyse car les molécules organiques sont transformées jusqu'à minéralisation complète. Cependant celle-ci n'est pas suffisamment efficace pour obtenir de l'eau de consommation dans un délai raisonnable. C'est pourquoi elle doit être combinée à l'adsorption sur charbon actif.

Conclusion générale

Conclusion général

Les procédés de destruction des polluants organiques en solution aqueuse par photocatalyse hétérogène ont reçu ces dernières années beaucoup d'attention dans le cadre de la purification de l'eau en tant que procédé d'élimination de micropolluants.

Dans notre travail nous avons étudié la possibilité de combiner la photocatalyse à l'adsorption sur charbon actif pour l'élimination des polluants présents dans les effluents d'industriels (faiblement concentré en produits toxiques).

Ainsi, cette recherche a comporté deux volets. Le premier s'est axé sur la dégradation par l'adsorption sur charbon actif uniquement pour déterminer la concentration optimale de polluant initial, puis on fait la dégradation photocatalytique pour déterminer la quantité optimale de TiO_2 utilisée. Dans la deuxième partie nous sommes intéressés à la dégradation combinée entre les deux méthodes.

Les études réalisées au cours de ce travail montrent que le couplage photocatalyse/adsorption sur charbon actif est plus efficace pour le traitement étudié. La dégradation des la matière organique est effectuée par l'action oxydante des OH^\bullet produits dans le milieu à traiter. Ces radicaux hydroxyles sont produits uniquement dans le système UV. Les radicaux hydroxyles sont capables de dégrader la quasi-totalité des polluants organiques persistants à cause de leur pouvoir oxydant très élevé, de leur réactivité et de leur non sélectivité vis-à-vis des substances organiques.

Bibliographiques

- [1] CHECKLIST, « Pollution du milieu marin », Contrôle des risques chimiques, 2004.
- [2] L.B. Khalil, W.E. Mourad, M.W. Rophael, Photocatalytic reduction of environmental pollutant Cr(VI) over some semiconductors under UV/visible light illumination. Appl. Catal. B, 17(1998) 267-273.
- [3] M.V. Dozzi, A. Saccomanni, E. Selli, Cr(VI) photocatalytic reduction: Effects of simultaneous organics oxidation and of gold nanoparticles photodeposition on TiO₂. J. Hazard. Mater., 211–212 (2012) 188-195.
- [4] <http://www.cbc.ca/manitoba/features/lakewinnipeg/checkup.html>
- [5] bu.umc.edu.dz/theses/ch-ind/DER6195
- [6] Qualité physico-chimique et chimique des eaux de surface: cadre général institut Bruxellois pour la Gestion de l'Environnement / Observatoire des Données de l'Environnement
- [7] R. Desjardins, « le traitement des eaux », Edition de l'école polytechnique de Montréal, 1997.
- [8] N. Boudries, « Biosorption des métaux lourds sur une biomasse Mycelienne », Thèse de magistère, ENP, 1997.
- [9] Hazourli, « adsorption et électrosorption de composés organiques sur charbon actif en grains », Thèse de doctorat, USTHB 1991.
- [10] C.E. Chitour, « physico-chimie des eaux », OPU, V02, 1992.
- [11] N. Boudries, « Biosorption des métaux lourds sur une biomasse Mycelienne ».
- [12] F. Edeline, « L'épuration biologique des eaux résiduaires », Edition CEBEDOC, Paris, 1988.
- [13] C.E. Chitour, « physico-chimie des eaux », OPU, V02, 1992.
- [14] W. J. Masschelin, « Processus unitaires du traitement de l'eau potable », CEBEDOC, 1996.
- [15] S. Hazourli, « adsorption et électrosorption de composés organiques sur charbon actif en grains », Thèse de doctorat, USTHB 1991.
- [16] T. Otawa, R. Tibata, M. Itoh, « Production and adsorption characteristics of maxsorb high
- [17] G. Grévillet, « traitement d'air chargé en composés organiques volatils par adsorption sur solides microporeux », Laboratoire des sciences du génie chimique, Paris, 2004
- [18] M. W. Jung, K. H. Ahn, Y. Lee, K. P. Kim, J. S. Rhee, J. T. Park, K. J. Paeng, « Adsorption characteristics of phenol and chlorophenols on granular activated carbon (GAC) », Microch. J. V.70, 2001, pp.123-131.

- [19] Lenntech, « Traitement de l'eau et de l'air », 2004.
- [20] Cyril et Gomella, « Traitement des eaux publiques industrielles et privées », Edition Eyrolles, Paris 1978
- [21] M.V. Dozzi, A. Saccomanni, E. Selli, Cr(VI) photocatalytic reduction: Effects of simultaneous organics oxidation and of gold nanoparticles photodeposition on TiO₂. *J. Hazard. Mater.*, 211
- [22] D.A.H. Hanaor, C.C. Sorrell, Review of the anatase to rutile phase transformation. *J. Mater. Sci.*, 46 (2011) 855–874.
- [23] O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Prog. Solid State Chem.*, 32 (2004) 33–177.
- [24] J.M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catal. Today*, 53 (1999) 115–129.
- [25] A. Fernández, G. Lassaletta, V.M. Jiménez, A. Justo, A.R. González-Elipe, J.M. Herrmann, H. Tahiri, Y. Ait-Ichou, Preparation and characterization of TiO₂ photocatalysts supported on various rigid supports (glass, quartz and stainless steel). Comparative studies of photocatalytic activity in water purification. *Appl. Catal. B*, 7 (1995) 49-63.
- [26] N. Norzita, S.K. Jamaludin, Effects of pH on ethanol photocatalytic oxidation using TiO₂ and zeolite 13x as catalyst. *J. Technol.*, 43 (2005) 27-38.
- [27] I. Baudin, J. M. Laine, D. D. Dionysiou, M. T. Suidan, Effect of ionic strength and hydrogen peroxide on the photocatalytic degradation of 4-chlorobenzoic acid in water. *Appl. Catal. B*, 26 (2000) 153-171.
- [28] Jr.W. Viessman, M.J. Hammer, *Water Supply and Pollution Control*. sixth ed. Addison Wesley Longman Inc, (1998) California USA.
- [29] M.L. Chin, A.R. Mohamed, S. Bhatia, Performance of photocatalytic reactors using immobilized TiO₂ film for the degradation of phenol and methylene blue dye present in water stream. *Chemosphere*, 57 (2004) 547-554.

Résumé

Les rejets industriels dans les domaines énergétiques, de la production, la transformation des métaux, portent un préjudice à notre environnement dans toutes ses composantes, air, eau et sol. Les effluents de ces activités sont chargés en produits chimiques très toxiques qui sont dans leur grande partie non biodégradable.

Cette étude a pour objectif de vérifier l'efficacité de la photocatalyse hétérogène dans le traitement des eaux industrielles couplée par l'adsorption sur charbon actif.

Mots clés: dépollution, Oxydation avancée, radicaux $^{\circ}\text{OH}$, charbon actif.

ملخص:

الملوثات الصناعية في مجال الطاقة، والإنتاج، ومعالجة المعادن، تحمل ضرر على البيئة في جميع مكوناتها (الهواء والماء والتربة) لمعالجة المخلفات السائلة لهذه الأنشطة المسؤولة عن المواد الكيميائية السامة والتي غير قابلة للتحلل. تهدف هذه الدراسة إلى التحقق من فعالية تحفيز ضوئي غير متجانسة في معالجة المياه الصناعية إلى جانب امتصاص الكربون المنشط.

كلمات البحث: التلوث، والأكسدة المتقدمة، OH° ، الكربون المنشط.

Abstract

Industrial emissions in the energy field, production, metal processing, carry harm to our environment in all its components, air, water and soil. The effluents of these activities are responsible for highly toxic chemicals that are in their large non-biodegradable part. This study aims to verify the effectiveness of heterogeneous photo catalysis in the treatment of industrial water coupled with the activated carbon adsorption.

Keywords: pollution, advanced oxidation, OH° radicals, activated carbon.

Résumé

Les rejets industriels dans les domaines énergétiques, de la production, la transformation des métaux, portent un préjudice à notre environnement dans toutes ses composantes, air, eau et sol. Les effluents de ces activités sont chargés en produits chimiques très toxiques qui sont dans leur grande partie non biodégradable.

Cette étude a pour objectif de vérifier l'efficacité de la photocatalyse hétérogène dans le traitement des eaux industrielles couplée par l'adsorption sur charbon actif.

Mots clés: dépollution, Oxydation avancée, radicaux $^{\circ}\text{OH}$, charbon actif.

ملخص:

الملوثات الصناعية في مجال الطاقة، والإنتاج، ومعالجة المعادن، تحمل ضرر على البيئة في جميع مكوناتها (الهواء والماء والترىق) لمعالجة المخلفات السائلة لهذه الأنشطة المسؤولة عن المواد الكيميائية السامة والتي غير قابلة للتحلل. تهدف هذه الدراسة إلى التحقق من فعالية تحفيز ضوئي غير متجانسة في معالجة المياه الصناعية إلى جانب امتصاص الكربون المنشط.

كلمات البحث: التلوث، والأكسدة المتقدمة، OH° ، الكربون المنشط.

Abstract

Industrial emissions in the energy field, production, metal processing, carry harm to our environment in all its components, air, water and soil. The effluents of these activities are responsible for highly toxic chemicals that are in their large non-biodegradable part. This study aims to verify the effectiveness of heterogeneous photo catalysis in the treatment of industrial water coupled with the activated carbon adsorption.

Keywords: pollution, advanced oxidation, OH° radicals, activated carbon.