

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Hassiba Ben bouali de Chlef

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



THÈSE

Présentée pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie chimique

Par

FEKAOUNI Aida

Thème :

Elaboration et application de nouveau matériau végétal local pour

l'élimination des colorants textiles par : Adsorption-Oxydation

Avancée

Soutenue le 10/10/2024, devant le jury composé de :

BENSEBIA Bensaber	Professeur	Université de Chlef	Président
HENINI Ghania	Professeur	Université de Chlef	Directrice de thèse
LAIDANI Ykhlef	Professeur	Université de Chlef	Codirecteur de thèse
KOUADRI MOUSTEFAI Soumia	Professeur	Université de Chlef/ATRST	Examinatrice
RAHAL Soufiane	MCA	Université de Médéa	Examinateur
BENALIA Mokhtar	Professeur	Université de Laghouat	Examinateur

Dédicaces

*À deux personnes qui tiennent une place particulière dans mon
cœur :*

*Merci à ma mère, dont le soutien indéfectible et les
encouragements constants ont été une précieuse source d'inspiration
tout au long de ma vie.*

*Merci à mon père qui m'a toujours encouragé et guidé vers le
meilleur,*

*À mes sœurs et frères qui ont été mes compagnons de toujours et
qui ont été témoins de mes joies et de mes peines.*

À tous ceux qui me sont chers.

Remerciements

Les travaux présentés dans cette thèse ont été réalisés au sein du laboratoire de département de Génie des Procédés de l'Université Hassiba Ben Bouali, au sein du laboratoire de département de Chimie de l'Université Hassiba Ben Bouali, au sein du laboratoire de département de Génie Environnement (dirigé par le professeur Umrantezcan UN) de l'Université technique d'Eskisehir, Turquie et au sein du laboratoire de département de Génie Chimique (dirigé par le professeur Esin Apaydin Varol) de l'Université technique d'Eskisehir, Turquie.

En premier lieu, je remercie Dieu le Tout Puissant de m'avoir donnée la volonté, la santé et le courage pour réaliser ce travail.

Je tiens à remercier **M^{me} HENINI Ghania**, ma Directrice de thèse, Professeur à l'Université de Chlef pour ses précieux conseils et aides durant toute la période de notre travail pour ses conseils, ses orientations et ses encouragements. Merci pour tout. Je remercie également Monsieur le professeur **LAIDANI Ykhlef**, En tant que co-directeur de thèse et directeur du Laboratoire Chimie Végétale-Eau-Energie pour son aide.

J'exprime toute ma reconnaissance à l'égard de Monsieur le professeur **BENSEBIA Bensaber** de l'université de Chlef, de m'avoir fait l'honneur de présider ce jury.

Toute ma gratitude et mes remerciements au Professeur **KOUADRI MOUSTEFAI Soumia** de l'université de Chlef, Directrice de l'Agence Thématique de Recherche en Science et Technologie, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant d'examiner ce travail.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur le Professeur **RAHAL Soufiane** de l'université de Médéa pour avoir accepté de juger ce travail

Mes remerciements les plus sincères s'adressent à Monsieur le professeur **BENALIA Mokhtar** de l'université de Laghouat pour avoir accepté de participer au jury de thèse pour juger mon travail.

J'adresse aussi tous mes remerciements au Professeur **Umrantezcan UN** de l'Université technique d'Eskisehir, Turquie de m'avoir accueilli au sein de son Laboratoire et de m'avoir prodigué de précieux conseils. Je la remercie également pour son hospitalité

Un grand merci également au Professeur **Esin APAYDIN VAROL** de l'Université technique d'Eskisehir, Turquie, pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire, ainsi que pour ses orientations et ses remarques fructueuses. Qu'elle trouve ici ma profonde gratitude.

Je tiens à remercier les membres de plateau techniques des analyses physico-chimiques de Laghouat pour les analyses de caractérisation ont été effectuées pour la réalisation de cette thèse.

Je tiens tout particulièrement à remercier **M^{me} SARDI Amina**, docteur à université de

Remerciements

Chlef et chef de département de chimie.

J'adresse mes vifs remerciements à mes parents, mes frères et mes sœurs pour leurs soutiens moral et financier ainsi que leurs conseils pendant de si longues années.

Mes remerciements vont également à tous les enseignants, techniciens et le personnel de la Faculté de Technologie et du Département de Génie des Procédés surtout **M^{elle} HENNI chebra Batoul** et **M^{me} MERZOUKI Houria**. Je ne pourrai terminer ces remerciements sans y associer mes amies et mes collègues doctorants. A toutes et à tous je leur dis merci.

FEKAOUNI Aida

ملخص

تستكشف هذه الدراسة إمكانية اقتران الامتزاز والمحفز الضوئي (CA/TiO₂/UV) كحل واعد لإزالة أصباغ النسيج من مياه الصرف الصناعي بكفاءة. تبدأ الدراسة بتطوير وتوصيف وتقييم فعالية المواد الماصة المحضرة من الكتلة الحيوية المتوفرة محلياً، وفي هذه الحالة خيوط اللبخ الهندي (التين الشوكي). تتألف طريقة التحضير المدروسة من التنشيط الكيميائي باستخدام H₃PO₄ و KOH، يليه الانحلال الحراري عند 600 درجة مئوية. تم توصيف الممتزات بسلسلة من التحليلات الفيزيائية والكيميائية، بما في ذلك التحليل الطيفي (IR-FT و DRX و FRX و MEB-EDX) والحراري (ATD/ATG) والكيميائي (طريقة Boehm، pH_{PCN}، رقم اليود). الشكل السطحي لـ CA_{H3PO4} و CA_{KOH} غير منتظم وغير متجانس، وله بنية مسامية متطورة.

تم تقييم أداء الممتزات (OFIC، CA_{H3PO4}، CA_{KOH}) لامتزاز أصباغ احمر البيماسيد (RB) حيث، أظهرت الدراسات الحركية أن النماذج الخطية وغير الخطية من الدرجة الثانية الزائفة تصف بشكل أفضل امتزاز المواد المحضرة. تشير المعلمات الديناميكية الحرارية التي تم الحصول عليها إلى أن نظام الامتزاز (CA_{H3PO4}/RB) عبارة عن عملية ماصة للحرارة تلقائية مع زيادة العشوائية، بينما نظامي الامتزاز (CA_{KOH}/RB) و (OFIC/RB)؛ هما عمليتان طاردتان للحرارة غير تلقائيتين مع انخفاض العشوائية. تعديل نماذج الأيزوثرم الخطية وغير الخطية لدراسة آلية الامتزاز لأصباغ النسيج. أظهرت النتائج ملاءمة أفضل لنماذج Freundlich و Toth للنظام (CA_{H3PO4}/RB)، ونماذج Langmuir و Redlich-Peterson لـ (CA_{KOH}/RB) ونماذج Temkin و Sips للنظام (OFIC/RB).

شروط التفكك الضوئي لصبغة الاحمر بيماسيد المستخدمة هي: تركيز صبغة RB : 70 مجم/لتر، ارتفاع محلول صبغة RB : 0.6369 سم، درجة حرارة الغرفة، طاقة الأشعة فوق البنفسجية: 16 وات/365 نانومتر، سرعة التحريك: 300 دورة في الدقيقة، الكتلة نسبة المحفز (TiO₂)/كتلة CA : 0.01 جم/0.5 جم باستخدام أنظمة مختلفة (TiO₂/UV، TiO₂/UV/H₂O₂، TiO₂/CA/UV، TiO₂/CA/UV /H₂O₂). أظهرت النتائج أن عملية الاقتران (TiO₂/CA/UV/H₂O₂) ان إزالة اللون المحلول قد تكون بالكامل تقريباً، مع نسبة الإزالة تبلغ 96.38% واستهلاك طاقة يبلغ 584.79 كيلووات ساعة/م³. يتميز هذا النظام بكفاءة المعالجة العالية والتكلفة المنخفضة، والذي يجعله حلاً واعداً لمعالجة أصباغ النسيج في مياه الصرف الصناعي.

الكلمات المفتاحية : خيوط التين الشوكي، الكربون النشط، ملون احمر البيماسيد، الامتزاز، اقتران الامتزاز-

المحفز الضوئي الغير المتجانس

Abstract

This study investigates the potential of adsorption photocatalyse coupling (AC/TiO₂/UV) as a promising solution for efficient removal of textile dyes from industrial wastewater. The study begins by developing, characterizing, and evaluating the effectiveness of adsorbents prepared from locally available biomass (in this case, opuntia ficus - indica cords). The production method studied consists of chemical activation with H₃PO₄ and KOH, followed by pyrolysis at 600 °C. The adsorbents were characterized by a series of physicochemical analyses, including spectroscopy (FT-IR, XRD, XRF and SEM-EDX), thermal analysis (DTA/TGA) and chemical analysis (Boehm method, pH_{PCN}, iodine number). The surface morphology of AC_{H₃PO₄} and AC_{KOH} is irregular and heterogeneous, with a well-developed porous structure. The performance of the adsorbents (OFIC, AC_{H₃PO₄}, and AC_{KOH}) for RB dye adsorption was evaluated, and kinetic studies revealed that linear and nonlinear pseudo-second-order models best described the adsorption of the prepared materials. The obtained thermodynamic parameters show that the adsorption system (AC_{H₃PO₄}/RB) is a spontaneous endothermic process with increasing randomness. (AC_{KOH}/RB) and (OFIC/RB) are non - spontaneous exothermic processes with decreasing randomness. To investigate the adsorption mechanism of textile dyes, both linear and nonlinear isotherm models were employed. The findings indicate that the Freundlich and Toth models are more suitable for the (AC_{H₃PO₄}/RB) system, while the Langmuir and Redlich-Peterson models exhibit better adequacy for the (AC_{KOH}/RB) system. Additionally, the Temkin and Sips models prove to be more appropriate for the (OFIC/RB) system.

The RB dye used in the experiment underwent photodegradation under specific conditions, including a concentration of 70 mg/L, a solution height of 0.6369 cm, room temperature, a UV power of 16 W/365 nm, a stirring speed of 300 rpm, and a catalyst mass ratio (TiO₂)/mass of AC) of 0.01g/0.5g. Different systems were utilized, including TiO₂/UV, TiO₂/UV/H₂O₂, TiO₂/AC/UV, and TiO₂/AC/UV/H₂O₂. The results of the TiO₂/CA/UV/H₂O₂ coupling process show that the solution is almost completely decolorized, the removal efficiency is 96.38%, and the energy consumption is 584.79kWh/m³. This system is known for its high treatment efficiency and low cost, making it a promising solution for the treatment of textile dyes in industrial wastewater.

Keywords: Opuntia ficus indica cords, Activated carbon, Red Bemacid, adsorption, coupling adsorption – heterogeneous photocatalysis

Résumé

Cette étude explore le potentiel du couplage adsorption-photocatalyseur (CA/TiO₂/UV) comme solution prometteuse pour l'élimination efficace des colorants textiles des eaux usées industrielles. L'étude commence par développer, caractériser et évaluer l'efficacité d'adsorbants préparés à partir de biomasse disponible localement, en l'occurrence des cordes d'opuntia ficus indica. La méthode d'élaboration étudiée consiste en une activation chimique avec H₃PO₄ et KOH, suivie d'une pyrolyse à 600°C. Les adsorbants ont été caractérisés par une série d'analyses physicochimiques, notamment spectroscopiques (FT-IR, DRX, FRX et MEB-EDX), thermiques (ATD/ATG) et chimiques (méthode de Boehm, pH_{PCN}, indice d'iode). La morphologie de surface du CA_{H3PO4} et CA_{KOH} est irrégulière et hétérogène, avec une structure poreuse bien développée. Les performances des adsorbants (OFIC, CA_{H3PO4} et CA_{KOH}) ont été évaluées pour l'adsorption des colorants RB, et des études cinétiques ont montré que les modèles linéaires et non linéaires de pseudo-second ordre décrivaient le mieux l'adsorption pour les matériaux préparés. Les paramètres thermodynamiques obtenus indiquent que le système d'adsorption (CA_{H3PO4}/RB) est un processus endothermique spontané avec un caractère aléatoire croissant ; (CA_{KOH}/RB) et (OFIC/RB) sont des processus exothermiques non spontanés avec un caractère aléatoire décroissant. Ajustement de modèles isothermes linéaires et non linéaires pour étudier le mécanisme d'adsorption des colorants textiles. Les résultats montrent une meilleure adéquation des modèles de Freundlich et Toth pour le système (CA_{H3PO4}/RB), des modèles de Langmuir et Redlich-Peterson pour (CA_{KOH}/RB) et les modèles Temkin et Sips pour le système (OFIC/RB).

Les conditions de photodégradation du colorant RB utilisé sont : Concentration du colorant RB : 70 mg/L, hauteur de la solution de colorant RB : 0,6369 cm, température ambiante, puissance UV : 15 W/365 nm, vitesse d'agitation : 300 tr/min, rapport masse du catalyseur (TiO₂)/masse du CA : 0,01g/0,5g en utilisant différents systèmes (TiO₂/UV, TiO₂/UV/H₂O₂, TiO₂/CA/UV et TiO₂/CA/UV/H₂O₂). Les résultats du procédé de couplage TiO₂/CA/UV/H₂O₂ montrent que la solution est presque complètement décolorée, avec un rendement d'élimination de 96,38 % et une consommation d'énergie de 584,79 kWh/m³. Le système est connu pour sa grande efficacité de traitement et son faible coût, ce qui en fait une solution prometteuse pour traiter les colorants textiles dans les eaux usées industrielles.

Mots clés : Cordes d'opuntia ficus indica, Charbon actif, Rouge Bémacide, adsorption couplage adsorption - photocatalyse hétérogène

Table de matières

Dédicaces	
Remerciements	
Résumé	I
Liste des abréviations	XI
Liste des figures	XIII
Liste des tableaux	XVI
Introduction générale	1
Références	4

Chapitre I : Recherche bibliographique

Partie 1 : Colorants textiles

I.1. Fondamentaux des colorants textiles	6
I.1.1. Concept et fondements théoriques des couleurs	6
I.1.2. Structure des colorants	7
I.1.2.1. Classification chimique	8
I.1.2.2. Classification tinctorial	10
I.2. Impact environnemental des colorants textiles et leur toxicité associée	11
I.3. Stratégies et limitations dans le traitement des eaux usées de l'industrie textile	13
I.3.1. Traitement physique chimique	13
I.3.2. Traitement chimique	14
I.3.3. Processus d'oxydation chimique	14
I.3.3.1. Les procédés d'oxydation classique	14
I.3.3.2. Les procédés d'oxydation avancée (POA)	15
I.3.4. Traitement biologique	15
I.3.5. Traitement combiné ou couplage	16
I.4. Conclusion	16
Références bibliographiques	17

Partie 2 : Les procédés de traitement

A. Adsorption.....	21
I.1. Définition de l'adsorption.....	21
I.2. Mécanisme de l'adsorption.....	22

Table de matières

I.3. Cinétique de l'adsorption.....	23
I.3.1. Modèle de Lagergren	24
I.3.2. Modèle de Blanchard	24
I.3.3. Modèle de Weber et Morris	24
I.4. Facteurs de l'influençant sur l'adsorption	25
I.4.1. Facteurs expérimentaux	25
I.4.1.1. Effet de pH	25
I.4.1.2. Effet de température	25
I.4.2. Facteurs caractérisant de l'adsorbat	26
I.4.3. Facteur caractérisant de l'adsorbant.....	26
I.5. Charbon actif	27
I.5.1. Structure du charbon actif.....	27
I.5.2. Propriétés physico-chimiques du charbon actif	29
I.5.3. Fabrication de charbon actif.....	30
I.5.3.1. Carbonisation	31
I.5.3.2. Activation physique.....	32
I.5.3.3. Activation chimique	33
I.5.4. Principaux paramètres d'activation influençant sur les caractéristiques des charbons actifs préparés par activation chimique	33
I.5.4.1. Nature de biomasse	34
I.5.4.2. Influence de la nature et ratio d'imprégnation de l'agent activant.....	35
I.5.4.3. Influence de la température de pyrolyse	36
I.5.4.4. Influence du temps de l'activation	36
I.5.4.5. Influence de la vitesse de chauffe	37
I.5.5. Applications des charbons actifs élaborés à partir les influences des paramètres de l'activation et les propriétés texturales des charbons actifs.....	37
I.6. Isotherme d'adsorption	38
I.6.1. Modélisations des isothermes d'adsorption	39
I.6.1.1. Modèles à deux paramètres	40
I.6.1.2. Modèles à trois paramètres.....	42
<i>B. Procédés d'oxydation avancée (POA)</i>	<i>44</i>

Table de matières

I.1. Généralités	44
I.2. Radicaux hydroxyles (OH [•]) et son réactivité.....	45
I.3. Les procédés non-photochimiques d'oxydation avancés	46
I.4. Les procédés photochimiques d'oxydation avancés.....	48
I.5. Photocatalyse hétérogène.....	49
I.5.1. Catalyseur TiO ₂	50
I.5.1.1. Propriétés et la structure du TiO ₂	50
I.5.1.2. Mécanisme et le principe photocatalyse (UV/TiO ₂)	51
I.5.1.3. Paramètres influençant sur photocatalyse (UV/TiO ₂).....	53
C. Couplage entre Adsorption – Oxydation avancée	55
Références bibliographiques	56

Chapitre II : Matériaux et techniques expérimentales

II.1. Matériaux	67
II.1.1. Produits chimiques utilisés	67
II.1.2. Colorant textile	68
II.1.3. Figue de barbarie (Opuntia ficus indica).....	68
II.1.3.1. Définition.....	68
II.1.3.2. Description morphologie	69
II.1.4. Elaboration des adsorbants	70
II.1.4.1. Traitement des fibres opuntia ficus indica.....	70
II.1.4.2. Préparation les charbons actifs	73
II.2. Méthodes de caractérisation des propriétés physico-chimiques des matériaux.....	75
II.2.1. Détermination des composants lignocellulosique de la biomasse (opuntia ficus indica).....	75
II.2.1.1. Taux d'holocellulose	75
II.2.1.2. Taux de l' α -cellulose	76
II.2.1.3. Taux de l'hémicellulose.....	76
II.2.1.4. Taux de la lignine de klason	76
II.2.1.5. Taux des extractibles avec 1% NaOH	76
II.2.2. Taux des cendres	77
II.2.3. Taux d'humidité	77
II.2.4. Matière volatile.....	78

Table de matières

II.2.5. Densité réelle	78
II.2.6. Masse volumique apparente	78
II.2.7. Rendement du charbon actif	79
II.2.8. Degré d'activation	79
II.2.9. PH et pH_{pzc}	79
II.2.10. Méthode de Boehm	80
II.2.11. Indice d'iode	80
II.2.12. Analyse thermique différentielle et thermogravimétrie (ATD/ATG)	81
II.2.13. Spectromètre à Fluorescence X	81
II.2.14. Diffraction des Rayons X (DRX)	82
II.2.15. Microscopie électronique à balayage (MEB-EDX)	83
II.2.16. Spectroscopie infrarouge à transformées de Fourier (IRFT)	83
II.2.17. Méthode BET	83
II.3. Méthode d'analyse du colorant Rouge Bemacide (RB)	84
II.3.1. Analyse par spectroscopie UV-Visible	84
II.3.2. Préparation du colorant	86
II.4. Procédés de dégradation du colorant Rouge Bemacide	86
II.4.1. Application de l'adsorption	86
II.4.1.1. Protocole expérimental	86
II.4.1.2. Analyse d'erreur	87
II.4.2. Procédés de photocatalytique (TiO_2/RB)	89
II.4.2.1. Propriétés physiques chimiques de catalyseur	89
II.4.2.2. Mode opératoire	90
II.4.3. Couplage entre les deux méthodes (AD-OX)	90
II.4.3.1. Décoloration par combinaison simultanée (TiO_2/CA)/UV	90
Références bibliographiques	91
 Chapitre III : Caractérisation du matériau lignocellulosique et des charbons actifs	
III.1. Détermination des composants lignocellulosique du matériau OFIC brute	94
III.2. Analyse thermique différentielle et thermogravimétrie (ATG/DTG)	95
III.3. Analyses des propriétés physico-chimiques des matériaux préparés	97
III.4. Degré d'activation et le rendement du charbon actif	98
III.5. Analyses fonctionnelles	99

III.5.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF)	99
III.5.2. Méthode de Boehm	103
III.5.3. pH et pH _{pcz} (point de charge zéro)	103
III.6. Analyses élémentaires	104
III.6.1. Spectrométrie de fluorescence X (FRX).....	104
III.6.2. Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX).....	105
III.7. Analyses structurales et texturales.....	106
III.7.1. Diffraction rayon X (DRX).....	106
III.7.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)	108
III.7.3. Indice d'iode	109
Références bibliographiques	110
<i>Chapitre IV : Evaluation des performances des procédés de traitement</i>	
IV.1. Application à l'adsorption du Rouge Bemacide	114
IV.1.1. Optimisation des paramètres influant sur les systèmes d'adsorption : (OFIC/RB) ; (CA _{H3PO4} /RB) et (CA _{KOH} /RB)	114
IV.1.1.1. Effet du temps de contact	114
IV.1.1.2. Effet de pH initial du RB.....	115
IV.1.1.3. Effet de la concentration initiale du colorant RB	116
IV.1.1.4. Effet de la dose des adsorbants.....	118
IV.1.1.5. Effet des agents additifs	119
IV.1.1.6. Effet de température	120
IV.1.2. Etude thermodynamique	121
IV.1.3. Isotherme d'adsorption	124
IV.1.3.1. Isothermes d'adsorption des modèles à deux paramètres linéaire et non linéaire	126
IV.1.3.2. Isothermes d'adsorption des modèles à trois paramètres non linéaires.....	129
IV.1.4. Etude de la cinétique d'adsorption du colorant RB	131
IV.2. Application de Photocatalyse hétérogène et du couplage AD-OX.....	138
IV.2.1. Etude des effets influant sur la photodégradation du colorant RB	138
IV.2.1.1. Effet de la dose de catalyseur TiO ₂	138
IV.2.1.2. Effet de la concentration initiale du colorant RB	139

Table de matières

IV.2.1.3. Effet des oxydants	141
IV.2.2. Etude de la cinétique de photodégradation du colorant RB	143
IV.2.3. Etude de la performance du couplage AD-OX et évaluation économique de photocatalytique	144
IV.3. Conclusion	146
Références bibliographiques	146
Conclusion générale	150
Annexe	153

Liste des Abréviations

ASTM : American Society for Testing and Materials

ATG : Analyse Thermique Gravimétrique.

BC : Bande de conduction

BV : Bande de valence

CA : Charbon actif

CA_{H3PO4} : Charbon actif activé par l'acide phosphorique

CA_{KOH} : Charbon actif activé par hydroxyde potassium

DC : Degré de cristallinité (%)

DCO : Demande chimique en oxygène

DRX : Diffraction des rayons X

E_g : Energie de gap ou largeur de la bande interdite (eV)

E_{act} : Energie d'activation

EDX : Dispersion d'énergie de rayons X

FRX : Spectrométrie de fluorescence X

IRFT : Spectroscopie infra rouge a transformé de Fourier

JCPDS: Joint Committee on Powder Diffraction Standards

hν : Energie d'un photon de lumière

HAP : hydrocarbures aromatiques polycycliques

IUPAC : Union international de la chimie pure et appliqué

MEB : Microscope Electronique à Balayage

RB : Rouge Bémacide

OFIC: Cordes d'opuntia ficus indica

OH[•] : Radicaux hydroxyles

OMS : Organisation mondiale de la santé

pH_{PCN} : Point de charge nul

POA : Procédé d'oxydation avancée

SAE : Somme de l'erreur absolue

SCE : Somme du carré des erreurs

SHE : standard hydrogen electrode

Liste des abréviations

SNE : Somme de l'erreur normalisée

Lettres grecques

χ^2 : Chi-square test

λ_{\max} : Longueur d'onde maximale

Liste des Figures

Chapitre I : Recherche bibliographique

Figure I-1. Représentation du changement de la longueur d'onde et du coefficient d'absorption avec la modification de la bande d'absorption 7

Figure I-2. Source des rejets d'effluents de colorants de diverses industries 12

Figure I-3. Le principe de physisorption (a) et chimisorption (b) d'une molécule de l'adsorbant sur une surface de l'adsorbent Adsorption 21

Figure I-4. Schéma représente le mécanisme de transport d'un adsorbant au sein d'un grain (charbon actif). 22

Figure I-5. Représentation schématique et descriptive de la structure cristalline du graphite, 28

Figure I-6. Représentation schématique des microstructures du charbon actif..... 28

Figure I-7. Structures des fonctions de surface du charbon actif 29

Figure I-8. Travaux publiés à base des agents activation utilisés pour la préparation de charbon actif à partir des résidus agricoles.....36

Figure I-9. Classification types des isothermes d'équilibre d'adsorption selon Giles. 39

Figure I-10. Adéquation des technologies de traitement de l'eau selon la teneur en DCO. ... 44

Figure I-11. Représentation des différents procédés d'oxydation avancée..... 45

Figure I-12. Mécanisme réactionnel à la surface de la particule d'un semi-conducteur (TiO₂) 51

Chapitre II : Matériaux et techniques expérimentales

Figure II-1. Description morphologique de la figue de barbarie (opuntia ficus indica) 69

Figure II-2. Localisation de la plante d'opuntia ficus indica utilisées dans cette étude 71

Figure II-3. Représentation des fibres des vieilles raquettes 71

Figure II-4. Etapes de traitement des fibres 72

Figure II-5. Fibres d'opuntia ficus indica sous forme poudre 72

Figure II-6. Photo du réacteur de la pyrolyse 73

Figure II-7. Schéma représentatif le principe d'un réacteur de pyrolyse..... 74

Figure II-8. Protocole expérimentale de la préparation des adsorbants 74

Figure II-9. Analyseur d'humidité 77

Figure II-10. Analyseur de densité UltraPyc1200e..... 78

Figure II-11. pH-mètre 79

Figure II-12. Représentation schématique de l'appareil Setaram Labsys evo ATG..... 81

Figure II-13. Loi de Bragg donnant par un ensemble de plan de maillages espacés d'une distance d_{hkl} 82

Figure II-14. Spectromètre à diffraction de rayons X (DRX)..... 82

Figure II-15. Spectroscopie IRFT 83

Figure II-16. La loi de Beer Lambert. 85

Figure II-17. Spectroscopie UV-Visible 85

Figure II-18. Spectre UV-Vis absorption de la solution de RB, $C_{RB} = 100\text{mg/L}$ 85

Figure II-19. Courbe d'étalonnage du colorant Rouge Bemacide 86

Figure II-20. Dispositif expérimental pour l'adsorption en régime statique 87
Figure II-21. Schéma du montage photocatalytique en système batch..... 89

Chapitre III : Caractérisation du matériau lignocellulosique et des charbons actifs

Figure III-1. Analyse thermique (ATD/ATG) pour les OFIC, OFIC-H₃PO₄ et OFIC-KOH. 95
Figure III-2. Etude thermogravimétrique de la pyrolyse des Cordes Opuntia Ficus Indica (OFIC) ; OFIC imprégnées avec H₃PO₄ (OFIC-H₃PO₄) et OFIC imprégnées avec KOH (OFIC-KOH), (a) signal du ATG et (b) signal du ATD..... 96
Figure III-3. Représentation du pourcentage de degré d'activation et le rendement en charbon actif obtenu à partir du précurseur OFIC imprégné de H₃PO₄ et de KOH..... 98
Figure III-4. Spectres IR pour les différents matériaux : OFIC (A), OFIC-H₃PO₄(B), CA_{H3PO4}(C), OFIC-KOH(D) et CA_{KOH}(E). 99
Figure III-5. Spectres IR, avant et après l'adsorption pour les OFIC (a), CA_{H3PO4} (b) et CA_{KOH} (c) 102
Figure III-6. Détermination du p*H*_{pcz} du matériau OFIC et des charbons actifs CA_{H3PO4}, CA_{KOH}..... 104
Figure III-7. Analyse EDX des adsorbants (a) OFIC, (b) CA_{H3PO4}, (c) CA_{KOH} 106
Figure III-8. Diffractogrammes des matériaux OFIC, CA_{H3PO4} et CA_{KOH} 107
Figure III-9. Diagrammes de diffraction des rayons X du TiO₂..... 108
Figure III-10. Image MEB du matériau OFIC et des charbons actifs : CA_{H3PO4} et CA_{KOH}.. 109
Figure III-11. Indice d'iode du matériau (OFIC) avant et après activation chimique de H₃PO₄ et KOH 110

Chapitre IV : Evaluation des performances des procédés de traitement

Figure IV-1. Effet du temps de contact sur l'élimination du colorant RB sur les adsorbants OFIC et CA_{H3PO4} et CA_{KOH} : C_{adsorbant}= 6g/L, [RB]₀= 70 mg/L, T =25°C, pH = 5.68, dp (mm) ≤ 0.08 and ω = 300 tr/min 115
Figure IV-2. Influence du pH initial sur la capacité d'adsorption du colorant RB sur les adsorbants OFIC, CA_{H3PO4} et CA_{KOH} : C_{adsorbants}= 6g/L, [RB]₀= 70 mg/L, T =25±3°C et t=120 min..... 116
Figure IV-3. Effet de la concentration initiale de RB sur la capacité d'adsorption : pH = 3, C_{adsorbants}= 6 g/L, t = 120 min, T = 25±3°C, dp (mm) ≤ 0.08 and ω = 300 tr/min 117
Figure IV-4. Représentation de la différence de la capacité d'adsorption du colorant RB, en fonction de la concentration initiale du colorant RB..... 118
Figure IV-5. Effet de la concentration de l'adsorbant sur l'élimination du colorant RB par les adsorbants OFIC, CA_{H3PO4} et CA_{KOH} : [RB]₀= 70 mg/L, pH = 3, t = 120 min, and T = 25±3 °C 119
Figure IV-6. Effet de la force ionique de la solution sur la capacité de l'adsorption du colorant RB sur les adsorbants (CA_{H3PO4}, CA_{KOH} et OFIC)..... 120
Figure IV-7. Effet de la température sur l'élimination du colorant RB par les adsorbants : CA_{H3PO4} (a), CA_{KOH} (b) et OFIC (c): C_{adsorbant} = 6 g/L, t = 120 min, pH = 3. 121
Figure IV-8. Équations de Van't Hoff pour détermination des paramètres thermodynamiques

Liste des Figures

des systèmes d'adsorption, $CA_{H_3PO_4}$ /RB (a), CA_{KOH} /RB (b) et OFIC/RB (c).....	122
Figure IV-9. Modélisation de la cinétique d'adsorption du colorant RB sur $CA_{H_3PO_4}$ pour différentes concentrations du RB, linéaire : (a) modèle de pseudo premier ordre, (b) modèle de pseudo second ordre, (c) modèle de la diffusion intra-particule et (d) non linéaire.....	134
Figure IV-10. Modélisation de la cinétique d'adsorption du colorant RB sur CA_{KOH} pour différentes concentrations du RB, linéaire : (a) modèle du pseudo premier ordre, (b) modèle du pseudo second ordre, (c) modèle de la diffusion intra-particulaire et (d) non linéaire.....	135
Figure IV-11. Modélisation de la cinétique d'adsorption du colorant RB sur OFIC pour différentes concentrations du RB, linéaire : (a) modèle du pseudo premier ordre, (b) modèle du pseudo second ordre, (c) modèle de la diffusion intra-particulaire et (d) non linéaire.....	136
Figure IV-12. Taux de dégradation du Rouge Bemacide en fonction de la masse de TiO_2 varie : $[RB]_0 = 70\text{mg/L}$, $m_{CA} = 0,5\text{g}$, $t = 3\text{h}$ à température ambiante.....	139
Figure IV-13. Taux de dégradation du RB en fonction de $[RB]_0$ varie : $m_{TiO_2} = 0,01\text{g}$, $m_{CA} = 0,5\text{g}$, $t = 3\text{h}$, $V = 50\text{ml}$ à température ambiante.....	140
Figure IV-14. Taux de dégradation du RB en fonction de $[H_2O_2]_0$ pour le système de photocatalyse (TiO_2 /UV) et de couplage AD-OX (TiO_2 /CA/UV) : $[RB]_0 = 70\text{mg/L}$, $m_{TiO_2} = 0,01\text{g}$, $m_{CA} = 0,5\text{g}$, $t = 3\text{h}$, $V = 50\text{ml}$, température ambiante.....	142
Figure IV-15. Taux de dégradation du RB en fonction de $[K_2S_2O_8]_0$ pour le système de photocatalyse (TiO_2 /UV) et de couplage AD-OX (TiO_2 /CA/UV) : $[RB]_0 = 70\text{mg/L}$, $m_{TiO_2} = 0,01\text{g}$, $m_{CA} = 0,5\text{g}$, $t = 3\text{h}$, $V = 50\text{ml}$, température ambiante.....	142
Figure IV-16. Evolution d'élimination de la concentration de RB en fonction du temps : $[RB] = 70\text{ mg/L}$, $m_{TiO_2} = 0,01\text{g}$, $m_{CA} = 0,5\text{g}$, $[H_2O_2] = 0,1945\text{mol/L}$, $V = 50\text{ml}$, température ambiante.....	143
Figure IV-17. Représentation de la courbe du $\log(C_0/C)$ en fonction de la dose UV (kwh/m^3) pour la dégradation du colorant RB (70mg/L), $P = 15\text{W}$, $\lambda = 365\text{nm}$ et $V = 50\text{mL}$	145

Annexe

Figure A-1. Cinétique de la photodégradation du colorant RB en présence de divers systèmes.....	161
--	-----

Liste des tableaux

Chapitre I: Recherche bibliographique

Tableau I-1. Longueurs d'onde du spectre chromatique et couleurs complémentaires	6
Tableau I-2. Les principaux groupements chromophores classés par intensité croissante.....	7
Tableau I-3. Classification des colorants selon la structure chimique.....	8
Tableau I-4. Classification tinctoriale des colorants.....	10
Tableau I-5. Taux de non fixation pour divers types de colorants et applications .	12
Tableau I-6. Inconvénients des POA pour la dégradation des polluants organiques.....	15
Tableau I-7. Différence entre la physisorption et la chimisorption.	22
Tableau I-8. Classes et caractéristiques des principaux adsorbants industriels.....	27
Tableau I-9. Attributions IR de groupes fonctionnels sur des surfaces du charbon	30
Tableau I-10. Comparaison entre les méthodes d'activation physique et d'activation chimique	33
Tableau I-11. Biomasses lignocellulosiques utilisés comme précurseur pour la synthèse du charbon actif.....	34
Tableau I-12. Espèces de biomasse avec le pourcentage en poids de composants lignocellulosique	35
Tableau I-13. Compositions chimique de la biomasse lignocellulosique.....	35
Tableau I-14. Conditions d'activation chimique et leurs effets sur les paramètres structurels du charbon actif préparé pour éliminer les colorants textiles.....	38
Tableau I-15. Semi-conducteurs utilisés en photocatalyse .	50
Tableau I-16. Propriétés physiques et thermodynamiques des différentes phases du dioxyde de titane	51

Chapitre II : Matériaux et techniques expérimentales

Tableau II-1. Produits utilisés dans le présent travail.....	67
Tableau II-2. Propriétés physico-chimiques du Rouge Bemacide.....	68
Tableau II-3. Valorisation de la figue de barbarie et leurs utilisations possibles dans différentes domaines.	69
Tableau II-4. Principaux caractéristiques physico-chimiques du TiO ₂ PC500	90

Chapitre III : Caractérisation du matériau lignocellulosique et des charbons actifs

Tableau III-1. Composition en pourcentage de composants lignocellulosique de biomasse OFIC.....	94
Tableau III-2. Propriétés physico-chimique des matériaux préparés (OFIC, CA _{H3PO4} et CA _{KOH})	97
Tableau III-3. Attributions des bandes infrarouges observées dans les spectres IRTF des différents matériaux avec la nature de liaison	100
Tableau III-4. Fonctions de surface des charbons actifs : CA _{H3PO4} et CA _{KOH}	103

Conclusion générale

Tableau III-5. Représentation des valeurs du pH et pH_{pcz} de la surface des matériaux (OFIC, $\text{CA}_{\text{H}_3\text{PO}_4}$ et CA_{KOH}).....	104
Tableau III-6. Les compositions minérales des matériaux.....	105
Tableau III-7. Degré de cristallinité et contenu amorphe.....	108
Tableau III-8. Approximation des valeurs calculées pour les constantes de maille TiO_2	108

Chapitre IV: Evaluation des performances des procédés de traitement

Tableau IV-1. Représentation des paramètres thermodynamiques pour l'adsorption du colorant RB à concentration initiale différentes sur les adsorbants : $\text{CA}_{\text{H}_3\text{PO}_4}$, CA_{KOH} et OFIC.....	122
Tableau IV-2. Constantes des isothermes des modèles à deux paramètres linéaire et non linéaire pour le système d'adsorption ($\text{CA}_{\text{H}_3\text{PO}_4}/\text{RB}$) à $T=25^\circ\text{C}$	126
Tableau IV-3. Constantes des isothermes des modèles à deux paramètres linéaire et non linéaire pour le système d'adsorption ($\text{CA}_{\text{KOH}}/\text{RB}$) à $T=25^\circ\text{C}$	127
Tableau IV-4. Constantes des isothermes des modèles à deux paramètres linéaire et non linéaire pour les systèmes d'adsorption (OFIC/RB) à $T=25^\circ\text{C}$	128
Tableau IV-5. Constantes des isothermes des modèles à trois paramètres non linéaires pour le système d'adsorption ($\text{CA}_{\text{H}_3\text{PO}_4}/\text{RB}$) à $T=25\pm 3^\circ\text{C}$	129
Tableau IV-6. Constantes des isothermes des modèles à trois paramètres non linéaires pour le système d'adsorption ($\text{CA}_{\text{KOH}}/\text{RB}$) à $T=25\pm 3^\circ\text{C}$	129
Tableau IV-7. Constantes des isothermes des modèles à trois paramètres non linéaires pour le système d'adsorption (OFIC/RB) à $T=25\pm 3^\circ\text{C}$	130
Tableau IV-8. Évaluation de l'ajustement des modèles de l'isotherme en fonction des fonctions des erreurs pour les systèmes étudiés.....	131
Tableau IV-9. Données cinétiques obtenues par régression linéaire et non linéaire des trois modèles cinétiques pour le système d'adsorption ($\text{CA}_{\text{H}_3\text{PO}_4}/\text{RB}$) à $T=25\pm 3^\circ\text{C}$	136
Tableau IV-10. Données cinétiques obtenues par régression linéaire et non linéaire des trois modèles cinétiques pour le système d'adsorption ($\text{CA}_{\text{KOH}}/\text{RB}$) à $T=25\pm 3^\circ\text{C}$	137
Tableau IV-11. Données cinétiques obtenues par régression linéaire et non linéaire des trois modèles cinétiques pour le système d'adsorption (OFIC/RB) à $T=25\pm 3^\circ\text{C}$	138
Tableau IV-12. Constante apparente de vitesse du pseudo premier ordre pour la photodégradation du RB aux différents systèmes.....	144
Tableau IV-13. Représente les constantes de vitesse apparentes, l'énergie électrique par ordre et le rendement de la dégradation photocatalytique 70mg/L du colorant RB pour différents systèmes.	145

Annexe

Tableau A-1. Données de diffraction des rayons X pour la structure cristalline de TiO_2	159
Tableau A-2. Données de diffraction des rayons X pour la structure cristalline de CA_{KOH} .	160
Tableau A-3. Données de diffraction des rayons X pour la structure cristalline d'OFIC.....	160

Introduction générale

Introduction générale

Depuis toujours et quel que soit le degré de développement de la société, l'eau a été la clé de tous les processus socio-économiques. Ce pendant, l'augmentation des activités agro-industrielles a engendré une menace grandissante sur la réserve planétaire en eau douce. En effet, les activités en question, génèrent une grande diversité de produits chimiques qui adhèrent le cycle de l'eau, mettant en péril notre fragile équilibre naturel.

Parmi les industries consommatrices d'eau en grande quantité, on trouve celle du textile avec celle de la tannerie en tête de liste. Les secteurs de teintures, de l'impression ou du finissage du textile y occupent une place de choix. Ces activités génèrent une pollution importante en eaux résiduaires. Ces effluents sont très chargés en colorants acides ou basiques, des sels et des adjuvants (Barka., 2008).

Les colorants ont la réputation d'être des substances toxiques et persistantes dans l'environnement, car ces derniers sont classés parmi les composés qui causent la méthémoglobinémie, caractérisée par empêchement du transport d'oxygène dans le sang. Des études médicales ont également prouvé que la présence des colorants dans l'eau provoque une irritation des systèmes digestif et respiratoire, ainsi qu'une irritation des yeux et de la peau.

L'organisation mondiale de la santé (OMS) considère que 80 % des maladies qui affectent la population mondiale sont directement véhiculées par l'eau : 400 millions de personnes sont atteintes en permanence de gastro-entérites, 160 millions de paludisme et 30 millions d'onchocercose.

Souvent, les substances chimiques, contenues dans les eaux usées, sont difficiles à biodégrader et le manque, ou l'insuffisance de systèmes de traitement, mènent à leur accumulation dans l'écosystème.

Suite à cette grande menace à l'environnement, de nombreux travaux ont été réalisés sur la dépollution de l'eau. Plusieurs techniques de dépollution sont développées, on peut citer la précipitation, la filtration membranaire, l'échange d'ions, l'extraction liquide, l'électrodéposition, les procédés d'oxydation avancée, les procédés biologiques et l'adsorption qui est considérée comme l'une des techniques de traitement la plus utilisée (Thajeel et al., 2013 ; Peings et al., 2017 ; Maddah et al., 2018). Pour éliminer certaines classes de polluants des eaux, en particulier celles qui ne sont pas facilement biodégradables.

L'adsorption présente des avantages par rapport aux autres méthodes en raison de sa conception simple et peut impliquer un faible investissement en termes de coût initial et de terrain requis. La réduction des micropollutions organiques par adsorption sur charbon actif (CA) est restée pendant longtemps et jusqu'à ce jour la méthode la plus utilisée et la plus efficace.

Bien que le charbon actif présente de nombreux avantages (fort pouvoir adsorbant dû essentiellement à sa grande surface spécifique), la remise en cause de la pré-oxydation chimique par le chlore ainsi que le coût engendré par la régénération périodique des matériaux ont conduit, depuis les années 1980, de nombreux laboratoires de différents horizons à s'intéresser à la recherche de nouveaux adsorbants à base de matériaux naturels.

Ces dernières années, la recherche d'adsorbants à faible coût et possédant des capacités de fixation des polluants s'est intensifiée. Les matériaux disponibles localement tels que les matériaux naturels, les déchets agricoles et les déchets industriels peuvent être utilisés comme adsorbants à faible coût (Boudaoud et al., 2017 ; Kali et al., 2017 ; Tolkou et al., 2024)

Cette recherche a trois objectifs principaux dont *le premier* porte sur l'évaluation d'un nouveau matériau agricole largement utilisé en Algérie : les cordes d'opuntia ficus indica comme ressource renouvelable pour produire du charbon actif par activation chimique à l'aide de deux réactifs : l'acide phosphorique et l'hydroxyde de potassium.

Le deuxième objectif de cette étude consiste à l'évaluation de la capacité optimale d'adsorption du colorant textile Rouge Bemacide dans des solutions aqueuses au niveau du laboratoire.

Le troisième objectif est consacré au traitement photocatalytique du colorant RB sous irradiation artificielle et à l'évaluation des performances du couplage adsorption hétérogène-photocatalytique, tout en identifiant le domaine du couplage adsorption hétérogène-photocatalytique.

Le document se structure en deux parties principales, l'une bibliographique, l'autre expérimentale.

Le premier chapitre de cette Thèse est divisé en deux grandes parties principales, dans la première partie, nous avons donné une synthèse bibliographique qui rassemble des données essentielles sur les colorants synthétiques et l'intérêt du développement d'une technique de dépollution adaptée aux effluents chargés de ces colorants, notamment par adsorption et par les processus d'oxydation chimique.

La deuxième partie est consacrée à la description du phénomène de l'adsorption, la cinétique, les isothermes leurs modélisations et les facteurs influençant sur l'adsorption, puis les méthodes de fabrication du charbon actif, principaux paramètres d'activation influençant sur les caractéristiques des charbons actifs, ensuite nous détaillerons les différents types d'oxydations avancées.

Ensuite nous détaillerons le matériel et les méthodes expérimentales que nous avons utilisées dans ce travail, ceci fera l'objet du deuxième chapitre.

Par ailleurs, nous étalerons les divers résultats sur la caractérisation structurale et spectroscopique ainsi que sur les propriétés physicochimiques dans le troisième chapitre, pour mettre en évidence l'importance du matériau utilisé dans cette étude et son efficacité dans la dépollution de l'eau.

Le dernier chapitre présente les résultats relatifs à l'application des matériaux préparés. Nous présentons en premier lieu les résultats obtenus sur l'adsorption du colorant RB par les matériaux préparés (OFIC, $CA_{H_3PO_4}$ et CA_{KOH}) sous l'influence de certains paramètres tel que : temps de contact, la concentration initiale, la température, dose des adsorbants, effet d'agents additifs et le pH de solution. Ensuite une étude de la cinétique de dégradation du colorant a été entamée. Ainsi, une étude thermodynamique a été réalisée pour décrire le mécanisme d'adsorption.

En second lieu, nous avons effectués le procédé photocatalyse hétérogène pour la dégradation du colorant Rouge Bémacide par les trois adsorbants préparés dans le but de

montrer l'influence de quelques paramètres tel que : la dose du catalyseur TiO_2 , concentration initiale du colorant RB et l'effet des oxydants suivi par une étude cinétique. Ce chapitre a été complété par l'examen de la faisabilité du couplage du procédé adsorption et le procédé photocatalyse hétérogène.

En conclusion générale, nous présentons les principaux résultats de notre étude et les perspectives de recherche ultérieures.

Ce travail de thèse a été accompagné, par une publication et une autre en cours dans une revue scientifique ainsi que par de nombreuses participations à des séminaires et à des conférences nationales et internationales, dont une rétrospective est présentée, ci-dessous :

- (1) A FEKAOUNI, G HENINI, Y LAIDANI. Evaluation of opuntia ficus indica as an economic adsorbent for anionic red bemaacid dye from aqueous solution, Journal : Cellulose chemistry and technology 56 (3-4), 427-442 (2022) <https://doi.org/10.35812/CelluloseChemTechnol.2022.56.37>
- (2) A FEKAOUNI, G HENINI, Y LAIDANI Etude comparative de la préparation et caractérisation de l'adsorption Rouge Bémacide sur les fibres opuntia ficus indica et luffa cylindrica. Séminaire international sur l'eau et l'environnement (SIEE'2018) 21-23 Novembre 2018, Chlef.
- (3) A FEKAOUNI, G HENINI, Y LAIDANI. Etude cinétique d'élimination d'un colorant textile dans une solution aqueuse par une Végétal locale : opuntia ficus indica. International workshop on applied chemistry 12-14 Décembre 2018, Chlef Algeria.
- (4) A FEKAOUNI, G HENINI, Y LAIDANI. Removel of anionic dye in aqueous solution by adsorption on local plant. International Conference on sustainable water treatment Technologies and Environment (sust-water'19). Unité de développement des équipements solaires UDES de tipaza 14-16 octobre 2019. Tipaza Algeria
- (5) A FEKAOUNI, G HENINI, Y LAIDANI. Etude l'influence des paramètres opératoires de l'adsorption du colorant textile sur les nouveaux matériaux en milieu aqueux The first doctoral symposium on technology process, mechanical and electrical engineering (DST'01-2019), 13-14 November 2019, Chlef
- (6) A FEKAOUNI, G HENINI, Y LAIDANI. Biosorption of RB by heterogeneous percentages of two biomass local (Luffa Cylindrica and Opuntia Ficus Indica Cords). Séminaire international sur les sciences de la matière (physique et chimie) en ligne (webinaire), organisé par Algerian Journal of Engineering, Architecture and Urbanism (AJEAU), 17 et 18 Septembre 2021, Oran Algeria
- (7) A FEKAOUNI, G HENINI, Y LAIDANI. Treatment wastewater containig textile dye using alternative adsorbent: Thermodynamic study. The second doctoral symposium on technology process, mecanical and electronical engineering (DST'02-2022), 26-27 october 2022, Chlef

- (8) A FEKAOUNI, G HENINI, Y LAIDANI. Utilizing Opuntia Ficus Indica Cords-Derived Activated Carbon Modified with Basic Agent for Efficient Removal of Red Bemacid Dye from Aqueous Solutions. 2^{ème} Séminaire National en Génie des Procédés (SNGP2023), 13-14 Décembre 2023, Ouargla Algéria.

Références bibliographiques

- Barka, N. (2008). L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté. Thèse de doctorat, Université Ibn Zohr Faculté des Sciences d'Agadir, Maroc.
- Boudaoud, A., Djedid, M., Benalia, M., Ad, C., Bouzar, N., & Elmsellem, H. (2017). Removal of nickel (II) and cadmium (II) ions from wastewater by palm fibers. *Scientific Study & Research. Chemistry & Chemical Engineering, Biotechnology, Food Industry*, 18(4), 391-406.
- Kali, A., Amar, A., Loulidi, I., Jabri, M., Hadey, C., Lgaz, H. & Boukhelifi, F. (2024). Characterization and adsorption capacity of four low-cost adsorbents based on coconut, almond, walnut, and peanut shells for copper removal. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 14(3), 3655-3666. <https://doi.org/10.1007/s13399-022-02564-4>
- Maddah, H. A., Alzhrani, A. S., Bassyouni, M., Abdel-Aziz, M. H., Zoromba, M., & Almalki, A. M. (2018). Evaluation of various membrane filtration modules for the treatment of seawater. *Applied Water Science*, 8, 1-13. <https://doi.org/10.1007/s13201-018-0793-8>
- Peings, V., Andrin, A., Le Béhec, M., Lacombe-Lhoste, S., Frayret, J., & Pigot, T. (2017). Coupling photocatalysts and ferrate oxidation for the removal of the dye rhodamine 6G [Couplage photocatalyse-oxydation par le ferrate (VI) pour le traitement du colorant rhodamine 6G]. *Revue des Sciences de l'Eau*, 30(1), 35-39.
- Thajeel, A. S., Raheem, A. Z., & Al-Faize, M. M. (2013). Production of activated carbon from local raw materials using physical and chemical preparation methods. *J. Chem. Pharm. Res*, 5(4), 251-259.
- Tolkou, A. K., Tsoutsas, E. K., Kyzas, G. Z., & Katsoyiannis, I. A. (2024). Sustainable use of low-cost adsorbents prepared from waste fruit peels for the removal of selected reactive and basic dyes found in wastewaters. *Environmental Science and Pollution Research*, 31(10), 14662-14689. <https://doi.org/10.1007/s11356-024-31868-3>

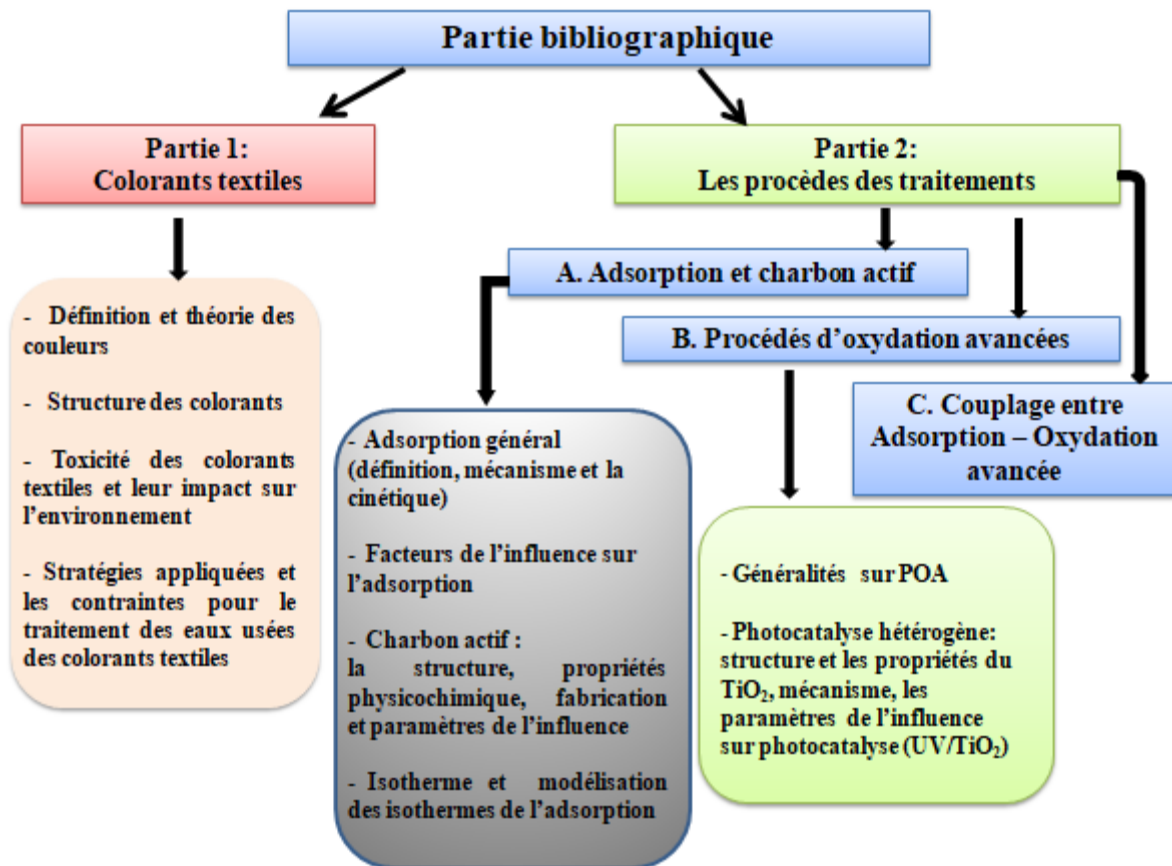
Chapitre I : Recherche bibliographique

Partie 1 : Colorants textiles

Partie 2 : Les procédés de traitement

Recherche bibliographique

Le chapitre bibliographique que décrit dans le contexte d'une thèse vise à fournir les connaissances et les pré-requis scientifiques nécessaires pour aborder les différents aspects liés à la problématique posée par le sujet de thèse. Ce chapitre est divisé en deux grandes parties principales que nous avons résumées dans un diagramme lisible.



I.1. Fondamentaux des colorants textiles

I.1.1. Concept et fondements théoriques des couleurs

Le colorant est un composé capable de se lier d'une manière ou d'une autre avec les fibres à teindre, leur donnant une couleur, le composé chimique acquiert une couleur lorsqu'il a la capacité d'absorber une bande du spectre visible et de refléter le reste. Cette couleur est définie comme la réponse nette d'un observateur à des phénomènes physiques visuels impliquant une énergie rayonnante visible d'intensités variables sur la gamme de longueurs d'onde de 400 à 700 nm. La couleur nette vue par l'observateur dépend de l'intégration de trois facteurs (Moody & Needles, 2004):

- La nature de la source de lumière ;
- Les propriétés d'absorption de la lumière de l'objet observé ;
- La réponse de l'œil à la lumière réfléchi par l'objet.

Lorsque la lumière entre en contact avec la matière (objet), la lumière est soit complètement réfléchi (matière blanche) soit complètement absorbée (matière noire). Si un certain pourcentage de la lumière est absorbé et le reste est réfléchi, le matériau a la couleur de la lumière réfléchi. Une seule bande est absorbée, le matériau a la couleur complémentaire de la couleur de la bande absorbée (Kakhia, 2022). De nombreuses substances qui apparaissent incolores ont des spectres d'absorption, mais dans ces cas, l'absorption se produit dans l'infrarouge, l'ultraviolet. Le (Tableau I-1) indique les couleurs absorbées et perçues en fonction des longueurs d'onde de la lumière absorbée.

Tableau I-1. Longueurs d'onde du spectre chromatique et couleurs complémentaires (Moody & Needles, 2004).

Longueur d'onde de lumière absorbée (nm)	Lumière absorbée par colorant Textile	Couleur perçue
400-435	Violet	Jaune vert
435-480	Bleu	Jaune
480-490	Vert bleu	Orangé
490-500	Bleu vert	Rouge
500-560	Vert	Pourpre
560-580	Jaune vert	Violet
580-595	Jaune	Blue
595-605	Orangé	Vert bleu
605-700	Rouge	Bleu vert

En 1876, Witt a été le premier à remarquer que la couleur apparaît généralement dans un composé organique lorsque ce composé contient des groupes insaturés (groupes de plusieurs doubles liaisons). Witt les a appelés "Chromophores". Les groupes chromophores est donc responsable de la coloration de la molécule, ils sont des groupes aromatiques (systèmes π), conjugués (liaison π), comportant des liaisons non liantes (électron n) ou des complexes de métaux de transition (Chebli, 2012). La molécule chromogénique n'a de possibilités de

Partie 1: Colorants textiles

coloration que par l'adjonction d'autres groupes d'atomes appelés autochromes" qui a également été mentionné par Witt. Ces groupements auxochromes permettent la fixation des colorants et peuvent modifier la couleur du colorant. Ils s'agissent de déplacer la bande lumière absorbée vers des longueurs d'onde plus longues, ce qui entraîne une augmentation de l'aspect foncés de couleur, et ils rendent également les molécules colorantes solubles dans l'eau. Ils peuvent être acides (COOH, SO₃ et OH) ou basiques (NH₂, NHR et NR₂) (Benkhaya et al.,2020). (Tableau I-2) présente les principaux groupes chromophores et auxochromes. (Bentahar, 2016). Selon (Figure I-1), l'augmentation ou la diminution de la longueur d'onde a été classée, respectivement, par les effets Bathochrome et Hypsochrome, et l'augmentation ou la diminution l'intensité d'absorption a été appelée les effets Hyperchrome et Hypochrome.

Tableau I-2. Les principaux groupements chromophores classés par intensité croissante.

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

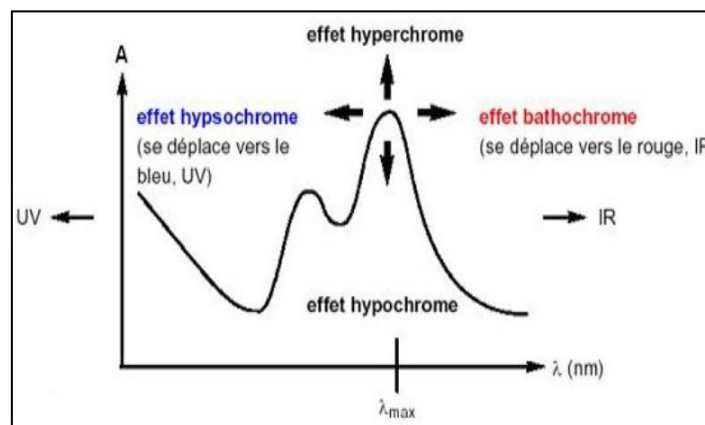


Figure I-1. Représentation du changement de la longueur d'onde et du coefficient d'absorption avec la modification de la bande d'absorption (De Reguardati & Barthe, 2012).

I.1.2. Structure des colorants

Les colorants synthétiques, pour la plupart nocive, sont largement pratiqués dans l'industrie textile. La structure des colorants varie en fonction du type de colorant utilisé. D'un point de vue purement technologique, ces substances sont classées en deux grandes familles : les colorants solubles et insolubles dans l'eau. Le premier problème pose un problème subtil,

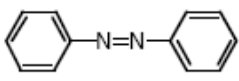
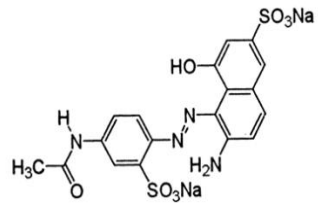
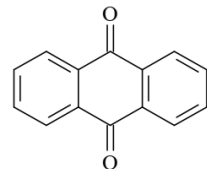
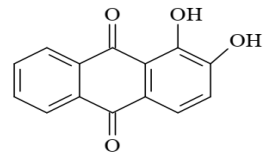
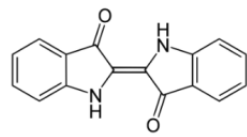
Partie 1: Colorants textiles

puisque les méthodes classiques de traitement de l'eau utilisée dans les bains de teinture ne garantissent pas des résultats d'épuration satisfaisants. Les colorants textiles sont généralement divisés en plusieurs catégories en fonction de leur composition chimique et de leur application.

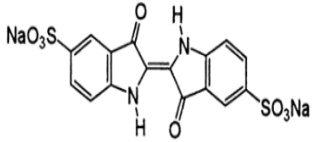
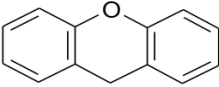
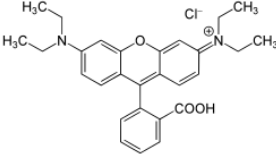
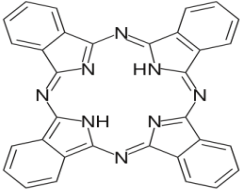
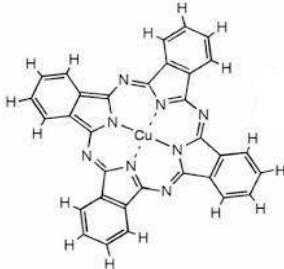
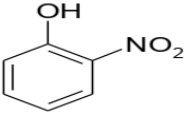
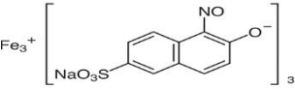
I.1.2.1. Classification chimique

Les colorants sont classifiés en fonctions de leurs structures chimiques. Cette classification est basée sur "la nature du groupe chromophore" et des méthodes d'application aux différents substrats tel que : (textiles, papier, cuir, matières plastiques et etc.). La classification chimique des colorants est résumée dans le (Tableau I-3).

Tableau I-3. Classification des colorants selon la structure chimique

Définition /Classe	Chromophore	Exemple
<p>Colorants azoïques</p> <p>Ces colorants se distinguent par la présence du "groupe fonctionnel azo (-N=N-) qui lie deux noyaux benzéniques". Ils jouissent d'une utilisation répandue dans l'industrie textile en raison de leur résistance à la lumière, aux acides, aux bases et à l'oxygène.</p>	 <p>Azobenzène</p>	 <p>Acide Rouge 37</p>
<p>Colorants anthraquinoniques</p> <p>Ces colorants sont significatifs après les colorants azoïques. Leur formule générale, dérivée de l'anthracène, révèle que le chromophore est un noyau quinonique, auquel peuvent se lier des groupes hydroxyles ou amino. Ils possèdent une gamme variée de couleurs (bleu, turquoise, jaune, rouge, orange).</p>	 <p>Anthraquinone</p>	 <p>Rouge alizarine</p>
<p>Colorants indigoïdes</p> <p>Les colorants indigoïdes tirent leur nom de l'indigo dont ils sont issus. Ainsi, les dérivés sélénisés, soufrés et oxygénés du bleu indigo créent des variations</p>		

Partie 1: Colorants textiles

<p>chromatiques remarquables, allant de l'orange au turquoise, grâce à des effets hypsochromes prononcés. Plusieurs dérivés de ce colorant ont été synthétisés par fixation des substituant sur la molécule de l'indigo.</p>	<p>Indigotin</p>	 <p>Acide Bleu 74</p>
<p>Colorants xanthènes</p> <p>Les xanthènes sont constitués d'un cycle de pyrane encadré par deux cycles de benzène. Ils sont caractérisés par une intense fluorescence. Ils sont utilisés comme colorants textile.</p>	 <p>Xanthène</p>	 <p>Rhodamine</p>
<p>Colorants phtalocyanines</p> <p>Ils ont des structures complexes basées sur des atomes métalliques centraux. Ce groupe de colorants est obtenu en faisant réagir du dicyanobenzène en présence d'halogénures métalliques (cuivre, nickel, cobalt, platine...). Le colorant le plus largement utilisé et le plus stable est la phtalocyanine de cuivre. Ils sont principalement utilisés dans la fabrication d'encre et dans l'industrie textile.</p>	 <p>Phtalocyanine</p>	 <p>Bleu monastrol</p>
<p>Colorants nitrés et nitrosés</p> <p>Les colorants nitrés et nitrosés caractérisent par une structure simple, qui possède d'un groupement nitro (-NO₂) en position ortho d'un électro-donneur. Ces colorants sont moins répandus et présentent un faible intérêt industriel.</p>	 <p>Nitrosés</p>	 <p>Acid green 1</p>

Partie 1: Colorants textiles

I.1.2.2. Classification tinctorial

La classification des colorants facilite une organisation structurée selon différents domaines d'application, fournissant ainsi des informations sur affinité entre les colorants et les fibres, la capacité des colorants à se dissoudre dans le bain de teinture. On distingue différentes catégories tinctorial sont résumés dans le (Tableau I-4) (Venkata Mohan & Karthikeyan, 2004).

Tableau I-4. Classification tinctoriale des colorants

Définition /Classe	Substrat	Classification chimique
<i>Colorants soluble</i>		
<i>Colorants anionique</i>		
Colorants acides Ce sont les sels de sodium des acides sulfonâtes et des nitrophénols, ce qui le rend très solubles. L'attraction entre les colorants et les fibres est créée par des liaisons ioniques établies entre le groupe acide sulfonique du colorant et les groupes amino présents dans les fibres textiles (Jaikumar et al., 2010; Benkhaya et al., 2017).	Laine, la soie, nylon et polyamide	azoïques, l'antraquinone
Colorants direct Les colorants directs ou substantifs sont des composés colorés principalement utilisés pour teindre des matériaux fabriqués à partir de cellulose naturelle ou régénérée sans utiliser de mordants comme auxiliaires. Ces colorants sont capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres. (Mansour et al., 2011; Santos-Pereira et al., 2019).	Coton, viscose, papier, cuir et nylon	Phthalocyanine, azoïques, oxazine
Colorants réactifs Ils sont des colorants solubles dans l'eau. Il se caractérise par la présence d'une fonction chimique réactive, Cela aide à former des liaisons covalentes fortes avec le substrat (Yemendzhiev et al., 2009).	fibres cellulosiques, laine et polyamides.	95 % des colorants réactifs sont des colorants azoïques
Colorants à mordants Ils ont besoin à des mordants pour colorés les fibres végétales ou animales. Si le colorant est	coton, laine et d'autres fibres protéiques.	azoïques et anthraquinoniques

Partie 1: Colorants textiles

acide, le mordant doit être basique (Tarek, 2015), ils sont hydroxydes métalliques tels que ceux de l'aluminium, du chrome, du cobalt, du cuivre, du nickel ou du fer sont souvent utilisés pour former divers complexes colorés avec les textiles. Le complexe formant (colorant-mordant) se développe à l'intérieur de la fibre favorisant ainsi une teinture solide (Samira, 2015).		
b. Colorants cationiques		
Colorants basique Ce sont des sels de bases colorées avec de l'acide chlorhydrique ou du chlorure de zinc. Les colorants basiques sont solubles dans l'eau et produisent des cations colorés en solution (Modi et al., 2022).	coton, soie, polyamides et polyester modifiés.	azoïques, cyanine, xanthène, anthraquinone
Colorants insoluble		
Colorants de cuve Ils sont des colorants insolubles dans l'eau qui sont convertis en dérivés leucocytaires par réduction alcaline et appliqués aux fibres. Ils sont utilisés dans des contextes exigeant une résistance exceptionnelle à la lumière et à l'humidité (Chebli, 2012).	coton, lin, rayonne et d'autres fibres de cellulose.	Anthraquinones, <i>indigoïdes</i>
Colorants dispersés Ils sont des colorants peu solubles dans l'eau qui, sous leur forme colloïdale dispersée dans le bain de teinture.	Fibres, tissus hydrophobes et polyester.	Environ 50% colorants dispersés sont des colorants azoïques, 25% anthraquinonique. (Chebli, 2018; Moody & Needles, 2004).
Colorants au soufre Ce sont des colorants qui contiennent du soufre et sont solubles dans le soufre sodique aqueux.	Fibres cellulosiques et synthétiques. (Nguyen & Juang 2013).	-

I.2. Impact environnemental des colorants textiles et leur toxicité associée

Actuellement, une multitude de colorants synthétiques sont utilisés à grande échelle dans divers secteurs industriels tels que le textile, le caoutchouc, le papier, les plastiques, le cuir, l'alimentation, les produits pharmaceutiques et les cosmétiques. Ils sont principalement

Partie 1: Colorants textiles

dérivés de composés pétrochimiques, ils sont commercialisés sous forme de liquide, de poudre, de pâte ou de granulés (Gita et al., 2017). Les effluents de colorants rejetés par diverses industries sont considérés comme une grande variété de polluants organiques introduits dans les ressources en eau naturelles à partir desquelles les industries textiles (54 %) génèrent la moitié des effluents de colorants existants observés dans l'environnement mondial. La (Figure I-2) illustre les différentes origines des rejets d'effluents de colorants.

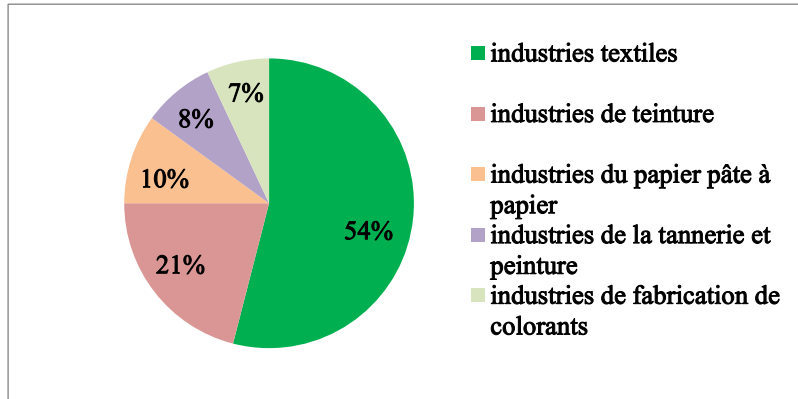


Figure I-2. Source des rejets d'effluents de colorants de diverses industries (Samsami et al., 2020).

Plusieurs rapports ont mentionné que jusqu'à 15% des colorants appliqués s'échappent des fibres textiles et sont rejetés dans les eaux usées, le (Tableau I-5) suivant donne le pourcentage de colorants non fixés pour différents textiles.

Tableau I-5. Taux de non fixation pour divers types de colorants et applications (Gita et al., 2017).

Fibres	Type de colorant	Colorants non fixé (%)
Laine et nylon	colorants acides/colorants réactifs pour laine	7-20
	Colorants pré-métallisés	2-7
Coton et viscose	Colorants azoïques	5-10
	Colorants réactifs	20-50
	Colorants directs	5-20
	Pigment	1
	colorants de cuve	5-20
	Colorants au soufre	30-40
Polyester	Colorants dispersé	8-20
Acrylique	Basique modifié	2-3

Les toxicités de la plupart des colorants ne sont pas directement, leurs effets mutagènes, tératogènes et cancérigènes apparaissent après la dégradation des molécules

initiales en sous produits d'oxydation comme exemple les colorants azoïques (Benkhaya et al.,2020).

I.3. Stratégies et limitations dans le traitement des eaux usées de l'industrie textile

Diverses méthodes ont été développées afin de trouver des solutions économiques et performantes pour le traitement des eaux usées provenant de l'industrie de la teinture textile. Parmi celles-ci figurent des procédés de traitement physico-chimiques, biologiques, et des combinaisons de ces techniques. Ces technologies se révèlent généralement très efficaces pour le traitement des eaux usées de colorant textile, que l'on peut classer en trois catégories distinctes:

I.3.1. Traitement physique chimique

- **Filtration sur membrane**

Il s'agit d'un processus de séparation dans lequel les contaminants sont retenus par une membrane semi-perméable dont le diamètre des pores est inférieur à celui des molécules à éliminer. Parmi Ces procédés, nanofiltration et osmose inverse, sont les mieux approprié à la préservation partielle de la couleur. Les membranes de nanofiltration (NF) présentent un grand potentiel pour éliminer ou récupérer les colorants telles que Rouge Congo (Wang et al., 2019), vert réactif 19 (Koulivand et al.,2019). La membrane d'ultrafiltration a été utilisée avec succès pour l'élimination du Rouge Direct 23 (Yang et al., 2020). Rouge d'alizarine-S (Huang et al., 2020). La filtration sur membrane est un processus efficace, mais elle est limitée dans leur application aux différents types membranaires à cause du colmatage fréquent par les particules existe dans les eaux usées qui requiert le retraitement du concentré est plus cher que celui de l'effluent originel.

- **Adsorption**

Le processus d'adsorption est une méthode efficace pour traiter les effluents d'eaux usées industrielles mais, il n'indique pas un véritable procédé de traitement et est plus coûteux en fonction des propriétés et de la technique de préparation de l'adsorbant car ce procédé de traitement est réalisée selon deux critères le plus important; la surface spécifique de l'adsorbant et la capacité de l'adsorption à condition de l'interaction colorants/adsorbant non sélective (Al-Mamun et al., 2019), ce qui a permis aux chercheurs scientifiques de trouver des matériaux adsorbants alternatifs bien développer sont largement utilisés pour réaliser la décoloration des colorants et minimiser le coût associé à l'utilisation d'adsorbants coûteux. Tels que charbon actif issue déchets agricoles solides (Geed et al., 2019), et sous-produit industriel et les matériaux forestiers. Colorant Acide Violet 17 a été adsorbé avec des feuilles tombées de CA à base de *Ficus racemosa* (Jain & Gogate, 2017). Les techniques d'adsorption sont non destructives en raison du transfert des contaminants de la phase liquide vers une surface solide qui nécessite un traitement supplémentaire.

- *Échange d'ions*

L'échange d'ions est un processus utilisé pour éliminer les espèces ioniques du milieu. L'échantillon est passé sur la colonne de résine échangeuse d'ions jusqu'à la saturation des sites actifs. Certains des études récentes sur l'élimination des colorants, il convient de noter que les colorants: Orange acide 10 (Marin et al., 2019), rouge direct R et dispersion violette 28 (Bayramoglu et al., 2020). Ce procédé n'a pas été appliqué à l'élimination des colorants, probablement en raison de l'opinion générale selon laquelle les échangeurs d'ions ne pouvaient pas s'adapter à une large gamme de colorants.

I.3.2. Traitement chimique

- *Coagulation-Floculation*

La coagulation et la floculation sont des méthodes chimiques les plus simples pour prétraitement des effluents de teinture textile, l'objectif de ces procédés est d'accélérer la décantation gravitaire des particules pour séparer facilement les espèces particulières en suspension dans l'eau. Une partie importante de ces solides non décantant peut-être constituée de colloïdes. L'efficacité de la séparation des matières en suspension (colloïdes) de l'eau peut être améliorée en utilisant des coagulants chimiques tels que l'alun, le chlorure ferrique (FeCl_3), le sulfate d'aluminium hydraté, etc. Ou alun ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), aluminat de sodium (NaAlO_2) et polyélectrolyte (Saritha et al., 2017). La coagulation -floculation est inefficace pour les colorants fortement solubles dans l'eau comme exemple certains colorants (cationiques, réactifs, azoïques) (Rodrigues et al., 2013). Ainsi dans différentes conditions environnementales telles que des pH extrêmes et des températures très basses ou très élevées, il peut produire des flocs très sensibles et fragiles, entraînant une mauvaise sédimentation (Verma et al., 2012). Pour améliorer l'efficacité du processus de coagulation, de nombreux chercheurs ont étudié l'efficacité de divers polymères d'origine synthétique ou naturels extraits de plantes ou d'animaux tel que: Coagulant à base de bentonite et un floculant à base de cactus (*Opuntia ficus indica* (OFIP)) dans l'élimination d'un bleu de méthylène (Ihaddaden et al., 2022).

I.3.3. Processus d'oxydation chimique

Processus d'oxydation chimique sont des techniques couramment utilisées pour traitement les eaux usées contenant des colorants non biodégradables et ont fourni des résultats précieux. On distingue deux types d'oxydation : l'oxydation classique et l'oxydation avancée.

I.3.3.1. Les procédés d'oxydation classique

Ils sont basés sur l'ajout d'un agent oxydant dans la solution à traiter. Parmi ces agents oxydants sont : Cl_2 , O_2 , H_2O_2 , O_3 . Ces oxydants n'est pas toujours efficace pour le traitement des polluants organiques persistants. Utilisation H_2O_2 seul n'est pas efficace pour la plupart des produits organiques; O_3 c'est un oxydant très fort mais le problème est instable.

Partie 1: Colorants textiles

L'utilisation l'agent du chlore peut engendrer la formation des sous produits cancérigène pour l'homme.

I.3.3.2. Les procédés d'oxydation avancée (POA)

Ils sont basés sur la génération d'un radical OH^\bullet . Ces procédés ont été largement appliqués pour la dégradation des colorants textiles en raison de leur oxydant (OH^\bullet) très fort et très réactif capable d'oxyder une large gamme de colorants synthétiques et d'autres polluants complexes présents dans les effluents textiles. Ils incluent les principales méthodes de génération de ce radical. Procédé Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) et d'autres types de techniques de Fenton sont également applicables pour la dégradation des colorants textiles comme électro-Fenton, photo-Fenton et sono-Fenton, Peroxonation ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$), Photolyse du peroxyde d'hydrogène ($\text{UV}-\text{H}_2\text{O}_2$) (Rosa et al., 2015), Photocatalyse (TiO_2/UV) (Neon & Islam, 2019). A cet égard, la littérature a de multiples exemples de dégradation de colorants dont le Rouge Congo (Masalvad & Sakare, 2021), Bleu de Procion (Mgalaa et al., 2022).

Les procédés d'oxydation avancées sont des procédés applicable facilement, mais ces procédés ne sont pas toujours rentables et respectueuses de l'environnement. Parmi les contraintes de ces procédés, on trouve dans le (Tableau I-6) suivant:

Tableau I-6. Inconvénients des POA pour la dégradation des polluants organiques (Hamoud, 2015).

Procédés	Inconvénients
Ozonation ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$)	Traitement onéreux, vitesse de réaction limitée entre O_3 et H_2O_2 , forte consommation énergétique.
Procédé Fenton ($\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2$)	Régénération limitée du catalyseur, requiert un rapport constant en H_2O_2 , très sensible au pH.
Procédé photocatalyse (TiO_2/UV)	Limiter par le transfert de masse, nécessité de récupération du catalyseur après réaction, efficacité et durée de vie limitée des lampes UV, appliqué aux eaux peu chargées en polluant organique.
Electro-oxydation	Efficacité du courant diminue au cours du traitement, Réaction parasite (formation d' O_2).

I.3.4. Traitement biologique

Le traitement biologique est également utilisé comme procédés d'élimination les colorants textiles. Ces processus biologiques se déroulent selon deux modes : aérobie en présence d'oxygène, mais la plupart des colorants sont résistés la lumière et la dégradation oxydative. La deuxième mode représente aux microorganismes dégradent la matière organique en absence d'oxygène (anaérobie). Certains colorants textiles sont moins résistants à la biodégradation anaérobie. Le processus de biodégradation/bioremediation se produit naturellement via une grande variété de micro-organismes adaptés tels que des bactéries, des

Partie 1: Colorants textiles

champignons, des algues et des levures existant dans les eaux usées. Bleu Brillant G-250 (CBB), Carmine Indigo (CI) and Remazol Bleu Brillant R (RBBR) (Paz et al., 2017).

Le traitement biologique est très efficace, mais il y a des limitations. Le problème du Temps de rétention plus longs et élimination spécifique au substrat. Il a été signalé que 11 des 18 colorants azoïques sont passés par le procédé des boues activées sans avoir été traités après l'application d'un procédé de traitement biologique (Al-Mamun et al., 2019).

I.3.5. Traitement combiné ou couplage

Les méthodes de traitement susmentionnées se caractérisent par une efficacité très importante pour le traitement des eaux usées chargées de colorants textiles, mais elles présentent des inconvénients et des lacunes qui ne permettent pas d'atteindre les exigences de qualité standard. Dans l'industrie textile, le choix de tel procédé de traitement repose sur deux critères importants: le coût et l'efficacité. Actuellement, les chercheurs tentent de développer et de mettre en œuvre de nouvelles options de traitement telles que la technologie hybride, une combinaison deux ou plusieurs procédés, suivant la nature des colorants utilisés et des méthodes de teinture employées pendant la production de méthodes physiques et biologiques pour assurer ces deux critères et réduire les contraintes de ces procédés (Bouyakoub et al., 2010). Ces méthodes sont la combinaison de différentes alternatives est parfois proposée, comme la combinaison de l'oxydation électrochimique et oxydation chimique avancée, oxydation électro photochimique et adsorption, le lavage et la coagulation à base de tensioactifs, l'oxydation à l'ozone et biodégradation aérobie, l'adsorption et le traitement biologique ou bien traitement en plusieurs procédés physicochimique et biologique. M.S. Álvarez et al (Álvarez et al., 2013). Ont exploré une nouvelle stratégie combinant la décoloration biologique de colorant diazoïque (Réactive noir 5) et colorant anthraquinone (Acide noir 48) suivie d'une séparation en système biphasique aqueux à base de tensioactifs. H. Nourmoradi et al. (Nourmoradi et al., 2016). Ont réalisés La combinaison de la technique C-F avec le processus d'adsorption pour le traitement du colorant dispersé (bleu marine), ils ont utilisé les coagulants (alun, chaux, polychlorure d'aluminium et chlorure ferrique) et de l'argile [montmorillonite (Mt) et nanomontmorillonite (NMt)] pour coagulation –floculation et adsorption respectivement. Les avantages de ces processus combinés, entraînent une efficacité élevée de l'élimination des colorants, moins de boues produites, des économies de coagulant et une faisabilité économique.

I.4. Conclusion

Dans cette partie, il a été délimité les classifications et les impacts nocifs des colorants synthétiques présents dans les effluents textiles lorsqu'ils sont rejetés sous des formes non traitées ou partiellement traitées et introduit les traitements physiques, chimiques et biologiques et leur efficacité. Ces procédés de traitement sont efficaces pour l'élimination d'un grand nombre des colorants synthétiques. Ils peuvent être mis en œuvre comme traitement unique (minéralisation totale, formation de produits moins ou non toxiques, élimination), ou être combinés avec d'autres procédés classique ou développés, et ce, afin de

pallier à certaines contraintes des procédés de traitement et faciliter ainsi leur insertion dans les filières de traitement des eaux et des effluents industriels. C'est pourquoi, il convient de choisir le procédé le mieux adapté. Ensuite, nous présenterons en détail les dernières technologies liées aux processus d'adsorption et de photocatalyse (POA), Expliquer également les différentes réactions mises en jeu, et l'influence de certains paramètres sur l'efficacité de ces processus.

Références bibliographiques

- Al-Mamun, M. R., Kader, S., Islam, M. S., & Khan, M. Z. H. (2019). Photocatalytic activity improvement and application of UV-TiO₂ photocatalysis in textile wastewater treatment: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(5), 103248. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103248>
- Álvarez, M. S., Moscoso, F., Rodríguez, A., Sanromán, M. A., & Deive, F. J. (2013). Novel physico-biological treatment for the remediation of textile dyes-containing industrial effluents. *Bioresource technology*, 146, 689-695. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.07.137>
- Bayramoglu, G., Kunduzcu, G., & Arica, M. Y. (2020). Preparation and characterization of strong cation exchange terpolymer resin as effective adsorbent for removal of disperse dyes. *Polymer Engineering & Science*, 60(1), 192-201. <https://doi.org/10.1002/pen.25272>
- Benkhaya ,S., El Harfi, S., & El Harfi, A. (2017). Classifications, properties and applications of textile dyes: A review. *Applied Journal of Environmental Engineering Science*, 3(3), 311-320
- Benkhaya, S., M'rabet, S., & El Harfi, A. (2020). A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes. *Inorganic Chemistry Communications*, 115, 107891. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2020.107891>
- Bentahar, Y. (2016). Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines: application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse. Thèse de doctorat, Université Abdelmalek Essaadi.
- Bouyakoub, A. Z., Kacha, S., Ouhib, R., Bellebia, S., & Lartiges, B. (2010). Traitement combiné d'un effluent textile contenant des colorants réactifs par coagulation-floculation et électroflottation. *Revue des sciences de l'eau*, 23(1), 89-103. <https://doi.org/10.7202/038927ar>
- Chebli, D. (2012). Traitement des eaux usées industrielles: Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique . Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas, p 7.
- De Reguardati, S., & Barthe, W. (2012). Les colorants organiques utilisés en teinturerie. *Museum National d'Histoire Naturelle*. Paris.
- Geed, S. R., Samal, K., & Tagade, A. (2019). Development of adsorption-biodegradation hybrid process for removal of methylene blue from wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(6), 103439. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103439>

- Gita, S., Hussan, A., & Choudhury, T. G. (2017). Impact of textile dyes waste on aquatic environments and its treatment. *Environ. Ecol*, 35(3C), 2349-2353.
- Hamoud, H.I. (2015). Réactivité de catalyseurs à base de cérium pour l'oxydation catalytique des colorants textiles en procédé Fenton/photo Fenton. Thèse de doctorat, Université de Lorraine, p 13
- Huang, X., Tian, C., Qin, H., Guo, W., Gao, P., & Xiao, H. (2020). Preparation and characterization of Al³⁺-doped TiO₂ tight ultrafiltration membrane for efficient dye removal. *Ceramics International*, 46(4), 4679-4689. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.10.199>
- Ihaddaden, S., Aberkane, D., Boukerroui, A., & Robert, D. (2022). Removal of methylene blue (basic dye) by coagulation-flocculation with biomaterials (bentonite and *Opuntia ficus indica*). *Journal of Water Process Engineering*, 49, 102952. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102952>
- Jaikumar, V., Kumar, K. S., & Prakash, D. G. (2010). Biosorption of acid dyes using spent brewery grains: Characterization and modeling. *International Journal of Applied Science and Engineering*, 7(2), 115-125. [https://doi.org/10.6703/IJASE.2010.7\(2\).115](https://doi.org/10.6703/IJASE.2010.7(2).115)
- Jain, S. N., & Gogate, P. R. (2017). Adsorptive removal of acid violet 17 dye from wastewater using biosorbent obtained from NaOH and H₂SO₄ activation of fallen leaves of *Ficus racemosa*. *Journal of Molecular Liquids*, 243, 132-143. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.08.009>
- Kakhia, T. I. (2015). Dyes, colors & pigments. URL <https://www.researchgate.net/Pristupljeno>: (31. kolovoz 2020.).
- Kakhia, T., I. (2022). Organic Dyes, <http://tarek.kakhia.org>
- Koulivand, H., Shahbazi, A., & Vatanpour, V. (2019). Fabrication and characterization of a high-flux and antifouling polyethersulfone membrane for dye removal by embedding Fe₃O₄-MDA nanoparticles. *Chemical Engineering Research and Design*, 145, 64-75. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2019.03.003>
- Mansour, H. B., Boughzala, O., Dridi, D., Barillier, D., Chekir-Ghedira, L., & Mosrati, R. (2011). Les colorants textiles sources de contamination de l'eau: CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement. *Revue des sciences de l'eau*, 24(3), 209-238. <https://doi.org/10.7202/1006453ar>
- Marin, N. M., Pascu, L. F., Demba, A., Nita-Lazar, M., Badea, I. A., & Aboul-Enein, H. Y. (2019). Removal of the Acid Orange 10 by ion exchange and microbiological methods. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 16, 6357-6366. <https://doi.org/10.1007/s13762-018-2164-2>
- Masalvad, S. K. S., & Sakare, P. K. (2021). Application of photo Fenton process for treatment of textile Congo-red dye solution. *Materials Today: Proceedings*, 46, 5291-5297. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.08.650>
- Mgalaa, S., Mabrouki, J., Elouardi, M., El Azzouzi, L., Moufti, A., El Hajjaji, S., ... & El Belghiti, M. A. (2022). Study and evaluation of the degradation of procion blue dye by the ozonation method: parametric and isothermal study. *Nanotechnology for Environmental Engineering*, 7(3), 691-697. <https://doi.org/10.1007/s41204-022-00262-0>

- Modi, S., Yadav, V. K., Gacem, A., Ali, I. H., Dave, D., Khan, S. H., ... & Jeon, B. H. (2022). Recent and emerging trends in remediation of methylene blue dye from wastewater by using zinc oxide nanoparticles. *Water*, *14*(11), 1749. <https://doi.org/10.3390/w14111749>
- Moody, V., & Needles, H. L. (2004). Color, dyes, dyeing, and printing. Tufted Carpet, 155-175.
- Neon, M. H. K., & Islam, M. S. (2019). MoO₃ and Ag co-synthesized TiO₂ as a novel heterogeneous photocatalyst with enhanced visible-light-driven photocatalytic activity for methyl orange dye degradation. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, *12*, 100244. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2019.100244>
- Nguyen, T. A., & Juang, R. S. (2013). Treatment of waters and wastewaters containing sulfur dyes: A review. *Chemical engineering journal*, *219*, 109-117. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.12.102>
- Nourmoradi, H., Zabihollahi, S., & Pourzamani, H. R. (2016). Removal of a common textile dye, navy blue (NB), from aqueous solutions by combined process of coagulation–flocculation followed by adsorption. *Desalination and Water Treatment*, *57*(11), 5200-5211. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.1003102>
- Paz, A., Carballo, J., Pérez, M. J., & Domínguez, J. M. (2017). Biological treatment of model dyes and textile wastewaters. *Chemosphere*, *181*, 168-177. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.04.046>
- Rodrigues, C. S., Madeira, L. M., & Boaventura, R. A. (2013). Treatment of textile dye wastewaters using ferrous sulphate in a chemical coagulation/flocculation process. *Environmental technology*, *34*(6), 719-729. <https://doi.org/10.1080/09593330.2012.715679>
- Rosa, J. M., Fileti, A. M., Tambourgi, E. B., & Santana, J. C. (2015). Dyeing of cotton with reactive dyestuffs: the continuous reuse of textile wastewater effluent treated by Ultraviolet/Hydrogen peroxide homogeneous photocatalysis. *Journal of Cleaner Production*, *90*, 60-65. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.11.043>
- Samira, G. (2015). Biosorption des colorants textiles, Ecarlate Solophényl BNLE et Vert Cibacron par la biomasse sèche de lentilles d'eau. Thèse de doctorat. Université Badji Mokhtar).
- Samsami, S., Mohamadizani, M., Sarrafzadeh, M. H., Rene, E. R., & Firoozbahr, M. (2020). Recent advances in the treatment of dye-containing wastewater from textile industries: Overview and perspectives. *Process safety and environmental protection*, *143*, 138-163. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.05.034>
- Santos-Pereira, G. C., Corso, C. R., & Forss, J. (2019). Evaluation of two different carriers in the biodegradation process of an azo dye. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, *17*, 633-643. <https://doi.org/10.1007/s40201-019-00377-8>
- Saritha, V., Srinivas, N., & Srikanth Vuppala, N. V. (2017). Analysis and optimization of coagulation and flocculation process. *Applied Water Science*, *7*, 451-460. <https://doi.org/10.1007/s13201-014-0262-y>
- Venkata Mohan, S., & Karthikeyan, J. (2004). Adsorptive removal of reactive azo dye from

- an aqueous phase onto charfines and activated carbon. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 6, 196-200. <https://doi.org/10.1007/s10098-003-0231-x>
- Verma, A. K., Dash, R. R., & Bhunia, P. (2012). A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. *Journal of environmental management*, 93(1), 154-168. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.09.012>
- Wang, K., Qin, Y., Quan, S., Zhang, Y., Wang, P., Liang, H., ... & Cheng, X. Q. (2019). Development of highly permeable polyelectrolytes (PEs)/UiO-66 nanofiltration membranes for dye removal. *Chemical Engineering Research and Design*, 147, 222-231. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2019.05.014>
- Yang, C., Xu, W., Nan, Y., Wang, Y., Hu, Y., Gao, C., & Chen, X. (2020). Fabrication and characterization of a high performance polyimide ultrafiltration membrane for dye removal. *Journal of colloid and interface science*, 562, 589-597. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.11.075>
- Yemendzhiev, H., Alexieva, Z., & Krastanov, A. (2009). Decolorization of synthetic dye reactive blue 4 by mycelial culture of white-rot fungi *Trametes versicolor* 1. *Biotechnology & Biotechnological Equipment*, 23(3), 1337-1339. <https://doi.org/10.1080/13102818.2009.10817665>

Partie 2 : Les procédés de traitement

A. Adsorption

I.1. Définition de l'adsorption

L'adsorption c'est un phénomène de surface par lequel des molécules gaz ou bien liquide qui se fixent sur les surfaces solides des adsorbants selon divers processus plus ou moins intenses. On appelle généralement adsorbat la molécule qui s'adsorbe et adsorbant le solide sur lequel s'adsorbe la molécule. En point de vue thermodynamique, l'adsorption c'est un phénomène exothermique ($\Delta H < 0$) ou endothermique ($\Delta H > 0$) se produit, lorsque la surface solide mise en contact avec un gaz ou liquide selon la nature et l'affinité entre eux. Le terme de l'adsorption a été proposé pour la première fois par Kayser en 1881 pour différencier une condensation du gaz à la surface et une adsorption des gaz, processus dans lequel des molécules de gaz pénètrent dans la masse. On distingue deux types de l'adsorption : la *chimisorption* qui est caractérisée par l'attraction entre l'adsorbant et l'adsorbat est une liaison valence ou ionique entre les atomes avec une énergie de liaison plus élevée (Neto et al., 2013). La chimisorption est en général associée à une énergie d'activation.

La *physisorption* est concernée des forces de dispersion de London (forces de Van der Waals et forces de polarisation) (Figure I-3). Cette dernière très faible et est parfaitement réversible, cela signifie que les molécules gazeuses ou liquides retenues par l'adsorption à la surface d'un solide sont libérées. Elle est un phénomène exothermique. La chimisorption est un phénomène irréversible et endothermique, elle disparaît seulement lorsque la température est suffisamment élevée pour activer l'adsorption des molécules adsorbées. Ainsi, la régénération du matériau sensible (adsorption totale) serait plus facile si l'on pouvait chauffer le matériau à une température élevée ($T > 400^\circ\text{C}$) (EL younsi, 2015). Les transformations inverse du phénomène adsorption est appelé la désorption.

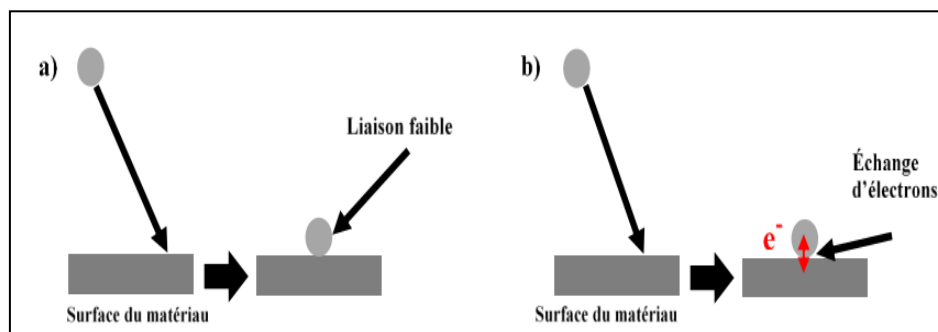


Figure I-3. Principe de physisorption (a) et chimisorption (b) d'une molécule de l'adsorbat sur une surface de l'adsorbent Adsorption

Les différences entre chimisorption et physisorption sont présentées dans le (Tableau I-7).

Tableau I-7. Différence entre la physisorption et la chimisorption (Panić et al., 2013; Králik, 2014).

Paramètres	Adsorption physique	Adsorption chimique
Energie d'adsorption	5 à 10 Kcal/mol	20 à 100 Kcal/mol
Type de liaison	Forces de Van der Waals	Liaisons chimiques
Energie d'activation	Très faible (proche de zéro)	L'énergie d'activation est fortement impliquée
Température	Relativement basses	Plus élevé
Cinétique de processus	Rapide, réversible	Lent et irréversible
Caractéristique du phénomène	Processus non spécifique	Processus spécifique
Type de saturation	Phénomène multicouches	Phénomène monocouche
Désorption	Facile	Difficile

I.2. Mécanisme de l'adsorption

Généralement, l'adsorption se produit par différentes étapes.

- 1- Diffusion de l'adsorbat de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant ;
- 2- Diffusion extra-granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains) ;
- 3- Transfert intra-granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs) ;
- 4- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

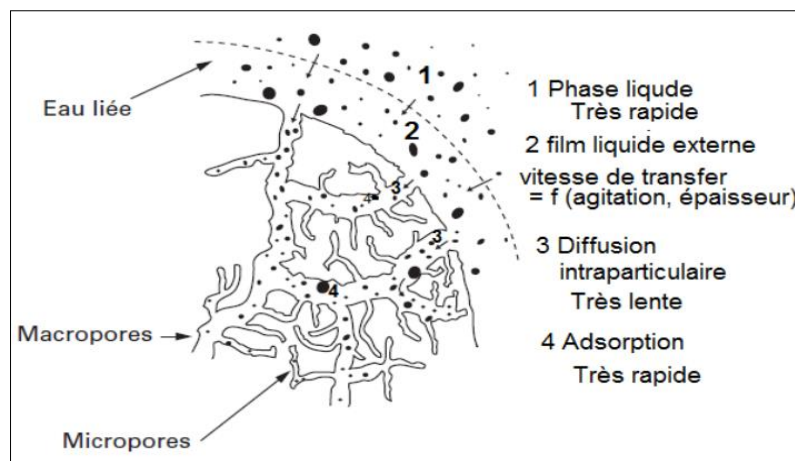


Figure I-4. Schéma représente le Mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain (charbon actif).

➤ Le transfert de matière externe

Le transfert de matière externe s'effectue par diffusion moléculaire au travers de la

couche limite de fluide entourant les grains adsorbant. En raison de l'existence le gradient de la concentration d'adsorbat qui provoque la diffusion moléculaire de plus concentré (milieu liquide) vers moins concentrés (les molécules fixant à la surface du grain).

➤ **Le transfert de matière extra-granulaire**

La diffusion interne d'une molécule dans un système poreux résulte de plusieurs mécanismes qui dépendent principalement de la taille des pores et de la concentration de l'adsorbant. Parmi ces mécanismes s'établissant à l'intérieur des macropores et des mésopores de l'adsorbant sont : la diffusion moléculaire, la diffusion de Knudsen, la diffusion de Poiseuille et la diffusion de surface.

La diffusion moléculaire dépendante de la structure de l'adsorbant car la mobilité d'une molécule à l'intérieur d'un pore est fonction de la taille de ce pore.

La diffusion de Knudsen intervient seulement lorsque le libre parcours moyen des molécules est plus grand que la taille des pores ; les collisions avec les parois des pores sont alors fréquentes et influencent significativement la diffusion.

La diffusion de Poiseuille est significative en cas de phase gazeuse et en présence de macropores très larges.

La diffusion de surface résulte par du déplacement successif des molécules adsorbées de site actif en site actif.

➤ **Transfert de matière intra-granulaire**

À l'intérieur des micropores, les molécules peuvent diffuser de site en site en restant sur les mêmes parois des micropores. La collision les molécules avec les parois en raison la plus petite taille des pores qui permettent de passer directement de l'autre côté des micropores sans diffusion dans le liquide (Ettlili, 2008).

Pour un système liquide, quand la taille des molécules est très faible par rapport à celle des pores, la limitation cinétique provient essentiellement de la diffusion moléculaire (Creanga, 2007).

I.3. Cinétique de l'adsorption

La cinétique d'adsorption décrit la vitesse à laquelle l'adsorbat est capturé, en fonction du temps de séjour de l'adsorbat au sein de l'interphase solide-solution avec une réaction localisée dans des pores (adsorbants) dépend de cette vitesse, permettant de prédire le taux d'enlèvement de l'adsorbat. Plusieurs modèles cinétiques peuvent être utilisés pour modéliser chaque étape que nous avons déjà mentionné précédemment, ces modèles qui sont les plus communs et adaptés au système d'adsorption étudié sont:

I.3.1. Modèle de Lagergren

Lagergren est une expression de pseudo- premier ordre pour l'adsorption dans un système liquide- solide. Il s'agit de l'une des équations de vitesse les plus largement utilisées dans la littérature sur la cinétique d'adsorption (Asuquo et al., 2017). Il est basé sur l'hypothèse qu'il existe un site d'adsorption pour chaque soluté. Elle est représentée de la manière suivante (Kula et al., 2008) :

$$\frac{dq}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (\text{I-1})$$

La forme linéaire de cette équation est :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (\text{I-2})$$

q_t et q_e sont la quantité d'adsorbat adsorbé sur l'adsorbant (mg/g) au temps t et à l'équilibre respectivement K_1 est la constante de vitesse.

I.3.2. Modèle de Blanchard

Blanchard est une expression pseudo-seconde ordre. Il est basé sur l'hypothèse que l'adsorbat est adsorbé sur deux sites actifs dans l'adsorbant (Kula et al., (2008). L'équation cinétique de pseudo-deuxième ordre a été développé par (Ho & Mc kay, 1999) et basée sur la capacité d'adsorption peut être exprimée sous la forme (Hamdaoui, 2006):

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t) \quad (\text{I-3})$$

La forme linéaire de cette équation est (Aroua et al., 2008):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{I-4})$$

Où :

K_2 est la constante de vitesse ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$) ; q_e , capacité d'adsorption à l'équilibre (mg g^{-1})
Le tracé de t/q_t par rapport à t fournit une relation linéaire à partir de laquelle K_2 et q_e qui sont déterminées à partir de la pente et de l'intersection de la courbe

I.3.3. Modèle de Weber et Morris

Le modèle de Weber et Morris ou modèle de diffusion intraparticulaire est d'un intérêt majeur car la diffusion interne détermine le taux d'adsorption dans la plupart des systèmes liquides. Il est basé sur le transfert du soluté à travers la structure poreuse interne et sa diffusion proprement dite dans le solide, ce qui amène l'adsorbant à acquérir une structure homogène. Le modèle de Weber et Morris suppose que l'adsorption est contrôlée par trois

étapes :

La première étape linéaire plus nette étant une diffusion externe rapide et une adsorption de surface ; *la deuxième étape* linéaire est une étape d'adsorption progressive, où la diffusion intraparticulaire est limitée en vitesse ; et *l'étape finale* est l'étape d'équilibre final où la diffusion intraparticulaire commence à diminuer en raison de la faible concentration en phase de solution ainsi que des sites d'adsorption moins disponibles (Chen et al., (2003). L'équation de cette modèle permet la détermination de la vitesse de diffusion dans les pores en utilisant l'équation général de la cinétique est (Tsibranska & Hristova, 2011; Macías-García et al., 2019) :

$$q = K_{in}t^n + C \quad (I-5)$$

Où :

C : l'intersection est liée au transfert de masse à travers la couche limite

n : la valeur attendue de l'exposant est de 0,5

I.4. Facteurs influençant sur l'adsorption

I.4.1. Facteurs expérimentaux

I.4.1.1. Effet de pH

Le pH est un paramètre important dans le processus d'adsorption. Le pH de la solution affecte à la fois la structure de l'adsorbant et l'ionisation de l'adsorbat. Les matériaux adsorbants ont une charge surface qui dépend du pH de milieu. Tous matériaux adsorbants qui ont une charge de surface neutre à une valeur de pH particuliers, est appelé pH du point de charge nulle (pH_{pzc}). L'effet du pH dans le contexte spécifique de l'adsorption envisagée, car cela peut varier considérablement en fonction de l'adsorbat (les métaux lourds, les colorants et les produits pharmaceutiques...etc.) et la nature des matériaux adsorbants. (Turp et al., 2020; Gul et al., 2022).

I.4.1.2. Effet de température

La température est joué un rôle de déterminer le mécanisme de l'adsorption, L'effet de la température sur l'adsorption n'est pas standard, elle varie pour chaque système adsorbat/adsorbant et chaque milieu donné. Généralement l'augmentation de la température conduirait à :

- Une vitesse de l'adsorption plus rapide de la solution vers la surface de l'adsorbant et la réaction chimique de l'adsorption.
- La désorption des molécules préalablement adsorbées sur la surface de l'adsorbant.

De nombreuses études ont prouvé que l'augmentation de la température est favorable au processus d'adsorption (Deng et al., 2021), tandis que d'autres ont prouvé le contraire. La raison de la diminution du pourcentage d'élimination de l'adsorbat avec l'augmentation de la température peut être attribuée à plusieurs raison (Salih et al., 2022) :

Partie 2: Les procédés de traitement

- L'augmentation de la solubilité de l'adsorbat dans l'eau.
- L'interaction plus forte entre le solvant de l'adsorbat et l'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant ;
- Mouvement brownien plus élevé des molécules d'adsorbat dans la solution ;
- La dissociation des liaisons hydrogène entre les adsorbat et adsorbant;
- Destruction des sites actifs à la surface de l'adsorbant.

L'adsorption en phase liquide est influencée par la température, dépendant des molécules et de l'adsorbant. Pour certaines substances, l'adsorption est exothermique, favorisée à basse température, libérant de la chaleur. Pour d'autres, elle est endothermique, préférée à température élevée, absorbant de la chaleur (Abidi, 2015).

I.4.2. Facteurs caractérisant de l'adsorbat

La substance (l'adsorbat) qui adsorbées sur un matériau adsorbant, exerce une influence significative sur le processus d'adsorption. Plusieurs travaux scientifiques sont éprouvés que toutes les substances ne soient pas adsorbables à la même concentration et adsorbent, cela est dû à :

- La structure et la taille des molécules de l'adsorbats ;
- La solubilité : la solubilité du soluté augmente entraînant à la diminution de l'adsorption due à concurrence entre liaison surface soluté-solide et l'attraction soluté-solvant, la polarité et l'ionisation ;
- La concentration initiale de l'adsorbat : l'augmentation de la concentration améliore l'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant (Sartape et al., 2017).

I.4.3. Facteur caractérisant de l'adsorbant

La nature physicochimique de l'adsorbant affecte considérablement à la fois la vitesse et la capacité d'adsorption.

- **Surface spécifique :** L'adsorption est un phénomène de surface lié à la surface spécifique, définie comme la partie de la surface disponible pour l'adsorption (Grassi et al., 2012). Le modèle BET, développé par Brunauer, Emmett et Teller, est la méthode la plus couramment utilisée pour mesurer la surface spécifique des solides. (Ettlili, 2008).
- **Porosité :** La porosité est la propriété d'un adsorbant (solide) qui contient des pores ou cavités de petite taille profonde et étroite, qui pouvant de contenir des fluides (liquide ou gaz) nécessaire pour saturer tous les pores ouverts d'un gramme de ce solide.
- **Structure de l'adsorbant :** La performance de l'adsorption d'une substance est lié en fonction la taille de particule et les dimensions des pores de l'adsorbant (Leyva-Ramos et al., 2012). La distribution des tailles des pores (macro, méso et microporeux) joue un rôle important dans la cinétique globale du processus d'adsorption. Le taux d'adsorption varie en fonction de la polarité des adsorbants et des adsorbats, avec une

Partie 2: Les procédés de traitement

préférence pour les interactions entre les molécules polaires et les molécules non polaires.

On trouve trois grandes classes de matériaux à grande surface utilisés comme adsorbant à grande échelle : les adsorbants carbonés, adsorbants oxygénés et polymères (Tableau I-8).

Tableau I-8. Classes et caractéristiques des principaux adsorbants industriels.

Classe et propriétés	Exemple	Surface spécifique (m ² /g)	Taille des pores	Porosité interne
<i>Adsorbant carbonés :</i> Hydrophobes et apolaires	Charbon actif	400-2000	1,0-4,0	0,4-0,8
<i>Adsorbant oxygénée :</i> Hydrophiles et polaires	Zéolithes	500-800	0,3-0,8	0,3-0,4
	Gels de silice	600-800	2,0-5,0	0,4-0,5
	Alumines activées	200-400	1,0-6,0	0,3-0,6
<i>Adsorbant polymères :</i> Polaires et apolaires dans une matrice polymère	Polymères styrénique et réticules	100-700	4,0-20	0,4-0,6

I.5. Charbon actif

I.5.1. Structure du charbon actif

Les charbons actifs sont des matériaux poreux, constitués des atomes carbonés organisés sous forme polycycliques aromatiques assemblés aléatoires en feuillets plans selon une structure graphite mais les différences sont la disposition de ces couches planes où les atomes de carbones sont rangés par plans parallèles successifs distant de 0,335 nm, cette espace libre entre ces feuillets représente la porosité des charbons. Les chercheurs ont suggérés deux structures de base (Bansal & Goyal, 2005 ; Marsh, 2006) :

- Structure représente petites régions microcristaux élémentaires constituées des atomes de carbone disposés en treillis de forme hexagonale formant des couches de graphène parallèle sous forme.
- Empilement, la (Figure I-5) représente la structure de graphitique des microcristaux du charbon où la distance inter-plan est de 0,335nm et entre carbone-carbone dans une même couche (plan) est de 0,141nm, chaque plan lié entre eux par des forces de Van der Waals;

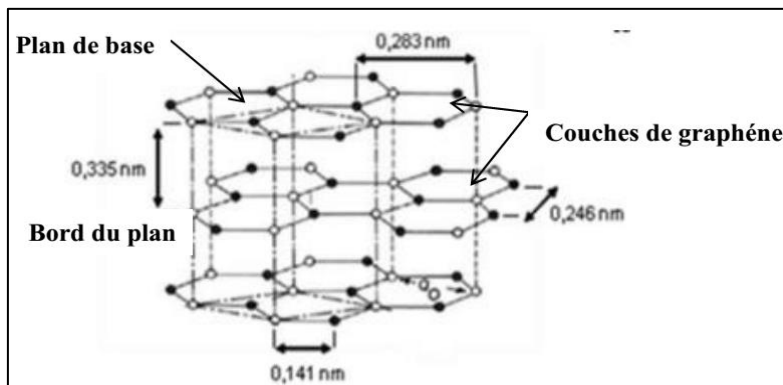


Figure I-5. Représentation schématique et descriptive de la structure cristalline du graphite, (Oubenali,M. 2011).

- Structure lambris désordonnée groupée en couches irrégulières de graphène plié et coupé constitué des atomes de carbone placée hexagonale et disposés sous forme réticulée, cette type de structure particulier les charbons produits à partir de matériaux ayant des teneurs élevées en O₂ la (Figure I-6) représente structure lambris du charbon actif sous forme de HAP regroupés dans des feuillets de forme aléatoire.

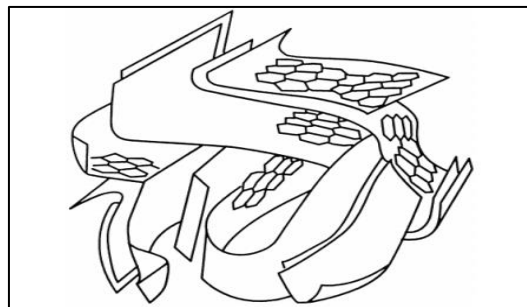


Figure I-6. Représentation schématique des microstructures du charbon actif (Merle, 2009).

La texture du charbon actif est caractérisée des pores ramifiés et classé en fonction de leur diamètres et volume poreux selon classification de (IUPAC) Union Internationale de la Chimie Pure Appliquée (Hu et al., 2001 ; Thommes et al.,2015):

- Les micropores de diamètre inférieur à 2 nm avec un volume de 0,15 à 0,70 cm³/g, les parois de ces micropores représentent la surface interne (la surface spécifique) et constitue environ 95% de la surface totale du charbon actif.
- Les mésopores de diamètre compris entre 2 et 50 nm et leur volume varient entre 0,1 et 0,2 cm³/g, la surface de ces pores n'excède pas 5% de la surface totale du charbon actif, où la surface spécifique associée est dans la plage de 10 à 300 m²/g. (Bansal & Goyal, 2005 ; Aworn et al., 2008 ; Thommes et al.,2015)

Partie 2: Les procédés de traitement

- Les macropores de diamètre supérieur à 50 nm avec un volume des pores généralement est de l'ordre de 0,2 à 0,4 cm³/g et surface spécifique très faible est 0,5 m²/g.

I.5.2. Propriétés physico-chimiques du charbon actif

Les propriétés du charbon actif sont déterminées non seulement par sa structure poreuse mais aussi par sa chimie de surface. La structure du charbon actif (CA) est désordonnée et la taille des microcristaux très petite, où les atomes carbonés des extrémités d'un feuillet aromatique sont très enclins à former des liaisons C-O, C-S, C-Cl et la quantité d'hétéroatomes incorporés peut être élevée au point de modifier les propriétés d'adsorption. (De la Torre Chauvin, 2015).

Généralement, le charbon actif ayant un caractère non polaire et hydrophobe, en raison des liaisons covalentes des atomes de carbone. Lorsque l'oxydation de la surface du charbon avec des agents oxydants en phase gazeuse ou en solution génère des groupes oxygénés polaires, qui diminuent le caractère hydrophobe, par adsorption des molécules d'eau qui forment des liaisons hydrogène avec d'autres molécules d'eau et de cette façon le caractère hydrophile et la "mouillabilité" est augmentée. La surface acide du CA en contact avec une solution aqueuse induit à la diminution du pH avec une augmentation de la densité de charges négatives à sa surface. La basicité de la surface du CA est essentiellement du type base de Lewis correspondant à des régions riches en électrons π situés aux plans basaux (l'intérieur des couches de graphène). Ce type est parfois également associé à des groupements oxygénés de surface (certains éthers et carbonyles, pyrone et chromène) (Figure I-7).

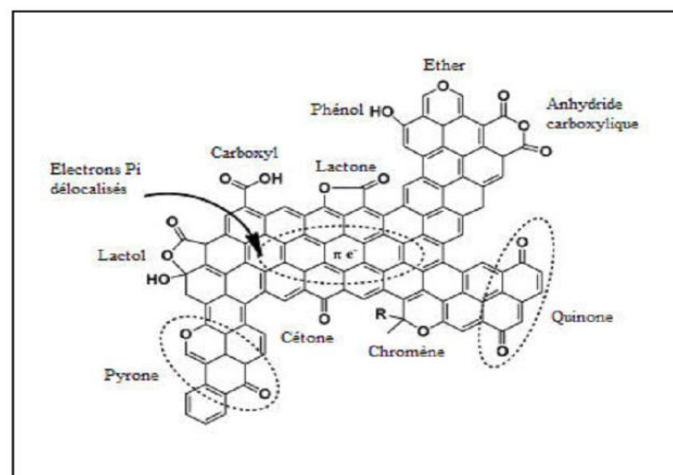


Figure I-7. Structures des fonctions de surface du charbon actif

L'étude qualitative et quantitative des propriétés de surface du charbon actif est réalisée avec différentes analyses selon Boehm qui a brièvement décrit Les méthodes de détermination de divers types de fonctions de surface d'oxygène sur des matériaux carbonés: méthode de Boehm, mesure du pH au point de charge nulle, IRFT (Infra Rouge à Transformée de Fourier) (Boehm, 2002).

Partie 2: Les procédés de traitement

Méthode de Boehm vise à neutraliser les divers groupements oxygénés pour évaluer les fonctions acides et basiques de surface. Boehm a démontré que les groupes carboxyles peuvent être neutralisés par NaHCO_3 , la différence entre l'acidité titrée par NaHCO_3 et Na_2CO_3 correspondant au contenu de lactone. Les groupes phénoliques et carbonyles sont déterminés respectivement par la différence entre l'acidité titrée par NaOH et Na_2CO_3 , et entre NaOC_2H_5 et NaOH (Boehm et al., 1964).

La surface d'un charbon actif présente une chimie amphotère : dans une solution aqueuse, sa charge nette dépend du pH de la solution. Le pH où cette charge est neutre est appelé pH de point de charge nulle, pH_{pcz} (Perrard et al., 2006).

Le pH au point de charge nulle, déterminé comme le pH où le solide est électriquement neutre dans une solution aqueuse, est crucial pour le charbon actif car sa surface peut développer des charges positives ou négatives. Lorsque le pH de la solution est inférieur au pH au point de charge nulle, la surface du charbon actif est principalement chargée positivement, et vice versa. Le pH au point de charge nulle est une caractéristique essentielle pour expliquer la favorisation ou la défavorisation du processus d'adsorption.

La spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRFT) permet de mettre en évidence différents groupements fonctionnels. Mais l'interprétation des spectres reste compliquée par le fait que chaque groupe provient de plusieurs bandes à différents nombres d'ondes donc chaque bande peut inclure des contributions de divers groupes, comme le montre le (Tableau I-7) (Figueiredo et al., 1999).

Tableau I-9. Attributions IR de groupes fonctionnels sur des surfaces du charbon

Groupe ou fonction	Régions d'attribution (cm^{-1})		
	1000–1500	1500–2050	2050–3700
C-O dans les éthers (vibration d'élongation)	1000–1300		
Alcools	1049–1276		3200–3640
Groupes phénoliques :			
C-OH (vibration d'élongation)	1000–1220		
O-H	1160–1200		2500–3620
Carbonates; carboxylate	1100–1500	1590–1600	
C=C aromatique (vibration d'élongation)		1585–1600	
Quinones		1550–1680	
Acides carboxyliques	1120–1200	1665–1760	2500–3300
Lactones	1160–1370	1675–1790	
Anhydrides carboxyliques	980–1300	1740–1880	
C-H (vibration d'élongation)			2600–3000

I.5.3. Fabrication de charbon actif

Le principe de fabrication des charbons actifs réside dans l'obtention d'une matrice carbonée poreuse à partir de matériaux organiques contenant initialement du carbone. De nombreuses recherches ont été menées sur la synthèse du CA à partir de divers matériaux

lignocellulosiques par activation chimique de H_3PO_4 , H_2SO_4 , $ZnCl_2$, $FeCl_3$, $NaOH$, KOH , K_2CO_3 , CO_2 , vapeur, composite $ZnCl_2-CuCl_2$, H_2O-CO_2 et méthodes physiques (activation par vapeur et dioxyde de carbone), charbon actif biologique (BAC) (Efeovbokhan et al., 2019) et carbonisation hydrothermale (Neme et al., 2022).

I.5.3.1. Carbonisation

La carbonisation (pyrolyse) est un processus endothermique, c'est-à-dire la décomposition thermique de matière organique (biomasse) sous température élevées et atmosphère inerte (absence l'oxygène). C'est une première étape de transformation thermique de la biomasse initiale, ces processus permet d'obtenir un produit carboné solide ou charbon, ainsi que des composés volatils ; condensable (liquide) ou incondensable (gazeux). La pyrolyse est une étape préliminaire afin d'obtenir un produit à haute teneur en carbone, avec une microporosité initiale qui peut ensuite être développée dans le processus d'activation.

Il existe différents facteurs externes et internes qui influencent sur le processus de pyrolyse. Les facteurs externes sont des paramètres de commandes comme la vitesse de chauffe ($^{\circ}C/min$), la température finale ($^{\circ}C$) et le temps de séjour (min). Les facteurs internes qui dépendent uniquement de la nature du matériau de départ, elles sont des variables propres comme la capacité thermique du matériau, la taille de particule et la décomposition thermique des composants chimiques (Ibañez, (2002).

Généralement le processus de pyrolyse commence à des températures relativement basses, variant de $200^{\circ}C$ à $1000^{\circ}C$, en fonction du type de biomasse lignocellulosique et son affinité pour l'eau qui peut être absorbée ou peut être liée dans la structure de la biomasse. Ce mécanisme passe par les étapes successives les plus importantes :

- La première étape donc est le séchage du matériau d'origine à des températures inférieures ou égales à $170^{\circ}C$, la désorption de l'eau adsorbée. C'est une réaction endothermique, c'est-à-dire absorbant de l'énergie ;
- La perte de l'eau structurale de la cellulose entre 150 et $300^{\circ}C$, la biomasse commence perte de l'eau structurale de la cellulose et se décomposer spontanément pour donner du charbon de bois sous forme de goudrons (vapeur d'eau, du méthanol, de l'acide acétique et d'autres composés chimiques plus complexes) et gaz non condensables formés surtout d'hydrogène, de monoxyde de carbone et de dioxyde de carbone. A partir de ces intervalles des températures, le résidu appelés biomasse torréfié ;
- La température environ ($280^{\circ}C-400^{\circ}C$) correspond la décomposition spontanée du constituant de la biomasse, dépolymérisation, et rupture des liaisons C-O et C-C et de libère l'énergie, cette réaction est exothermique qui élève la température sans apport extérieur de chaleur (Collard & Blin, 2014) ;
- L'aromatisation à partir de $400^{\circ}C$, qui aboutit à la formation des couches de type graphitique. Au-dessus de cette température les gaz formés sont constitués d'hydrocarbures et le pyroligneux (gaz condensables) s'enrichit en goudrons lourds. Dans le cas d'un chauffage continu jusqu'à $700^{\circ}C$ la teneur en carbone pur augmente

et les gaz produits sont contenus l'hydrogène dont les quantités croissent si l'on élève la température de 700 à 900°C.

Sous les facteurs internes et externes que nous avons cités précédemment, On distingue quatre types de pyrolyse (Couhert, 2007; Grande et al., 2021).

- La pyrolyse conventionnelle (ou lente), visant un rendement maximal en produit solide, nécessite des vitesses de chauffage plus faibles comprises entre (0,1 et 1 K/s) où des temps de séjour de vapeur plus longs. Généralement la pyrolyse lente réalisée à température de 400 °C. La pyrolyse lente fournit une haute teneur en solides et un faible rendement liquide.
- La pyrolyse intermédiaire est utilisée pour obtenir une combinaison de produits de pyrolyse lente et rapide. En général, les conditions de température se situent entre 300 et 600 °C et des vitesses de 0,1 °C/min à 10 °C/min. L'avantage de ce procédé est que différentes tailles de particules peuvent être utilisées
- La pyrolyse rapide, qui vise à maximiser le rendement en bio-huile, serait favorisée par un chauffage rapide de la biomasse à des températures comprises entre 850 et 1250°C, et des vitesses de chauffage variant de 10 à 200 K/s. Ce type permet de l'élimination rapide des vapeurs condensables (temps de séjour des vapeurs de quelques secondes) (Nachenius et al., 2013).
- Pyrolyse instantanée : La pyrolyse flash a gagné en popularité en tant que procédé de production de combustibles liquides à partir de biomasse utilisant des temps de réaction courts et des températures très élevées afin d'éviter la polymérisation des produits décomposés.

Le principe du processus de carbonisation consiste à éliminer les composés volatils et à produire des matériaux carbonés dotés d'une structure poreuse primaire, appelés carbonates, dans lesquels les atomes de carbone sont réarrangés de manière aléatoire pour former des anneaux aromatiques. Cette disposition provoque la formation d'espaces (pores) entre les couches. Étant donné que le goudron et d'autres matières carbonées salissantes obstruent ces pores, le produit résultant n'a qu'une porosité rudimentaire. Dans ce cas, Il est nécessaire d'effectuer des étapes supplémentaires pour pouvoir utiliser le charbon actif comme adsorbant, et sa structure doit être développée en phase.

I.5.3.2. Activation physique

L'activation physique comprend deux phases distinctes, la première étant la carbonisation, où le matériau précurseur est pyrolysé dans une atmosphère inerte à une température moyenne-élevée (300 à 800 °C). À ce stade, les liaisons moins stables se rompent, libérant des composants volatils constitués de gaz permanents et de goudrons. Cela produit un résidu carboné appelé carbone, riche en cycles aromatiques carbonés et possédant une structure poreuse rudimentaire (Pallarés et al., 2018). Cependant, dans cet état, le carbone n'a aucune capacité d'adsorption car le goudron se désagglomère et se condense à la surface des particules, obstruant les pores. Par conséquent, des étapes d'activation ultérieures sont nécessaires pour éliminer les dépôts de goudron, élargir les pores existants et générer des sites

Partie 2: Les procédés de traitement

actifs responsables d'une capacité d'adsorption accrue.

Pendant la seconde étape, le charbon est activé à des températures plus élevées (700-1000 °C) en présence de gaz activateurs tels que le CO₂, l'O₂ et la vapeur d'eau, ce qui favorise le développement d'une structure poreuse importante (Naji & Tye, 2022).

I.5.3.3. Activation chimique

L'activation chimique des matériaux carbonés est généralement un processus en une seule étape appelé oxydation humide. Ce processus implique l'utilisation de réactifs chimiques pour améliorer les propriétés des CAs en modifiant leur structure chimique et en augmentant leur activité d'adsorption (Naji & Tye, 2022). Ces agents chimiques tels que KOH, ZnCl₂, NaOH, H₂SO₄ et H₃PO₄ peuvent être utilisés pour imprégner les matériaux carbonés. Ensuite, le mélange imprégné est activé et carbonisé simultanément à température modérée (400°C à 600°C) et enfin le CA obtenu est lavé pour éliminer les traces d'activant qui peut être resté dans le matériau et pour créer un CA avec une porosité développée. L'activation chimique est caractérisée par énergie économique, un faible temps d'activation, structure microporosité et surface spécifique sont élevée en raison les agents activant qui pénètrent en profondeur dans la structure carbonée (Lozano-Castelló et al., 2007 ; Gratuito et al., 2008). La comparaison entre les deux types de l'activation physique et chimique est résumée dans le (Tableau I-10).

Tableau I-10. Comparaison entre les méthodes d'activation physique et d'activation chimique (Saba et al., 2014).

Activation physique	Activation chimique
La méthode se déroule en deux étapes	La méthode se fait en une seule étape
La température de l'activation comprise entre (700-1200°C)	La température de l'activation est plus basse que l'activation physique, comprise entre (500 -700 °C).
Agents d'activation sont l'air, le CO ₂ et la vapeur	Agents d'activation sont KOH, NaOH, H ₃ PO ₄ , H ₂ SO ₄
Rendement est plus faible et moindre développement de la porosité, procédé compliqué	Rendement plus élevé, développement plus élevé de la porosité, procédé simple
L'étape de lavage n'est pas nécessaire	L'étape de lavage est nécessaire pour éliminer les agents chimiques
Teneur en carbone de l'activation physique est un moindre	Teneur en carbone de l'activation chimique sont plus élevés

I.5.4. Principaux paramètres d'activation influençant sur les caractéristiques des charbons actifs préparés par activation chimique

La qualité du charbon actif est dépend considérablement par le précurseur de départ et les différents traitements effectués.

I.5.4.1. Nature de biomasse

➤ *Sélection des matières premières*

Le processus commence par la sélection d'un matériau carboné approprié, qui peut provenir de diverses sources les plus courantes à l'échelle commerciale sont le bois, le charbon anthracite (Zuo et al., 2016). Le lignite, les coquilles de tourbe et la noix de coco. Il existe également des sources alternatives que les coquilles d'olives et d'amandes sont également utilisées. La matière première pour préparer le charbon actif est sélectionnée selon les critères les plus importants : elle doit être abondante, bon marché et sûre. Ce qui peut également affecter les propriétés du charbon actif produit comme la capacité d'adsorption, de haute densité, de dureté et la porosité.

Aujourd'hui, de nombreux efforts ont été consacrés à l'exploitation de résidus agricoles comme matières premières dans la production de charbon actif. Certaines de ces matières premières sont résumées dans le (Tableau I-11).

Tableau I-11. Biomasses lignocellulosiques utilisés comme précurseur pour la synthèse du charbon actif (Thitame & Shukla, 2016 ; González-García, 2018).

Tige	Huile de palme, Raisin, Palmier dattier, coton, Blé, Prune, Lin
Coquilles	Noix, Amande, Noix de coco, Arachide, Noisette, Huile de palme, Pignon de pin, Pistache, Café, Abricot, Grenade,
Fibres	Chanvre, Lin, Coton, opuntia ficus indica, sisal,
Éplucheurs	Orange, Banane, Ramboutan, pommes de terre
Graines	Pongamia, Cicer, Acacia fumeux, Sésame,
Enveloppe	Riz, Seigle, Orge, Moringa oleifera,
Bois	Eucalyptus, Pomme de bois, Bois de Jatropha, Tamarin, Orange, Amande, Pin
Déchets	Tabac, Café, Thé,

La nature de la biomasse utilisée pour produire du charbon actif peut avoir un impact significatif sur les propriétés et les performances du charbon actif résultant. La composition chimique de la biomasse peut influencer sur la structure du charbon actif (Balogoun et al., 2015 ; González-García, 2018).

➤ *Description de la biomasse lignocellulosique*

La biomasse lignocellulosique est composée principalement de trois composants structurels de base ; cellulose, hémicellulose et lignine. En plus de ces composants, elle contient également une petite quantité de matière inorganique (cendres) et d'extraits (Stefanidis et al., 2014). Le contenu de ces composants dans la biomasse varie selon le type de biomasse. Les espèces de plantes ligneuses ont des fibres étroitement liées et sont plus riches en lignine, tandis que les plantes herbacées ont des fibres plus lâchement liées, ce qui indique une teneur en lignine plus faible. Le (Tableau I-12) représente trois grandes espèces

Partie 2: Les procédés de traitement

de biomasse avec le pourcentage en poids de composants lignocellulosique.

Tableau I-12. Espèces de biomasse avec le pourcentage en poids de composants lignocellulosique (Zhou et al., 2023).

Espèces	Pourcentage de composition chimique (%)		
	Cellulose	Hémicellulose	Lignine
Feuillus	43-47	25-35	16-24
Résineux	40	25-29	25-31
Herbe	29-35	26-32	16-21

Les compositions lignocellulosique de certaines fibres et biomasses sont illustrées dans le (Tableau I-13).

Tableau I-13. Compositions chimique de la biomasse lignocellulosique (Sana, 2015).

Types de fibres	Cellulose (%)	Hémicellulose (%)	Lignine (%)	Ref
<i>Fibres de pailles</i>				
Riz	28-36	-	12-16	-
Blé	29-35	27	16-21	-
Orge	56,2	7,0	9,2	(Fortunati et al.,2016)
<i>Fibres de cannes à</i>				
Sucre	32-44	22	19-24	-
Bambou	36-43	15	21-31	-
<i>Fibres d'herbes</i>				
Alfa	33-38	-	17-19	-
Sabai	22	-	23,9	-
<i>Fibres périlibériennes</i>				
Lin	43-47	16	21-23	-
Kénaf	31-39	19	15-19	-
Jute	45-53	15	21-26	-
<i>Fibres de feuilles</i>				
Abaca (Manila)	60,8	20	8,8	-
Sisal (agave)	43-56	12	7-9	-
Fibres de luffa cylindrical	60	30	10	(Obob et al., 2011)
Enveloppe d'orge	45,7	22,4	7,2	(Fortunati et al.,2016)
Coquilles de durian	12,46	33,20	17,93	(Liu et al., 2021)
Déchets de tomates (Solanum lycopersicum)	34,59	7,36	33,65	(Yargıç et al., 2015).

I.5.4.2. Influence de la nature et ratio d'imprégnation de l'agent activant

Le choix de l'agent d'activation affecte la capacité d'adsorption, la surface spécifique et la structure poreuse du charbon actif. Différents agents d'activation peuvent conduire à des

Partie 2: Les procédés de traitement

charbons actifs avec des caractéristiques différentes. Tels que $ZnCl_2$ (Zhang et al., (2015), KOH, NaOH (Liang et al., 2020), K_2CO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 (Adebisi et al., 2017).

(Heidarinejad et al., 2020) sont classifiés du nombre d'articles basés sur des agents chimiques utilisé pour la préparation de charbon actif à partir de résidus agricoles comme présente sur la (Figure I-8). D'après ces travaux publiés (Adinata et al., 2007; Lim et al., 2010), les agents d'activation favorisent la formation de réticulation à travers des réactions de déshydratation qui inhibe la formation de goudron et réduit la production d'autres produits volatils, ce qui contribue à améliorer le rendement en carbone poreux et à diminuer la température et le temps d'activation. L'acide phosphorique est un agent activant qui favorise les réactions de clivage des liaisons et formation de ponts phosphates et polyphosphates qui permet de protéger la structure interne des pores et ainsi empêcher l'adsorbant de brûlage excessif (Xu et al., 2014); Mi et al., 2015). L'activation par KOH permet de présence les ions hydroxyles qui entraînent des réactions de fragmentation et solubilisation des composés lignocellulosique (lignine, cellulose et hémicellulose).

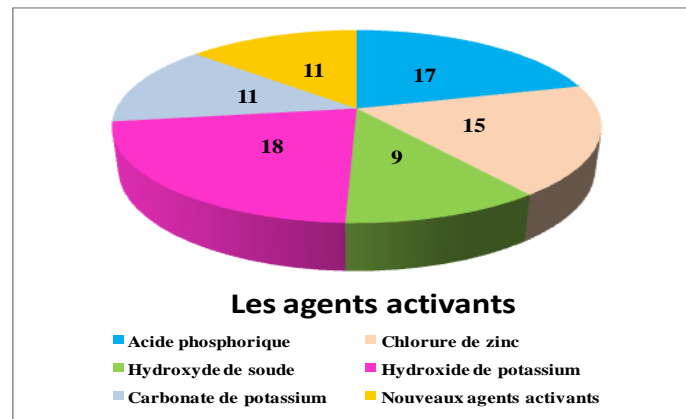


Figure I-8. Travaux publiés à base des agents activation utilisés pour la préparation de charbon actif à partir de résidus agricoles

I.5.4.3. Influence de la température de pyrolyse

L'influence de la température de pyrolyse sur les propriétés du charbon actif est plus importante, car elle détermine en grande partie de la structure, de la surface spécifique, de la porosité et les propriétés d'adsorption (la capacité d'adsorption et les groupements fonctionnels) et le rendement. La température de pyrolyse plus élevée peut-être diminuée le rendement en carbone et la surface spécifique. Cela est dû au fait que sa détermination est également liée aux agents d'activation et à la nature de la matière première (Gratuito et al., 2008). En effet, une température élevée peut conduire à une transformation excessive des matériaux réticulés en phase solide en matériaux volatils en phase gazeuse (Mi et al., 2015).

I.5.4.4. Influence du temps de l'activation

Le temps de pyrolyse est un paramètre essentiel dans la fabrication du charbon actif, car il influence la structure poreuse, la taille des pores, la distribution des pores, la stabilité

thermique. (Alhamed, 2006) a déclaré que l'augmentation du temps d'activation avec une diminution de la température, le rendement du charbon actif diminue. Il a trouvé que le temps d'activation augmenté de 0,5 à 3 h réduit le rendement de 68,8 à 47,3 % avec température optimale est 500°C. Le même résultat a également été observé par d'autres chercheurs. (Mi et al., 2015) ont observé que le rendement du charbon actif diminue quand le temps d'activation est long. (Luo et al., 2019) ont montré que le temps d'activation optimal est 1h pour préparer le charbon actif à partir résidu de balle de riz avec H_3PO_4 à température 500°C. Ils ont observé qu'Après avoir atteint la valeur maximale avec le temps d'activation de 1 h, le temps d'activation prolongé a conduit à une combustion du carbone et ainsi à la destruction de la structure des pores, ce qui a diminué la surface et le volume des pores. L'avantage du temps d'activation plus court permet de réduire la consommation d'énergie et améliorer l'économie du processus de production et devrait être accepté lors de la préparation du charbon actif.

I.5.4.5. Influence de la vitesse de chauffe

L'influence de la vitesse de chauffe lors de la pyrolyse ou de l'activation du CA est un autre paramètre important à prendre en compte. La vitesse de chauffe fait référence à la rapidité avec laquelle la température augmente pendant le processus de pyrolyse ou d'activation. Cette vitesse peut varier en fonction de la méthode de chauffage et de la conception du four utilisés. La vitesse de chauffage n'a pas de valeur unique ou standard, mais généralement, la vitesse de chauffages compris entre (2 à 40°C/min) sont utilisés pour la préparation du charbon actif par activation chimique. La vitesse de chauffage plus faible permet d'augmenter la déshydratation et améliorer la stabilisation des composants polymères. Pour obtenir une faible volatilisation et un rendement de charbon élevé, de faibles vitesses de chauffage (10 à 15 °C/min) doivent être utilisées (Nor et al., 2013). La vitesse de chauffe peut influencer sur la surface spécifique et le développement de la porosité du charbon actif (Lua & Yang 2004 ; Cao et al., 2006). Une vitesse de chauffage plus rapide accélère la réaction, favorisant la formation d'une quantité significative de gaz. Cela détruit la structure microporeuse et conduit à la formation de mésopores ou de macropores, réduisant ainsi la surface spécifique du charbon actif.

I.5.5. Applications des charbons actifs élaborés à partir les influences des paramètres de l'activation et les propriétés texturales des charbons actifs

D'après les recherches existantes, la composition de la biomasse lignocellulosique ainsi que les paramètres d'activation (nature et le ratio d'imprégnation de l'agent activant KOH ou H_3PO_4 , température, durée et la vitesse de chauffage) ont un impact important sur la surface spécifique S_{BET} et la capacité d'adsorption, comme indiqué dans le (Tableau I-14).

Partie 2: Les procédés de traitement

Tableau I-14. Conditions d'activation chimique et leurs effets sur les paramètres structurels du charbon actif préparé pour éliminer les colorants textiles.

Précurseur	Agents activation	Rapport (Agents/précurseur)	Température (°C) / temps (h) de pyrolyse	Vitesse de Chauffage (°C/min)	S _{BET} (m ² /g)/ Rendement (%)	Capacité d'adsorption (mg/g)/polluant	Référence
Déchets de tomates	ZnCl ₂	6 /1	600 /1	10	1093/38,20	400/BM 385/JM	(Saygılı & Güzel, 2016)
Feuilles d'herbe Roseau	H ₃ PO ₄	0,88 /1	500/2	5	1474 /-	-	(Xu et al., 2014)
Coquille de palmier	K ₂ CO ₃	1	800/2	10	1170/18,86	-	(Adinata et al., 2007)
Coquille de noix de lavage Déchets d'ananas	H ₃ PO ₄	1/1	500/1,5	-	1287,77/ 40,97 987,89/ 35,48	1248,93 785,85	(Patel et al., 2021)
Déchets d'ananas	ZnCl ₂	1/1	500/1	-	(914,67/-	288,34/BM	(Mahamad et al., 2015)
Enveloppe de riz CA-H ₃ PO ₄	H ₃ PO ₄ KOH (3%)	4/1 Nul	500/1 Nul	- Nul	892/64,39 1803/29,36	159/RhB 290/RhB	(Ding et al., 2014)
Algues	KOH	4/1	850/120	5	3362/27,9	-	(Li et al., 2017)
Enveloppe de moutarde	KOH	2	739/130	10	1187,82/16,0 8	320,53/BM	(Charola et al., 2019)

I.6. Isotherme d'adsorption

L'isotherme d'équilibre d'adsorption représente la quantité de molécules adsorbées par unité de masse d'adsorbant en fonction de la concentration de cette même molécule en phase liquide à température donnée. L'analyse de ces isothermes permettra par la suite de déterminer, entre autre, La structure poreuse des adsorbants permet également une estimation approximative de la quantité de solide requise pour obtenir un rendement de traitement (Djelloul, 2014). Il existe plusieurs façons de distinguer les isothermes d'équilibre d'adsorption. Elles ont été classées par Giles en quatre principales classes: C, S, L et H, pour divers solutés présentant une solubilité limitée (Figure I-9).

- *Isotherme de type C* (partition constante)

Partie 2: Les procédés de traitement

C'est une isotherme linéaire avec une affinité constante de l'adsorbat avec l'adsorbant. Le rapport entre la concentration résiduelle et adsorbée est le même Ce rapport est appelé coefficient de distribution K_d) est constant. Il s'agit de faibles concentrations d'adsorbat.

- **Isotherme de type H** (haute affinité)

Elle se caractérise par haute affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant, Ce qui signifie que la saturation des sites se fait rapidement et à partir de faibles concentrations.

- **Isotherme de type L** (Langmuir)

Elle est de forme convexe, ce qui suggère une saturation progressive du solide. Elle est généralement caractéristique d'adsorbant microporeux. L'adsorption devient plus difficile lorsque le degré de recouvrement augmente.

- **Isotherme de type S** (sigmoïde)

Présente un point d'inflexion suggérant d'au moins deux mécanismes d'adsorption compétitive, quand une première couche formée est entre adsorbant et adsorbat puis quand l'adsorption d'une ou plusieurs couches formées est entre adsorbant et adsorbat, les interactions de ces derniers sont plus importantes que le premier. Ce type correspond à des solides dont la porosité est hétérogène.

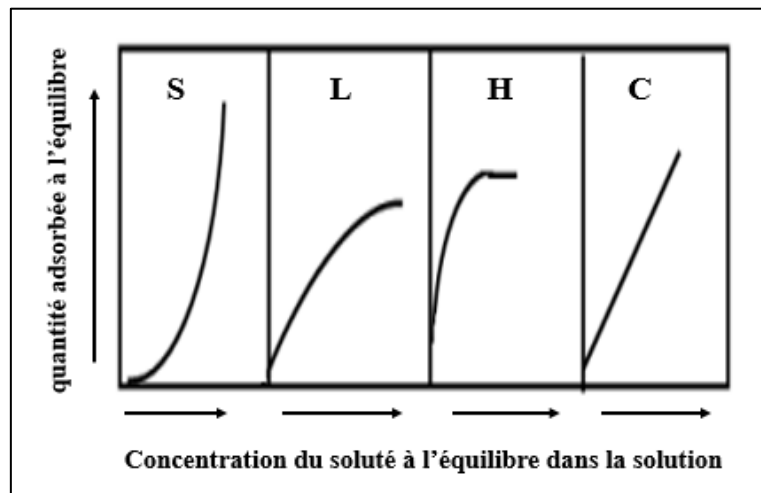


Figure I-9. Classification types des isothermes d'équilibre d'adsorption selon Giles (Guillosoy, 2019).

I.6.1. Modélisations des isothermes d'adsorption

Les relations d'équilibre entre l'adsorbant et l'adsorbat sont décrites par les isothermes d'adsorption, généralement la relation entre la quantité adsorbée et celle restant en solution à une température fixe (El-Khaiary, 2008). Ces isothermes d'adsorption à l'équilibre sont essentielles pour la conception des systèmes d'adsorption, et les constantes des isothermes expriment les propriétés de surface et les capacités des adsorbants. Il existe de nombreuses modélisations des isothermes d'adsorption sont utilisées et parfois développées dans la littérature. Selon (Ayawei et al., 2017) on distingue les classifications des modèles :

- Modélisés à un paramètre (Henry)

Partie 2: Les procédés de traitement

- Modèles à deux paramètres (Langmuir, Freundlich, Temkin, Elovich et Dubinin-Radushkevich, Hill-Deboer, Fowler-Guggenheim, Flory-Huggins, Hill, Halsey, Harkin-Jura, Jovanovic, Kiselev)
- Modèles à trois paramètres (Redlich-Peterson, Sips, Toth, Koble-Carrigan, Kahn, Radke-Prausniiz, Langmuir-Freundlich, Jossens)
- Modèles à quatre paramètres (Fritz-Schlunder, Baudu, Weber-Van Vliet, Marczewski-Jaroniec)

Dans cette étude nous avons choisi et sélectionné certains modèles les plus communs

I.6.1.1. Modèles à deux paramètres

Modèle de Langmuir est basé sur les hypothèses suivantes (Sampranpiboon et al., 2014) :

- Une seule molécule est adsorbée par site sans d'interaction entre les molécules adsorbées, formant une seule couche (monocouche) ;
- La quantité maximale de soluté est adsorbée à la surface d'un adsorbant, avec la même énergie (la surface énergétiquement homogène)

Le modèle de Langmuir est exprimé par l'équation suivante :

$$\frac{q_e}{q_m} = \theta = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{I-6})$$

Avec :

q_e : quantité d'adsorbat par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg/g) ;

q_m : capacité d'adsorption maximale (mg/g) ;

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

K_L : la constante de Langmuir (L/mg).

L'équation de Langmuir peut être écrite sous la forme linéaire suivante (Vadi et al., 2013):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (\text{I-7})$$

Les caractéristiques essentielles de l'isotherme de Langmuir peuvent être exprimées par une constante sans dimension appelée facteur de séparation R_L , défini à l'aide de l'équation (I-8). La valeur de R_L indique le type d'isotherme : irréversible ($R_L = 0$), favorable ($0 < R_L < 1$), linéaire ($R_L = 1$) ou défavorable ($R_L > 1$).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (\text{I-8})$$

Modèle de Freundlich suppose une surface d'adsorption hétérogène et des sites actifs avec une énergie différente basée sur l'adsorption multicouche (Asuquo et al., 2017). Cette hétérogénéité provient du grand nombre de les groupes fonctionnels à la surface du charbon

Partie 2: Les procédés de traitement

actif (par exemple, les groupes carboxylique, carbonyle, hydroxyle, éther, phénolique, quinine et lactonique) et les diverses interactions adsorbant-adsorbat (Chen et al., 2003). Le modèle estime l'intensité d'adsorption de l'adsorbat sur un adsorbant. Les équations, non linéaire et forme linéaire sont données par équation (I-9) et équation (I-10) respectivement :

$$q_e = K_F \times (C_e)^{1/n} \quad (\text{I-9})$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{I-10})$$

Où

q_e est la quantité de substance adsorbée (mg. g⁻¹), C_e est concentration de la soluté en solution à l'équilibre (mg. L⁻¹), K_F (mg g⁻¹(L.mg)^{-(1/n_F)}) est le Freundlich constante et (1/n_F) le facteur d'hétérogénéité, lié à la capacité et l'intensité de l'adsorption. La capacité maximale d'adsorption est déterminée par la relation suivante (Hamdaoui, 2006) :

$$K_F = \frac{q_m}{C_0^{1/n}} \quad (\text{I-11})$$

Modèle de Temkin suppose un processus d'adsorption multicouche et la chaleur d'adsorption de toutes les molécules sur la couche devrait diminuer de manière linéaire avec la couverture (Johnson & Arnold, 1995). Ce modèle permet également de préciser les conditions thermodynamiques liées au processus d'adsorption. Mais il ignore les valeurs de concentration très petites et très grandes (Kalam et al., 2021). La forme non linéaire de l'isotherme de Temkin s'exprime par équation (I-12) :

$$q_e = \frac{RT}{B_T} \ln(K_T C_e) \quad (\text{I-12})$$

Où

B_T est la constante de Temkin liée à la chaleur de biosorption (J/mol), K_T est la constante isotherme de Temkin (L/g), R (8,314 J/mol K) est la constante des gaz parfait et T (K) est la solution absolue. La forme linéaire peut s'écrire :

$$q_e = \frac{RT}{B_T} \ln K_T + \frac{RT}{B_T} \ln C_e \quad (\text{I-13})$$

Modèle de Dubinin–Radushkevich (D-R) suppose que la surface de l'adsorbant n'est pas homogène et peut être utilisée pour estimer les propriétés de porosité apparente et d'énergie libre de l'adsorbant (Musah et al., 2022). Ce modèle est également utilisé pour préciser la nature du processus d'adsorption par physisorption ou chimisorption. La forme linéaire de ce modèle est décrite comme suit:

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (\text{I-14})$$

Où

Partie 2: Les procédés de traitement

q_e : la quantité de colorant adsorbé par masse adsorbant (mg / g) ; q_m : est une capacité d'adsorption en (mg / g) ; et ε : le potentiel de Polanyi, qui peut être calculé par :

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (\text{I-15})$$

L'énergie d'adsorption maximale, E (kJ/mol), fournit des informations sur le processus d'adsorption. Si la valeur de E est comprise entre 8 et 16 kJ/mol, l'adsorption est un processus chimique ; toutefois, si $E < 8$ kJ/mol, le processus se produit physiquement. Il est déterminé à l'aide de l'équation suivante :

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (\text{I-16})$$

I.6.1.2. Modèles à trois paramètres

Modèle de Redlich-Peterson est utilisé comme compromis entre les modèles de Langmuir et de Freundlich, qui peuvent être écrits comme suit :

$$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + \alpha C_e^\beta} \quad (\text{I-17})$$

Où

K_{RP} sont les constantes de l'équation de Redlich-Peterson, β est l'exposant compris entre 0 et 1. Si la valeur de β est proche de l'unité, ce qui signifie que les isothermes se conforment mieux au modèle de Langmuir qu'au modèle de Freundlich (Liu et al., 2010).

L'équation de Redlich – Peterson intègre les avantages des équations de Langmuir et de Freundlich, qui peuvent être appliquées dans un système homogène ou hétérogène.

Modèle de Sips est une forme combinée des modèles d'isotherme de Langmuir et de Freundlich. Il est obtenu en introduisant une expression en loi de puissance des isothermes de Freundlich et Langmuir pour prédire l'hétérogénéité du système d'adsorption ainsi que pour contourner la limitation de l'augmentation de la concentration d'adsorbant associée au modèle d'isotherme de Freundlich (Belhaj et al., 2021). Les paramètres du modèle sont régis par les conditions opératoires telles que l'effet de la concentration, du pH et de la température, lorsque la concentration de l'adsorbant est faible, l'isotherme de Sips se réduit à l'isotherme de Freundlich ; tandis que la concentration est élevée, il prédit une adsorption monocouche caractéristique de l'isotherme de Langmuir. Le modèle isotherme de Sips peut être donné par l'équation (I-18) suivante :

$$q_e = \frac{K_s C_e^{\beta_s}}{1 + \alpha_s C_e^{\beta_s}} \quad (\text{I-18})$$

Où

β_s est l'exposant du modèle isotherme Sips ; α_s est la constante du modèle isotherme Sips

Partie 2: Les procédés de traitement

(L/mg); K_s est la constante du modèle isotherme de Sips (L/g). Cette équation de Sips est définie sur une forme linéaire.

$$\beta_s \ln C_e = -\ln \frac{K_s}{q_e} + \ln \alpha_s \quad (\text{I-19})$$

Lorsque $\beta_s \ln C_e$ est tracé en fonction de $1/\ln q_e$, la pente et l'ordonnée à l'origine sont K_s et $\ln \alpha_s$ respectivement.

Modèle de Toth est avérée utile pour décrire la sorption dans des systèmes hétérogènes. Il suppose que la plupart des sites ont une énergie de sorption inférieure à la valeur moyenne (Vijayaraghavan et al., 2006). Les formes non linéaire et linéaire de ce modèle isotherme peuvent être exprimées comme suit, respectivement:

$$q_e = \frac{K_t C_e}{(\alpha_t + C_e)^{1/t}} \quad (\text{I-20})$$

$$\ln \left(\frac{q_e}{K_t} \right) = \ln(C_e) - \frac{1}{t} \ln(\alpha_t + C_e) \quad (\text{I-21})$$

t est un paramètre indiquant l'hétérogénéité du système d'adsorption, si la valeur de t est égal à unité ($t=1$), l'équation se réduit à l'équation de l'isotherme de Langmuir (Podder & Majumder, 2016); tandis que, si le t est différent à l'unité ($t \neq 1$), le système de l'adsorption est considéré hétérogène, α_t est la constante du modèle isotherme Toth et liée avec la température.

B. Procédés d'oxydation avancée (POA)

I.1. Généralités

Ces dernières années, des procédés d'oxydation avancés ont été présentés comme alternative aux méthodes d'oxydation chimique traditionnelles. Ils sont basés sur la formation des radicaux hydroxyles OH^{\bullet} en quantité suffisante et à température ambiante pour oxyder les polluants. Les procédés d'oxydation avancée (POA) sont des techniques de traitement de l'eau qui impliquent l'utilisation des réactions chimiques puissantes pour éliminer les polluants organiques et inorganiques (Prieto et al., 2005 ; Chandrabose et al., 2021). L'opportunité d'application de l'POA selon DCO exprimant les charges polluantes des déchets. Les déchets ayant des teneurs en DCO relativement faibles ($\leq 5,0$ g/l) peuvent être traités de manière appropriée à l'aide de ces techniques, car des teneurs en DCO plus élevées nécessiteraient des quantités trop importantes de réactifs coûteux. Les déchets présentant des niveaux plus élevés de contaminants sont plus facilement éliminés par oxydation humide ou incinération (Figure I-10) (Aziz et al., 2018).

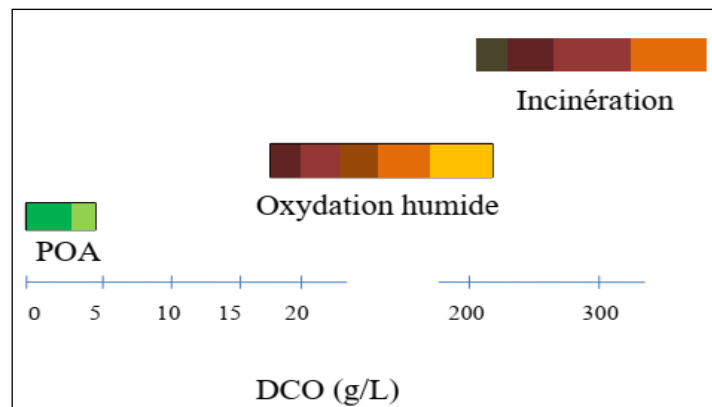


Figure I-10. Adéquation des technologies de traitement de l'eau selon la teneur en DCO (Andreozzi et al., 1999).

Ces procédés sont souvent utilisés pour dégrader les contaminants difficilement biodégradables dans les eaux usées et les eaux de surface, en utilisant des oxydants tels que le peroxyde d'hydrogène, l'ozone, le persulfate, etc. Les POA sont efficaces pour réduire la charge polluante et améliorer la qualité de l'eau. Il existe deux principaux types de processus d'oxydation avancés résumés dans la (Figure I-11).

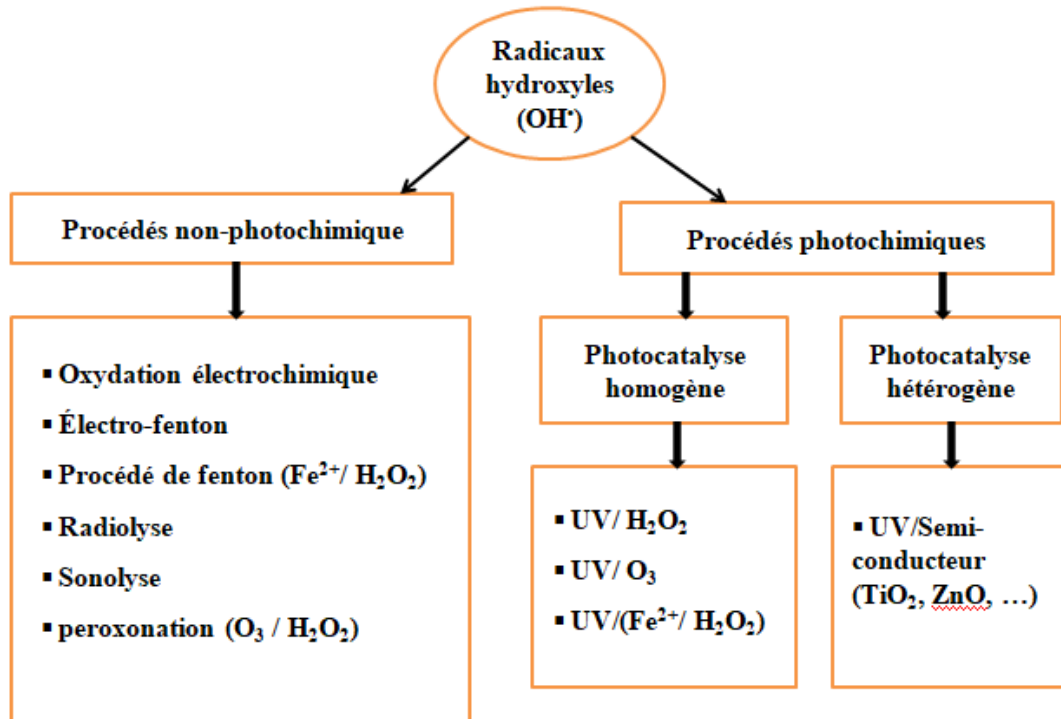


Figure I-11. Représentation des différents procédés d'oxydation avancée

I.2. Radicaux hydroxyles (OH[•]) et son réactivité

Le radical hydroxyle (OH[•]) est formé d'un atome d'oxygène et d'hydrogène comportant un électron non apparié sur son orbite externe. Comparativement aux ions OH⁻, les radicaux hydroxyles sont générés par une rupture homolytique d'une liaison covalente, ce qui signifie que les deux électrons impliqués dans cette liaison sont partagés de manière égale, un électron pour chaque atome (Zaviska et al., 2009). Les radicaux hydroxyles ont un caractère fortement polaire, il est très réactif avec de nombreux des composés organiques et inorganiques. Sa demi-vie est de 10⁻⁹ secondes, avec un potentiel d'oxydoréduction normal de 2,81 V par rapport à l'électrode standard à l'hydrogène.

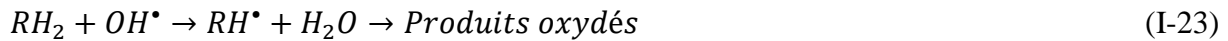
La réactivité des radicaux hydroxyles dérive principalement de leur électron non apparié, qui les rend fortement réactifs par l'addition électrophile et l'abstraction d'hydrogène envers d'autres espèces chimiques comme exemple (les composés organiques) en milieu aqueux. L'oxydation de ces composés correspond que les radicaux de OH[•] peuvent attaquer les liaisons (C-H) dans les composés organiques, entraînant à la dégradation des molécules, ainsi qu'à la formation de nouveaux composés contenant des groupes fonctionnels oxygénés, tels que les cétones, les aldéhydes et les acides carboxyliques. Les équations (I-22) et (I-23) de réactions d'additions et d'abstraction ont été proposées par Striolo (1992) (Zaviska et al., 2009):

- Addition du radical OH[•] sur le composé organique R

Partie 2: Les procédés de traitement

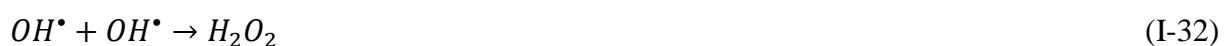
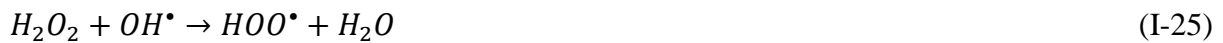


– Elimination d'un atome hydrogène



I.3. Les procédés non-photochimiques d'oxydation avancés :

• **Procède de fenton (Fe^{2+}/H_2O_2)** : C'est une technique implique l'utilisation (Fe^{2+}) et de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) pour générer des radicaux hydroxyles (OH^{\bullet}) en milieu acide. La génération de radicaux hydroxyles à lieu lorsque le peroxyde d'hydrogène et un sel de fer sont combinés en solution aqueuse équation (I-41) où le Fe^{2+} se transforme en Fe^{3+} , tandis que le H_2O_2 se décompose en radicaux hydroxyles (OH^{\bullet}) (Blanco et al., 2012). Généralement, ces processus peuvent être largement regroupés en réactions d'initiation équation (I-24), de propagation équations (I-25) - (I-28) et de terminaison équations (I-29) - (I-32) (Munoz et al., 2015) :

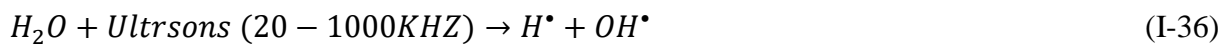


• **La peroxonation (O_3 / H_2O_2)**: la combinaison de O_3 et H_2O_2 , qui forment des radicaux hydroxyles. Ce processus est plus efficace par rapport à la simple ozonation, car le H_2O_2 augmente le taux de décomposition de l'ozone (O_3) dans l'eau, ce qui entraîne un plus grand nombre de radicaux OH^{\bullet} hautement réactifs. Le processus de peroxonation (O_3/H_2O_2) implique plusieurs réactions chimiques complexes, dont les équations peuvent varier en fonction des polluants présents dans l'eau et des conditions de traitement. Les équations générales qui représentent les principales réactions impliquées dans la peroxonation (Jain et al., 2021) :



Partie 2: Les procédés de traitement

- **La sonolyse** : est un processus de traitement des eaux usées qui utilise des ondes ultrasonores à haute fréquence ($f > 20$ kHz) pour générer des bulles de cavitation dans le liquide. Ces petites bulles se forment et grossissent jusqu'à atteindre une taille critique lorsque la pression dans le liquide varie rapidement en raison de l'application d'ondes sonores, c'est à dire la faible densité d'énergie du champ acoustique est convertie en forte densité d'énergie au voisinage des bulles, où elles implosent d'une façon extrêmement violente, elles libèrent des températures et des pressions très élevées localement. Cette haute température est suffisante pour provoquer une thermolyse significative de nombreuses liaisons chimiques comme la formation de H^\bullet et OH^\bullet à partir de l'eau, formation du radical hydroxyle est décrite par les équations suivantes (Mohajerani et al., 2010) :



La sonolyse peut être utilisée pour décomposer une variété de composés organiques et inorganiques présents dans les eaux usées (Ferkous et al., 2015 ; Gasmi et al., 2023).

- **La radiolyse** : est un processus concerne l'ensemble des transformations chimiques qui se produit lorsque des substances chimiques sont exposées à des radiations ionisantes. Ces radiations ont suffisamment d'énergie pour arracher des électrons des atomes, créant ainsi des électrons libres. Ces électrons libres générés par l'ionisation réagissent avec les molécules environnantes, créant des radicaux libres hautement réactifs (Ferkous, H. 2016) :



- **Procédé électrochimique** : Ce processus est basé sur la génération des radicaux hydroxyles en appliquant des oscillations de faibles intensités de courant électrique (<10 ampères). Par principe, cette technique implique des électrodes sont reliées à un générateur de courant et sont placées dans la solution à traiter. L'électrode qui reliée à la borne positive est l'anode et celle reliée à la borne négative est la cathode. La circulation de courant du sens positif vers le sens négatif permet d'induit des réactions chimiques dans la solution, tandis que les électrons circulent dans le sens contraire. Généralement, il existe deux catégories de procédés électrochimiques sont :

- **Direct (oxydation anodique)** : cette méthode est basée sur génération des radicaux hydroxyles adsorbés (OH^\bullet_{ads}) sur la surface d'une anode de haute surtension d'oxygène par l'oxydation de l'eau, tandis qu'à la cathode, le gaz d'hydrogène est produit et n'est pas impliqué dans l'oxydation des polluants. L'oxydation anodique des polluants organiques est liée à la nature des matériaux de l'électrode qui influence sur efficacité de l'oxydation. Les matériaux d'électrode ont été regroupés en deux principales catégories, à savoir les anodes actives telles que le Pt (Hammami et al., 2007), l' IrO_2 , et le RuO_2 (He & Zhou, 2017), et anodes inactives comme PbO_2 (Yahiaoui et al., 2013), SnO_2 , et diamant dopé au bore (BDD) (Sires et al., 2007). La réaction directe se fait en deux étapes (Dia et al., 2016) :

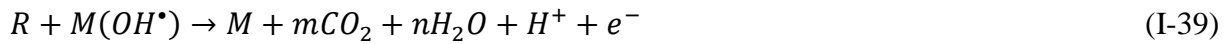
Dans la première étape, l'oxydation anodique de la molécule d'eau conduisant à la

Partie 2: Les procédés de traitement

formation de l'espèce réactive OH^\bullet qui s'adsorbe sur un site actif de l'électrode $M(OH^\bullet)$



La deuxième étape, l'oxydation le polluant organique en présence le radical hydroxyle peut conduire à une oxydation complète



- **Oxydation indirect (procédés électro-Fenton)** : cas générale, ces méthodes basées sur des intermédiaires réactifs tels que le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), l'ozone (O_3), l'acide peroxydisulfurique ($H_2S_2O_8$), l'acide hypochloreux ($HClO$), l'acide hypobromeux ($HBrO$) qui sont détruite les composés organiques présents dans les eaux usées. La technologie électro-Fenton est basée sur les réactions électrochimiques qui sont utilisées pour générer in situ un ou les deux réactifs Fenton (H_2O_2 et Fe^{2+}) tout au long du processus. Ces réactifs (H_2O_2/ Fe^{2+}) produits in situ, conduits à la formation des radicaux hydroxyles et elles dépendent de la configuration de cellules, la nature des électrodes, le potentiel appliqué (Wang & Xu, 2012).

Les ions ferreux peuvent être régénérés par réduction cathodique des ions ferriques comme réaction suivante, avec $E^0 = 0,77$ V/SHE. Ce qui accélère la production d' OH^\bullet à partir de la réaction de Fenton équation (I-41)



I.4. Les procédés photochimiques d'oxydation avancés

Ces procédés permettent la production des radicaux hydroxyles à partir d'utilisation la lumière UV ou visible pour activer des catalyseurs comme matériaux semi conducteur ou des oxydants additifs (H_2O_2 , O_3).

- **La photolyse du peroxyde d'hydrogène (UV/ H_2O_2)** : Ce procédé se base sur l'absorption des photons par le peroxyde d'hydrogène. Donc, les molécules de H_2O_2 sont activées et se décomposent en radicaux hydroxyles (OH^\bullet) par réaction homolytique (rupture d'une liaison chimique avec formation de radicaux :



La vitesse de production des radicaux libres dépend du pH (Ikehata & El-Din, 2006).

- **La photolyse de l'ozone (UV/ O_3)** : Dans le traitement des eaux il est un processus dans lequel l'ozone dissous dans l'eau est décomposé en radicaux oxydants hautement réactifs à l'aide de rayonnements ultraviolets. Photolyse indirect de l'ozone pour génération les radicaux hydroxyles repose sur les étapes suivant :





• **Photo-peroxonation (UV/O₃/H₂O₂):** ce procédé est combinaison entre le procédé (UV/O₃) et l'addition de peroxyde (H₂O₂) (Shaykhi Mehrabadi, 2016). L'ajout de H₂O₂ permet d'accélérer la formation des radicaux hydroxyles par décomposition direct d'oxydant O₃ en présence UV en milieu aqueux comme équations suivante :



• **Photo-Fenton (Fe²⁺/H₂O₂/UV):** Ce processus implique de combiner le processus de Fenton avec une source de radiation pour produire des radicaux hydroxyles OH[•] très réactifs. La réaction fenton utilise le fer (Fe²⁺) comme catalyseur en présence peroxyde d'hydrogène (H₂O₂), le fer forme un complexe fer-peroxyde [Fe³⁺(OH⁻)_x(H₂O)_y]. Cette réaction préliminaire est essentielle pour la production de radicaux hydroxyles :



La photolyse de H₂O₂ joue un rôle vital dans le procédé photo-fenton pour rupture la liaison O–O pour la production de OH[•] (Liu et al., 2018):



Sous l'effet de la lumière UV (longueur d'onde 360nm) (Wang & Xu, 2012), le complexe [Fe³⁺(OH⁻)_x(H₂O)_y] réagit pour générer des radicaux hydroxyles extrêmement réactifs (OH[•]) :



• **Photocatalyse hétérogène (TiO₂/UV) :** Le procédé est basé sur l'irradiation UV de matériaux semi-conducteurs en poudre ou sur support tels que le TiO₂. En général, les catalyseurs TiO₂ sont les plus utilisés dans le traitement des eaux usées industrielles en raison de la faible énergie nécessaire à leur activation (E_{act} = 3,2 eV).

I.5. Photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène des semi-conducteurs est une approche potentiellement prometteuse pour résoudre les problèmes environnementaux et énergétiques mondiaux (Liu et al., 2010). Plusieurs photocatalyseurs ont été testés à savoir les oxydes métalliques comme TiO₂, ZnO, ZnS et...etc. On peut illustrés ces oxydes avec leurs énergies de bande interdit dans un tableau suivant :

Tableau I-15. Semi-conducteurs utilisés en photocatalyse (Bousnoubra, 2017).

Semi-conducteurs	Bande de valence E° (V/ESH)	Bande de conductance E° (V/ESH)	Langueur de la bande interdite (eV)
TiO ₂	+3,1	-0,1	3,2
SnO ₂	+4,1	+0,3	3,9
ZnO	+3,0	-0,2	3,2
ZnS	+1,4	-2,3	3,7
WO ₃	+3,0	+2,0	2,8
CdS	+2,1	-0,4	2,5
CdSe	+1,6	-0,1	1,7
GaAs	+1,0	-0,4	1,4
GaP	+1,3	-1,0	2,3

I.5.1. Catalyseur TiO₂

Parmi ces oxydes, dioxyde de titane TiO₂ est le plus étudié car il présente une bonne stabilité photochimique ; une activité photocatalytique dans un large domaine de pH ; il a permis entre autre de conduire de dégradation d'un très grand nombre de molécule organique les plus divers et notamment les colorants, les pesticides et les médicaments.

I.5.1.1. Propriétés et la structure du TiO₂

Le dioxyde de titane (TiO₂) présente un ensemble distinct de propriétés physico-chimiques qui en font un matériau exceptionnellement polyvalent et utile dans divers domaines. Sur le plan physique, le TiO₂ existe sous différentes structures cristallines, dont les plus courantes sont (Al-Mamun, et al., 2019) :

- Anatase (Tétraгонаle) est stable à basse température, Il est plus photoactif grâce à la grande mobilité de ses électrons, à sa plus petite constante diélectrique, à sa capacité de séparation énergétique entre la bande de valence et de conduction sous rayonnement UV et à sa plus faible densité.
- Rutile (Tétraгонаle) est une forme courante de TiO₂ qui est stable à haute température.
- Brookite (Orthorhombique) est rare, instable et peu commune et ne contient pas de matériaux catalytiques.

Cette variation cristalline influence ses propriétés optiques, électroniques et thermodynamique (Tableau I-16), affectant ainsi sa réactivité chimique.

Tableau I-16. Propriétés physiques et thermodynamiques des différentes phases du dioxyde de titane

Phase cristalline	Anatase	Rutile	Brookite
Indice de refraction	2,48-2,56	2,61-2,89	2,58-2,70
Dureté (Mohs)	5,5 – 6	6-6,5	5,5 – 6
Densité (g.cm ⁻³)	3,79 - 3,97	4,23	4,08 - 4,18
Énergie de gap (eV)	3,23	3,06-3,10	3,40 - 3,80
Enthalpie de formation ΔH° (298 K) (kJ.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	-939,27	-944	-941
Énergie de Gibbs ΔG° (298 K) (kJ.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	-884,80	-889,90	-885,57

Le dioxyde de titane présente une grande stabilité due aux liaisons très fortes entre les cations Ti⁴⁺ tétravalents et les anions O²⁻ bivalents, ce qui le rend chimiquement inerte (Azouani, 2009). Il est insoluble dans la plupart des liquides, à l'exception de l'acide sulfurique concentré et de l'acide fluorhydrique.

I.5.1.2. Mécanisme et le principe photocatalyse (UV/TiO₂)

Les photocatalyseurs hétérogènes courants sont les oxydes de métaux de transition et les semi-conducteurs lorsqu'ils franchissent la bande interdite d'énergie qui a besoin de lumière visible pour promouvoir un électron de la bande de valence remplie à la bande de conduction. Le processus photo induit agissant sur le photocatalyseur TiO₂ sous irradiation par la lumière ultraviolette ou visible est visible sur la (Figure I-12).

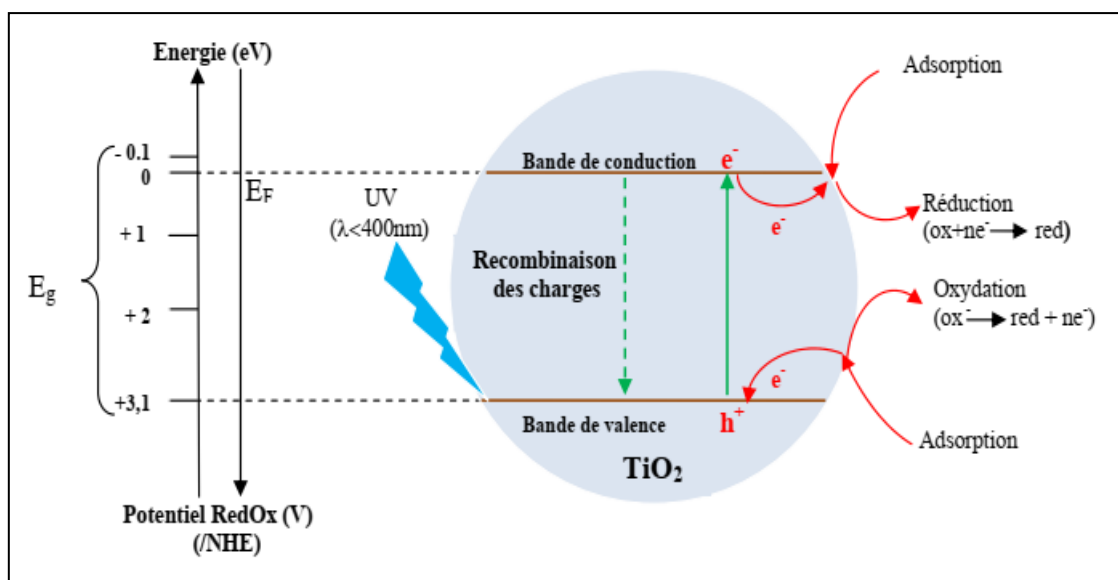
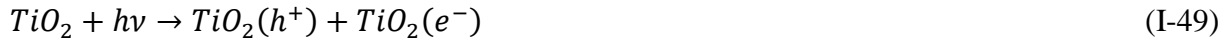


Figure I-12. Mécanisme réactionnel à la surface de la particule d'un semi-conducteur (TiO₂)

Partie 2: Les procédés de traitement

Lorsque l'énergie lumineuse \geq énergie de la bande interdite du photocatalyseur semi-conducteur (TiO_2), électron-trou (Les paires e^-/h^+) seront produites à la surface du photocatalyseur, où les électrons sont excités vers la bande de conduction en laissant derrière eux les trous dans la bande de valence (Meditana et al., 2022).

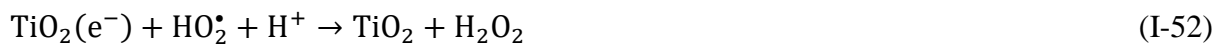


Le nombre de paires électron-trou créées est proportionnel au flux lumineux absorbé par le matériau. Le but ultime de la conception d'un photocatalyseur est de faciliter les réactions entre les trous générés avec un réducteur pour produire le produit oxydé et un électron excité qui réagit avec un oxydant pour produire le produit réduit. Cette réaction d'oxydo - réduction a lieu à la surface des semi-conducteurs.

Dans une réaction de réduction, les électrons peuvent réduire l'oxygène dissous avec la formation d'ions superoxydes, qui réagissent avec les molécules d'eau adsorbées produisant des radicaux peroxydes et des ions hydroxyles.



Le peroxyde d'hydrogène est considéré comme un produit intermédiaire à la formation de radicaux hydroxyles et d'ions hydroxyles par les radicaux peroxydes qui se combinent avec H^+ .



Dans une réaction d'oxydation, les trous positifs réagissent avec l'humidité présente à la surface (H_2O) pour produire des radicaux hydroxyles et des ions hydrogène. De plus, les trous oxydent les ions hydroxyle générés selon l'équation (I-53) ci-dessus en radicaux hydroxyle.



Les équations ci-dessus impliquent deux processus de dégradation : une dégradation directe par oxydation d'une molécule organique adsorbée à la surface du semi-conducteur comme équation (I-54) et une dégradation indirecte où l'oxydation de la molécule polluante se fait par l'intermédiaire de radicaux hydroxyles qui sont générés par l'oxydation d' OH^-

Partie 2: Les procédés de traitement

(Hamandi, 2017), et formés à la surface de la semi-conductrice équation (I-55). Ces radicaux réagissent avec les polluants organiques pour se dégrader en CO_2 et H_2O .

Le processus photocatalyse hétérogène peut être résumé en cinq étapes successives (Triquet, 2021):

1. Le transfert par diffusion des polluants (colorants textiles) de la phase fluide vers la surface du semi-conducteur.
2. Adsorption des polluants à la surface du photocatalyseur ;
3. Photo-réaction à la surface du semi-conducteur ;
4. Désorption des composés produits lors de la réaction (intermédiaires ou finaux) ;
5. Diffusion/transfert des nouveaux composés de la surface du catalyseur (interface solide/fluide) vers la phase fluide.

I.5.1.3. Paramètres influençant sur photocatalyse (UV/ TiO_2)

L'efficacité du traitement photocatalytique dépend sur plusieurs facteurs qui influencent la cinétique de la photocatalyse hétérogène. Des recherches ont été entreprises pour optimiser les paramètres opérationnels tels que : La concentration en catalyseur, La concentration initiale du polluant, Le pH, La température, Accepteurs d'électrons et le flux lumineux, afin d'assurer des performances constantes et reproductibles

- ***Influence de la concentration de catalyseur*** : La concentration optimale de catalyseur dépend des conditions expérimentales et de la géométrie de photo-réacteur et la nature de ce catalyseur. (Liang et al., 2012), ont trouvés que l'efficacité de la dégradation photocatalytique augmente avec l'augmentation de la quantité de TiO_2 lorsque la quantité de TiO_2 est inférieure à 70 mg. Ces résultats indiquent qu'une concentration de catalyseur supérieure à 70 mg/ml devient indépendante du photo-réacteur et des conditions expérimentales qui ont été choisies par ces chercheurs. Les concentrations de catalyseur plus grandes, la solution devient opaque et un effet d'écran apparaît empêchant la pénétration de la lumière au centre du réacteur

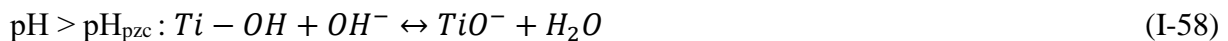
- ***Influence de la concentration du polluant*** : L'influence de concentration de polluant sur la vitesse de dégradation du polluant peut varier en fonction le type de polluant et la nature de catalyseur et la source lumière et d'autres paramètres expérimentaux. Certaines études ont prouvé que la concentration de polluant augmente, la réaction de vitesse de dégradation également augmente. Ce qui est dû à une probabilité plus élevée de collision entre les polluants et les paires électron-trou générées par la photocatalyse. Au point optimal, l'augmentation de la concentration devient indépendante de la vitesse de réaction où la vitesse de la réaction est constante. Cela signifie que les sites actifs de catalyseur sont occupés. A des concentrations plus élevées, il peut être difficile de générer suffisamment de paires électron-trou pour dégrader efficacement le polluant (Daneshvar et al., 2003).

- ***Influence de pH*** : le pH est un facteur plus important, car il contrôle sur les mécanismes de procédé photocatalyse, que son effet soit efficace ou inefficace selon la nature des matériaux catalyseurs. Lorsque ces catalyseurs mis en contact avec le pH de la solution, la surface de ces catalyseurs peut être posséder une charge positive, négative ou neutre.

Partie 2: Les procédés de traitement

Concernant l'effet catalytique du TiO_2 , en milieu acide, la surface du TiO_2 devient chargée positive ($TiOH_2^+$), ce qui peut attirer électrostatiquement les anions. (Gümüş & Akbal, 2011). Alors qu'en milieu basique, la surface est chargée négativement (TiO^-) et attire les cations (Wei et al., 2019).

La surface de TiO_2 est nulle s'appelle le point de charge zéro (pH_{pzc}) qui est largement signalé à pH 6,8 (Gümüş & Akbal, 2011). La surface de TiO_2 reste chargée positivement en milieu acide ($pH < 6,8$) et chargée négativement en milieu alcalin ($pH > 6,8$), comme le montrent les équations suivantes.



- **Influence de la température** : La température est l'un des paramètres clés qui peut accélérer la réaction chimique, mais le système photocatalytique ne nécessite pas la température dans milieu réactionnel puisque l'activation de ce processus se fait par absorption d'un rayonnement lumineux par un semi-conducteur pour la création de paires électrons-trous. Pour une basse température ($-40^\circ C < T < 0^\circ C$) la désorption des produits devient une étape limitant. De même pour une température supérieure à $80^\circ C$, la vitesse de dégradation diminue et la réaction évolue dans des conditions non favorables. L'adsorption du polluant devient alors l'étape limitant.

- **Influence du flux lumineux** : Le flux lumineux est l'intensité de la lumière incidente sur le matériau, et joue un rôle crucial dans la vitesse et l'efficacité de ces réactions. Le flux lumineux est plus intense, le nombre de paires électron-trou générées est élevé entraîne à l'accélère les réactions chimiques sur la surface du catalyseur, ce qui conduit à une augmentation de la vitesse de réaction (Kim & Hong, 2002).

- **La longueur d'onde** : La réaction photocatalytique est dépendante de la longueur d'onde du rayonnement incident, le processus photocatalytique repose sur l'excitation de TiO_2 par un rayonnement lumineux de longueur d'onde inférieure ou égale 400 ($\lambda \leq 400$ nm), correspondant à une $h\nu \geq E_g$ (3,2 eV), où longueur d'onde proche de l'UV (UV-A) (315 - 400 nm) d'après le spectre électromagnétique.

- **Influence la structure cristalline** : Le principe de la photocatalyse implique l'activation du TiO_2 par des photons de la région des UV ($\lambda \leq 400$ nm), ce qui génère la formation de paires électron-trou. Les vitesses de formation et de diffusion de ces paires et leur taux de recombinaison dépendent de l'intensité de la lumière et les propriétés structurales et électroniques comme : la composition allotropique, la tailles des cristallites, le dopage.

La structure cristalline du catalyseur TiO_2 influence significativement l'efficacité de son activité photocatalytique. Cette activité découle des propriétés électroniques des deux formes cristallines les plus couramment utilisées en photocatalyse, à savoir l'anatase et le rutile. Cette distinction est liée à la différence de la largeur de la bande interdite entre l'anatase (3,2 eV) et le rutile (3,0 eV). Par conséquent, les photons absorbés par l'anatase ont une

Partie 2: Les procédés de traitement

longueur d'onde ($\lambda < 388$ nm), tandis que ceux absorbés par le rutile ont une longueur d'onde ($\lambda < 414$ nm).

- **Influence des accepteurs d'électrons :** Dans les réactions de transformation photocatalytique en présence de TiO_2 , l'étape militante principale est la recombinaison électron-trou (e^-/h^+) qui va conduire à une perte d'énergie et par conséquent à l'obtention d'un rendement quantique faible. L'ajout d'accepteurs d'électrons permet de réduire le phénomène de recombinaison (Daneshvar et al., 2003).

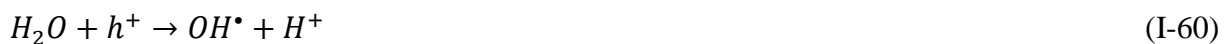
- La recombinaison électro-trou peut être réduite par l'addition d'accepteurs d'électrons, tels que H_2O_2 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ et l'oxygène dissous

L'addition de ces accepteurs d'électrons augmente le taux de dégradation de la molécule organique par :

- Réduction de la recombinaison (électro-trou) en captant l'électron de la bande de conduction selon l'équation :



- Augmentation de la concentration des radicaux hydroxyles dans le milieu réactionnel selon aussi l'équation :



- Production d'autres espèces oxydantes ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) dans le cas de l'utilisation des persulfates



C. Couplage entre Adsorption – Oxydation avancée

Le choix entre les procédés physico-chimique et biologique en général et divers procédés oxydations avancées et l'adsorption en particulier dépendra des objectifs spécifiques de traitement, de la composition des eaux usées, des considérations économiques et des contraintes opérationnelles. Chacune de ces approches à ses propres avantages et inconvénients.

Parmi ces procédés, l'adsorption et la photocatalyse sont des procédés préférés par rapport aux autres en raison de la simplicité de leur mise en œuvre, leur fonctionnement, leur efficacité et leur conception.

Couplage (AD-OX) est une approche de traitement des eaux usées qui combine deux méthodes de traitement différentes : l'adsorption et photocatalyse hétérogène. Cette approche vise à améliorer l'efficacité globale du traitement en exploitant les avantages de ces deux processus complémentaires. L'adsorption et la photocatalyse sont complémentaires en raison de leurs mécanismes distincts et de leurs avantages mutuels. Ce processus de couplage entre l'adsorption et la photocatalyse hétérogène implique l'utilisation conjointe de ces deux mécanismes pour éliminer les polluants de l'eau de manière synergique.

Partie 2: Les procédés de traitement

- La première étape commence par le processus d'adsorption, les polluants présents dans un milieu réactionnel adsorbés sur la surface de l'adsorbant, qui peut être un matériau poreux comme du charbon actif.
- Amélioration le contact, lorsque les polluants par exemple (colorants textiles) sont absorbés par l'adsorbant en raison des forces d'attraction entre les polluants et les sites actifs de l'adsorbant, cela entraîne une diminution de la concentration des polluants dans le milieu et en même temps cela réduit l'opacité permettant la pénétration de la lumière dans un milieu réactionnel, où les photons sont absorbés à la surface du catalyseur TiO_2 entraînant à la activation de ce catalyseur, qui génère des radicaux hydroxyles (OH^*) et d'autres espèces réactives. Ce qui augmente la possibilité de contact entre les polluants adsorbés et les radicaux photocatalytique génèrent lors de la réaction.
- Oxydation les polluants adsorbés à la surface de l'adsorbant par les radicaux hydroxyles produite en produits moins toxique, tel que des composés organique simple, H_2O et du CO_2 . Dans cette étape, certaine des sites actifs peut être libérée, rendant la génération partiellement ou totalement de l'adsorbant. Cela contribue de continuer à adsorber d'autres polluants de l'eau traitée ou éliminer les sous produits toxique ou indésirables générés par la dégradation de la photocatalyse.

Certaines études se sont appliquées sur la méthode de couplage (AD-OX) successives

Récemment, cependant, les recherches se sont concentrées sur l'application de processus adsorption-photocatalyse simultanée, car le processus peut être considérablement simplifié et réduit son coût en utilisant des matériaux combinant simultanément de bonnes propriétés d'adsorption et photocatalytiques (Jimenez-Relinque et al., 2022) ont indiqué que la possibilité d'adsorption et de photocatalyse simultanées pour le traitement des eaux usées de colorants de TiO_2 combiné avec des déchets de scories d'acier. Ils ont observés que le photocatalyseur adsorbant (SSS-TiO_2) peut conduire à un effet synergique par la formation d'une interface de contact commune entre les différentes phases solides, l'acier inoxydable laitier (SSS) agissant comme un piège d'adsorption efficace pour les composés organiques. (Fang et al., 2019) ont également montré que l'association des matériaux en carbone poreux avec nanoparticules noires de TiO_2 est efficace pour éliminer le bleu méthyle et d'autres antibiotiques d'une solution aqueuse. Le couplage du photocatalyseur TiO_2 avec carbone mésoporeux graphitisé permet de transfert rapide des électrons photogénérés et inhibait grandement la recombinaison électron-trou (Zheng et al., 2018).

Références bibliographiques

- Abidi, N. (2015). Interactions argiles naturelles-effluents teinturiers : influence des propriétés de surface des argiles et mécanismes d'adsorption des colorants. Sciences de la Terre. Université de Strasbourg; Université de Carthage (Tunisie). Français.
- Adebisi, G. A., Chowdhury, Z. Z., & Alaba, P. A. (2017). Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies of lead ion and zinc ion adsorption from aqueous solution onto activated carbon prepared from palm oil mill effluent. *Journal of Cleaner*

- Production*, 148, 958-968. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.02.047>
- Adinata, D., Daud, W. M. A. W., & Aroua, M. K. (2007). Preparation and characterization of activated carbon from palm shell by chemical activation with K_2CO_3 . *Bioresource technology*, 98(1), 145-149. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.11.006>
- Al-Mamun, M. R., Kader, S., Islam, M. S., & Khan, M. Z. H. (2019). Photocatalytic activity improvement and application of UV-TiO₂ photocatalysis in textile wastewater treatment: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(5), 103248. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103248>
- Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A., & Marotta, R. (1999). Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis today*, 53(1), 51-59. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00102-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00102-9)
- Aroua, M. K., Leong, S. P. P., Teo, L. Y., Yin, C. Y., & Daud, W. M. A. W. (2008). Real-time determination of kinetics of adsorption of lead (II) onto palm shell-based activated carbon using ion selective electrode. *Bioresource Technology*, 99(13), 5786-5792. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.10.010>
- Asuquo, E., Martin, A., Nzerem, P., Siperstein, F., & Fan, X. (2017). Adsorption of Cd (II) and Pb (II) ions from aqueous solutions using mesoporous activated carbon adsorbent: Equilibrium, kinetics and characterisation studies. *Journal of environmental chemical engineering*, 5(1), 679-698. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.12.043>
- Aworn, A., Thiravetyan, P., & Nakbanpote, (2008). Preparation and characteristics of agricultural waste activated carbon by physical activation having micro-and mesopores. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 82(2), 279-285. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2008.04.007>
- Ayawei, N., Ebelegi, A. N., & Wankasi, D. (2017). Modelling and interpretation of adsorption isotherms. *Journal of chemistry*, 2017. <https://doi.org/10.1155/2017/3039817>
- Aziz, H. A., Amr, A., & Salem, S. (Eds.). (2018). *Advanced oxidation processes (AOPs) in water and wastewater treatment*. IGI Global. books.google.com
- Azouani, R. (2009) *Elaboration de nouveaux nanomatériaux photocatalytique actifs sous rayonnement visible*, Thèse de doctorat. Université Paris).
- Bansal, R. C., & Goyal, M. (2005). *Activated carbon adsorption*. CRC press. books.google.com
- Balogoun, C. K., Bawa, M. L., Osseni, S., & Aina, M. (2015). Préparation des charbons actifs par voie chimique à l'acide phosphorique à base de coque de noix de coco. *International Journal of Biological and Chemical Sciences*, 9(1), 563-580. <http://dx.doi.org/10.4314/ijbcs.v9i1.48>
- Belhaj, A. F., Elraies, K. A., Alnarabiji, M. S., Kareem, F. A. A., Shuhli, J. A., Mahmood, S. M., & Belhaj, H. (2021). Experimental investigation, binary modelling and artificial neural network prediction of surfactant adsorption for enhanced oil recovery application. *Chemical Engineering Journal*, 406, 127081. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127081>
- Blanco, J., Torrades, F., De la Varga, M., & García-Montaña, J. (2012). Fenton and

- biological-Fenton coupled processes for textile wastewater treatment and reuse. *Desalination*, 286, 394-399. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.11.055>
- Boehm, H. P., Diehl, E., Heck, W., & Sappok, R. (1964). Surface oxides of carbon. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 3(10), 669-677. <https://doi.org/10.1002/anie.196406691>
- Boehm, H. P. (2002). Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. *Carbon*, 40(2), 145-149. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(01\)00165-8](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(01)00165-8)
- Bousnoubra, I. (2017). Contribution à l'élimination de colorants (Vert de méthyle et Bromocrésol pourpre) par procédés photochimiques en phase homogène (séparés et mélangés), en phase hétérogène en milieu aqueux et par adsorption (Vert de méthyle) sur ZnO. Thèse de doctorat, Université des frères mentouri-Constantine1.
- Cao, Q., Xie, K. C., Lv, Y. K., & Bao, W. R. (2006). Process effects on activated carbon with large specific surface area from corncob. *Bioresource Technology*, 97(1), 110-115. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.02.026>
- Chandrase, G., Dey, A., Gaur, S. S., Pitchaimuthu, S., Jagadeesan, H., Braithwaite, N. S. J., & Krishnamurthy, S. (2021). Removal and degradation of mixed dye pollutants by integrated adsorption-photocatalysis technique using 2-D MoS₂/TiO₂ nanocomposite. *Chemosphere*, 279, 130467. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130467>
- Charola, S., Patel, H., Chandna, S., & Maiti, S. (2019). Optimization to prepare porous carbon from mustard husk using response surface methodology adopted with central composite design. *Journal of cleaner production*, 223, 969-979. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.03.169>
- Chen, J. P., Wu, S., & Chong, K. H. (2003). Surface modification of a granular activated carbon by citric acid for enhancement of copper adsorption. *Carbon*, 41(10), 1979-1986. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(03\)00197-0](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(03)00197-0)
- Collard, F. X., & Blin, J. (2014). A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 38, 594-608. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.06.013>
- Couhert, C. (2007). Pyrolyse flash à haute température de la biomasse ligno-cellulosique et de ses composés: production de gaz de synthèse. Thèse de doctorat École Nationale Supérieure des Mines de Paris. Français
- Creanga, C. M. (2007). Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables: par adsorption puis oxydation catalytique. Thèse de doctorat, INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE.
- Daneshvar, N., Salari, D., & Khataee, A. R. (2003). Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: investigation of the effect of operational parameters. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 157(1), 111-116. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(03\)00015-7](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(03)00015-7)
- De la Torre Chauvin, E. H. (2015). Préparation de charbon actif à partir de coques de noix de palmier à huile pour la récupération d'or et le traitement d'effluents

- cyanurés (Doctoral dissertation, UCL-Université Catholique de Louvain).
- Deng, Z., Deng, Q., Wang, L., Xiang, P., Lin, J., Murugadoss, V., & Song, G. (2021). Modifying coconut shell activated carbon for improved purification of benzene from volatile organic waste gas. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 4(3), 751-760. <https://doi.org/10.1007/s42114-021-00273-6>
- Dia, O., Drogui, P., Dubé, R., & Buelna, G. (2016). Utilisation des procédés électrochimiques et leurs combinaisons avec les procédés biologiques pour le traitement des lixiviats de sites d'enfouissement sanitaires-revue de littérature. *Revue des Sciences de l'Eau*, 29(1), 63-89. <https://doi.org/10.7202/1035717ar>
- Ding, L., Zou, B., Shen, L., Zhao, C., Wang, Z., Guo, Y., ... & Liu, Y. (2014). A simple route for consecutive production of activated carbon and liquid compound fertilizer from rice husk. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 446, 90-96. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.01.055>
- Djelloul, C. (2014). Expérimentation, modélisation et optimisation de l'adsorption des effluents textiles, thèses de doctorat, Université Mohamed Khider de Biskra, pp 32.
- Efeovbokhan, V. E., Alagbe, E. E., Odika, B., Babalola, R., Oladimeji, T. E., Abatan, O. G., & Yusuf, E. O. (2019). Preparation and characterization of activated carbon from plantain peel and coconut shell using biological activators. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 1378, No. 3, p. 032035). IOP Publishing. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1378/3/032035>
- El-Khaiary, M. I. (2008). Least-squares regression of adsorption equilibrium data: comparing the options. *Journal of Hazardous Materials*, 158(1), 73-87. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.01.052>
- EL YOUNSI, I. (2015). Elaboration et caractérisation de nouvelles couches sensibles pour la réalisation de capteurs de CO₂, thèse de doctorat, Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier).
- Ettlili, N. (2005). Procédé d'adsorption avec régénération électrothermique pour la capture du dioxyde de carbone en post-combustion. Thèse de doctorat. Institut National Polytechnique de Lorraine. Français.
- Fang, Y., Li, Y., Zhou, F., Gu, P., Liu, J., Chen, D., Li, N., Xu, Q., & Lu, J. (2019). An Efficient Photocatalyst Based on Black TiO₂ Nanoparticles and Porous Carbon with High Surface Area: Degradation of Antibiotics and Organic Pollutants in Water. *ChemPlusChem*, 84(5), 474-480. <https://doi.org/10.1002/cplu.201900103>
- Ferkous, H., Merouani, S., Hamdaoui, O., Rezgou, Y., & Guemini, M. (2015). Comprehensive experimental and numerical investigations of the effect of frequency and acoustic intensity on the sonolytic degradation of naphthol blue black in water. *Ultrasonics Sonochemistry*, 26, 30-39. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2015.02.004>
- Ferkous, H. (2016). Elimination du colorant Azoïque Bleu Noir Naphtol dans l'eau par sonochimie et procédés Innovants d'oxydation, Thèse de doctorat. Université Badji Mokhtar Annaba.
- Figueiredo, J. L., Pereira, M. F. R., Freitas, M. M. A., & Orfao, J. J. M. (1999). Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon*, 37(9), 1379-1389.

- [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(98\)00333-9](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00333-9)
- Fortunati, E., Benincasa, P., Balestra, G. M., Luzi, F., Mazzaglia, A., Del Buono, D., Puglia, D., & Torre, L. (2016). Revalorization of barley straw and husk as precursors for cellulose nanocrystals extraction and their effect on PVA-CH nanocomposites. *Industrial Crops and Products*, 92, 201-217. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.07.047>
- González-García, P. (2018). Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82, 1393-1414. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.04.117>
- Grande, L., Pedroarena, I., Korili, S. A., & Gil, A. (2021). Hydrothermal liquefaction of biomass as one of the most promising alternatives for the synthesis of advanced liquid biofuels: A review. *Materials*, 14(18), 5286. <https://doi.org/10.3390/ma14185286>
- Grassi, M., Kaykioglu, G., Belgiorno, V., & Lofrano, G. (2012). Removal of emerging contaminants from water and wastewater by adsorption process. *Emerging compounds removal from wastewater: natural and solar-based treatments*, 15-37.
- Gratisito, M. K. B., Panyathanmaporn, T., Chumnanklang, R. A., Sirinuntawittaya, N. B., & Dutta, A. (2008). Production of activated carbon from coconut shell: Optimization using response surface methodology. *Bioresource technology*, 99(11), 4887-4895. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.09.042>.
- Guillossou, R. (2019). *Élimination des micropolluants organiques dans les eaux résiduaires urbaines par adsorption sur charbon actif : compréhension des processus et implications opérationnelles*, thèse de doctorat, Université Paris-Est.
- Gul, S., Kanwal, M., Qazi, R. A., Gul, H., Khattak, R., Khan, M. S. ... & Krauklis, A. E. (2022). Efficient removal of methyl red dye by using bark of hopbush. *Water*, 14(18), 2831. <https://doi.org/10.3390/w14182831>
- Gümüş, D., & Akbal, F. (2011). Photocatalytic degradation of textile dye and wastewater. *Water, Air, & Soil Pollution*, 216, 117-124. <https://doi.org/10.1007/s11270-010-0520-z>
- Hamandi, M. (2017). *Élaboration et caractérisation d'oxydes de Titane de Morphologie Contrôlée : application à la Photodégradation de Polluants Organiques*. Autre. Université de Lyon. Université de Tunis El Manar. Français.
- Hamdaoui, O. (2006). Batch study of liquid-phase adsorption of methylene blue using cedar sawdust and crushed brick. *Journal of hazardous materials*, 135(1-3), 264-273. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.11.062>
- Hammami, S., Oturan, N., Bellakhal, N., Dachraoui, M., & Oturan, M. A. (2007). Oxidative degradation of direct orange 61 by electro-Fenton process using a carbon felt electrode: Application of the experimental design methodology. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 610(1), 75-84. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2007.07.004>
- He, H., & Zhou, Z. (2017). Electro-Fenton process for water and wastewater treatment. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 47(21), 2100-2131. <https://doi.org/10.1080/10643389.2017.1405673>
- Heidarinejad, Z., Dehghani, M. H., Heidari, M., Javedan, G., Ali, I., & Sillanpää, M. (2020).

- Methods for preparation and activation of activated carbon: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 18, 393-415. <https://doi.org/10.1007/s10311-019-00955-0>
- Ho, Y. S., & McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process biochemistry*, 34(5), 451-465. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5)
- Hu, Z., Srinivasan, M. P., & Ni, Y. (2001). Novel activation process for preparing highly microporous and mesoporous activated carbons. *Carbon*, 39(6), 877-886. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00198-6](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00198-6)
- Ibañez, E. F. (2002). Étude de la carbonisation et l'activation de précurseurs végétaux durs et mous these de doctorat Université de Neuchâtel, Canada.
- Ikehata, K., & El-Din, M. G. (2006). Aqueous pesticide degradation by hydrogen peroxide/ultraviolet irradiation and Fenton-type advanced oxidation processes: a review. *Journal of Environmental Engineering and Science*, 5(2), 81-135.
- Jain, P., Raghav, S., & Kumar, D. (2021). Advanced oxidation technologies for the treatment of wastewater. *Applied water science: remediation technologies*, 2, 469-484. <https://doi.org/10.1002/9781119725282.ch14>
- Jimenez-Relinque, E., Lee, S. F., Plaza, L., & Castellote, M. (2022). Synergetic adsorption–photocatalysis process for water treatment using TiO₂ supported on waste stainless steel slag. *Environmental Science and Pollution Research*, 29(26), 39712-39722. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-18728-8>
- Johnson, R. D., & Arnold, F. H. (1995). The Temkin isotherm describes heterogeneous protein adsorption. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Protein Structure and Molecular Enzymology*, 1247(2), 293-297. [https://doi.org/10.1016/0167-4838\(95\)00006-G](https://doi.org/10.1016/0167-4838(95)00006-G)
- Kalam, S., Abu-Khamsin, S. A., Kamal, M. S., & Patil, S. (2021). Surfactant adsorption isotherms: A review. *ACS omega*, 6(48), 32342-32348. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c04661>
- Kim, S. B., & Hong, S. C. (2002). Kinetic study for photocatalytic degradation of volatile organic compounds in air using thin film TiO₂ photocatalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 35(4), 305-315. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(01\)00274-0](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(01)00274-0)
- Králík, M. (2014). Adsorption, chemisorption, and catalysis. *Chemical Papers*, 68(12), 1625-1638. <https://doi.org/10.2478/s11696-014-0624-9>
- Kula, I., Uğurlu, M., Karaoğlu, H., & Celik, A. (2008). Adsorption of Cd (II) ions from aqueous solutions using activated carbon prepared from olive stone by ZnCl₂ activation. *Bioresource technology*, 99(3), 492-501. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.01.015>
- Leyva-Ramos, R., Ocampo-Perez, R., & Mendoza-Barron, J. (2012). External mass transfer and hindered diffusion of organic compounds in the adsorption on activated carbon cloth. *Chemical Engineering Journal*, 183, 141-151. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.12.046>
- Li, S., Han, K., Li, J., Li, M., & Lu, C. (2017). Preparation and characterization of super activated carbon produced from gulfweed by KOH activation. *Microporous and Mesoporous Materials*, 243, 291-300. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.02.052>

- Liang, Q., Liu, Y., Chen, M., Ma, L., Yang, B., Li, L., & Liu, Q. (2020). Optimized preparation of activated carbon from coconut shell and municipal sludge. *Materials Chemistry and Physics*, *241*, 122327. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.12232>
- Liang, W., Li, J., & Jin, Y. (2012). Photo-catalytic degradation of gaseous formaldehyde by TiO₂/UV, Ag/TiO₂/UV and Ce/TiO₂/UV. *Building and environment*, *51*, 345-350. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2011.12.007>
- Lim, W. C., Srinivasakannan, C., & Balasubramanian, N. (2010). Activation of palm shells by phosphoric acid impregnation for high yielding activated carbon. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, *88*(2), 181-186. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2010.04.004>
- Liu, H., Liu, J., Huang, H., Evrendilek, F., Wen, S., & Li, W. (2021). Optimizing bioenergy and by-product outputs from durian shell pyrolysis. *Renewable Energy*, *164*, 407-418. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.09.044>
- Liu, Q. S., Zheng, T., Wang, P., Jiang, J. P., & Li, N. (2010). Adsorption isotherm, kinetic and mechanism studies of some substituted phenols on activated carbon fibers. *Chemical engineering journal*, *157*(2-3), 348-356. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.11.013>
- Liu, S., Yu, J., & Jaroniec, M. (2010). Tunable photocatalytic selectivity of hollow TiO₂ microspheres composed of anatase polyhedra with exposed {001} facets. *Journal of the American Chemical Society*, *132*(34), 11914-11916. <https://doi.org/10.1021/ja105283s>
- Liu, X., Zhou, Y., Zhang, J., Luo, L., Yang, Y., Huang, H., Hui, P., Lin, T., & Mu, Y. (2018). Insight into electro-Fenton and photo-Fenton for the degradation of antibiotics: Mechanism study and research gaps. *Chemical Engineering Journal*, *347*, 379-397. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.04.142>
- Lozano-Castelló, D., Calo, J. M., Cazorla-Amorós, D., & Linares-Solano, A. (2007). Carbon activation with KOH as explored by temperature programmed techniques, and the effects of hydrogen. *Carbon*, *45*(13), 2529-2536. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.08.021>
- Lua, A. C., & Yang, T. (2004). Effects of vacuum pyrolysis conditions on the characteristics of activated carbons derived from pistachio-nut shells. *Journal of colloid and interface science*, *276*(2), 364-372. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.03.071>
- Luo, Y., Li, D., Chen, Y., Sun, X., Cao, Q., & Liu, X. (2019). The performance of phosphoric acid in the preparation of activated carbon-containing phosphorus species from rice husk residue. *Journal of Materials Science*, *54*(6), 5008-5021. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-03220-x>
- Mahamad, M. N., Zaini, M. A. A., & Zakaria, Z. A. (2015). Preparation and characterization of activated carbon from pineapple waste biomass for dye removal. *International Biodeterioration & Biodegradation*, *102*, 274-280. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2015.03.009>
- Macías-García, A., García-Sanz-Calcedo, J., Carrasco-Amador, J. P., & Segura-Cruz, R. (2019). Adsorption of paracetamol in hospital wastewater through activated carbon

- filters. *Sustainability*, 11(9), 2672. <https://doi.org/10.3390/su11092672>
- Marsh, H. (2006). CHAPTER 2-activated carbon (origins) In: Marsh H, Rodríguez-Reinoso F, editors. Activated carbon.
- Merle, T. (2009). Couplage des procédés d'adsorption et d'ozonation pour l'élimination de molécules bio-récalcitrantes. Thèse de doctorat. Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse.
- Mi, T., Chen, L., Xin, S.-z., Yu, X.-m., 2015. Activated Carbon from the Chinese Herbal Medicine Waste by H₃PO₄ Activation. *Journal of Nanomaterials*,. <https://doi.org/10.1155/2015/910467>
- Miditana, S. R., Tirukkovalluri, S. R., & Imandi, M. R. (2022). Review on the synthesis of doped TiO₂ nanomaterials by Sol-gel method and description of experimental techniques. *Journal of Water and Environmental Nanotechnology*, 7(2), 218-229.
- Mohajerani, M., Mehrvar, M., & Ein-Mozaffari, F. (2010). Recent achievements in combination of ultrasonolysis and other advanced oxidation processes for wastewater treatment. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 8(1). <https://doi.org/10.2202/1542-6580.2216>
- Munoz, M., de Pedro, Z. M., Casas, J. A., & Rodriguez, J. J. (2015). Preparation of magnetite-based catalysts and their application in heterogeneous Fenton oxidation—a review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 176, 249-265. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.04.003>
- Musah, M., Azeh, Y., Mathew, J. T., Umar, M. T., Abdulhamid, Z., & Muhammad, A. I. (2022). Adsorption kinetics and isotherm models: a review. *CaJoST*, 4(1), 20-26. I: <https://dx.doi.org/10.4314/cajost.v4i1.3>
- Nachenius, R.W., Ronsse, F., Venderbosch, R.H., Prins, W. (2013). *Advances in Chemical Engineering*, Volume 42, 76-134. Chapter: Biomass Pyrolysis Publisher: Academic Press Editors: D.Y. Murzin. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-386505-2.00002-X>
- Naji, S. Z., & Tye, C. T. (2022). A review of the synthesis of activated carbon for biodiesel production: Precursor, preparation, and modification. *Energy Conversion and Management: X*, 13, 100152. <https://doi.org/10.1016/j.ecmx.2021.100152>.
- Neme, I., Gonfa, G., & Masi, C. (2022). Activated carbon from biomass precursors using phosphoric acid: A review. *Heliyon*. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e11940>
- Neto, V. D. O. S., Raulino, G. S. C., Paulo de Tarso, C. F., Araújo-Silva, M. A., & do Nascimento, R. F. (2013). Equilibrium and kinetic studies in adsorption of toxic metal ions for wastewater treatment. *viewpoints*, 7, 8.
- Nor, N. M., Lau, L. C., Lee, K. T., & Mohamed, A. R. (2013). Synthesis of activated carbon from lignocellulosic biomass and its applications in air pollution control—a review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1(4), 658-666. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.09.017>
- Oboh, I. O., Aluyor, E. O., & Audu, T. O. (2011). Application of *Luffa cylindrica* in natural form as biosorbent to removal of divalent metals from aqueous solutions-kinetic and equilibrium study. *Waste Water-Treatment and Reutilization*. InTech, 195-212. books.google.com.

- Oubenali, M. (2011). Synthèse par dépôt chimique en phase vapeur catalytique (C-CVD) de nanostructures de carbone et leurs applications en catalyse et pour des matériaux composites, Thèse de doctorat Université de Toulouse.
- Pallarés, J., González-Cencerrado, A., & Arauzo, I. (2018). Production and characterization of activated carbon from barley straw by physical activation with carbon dioxide and steam. *Biomass and bioenergy*, *115*, 64-73. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2018.04.015>
- Panić, V., Šešlija, S. I., Nešić, A., & Veličković, S. (2013). Adsorption of azo dyes on polymer materials. *Hemijska industrija*, *67*(6), 881-900. <https://doi.org/10.2298/HEMIND121203020P>
- Patel, R. K., Prasad, R., Shankar, R., Khare, P., & Yadav, M. (2021). Adsorptive removal of methylene blue dye from soapnut shell & pineapple waste derived activated carbon. *International Journal of Engineering, Science and Technology*, *13*(1), 81-87. <https://doi.org/10.4314/ijest.v13i1.12S>
- Perrard, A., Joly, J., Bourane, A., Olry, P., & Gallezot, P. (2006). Nouveaux catalyseurs métalliques supportés sur tissus de carbone activé à base de cellulose. *actualite chimique*, *295*, 104.
- Podder, M. S., & Majumder, C. B. (2016). Studies on the removal of As (III) and As (V) through their adsorption onto granular activated carbon/MnFe₂O₄ composite: isotherm studies and error analysis. *Composite Interfaces*, *23*(4), 327-372. <https://doi.org/10.1080/09276440.2016.1137715>
- Prieto, O., Feroso, J., Nuñez, Y., Del Valle, J. L., & Irusta, R. (2005). Decolouration of textile dyes in wastewaters by photocatalysis with TiO₂. *Solar Energy*, *79*(4), 376-383. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2005.02.023>
- Salih, S. J., Kareem, A. S. A., & Anwer, S. S. (2022). Adsorption of anionic dyes from textile wastewater utilizing raw corncob. *Heliyon*, *8*(8). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e10092>
- Sampranpiboon, P., Charnkeitkong, P., & Feng, X. (2014). Equilibrium isotherm models for adsorption of zinc (II) ion from aqueous solution on pulp waste. *WSEAS Transactions on Environment and Development*, *10*, 35-47.
- Sana, N. (2015). Application des tiges de dattes dans l'adsorption de métaux toxiques de l'eau. Thèse de doctorat Université Badji Mokhtar. Annaba
- Sartape, A. S., Mandhare, A. M., Jadhav, V. V., Raut, P. D., Anuse, M. A., & Kolekar, S. S. (2017). Removal of malachite green dye from aqueous solution with adsorption technique using Limonia acidissima (wood apple) shell as low cost adsorbent. *Arabian Journal of Chemistry*, *10*, S3229-S3238. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.12.019>
- Saygılı H, Güzel F (2016) High surface area mesoporous activated carbon from tomato processing solid waste by zinc chloride activation: process optimization, characterization and dyes adsorption. *J Clean Prod* *113*:995–1004. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.12.055>
- Sires, I., Oturan, N., Oturan, M. A., Rodríguez, R. M., Garrido, J. A., & Brillas, E. (2007). Electro-Fenton degradation of antimicrobials triclosan and triclocarban. *Electrochimica*

- Acta*, 52(17), 5493-5503. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.03.011>
- Shaykhi Mehrabadi, Z. (2016). Performance of advanced oxidation process (UV/O₃/H₂O₂) degrading amoxicillin wastewater: A comparative study. *Journal of applied research in water and wastewater*, 3(1), 222-231.
- Stefanidis, S. D., Kalogiannis, K. G., Iliopoulou, E. F., Michailof, C. M., Pilavachi, P. A., & Lappas, A. A. (2014). A study of lignocellulosic biomass pyrolysis via the pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 105, 143-150. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.10.013>
- Thitame, P. V., & Shukla, S. R. (2016). Adsorptive removal of reactive dyes from aqueous solution using activated carbon synthesized from waste biomass materials. *International journal of environmental science and technology*, 13, 561-570. <https://doi.org/10.1007/s13762-015-0901-3>.
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and applied chemistry*, 87(9-10), 1051-1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
- Triquet, T. (2021). Procédé hybride couplant adsorption et photocatalyse pour le traitement de l'eau: élimination de la ciprofloxacine par des fibres de charbon actif fonctionnalisées avec du TiO₂, Thèse de doctorat, université de toulouse.
- Tsibranska, I., & Hristova, E. (2011). Comparison of different kinetic models for adsorption of heavy metals onto activated carbon from apricot stones. *Bulg. Chem. Commun*, 43(3), 370-377
- Turp, S. M., Turp, G. A., Ekinci, N., & Özdemir, S. (2020). Enhanced adsorption of methylene blue from textile wastewater by using natural and artificial zeolite. *Water Science and Technology*, 82(3), 513-523. <https://doi.org/10.2166/wst.2020.358>
- Vadi, M., Mansoorabad, A. O., Mohammadi, M., & Rostami, N. (2013). Investigation of Langmuir, Freundlich and Temkin adsorption isotherm of tramadol by multi-wall carbon nanotube. *Asian Journal of Chemistry*, 25(10), 5467.
- Vijayaraghavan, K. T. V. N., Padmesh, T. V. N., Palanivelu, K., & Velan, M. (2006). Biosorption of nickel (II) ions onto *Sargassum wightii*: application of two-parameter and three-parameter isotherm models. *Journal of hazardous materials*, 133(1-3), 304-308. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.10.016>
- Wang, J. L., & Xu, L. J. (2012). Advanced oxidation processes for wastewater treatment: formation of hydroxyl radical and application. *Critical reviews in environmental science and technology*, 42(3), 251-325. <https://doi.org/10.1080/10643389.2010.507698>
- Wei, Z., Fang, Y., Wang, Z., Liu, Y., Wu, Y., Liang, K., Yan, J., Pan, Z., Hu, G. (2019). pH effects of the arsenite photocatalytic oxidation reaction on different anatase TiO₂ facets. *Chemosphere*, 225, 434-442. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.03.017>
- Xu, J., Chen, L., Qu, H., Jiao, Y., Xie, J., & Xing, G. (2014). Preparation and characterization of activated carbon from reedy grass leaves by chemical activation with H₃PO₄. *Applied Surface Science*, 320, 674-680. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.08.178>

- Yahiaoui, I., Aissani-Benissad, F., Fourcade, F., & Amrane, A. (2013). Removal of tetracycline hydrochloride from water based on direct anodic oxidation (Pb/PbO₂ electrode) coupled to activated sludge culture. *Chemical engineering journal*, 221, 418-425. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.01.091>
- Yargıç, A. Ş., Şahin, R. Y., Özbay, N., & Önal, E. (2015). Assessment of toxic copper (II) biosorption from aqueous solution by chemically-treated tomato waste. *Journal of Cleaner Production*, 88, 152-159. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.05.087>.
- Zaviska, F., Drogui, P., Mercier, G., & Blais, J. F. (2009). Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires. *Revue des sciences de l'eau*, 22(4), 535-564. <https://doi.org/10.7202/038330ar>
- Zhang, Z., Luo, X., Liu, Y., Zhou, P., Ma, G., Lei, Z., & Lei, L. (2015). A low cost and highly efficient adsorbent (activated carbon) prepared from waste potato residue. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 49, 206-211. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2014.11.024>
- Zheng, X., Xu, S., Wang, Y., Sun, X., Gao, Y., & Gao, B. (2018). Enhanced degradation of ciprofloxacin by graphitized mesoporous carbon (GMC)-TiO₂ nanocomposite: Strong synergy of adsorption-photocatalysis and antibiotics degradation mechanism. *Journal of colloid and interface science*, 527, 202-213. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.05.054>
- Zhou, S., Zhang, M., Zhu, L., Zhao, X., Chen, J., Chen, W., & Chang, C. (2023). Hydrolysis of lignocellulose to succinic acid: a review of treatment methods and succinic acid applications. *Biotechnology for Biofuels and Bioproducts*, 16(1), 1-17. <https://doi.org/10.1186/s13068-022-02244-5>
- Zuo, L., Ai, J., Fu, H., Chen, W., Zheng, S., Xu, Z., & Zhu, D. (2016). Enhanced removal of sulfonamide antibiotics by KOH-activated anthracite coal: batch and fixed-bed studies. *Environmental Pollution*, 211, 425-434. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.12.064>

Chapitre II

Matériaux et techniques expérimentales

Chapitre II : Matériaux et techniques expérimentales

Récemment, plusieurs études se sont intéressées à la valorisation des matériaux naturels, même si l'utilisation de déchets de biomasse lignocellulosique issus de l'agriculture ou de la forêt pour développer des procédés permettant de les traiter en vue d'une utilisation avec les eaux usées textiles peut poser de problème. À cette fin, notre recherche vise à déterminer le potentiel des fibres lignocellulosique d'opuntia ficus indica à être utilisées comme matières premières pour le développement d'adsorbants modifiés et pour la production de charbon actif par activation chimique de deux réactifs utilisant l'acide (H_3PO_4) et l'alcali (KOH). Ces adsorbants préparés ont été utilisés dans deux procédés (adsorption et couplage AD-OX) pour l'élimination du colorant textile (Rouge Bemacide).

Dans ce chapitre, nous présentons les matériels et les méthodes de caractérisation (qualitative et quantitative) ainsi que certaines propriétés physicochimiques afin de réaliser la présente étude.

II.1. Matériaux

II.1.1. Produits chimiques utilisés

Dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé quelques produits chimiques nécessaires à l'élaboration des manipulations ; ils sont donnés dans le (Tableau II-1) dans lequel on précise la pureté et l'origine.

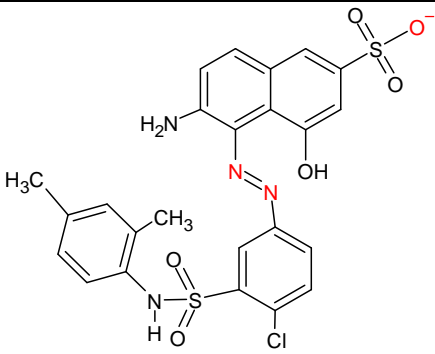
Tableau II-1. Produits utilisés dans le présent travail.

Produits utilises	Formule chimique	Pureté	Origine
Rouge Bimacid	$C_{24}H_{20}O_6N_4S_2NaCl$	99%	Soitex Tlemcen
Sodium hydroxide	NaOH	98%	Sigma-Aldrich
Hypochlorite de Sodium (L'eau de javel)	NaClO	12%	Fabrication des détergents zone industriel -N 29- Setif
Acide chlore hydrique	HCl	37%	TEKKIM
Sulfate de Potassium	K_2SO_4	99%	MERCK
Acide sulfurique	H_2SO_4	98%	Sigma-Aldrich
Acide phosphorique	H_3PO_4	85%	Riedel-de Haën
Potassium hydroxyde	KOH	90%	TEKKIM
Dioxyde de titane	TiO_2	99,6%	MERCK
chlorure de sodium	NaCl	99,5%	Prolabo
Sodium carbonate	Na_2CO_3	99,5%	Sigma-Aldrich
Peroxyde d'hydrogène	H_2O_2	30%	MERCK
Iodure de potassium	KI	99,5%	Sigma-Aldrich
Iodine	I_2	99,8%	Sigma-Aldrich
Sodium thiosulfate	$Na_2S_2O_3$	99%	Sigma-Aldrich

II.1.2. Colorant textile

Le colorant utilisé dans ce travail est le Rouge Bemacide, qui appartient à la famille des colorants anioniques (acides) et chimiques (azoïques). Il s'agit d'un colorant industriel synthétique utilisé pour la teinture des textiles chimiques de nature polyamide et laine, provenant de l'industrie textile algérienne, SOITEX à Tlemcen. Les propriétés physicochimiques sont regroupées dans le (Tableau II-2).

Tableau II-2. Propriétés physico-chimiques du Rouge Bemacide

Caractérisations physicochimique	Rouge Bemacide
Structure chimique	
Formule chimique	C ₂₄ H ₂₀ O ₆ N ₄ S ₂ NaCl
Masse Molaire (g.mol ⁻¹)	583
pH	5,53
Solubilité dans l'eau	Elevé
Longueur d'onde maximale λ _{max}	504
Aspect	Poudre rouge

II.1.3. Figue de barbarie (*Opuntia ficus indica*)

II.1.3.1. Définition

La figue de barbarie est une plante succulente appartenant à la famille des Cactacées. Le Mexique, dont est originaire cette plante, est une région semi-aride. Depuis le XVI^{ème} siècle, la culture de cette plante s'est répandue dans le bassin méditerranéen de l'Afrique du Nord (Algérie, Tunisie et Maroc), mais aussi dans les pays du sud, notamment l'Afrique du Sud, Madagascar, l'Inde, l'Australie et d'autres pays voisins de ces pays (Boutakiout, 2015) Pour illustrer parfaitement cette plante, les cactus ont reçu plusieurs noms:

- Nom scientifique : *Opuntia ficus indica*
- Noms berbères : El hendi, sabara, karmouss nsarra
- Noms français : Figue de Barbarie, nopal, figue indienne
- Nom anglais : Prickly pear

On en distingue deux types, car bien connus et répandus dans les pays du Maghreb, notamment en Algérie, il s'agit d'*Opuntia ficus indica* (inermes ou sans épines) et *Opuntia megacantha* (épineuse).

II.1.3.2. Description morphologie

La figue de barbarie se caractérise par ses tiges succulentes, ovales et plates en forme de raquette, réunies en un arbre aux branches de différentes tailles, allant de 3 à 4 mètres de longueur. La raquette mesure 30 à 40 centimètres de long, et de couleur verte. Colorée et recouverte d'une cuticule cireuse (cuticule) qui limite et protège la transpiration de la plante tout en assurant la fonction de la chlorophylle à la place de la feuille. Leur surface est recouverte de cellules dans lesquelles naissent des branches caduques, fragiles et éphémères, sur les branches en formation, qui, surtout au début du printemps, portent des épines. En vieillissant, les branches inférieures finiront par se lignifier, formant le véritable tronc. Cela donne au cactus une abondance de fleurs et de fruits. Les fleurs apparaissent sur le dessus de la raquette, mesurent 4 à 10 cm de large et se distinguent par différentes couleurs (jaune, orange, rouge) (Hawkes, 2015 ; Boutakiout, 2015).

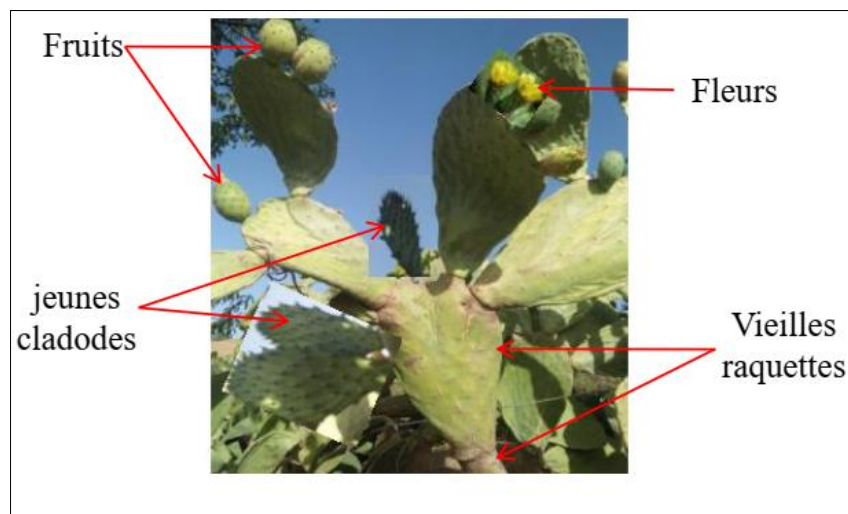


Figure II-1. Description morphologique de la figue de barbarie (*Opuntia ficus indica*)

La figue de barbarie est utilisée dans de nombreux domaines, notamment en médecine. Le (Tableau II-3) représente les différentes utilisations de la figue de barbarie.

Tableau II-3. Valorisation de la figue de barbarie et leurs utilisations possibles dans différents domaines (Arba, M. 2009).

Domaine d'utilisations	Utilisations
Production de légume	Les jeunes de cladodes sont consommés comme légumes feuilles (épinards, laitue), car ils sont fibreux et ils contiennent des valeurs nutritives. Ils sont riches en eau, en hydrates de carbone, en protéines, et vitamines C et β - carotène.
Produits cosmétiques et	Le mucilage des raquettes est utilisé dans la fabrication des

pharmaceutiques	<p>champoings, et assouplissants des cheveux, crèmes dermiques, laits hydratants.</p> <p>Réduire le taux de cholestérols dans le sang.</p> <p>Poudre séchée de raquettes ont effet sur le contrôle du sucre et du cholestérol dans le sang.</p> <p>Les fleurs d'opuntia sont utilisées comme le thé pour remède aux maux des reines.</p> <p>Les gélules à base de fleurs séchées sont utilisées comme régulation diurétique et comme traitement de la dysfonction de la prostate.</p> <p>Utilisation l'huile essentielle extrant à des graines des fruits de la figue de barbarie comme antiride naturel et pour la fabrication des crèmes dermiques antirides, car il est riche en acides gras polyinsaturés.</p>
Produits agro-alimentaires industriels	<p>Les jeunes cladodes peuvent être conservés dans une boîte conserve et ils sont utilisés comme tradition alimentaire dans les pays (Mexique, USA)</p> <p>Les fruits de cactus sont utilisés en confiture, jus, miel</p> <p>Production le colorant naturel biochimique de couleur rouge carmin à partir les cochenilles (<i>Dactylopius opuntiae</i>) qui sont des insectes hôtes du cactus</p> <p>Production du biogaz par la fermentation naturelle</p>
Autres utilisations	<p>Les résidus de la figue de barbarie, come la raquette et autres parties de cette plante, sont utilisés comme un excellent engrais vert. Elles sont utilisées comme combustible, car la plante fournit un excellent bois de chauffage et une flamme éclairante.</p> <p>Production de fourrage pour le bétail.</p>

II.1.4. Elaboration des adsorbants

II.1.4.1. Traitement des fibres *opuntia ficus indica*

Les raquettes d'*opuntia ficus indica* ont été collectées de la zone ZELGOU, de la région de ZEBOUDJA (CHLEF) comme indiquer sur la (Figure II-2).

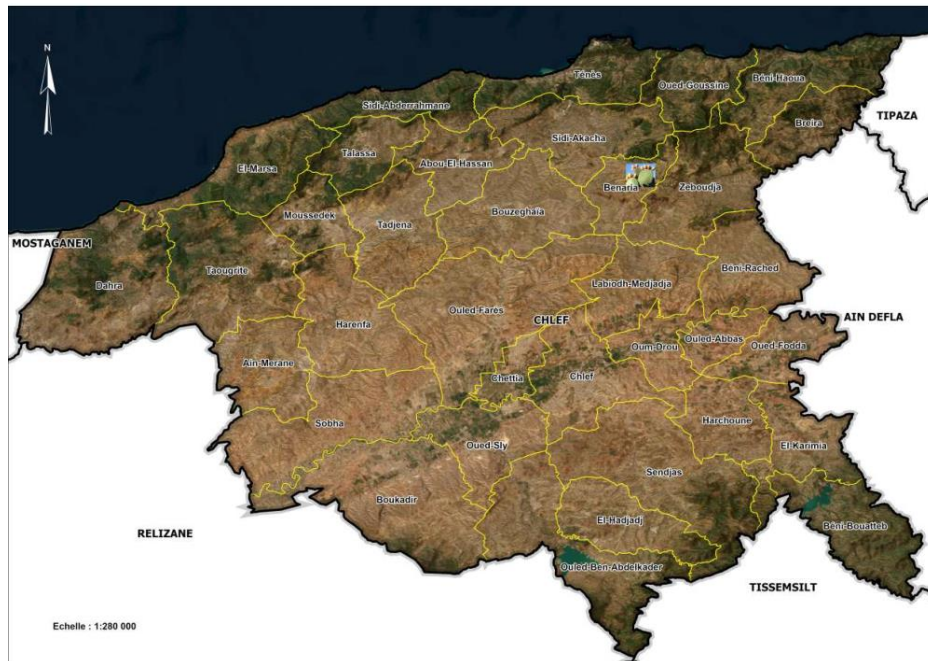


Figure II-2. Localisation de la plante d'opuntia ficus indica utilisées dans cette étude.

Le traitement des fibres opuntia ficus indica comporte cinq étapes physiques et chimiques qui sont : le concassage, le lavage, le séchage, le broyage et le tamisage.

- **Concassage** est effectué à l'aide d'un marteau pour l'écraser afin de faciliter le retrait des fibres de l'ancienne raquette. La (Figure II-3) représente les fibres que nous avons obtenues à partir de cette étape.



Figure II-3. Représentation des fibres des vieilles raquettes

- **Lavage**

Les traitements de lavage utilisant différents produits (eau distillée, NaOH et NaClO) visent à éliminer les impuretés ou matières non cellulosiques : cires, pectines, graisses, colorants naturels, etc. Les propriétés des fibres traitées auront des valeurs de fidélité plus élevées. Ces traitements révèlent un maximum de sites sur la paroi de la fibre, augmentant ainsi la capacité d'adsorption de la fibre. Le processus de lavage passe par trois étapes,

chacune suivie d'une étape de séchage :

- 1- Répéter le lavage plusieurs fois avec de l'eau distillée bouillie pendant 15 minutes. Rincer ensuite à l'eau distillée et sécher pendant 24 heures.
- 2- Laver avec de la soude NaOH à 12% pendant 15 minute, répéter plusieurs fois, puis rincer à l'eau distillée, puis sécher pendant 24 heures.
- 3- Blanchir avec de l'eau de Javel, rincer à l'eau distillée et sécher à 60°C pendant 24 heures.

La (Figure II-4) représente les étapes de traitement.

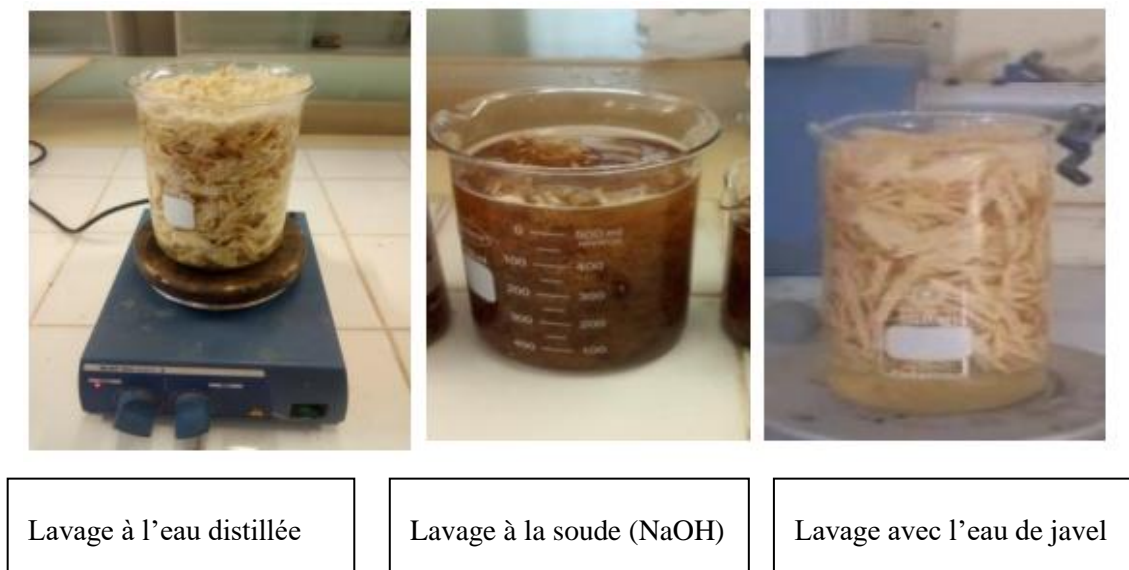


Figure II-4. Etapes de traitement des fibres

➤ ***Broyage et tamisage***

Après le séchage, les fibres traitées broyées et tamisées à l'aide des tamis de différents diamètres 315, 200, 150 et 80 μm . Le produit final est représenté par la figure suivante.



Figure II-5. Fibres d'opuntia ficus indica sous forme poudre

II.1.4.2. Préparation les charbons actifs

Les charbons actifs ont été préparé à partir les cordes d'opuntia ficus indica (matériau brut) où les cordes ont été directement imprégnée d'agents d'activation chimique (acide et base). Les cordes broyés et tamisés ont été traités avec des solutions de H_3PO_4 et KOH à température ambiante pendant 24 h dans le rapport d'imprégnation de 50%. Ensuite les mélanges ont été séchée à température $80^\circ C$ pendant 24h dans une étuve. Après cette période, les échantillons imprégnés (OFIC- H_3PO_4 et OFIC- KOH) étaient prêts pour la carbonisation et l'activation, qui ont été réalisées simultanément. Les échantillons imprégnés ont ensuite été carbonisés dans un réacteur à lit fixe en acier inoxydable (Figure II-6) équipé d'un capteur automatique programmé à $600^\circ C$ sous un flux d'azote (N_2) de $100\text{ cm}^3/\text{min}$ et à une vitesse de chauffe de $10^\circ C/\text{min}$, et maintenus à cette température pendant 1 h (Ulusal et al., (2021). Le réacteur est refroidi à température ambiante par convection naturelle. Les charbons actifs obtenus ($CA_{H_3PO_4}$, CA_{KOH}) ont été retirés du réacteur et lavés avec de l'eau distillée chaude pour éliminer les agents chimiques de la surface et les pores et les autres résidus organiques et inorganiques jusqu'à ce que le pH est égal 7. Les charbons actifs obtenus ont été séchés puis conservés dans une bouteille en verre pour d'autres études de caractérisation et d'adsorption.

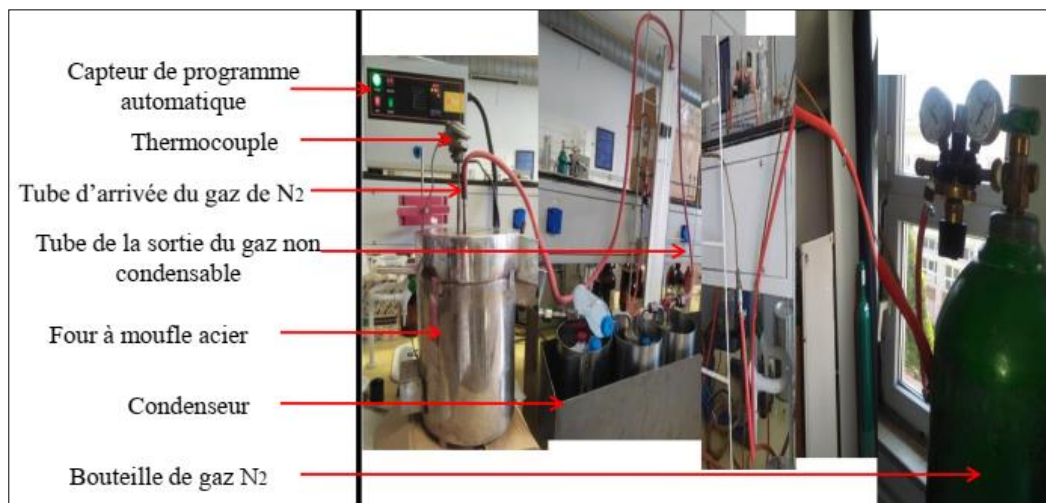


Figure II-6. Photo du réacteur de la pyrolyse

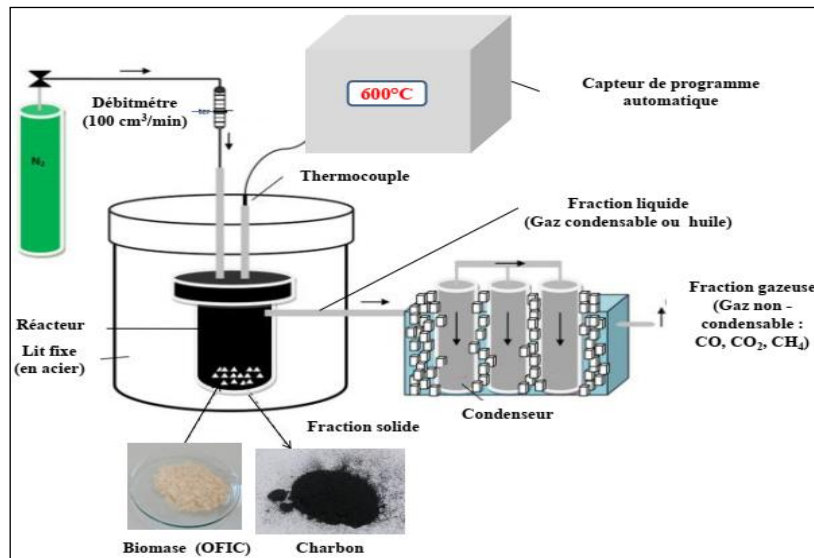


Figure II-7. Schéma représentatif le principe d'un réacteur de pyrolyse

- Les étapes d'élaboration des adsorbants (OFIC, $CA_{H_3PO_4}$, CA_{KOH}) sont résumées dans le diagramme suivant :

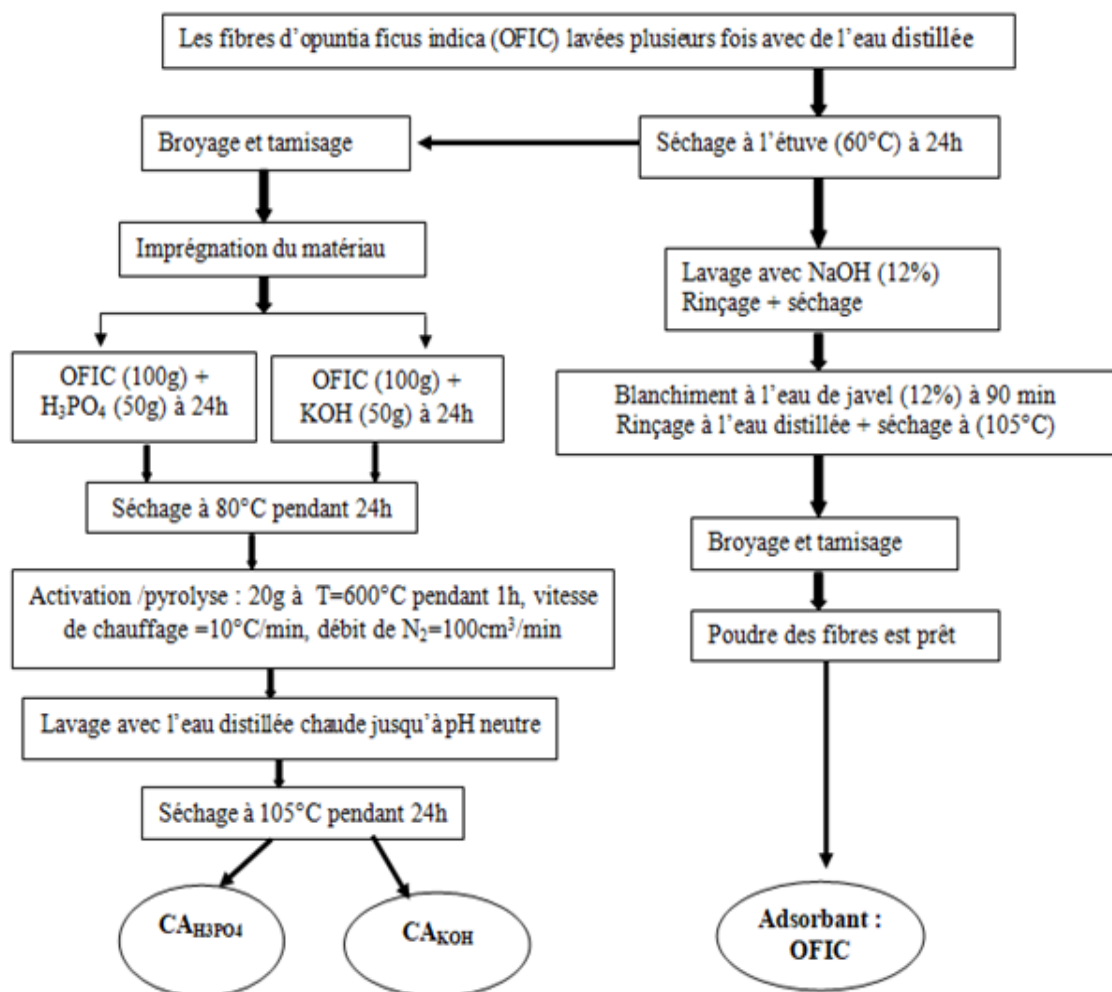


Figure II-8. Protocole expérimentale de la préparation des adsorbants

II.2. Méthodes de caractérisation des propriétés physico-chimiques des matériaux

- Détermination des composants lignocellulosique de la biomasse (opuntia ficus indica) ;
- Taux de cendre
- Taux d'humidité
- Matière volatiles
- Densité réelle
- Masse volumique apparente
- Rendement de charbons actifs
- Degré d'activation
- pH et pH_{pcz}
- Méthode de Boehm
- Indice d'iode
- Analyse thermique différentielle et thermogravimétrie (ATD/ATG) ;
- Fluorescence des rayons X (FRX)
- Diffraction des rayons X (DRX)
- Microscopie Électronique à Balayage (MEB-EDX)
- Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)
- Méthode BET

II.2.1. Détermination des composants lignocellulosique de la biomasse (opuntia ficus indica)

II.2.1.1. Taux d'holocellulose

L'holocellulose est constituée de cellulose et de toutes hémicelluloses et qui est obtenue après élimination les extraits et la lignine du matériau naturel d'origine (Yang & Berglund, 2021). Holocellulose est représentée comme la fraction polysaccharide totale du bois et autres matériau lignocellulosique.

Pour déterminer la composition en holocellulose (cellulose + hémicellulose) de fibre d'opuntia ficus indica, on suit la méthode de Wise (1946) (Mansouri, S et al., 2012). On prend 4g du matériau (OFIC) est imprégné dans une solution de (160 ml d'eau distillée, 1,5g de chlorite de sodium (NaClO₂) et 0,5ml d'acide acétique glacial). Le mélange est porté à ébullition et maintenu sous agitation pendant 1h en ajoutant chaque fois des quantités égales de chlorite de sodium (NaClO₂) et d'acide acétique glacial jusqu'à ce que le résidu du matériau formé se décolore, ce qui correspond à la dégradation de la lignine. Après filtration et lavage avec de l'eau distillée, le résidu obtenu est séché à 70°C dans l'étuve pendant 24h. Enfin, après refroidissement dans un dessiccateur, la masse du produit obtenu sera déterminée.

$$\text{Taux d'holocellulose (\%)} = \left(\frac{m_1 - m_2}{m_1} \right) \times 100 \quad (\text{II-1})$$

Avec:

m_1 : la masse initiale du matériau OFIC en (g)

m_2 : la masse finale du résidu (pâte d'holocellulose) en (g)

II.2.1.2. Taux de l' α -cellulose

La teneur en α -cellulose est déterminée à partir du résidu récupéré après le dosage de l'holocellulose en suivant la norme TAPPI T203 om-88 (Mansouri, S et al., 2012). On prélève environ 2g de pâte d'holocellulose que l'on place par la suite dans bucher on ajoute 10 mL de soude à 17,5% à température ambiante avec le mélange, puis on agite doucement pendant 2 min avec une baguette de verre. Après 5 min on rajoute 5 mL de la solution de soude 17,5%. Le mélange obtenu est laissé reposer à 30 min. Ensuite on ajoute 33 mL de l'eau distillée dans un bucher pour arrêter l'attaque alcaline. Après 1h, le contenu du bécher filtré, laver le résidu avec 100 mL d'une solution de NaOH à 8,3%, les résidus d' α -cellulose sont ensuite lavés avec de l'eau distillée et 15 mL d'acide acétique CH_3COOH à 10% sont ajoutés pour neutraliser les résidus de NaOH restants. On vérifie avec l'ajout de l'eau distillée à pH jusqu'à 7. Le résidu obtenu est séché à 70°C dans l'étuve pendant 24h, ensuite on le place au dessiccateur pour refroidir.

$$\alpha - cellulose (\%) = \frac{\text{masse du résidu sec}(g)}{\text{masse d'holocellulose}(g)} \times 100 \quad (\text{II-2})$$

II.2.1.3. Taux de l'hémicellulose

Pour déterminer le pourcentage de l'hémicellulose, on récupère le filtrat qui obtenu à partir la séparation de α -cellulose et holocellulose. Ce filtrat neutralisé par l'acide acétique. Pour la récupération on centrifuge et on le précipite dans l'éthanol. Après séchage on détermine la masse.

II.2.1.4. Taux de la lignine de klason

Selon la norme standard T222 om-06, nous avons déterminés la lignine insoluble par la méthode de klason, nous avons pesés environ 2g de biomasse (OFIC) qui est placé dans un bucher avec l'acide sulfurique à 72% pendant 2h à la température ambiante. Après, on met l'échantillon dans un ballon puis on ajoute un volume d'eau distillé pour obtenir une solution diluée 3%. Le mélange est porté à l'ébullition et maintenu sous reflux pendant 6h. Le résidu final est lavé, séché dans l'étuve à 105°C et refroidi dans un dessiccateur.

$$\text{Taux de lignine} (\%) = \frac{\text{masse du résidu sec} (g)}{\text{masse de la prise d'essai} (g)} \times 100 \quad (\text{II-3})$$

II.2.1.5. Taux des extractibles avec 1% NaOH

On suivre la méthode T212 om-07 qui permet de déterminer la perte du poids d'un échantillon (biomasse) après extraction avec une solution aqueuse de soude 1%. Dans un bécher de 250ml on ajoute 75ml de la solution de NaOH à 1% à une quantité de biomasse

(OFIC) puis on agite ensuite on ajoute 25ml de la solution de NaOH à 1%. Le bécher est bien bouché et placé dans un bain marie chauffé à $100^{\circ}\text{C}\pm 3^{\circ}\text{C}$ pendant 1h. Après, filtration et lavage avec 100 mL eau distillée chaude, on ajoute 25 mL d'une solution 10 % d'acide acétique pendant 1 min (on réfère cette dernière étape 2 fois). Puis, on fait le lavage avec de l'eau distillée chaude et on sèche dans l'étuve à $105 \pm 3^{\circ}\text{C}$ jusqu'à on obtient une masse constante. Le résidu séché et refroidi dans un dessiccateur.

$$\text{Taux des extractibles avec } 1\% \text{ NaOH} = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100 \quad (\text{II-4})$$

Avec:

m_i : masse initial de OFIC en (g)

m_f : masse finale de OFIC en (g)

II.2.2. Taux des cendres

Il permet de connaitre la part de la matière minérale dans l'adsorbant.

Mode opératoire : on pèse une gamme des trois adsorbants secs (OFIC, $\text{CA}_{\text{H}_3\text{PO}_4}$, CA_{KOH}) et l'introduit dans un creuset à calcination soit m_1 le poids des adsorbants mis dans le creuset. On place ensuite le creuset dans un four à 600°C pendant 3h. Après refroidissement, on pèse à nouveau le creuset, soit le m_2 le poids des cendres dans le creuset. On exprime le taux de cendres par l'équation :

$$C(\%) = \left(\frac{m_2}{m_1}\right) \times 100 \quad (\text{II-5})$$

II.2.3. Taux d'humidité

L'analyse de l'humidité a été déterminée en utilisant un analyseur d'humidité (Precisa, modèle XM60) (Figure II-9) pour trois échantillons (biomasse lignocellulosique (OFIC), charbon actif ($\text{CA}_{\text{H}_3\text{PO}_4}$), (CA_{KOH}) chaque échantillon a été réalisé à une température de 150°C .



Figure II-9. Analyseur d'humidité

II.2.4. Matière volatile

La matière volatile est déterminée par mesure de la perte de masse de l'échantillon sec lors de sa calcination à 600°C dans un four à moufle pendant 3h. La masse des matières volatiles est obtenue par différence entre la masse de matière sèche avant calcination et la masse de matière minérale résiduelle après calcination.

II.2.5. Densité réelle

La densité réelle des échantillons solides est mesuré à l'aide de pycnomètre d'un gaz inerte (hélium) avec un volume d'échantillon entre (0,1-135cm³) en utilisant un analyseur de densité automatique (ULTRAPYC 1200^e) (Figure II-10). On pèse une gamme des trois adsorbants secs (OFIC, CA_{H3PO4}, CA_{KOH}) et les introduits dans un pycnomètre, on répète l'expérience à cinq fois pour chaque adsorbant.

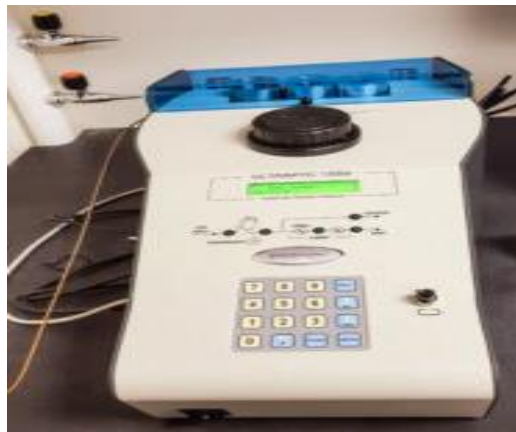


Figure II-10. Analyseur de densité UltraPyc1200e

II.2.6. Masse volumique apparente

Pour déterminer la densité apparente d'un matériau à l'aide d'une éprouvette graduée (10 mL), une procédure simple peut être suivie. Tout d'abord, assurez-vous que l'éprouvette graduée est propre et sèche. Nous utilisons ensuite une balance pour mesurer la masse du tube à essai vide. Nous avons ensuite rempli l'éprouvette graduée avec des échantillons de matériaux (OFIC, CA_{H3PO4} et CA_{KOH}) et tassé légèrement pour éliminer les vides. Ensuite, nous mesurons la masse de chaque matériau. Le volume de ces échantillons peut également être mesuré à l'aide de l'échelle de l'éprouvette graduée. Pour chaque matériau, le test a été répété cinq fois. La densité apparente s'exprime par la relation suivante :

$$\rho_{app} = \frac{m}{V} \quad (\text{II-6})$$

Où :

ρ_{app} : masse volumique apparente (g/cm³) ; m : masse de l'échantillon (g) ; V : volume de l'échantillon (cm³).

II.2.7. Rendement du charbon actif

Le rendement en charbon actif est un facteur important dans le processus de préparation du charbon actif car il est lié au coût de production industrielle. (Zhou et al., 2018). Le rendement est déterminé par l'équation suivante :

$$R\% = \frac{m_f}{m_i} \times 100 \quad (\text{II-7})$$

Où, m_i masse initiale des cordes d'opuntia ficus indica imprégné (g) ; m_f masse finale du charbon actif (g)

II.2.8. Degré d'activation

Le degré d'activation ou (Born-off) est une caractéristique quantitative essentielle du charbon actif. Il est défini comme la perte de masse des fibres d'opuntia ficus indica et la masse finale de charbon activé. L'expression du degré d'activation est donnée par l'équation II-8 suivante :

$$\text{Degré d'activation}(\%) = \frac{m_i - m_{CA}}{m_i} \times 100 \quad (\text{II-8})$$

m_{CA} : masse de charbon active avant lavage (g).

II.2.9. pH et pH_{pzc}

Le pH a été déterminé selon la norme ASTM (873-82) décrite ci-dessous. Dans un petit bécher, 0,5 g de chaque échantillon ($\text{CA}_{\text{H}_3\text{PO}_4}$, CA_{KOH} et OFIC) ont été prélevés dans chaque bécher et ajoutés 20 ml d'eau distillée bouillante, puis mélangés pendant 15 min avec un agitateur magnétique. Après le refroidissement la solution est mesurée par le pH-mètre. Le pH_{pzc} a été déterminé par une méthode électrochimique simple, en ajoutant dans une série de béchers 50ml de NaCl (0,05M), le pH_i de chacun a été ajusté à des valeurs précises de 2 à 12 par addition de NaOH et HCl 0,1M) ensuite 0,5g des adsorbants (OFIC, $\text{CA}_{\text{H}_3\text{PO}_4}$ et CA_{KOH}) ont été ajoutés à chaque béchers. Les suspensions ont été maintenues en agitation constante à température ambiante pendant 48 h, afin de déterminer le pH final.



Figure II-11. pH-mètre

II.2.10. Méthode de Boehm

La détermination de la surface fonctionnelle acide ou basique du charbon actif peut être effectuée selon la méthode de Boehm (Ektepe et al., 2017). Pour neutraliser les groupes acides et basiques, 50 mL de quatre solutions telles que NaOH, HCl, Na₂CO₃ et NaHCO₃ pour une concentration de 0,05N ont été préparés. Pour chaque solution, on a ajouté 1g de chaque échantillon (CA_{H3PO4} et CA_{KOH}) et maintenu sous agitation constante pendant 72 heures. Après filtration, les solutions basiques ont été titrées avec HCl (0,1N) et la solution acide avec NaOH (0,1N). Les nombres de sites des fonctions acides ou basiques ont été déterminés selon l'équation suivante:

$$n_{geq}(R) = N_0 \times V_0 - N_f \times V_f \quad (II-9)$$

Où, N_0V_0 représente le nombre de gramme équivalent avant la réaction, N_fV_f est le nombre de gramme équivalent après la réaction et $n_{geq}(R)$ est le nombre de gramme équivalent ayant réagi.

II.2.11. Indice d'iode

Pour déterminer la surface disponible de l'adsorbant pour l'adsorption (micropores) nous avons effectués le test de l'indice d'iode. L'indice d'iode (en mg/g) est la quantité en milligramme d'iode adsorbée par gramme de charbon dans une solution aqueuse dont la normalité en iode est 0,1 N. puisque cet indice nous indique la capacité de l'adsorbant à adsorber les plus petites molécules. Étant donné que la solution d'iode est très peu soluble dans l'eau distillée donc il faut le mettre en solution dans une solution aqueuse de KI en excès. Pour réaliser 1L d'une solution de diode de 0,1N nous avons suivi la procédure suivante :

Selon la méthode de (Kouadio et al., 2022 ; American Society for Testing and Materials (ASTM). 2011). On dissout 19,100g d'iodure de potassium (KI) dans un volume de 0,5L d'eau en agitant, ensuite, on ajoute 12,700g de diode (I₂) dans la solution de KI et compléter avec de l'eau distillée jusqu'à 1L.

Pour déterminer le volume d'équilibre (V_b) de solution blanc, nous avons effectué le titrage de 10 ml d'une solution d'iode à 0,1 N par une solution de thiosulfate de sodium (Na₂S₂O₃) 0,1N en présence d'une solution d'empois d'amidon comme indicateur jusqu'à la disparition de la couleur (Ahmed & Dhedan, 2012). On prépare trois béchers de 100 ml, une masse environ 0,05 g de chaque adsorbant (OFIC, CA_{H3PO4} et CA_{KOH}) préalablement séchées à 105°C pendant 24 h sont placés dans un chaque bécher respectivement. On y ajoute 15 ml de la solution d'iode à 0,1 N et le mélange est agité pendant 5 min. Le mélange de trois béchers ont été titrés avec une solution de thiosulfate de sodium en utilisant une solution d'amidon comme indicateur, en notant le volume de la burette correspondant à V_a . L'indice d'iode peut être calculé par l'équation suivante (Dhidan, 2012) :

$$\text{Indice d'iode } \left(\frac{mg}{g}\right) = \frac{(V_b - V_a) \times N(126.9) \left(\frac{15}{10}\right)}{M} \quad (\text{II-10})$$

($V_b - V_a$) : la différence entre le volume d'équilibre du titrage à l'essai à blanc et à l'essai avec adsorbant, N : normalité de la solution de thiosulfate de sodium (mol.L^{-1}), 126,9: poids atomique de l'iode (g/mol), M masse de l'adsorbant utilisée (g).

II.2.12. Analyse thermique différentielle et thermogravimétrie (ATD/ATG)

La thermogravimétrie permet d'analyser les variations de masse des adsorbants en fonction d'une augmentation de température. Cette technique caractérise donc la décomposition et la stabilité thermique d'un échantillon, ainsi que la cinétique de dégradation. L'analyse de la variation de la perte de masse et de son dérivé.

L'analyse thermique ATG a été enregistrée avec un appareil Setaram Labsys evo ATG (Figure II-12). Les mesures ont été effectuées en utilisant des creusets de 100 μL Al_2O_3 sans couvercle et $10 \pm 0,5$ mg d'échantillon chauffé de 25°C à 1000°C sous un débit d'azote de 20 mL/min.

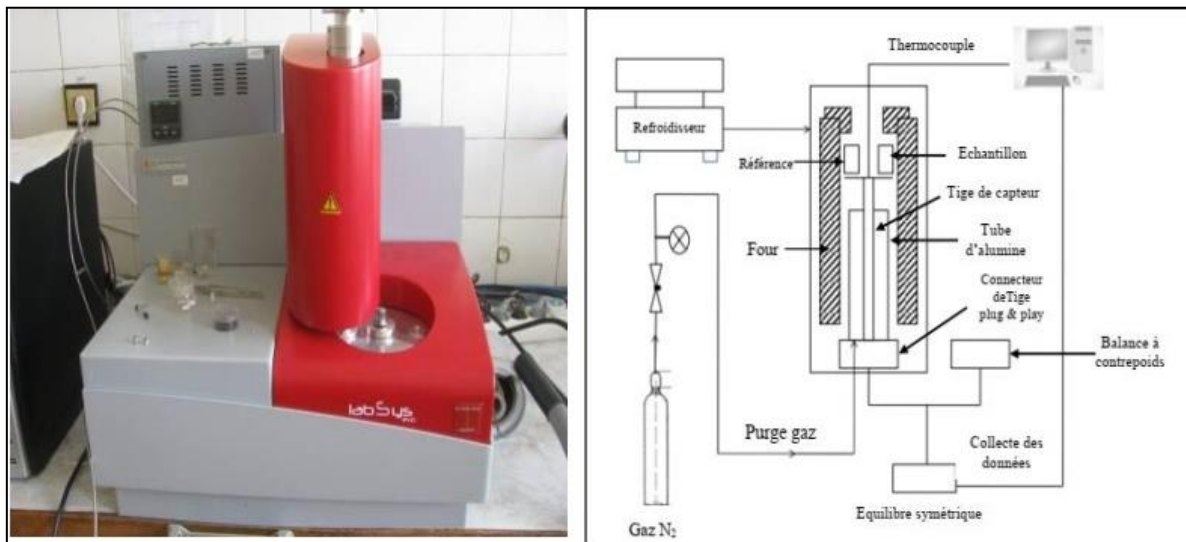


Figure II-12. Représentation schématique de l'appareil Setaram Labsys evo ATG (Aniza, & Inayat, 2016).

II.2.13. Spectromètre à Fluorescence X

La spectrométrie de fluorescence X est une technique d'analyse élémentaire qui permet de comprendre les propriétés des éléments chimiques présents dans un échantillon et leur concentration massique. Elle est basée sur l'analyse du rayonnement X secondaire émis par les atomes d'un matériau après avoir été excités par le rayonnement X primaire.

II.2.14. Diffraction des Rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X permet d'identifier les paramètres cristallographiques de notre matériau et les différentes phases cristallines qui y sont présentes. Le principe de cette technique d'analyse consiste à envoyer un faisceau de rayons X sur un échantillon et d'observer le faisceau diffracté en fonction de l'angle (Figure II-13). Les rayons X émis vont venir interagir avec le cristal considéré et les rayons réfléchis vont interférer entre eux de manière constructive ou destructive. Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, (pics de diffraction).

$$n\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin \theta \quad (\text{II-11})$$

Avec:

d_{hkl} : la distance inter-réticulaire (distance entre deux plans cristallographiques).

2θ : l'angle formé par les faisceaux incidences et diffractés.

λ : la longueur d'onde des rayons X.

n : un nombre entier, l'ordre de diffraction de Bragg.

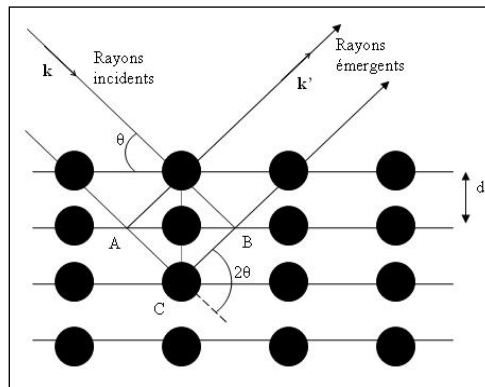


Figure II-13. Loi de Bragg donnant par un ensemble de plan de maillages espacés d'une distance d_{hkl}

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) ont été réalisées à l'aide d'un Bruker D8 avance Diffraction des rayons X sur poudre (DRX), (Figure II-14) avec irradiation Cu-K α ($\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$).



Figure II-14. Spectromètre à diffraction de rayons X (DRX)

II.2.15. Microscopie électronique à balayage (MEB-EDX)

L'analyse par microscopie à balayage électronique (MEB) permet d'observer la morphologie des matériaux élaborés en utilisant le principe des interactions électrons-matière. La technique fonctionne en projetant un faisceau d'électrons sur l'objet à analyser. Les électrons réémis sont ensuite recueillis puis analysés afin d'obtenir de façon précise la topographie de surface du matériau. L'analyse par microscopie à balayage électronique a été réalisée à l'aide d'un appareil JEOL JSM-7800F, fonctionnant de 0,5 à 30 kV, qui était équipé d'un spectromètre à dispersion d'énergie (EDX) pour l'analyse chimique.

II.2.16. Spectroscopie infrarouge à transformées de Fourier (IRFT)

La spectroscopie infrarouge repose sur l'étude de l'absorption du rayonnement électromagnétique par un échantillon. Le domaine du moyen infrarouge ($4000 > \nu > 200 \text{ cm}^{-1}$) correspond au domaine d'énergie vibrationnelle des molécules, et ces états dépendent de certaines propriétés moléculaires, telles que : la symétrie de la molécule, les constantes de force interatomiques, les moments d'inertie autour de certains axes.

Il peut être utilisé pour caractériser de nouveaux matériaux ou identifier et vérifier des échantillons connus et inconnus.

Il existe deux types de vibration de liaison :

- Vibration d'élongation ou de valence : vibration suivant de l'axe de la liaison ;
- Vibration de déformation : vibration perpendiculaire à l'axe de la liaison.

L'analyse infrarouge a été réalisée sur des pastilles fabriquées à partir de bromure de potassium (KBr) en ajoutant une certaine masse de chaque adsorbant (OFIC, $\text{CA}_{\text{H}_3\text{PO}_4}$ et CA_{KOH}) finement broyé dans des proportions déterminées. Les pastilles ont été analysées à l'aide d'un spectromètre FTIR Thermo Nicolet iS10 à des nombres d'onde compris entre 400 et 4000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} (Figure II-15).



Figure II-15. Spectroscopie IRFT

II.2.17. Méthode BET

La méthode BET est basée sur l'adsorption d'un gaz (azote) à la surface d'un matériau. La quantité de gaz adsorbé, à une pression donnée, permet de déterminer la surface

spécifique, le volume, la taille et la distribution des pores ainsi que les énergies des réactions d'adsorption et de désorption.

Le principe de cette méthode est de quantifier la quantité d'azote qui s'adsorbe sur la surface de la poudre afin d'en déterminer la surface spécifique en utilisant les équations suivantes :

$$\frac{1}{V\left(\frac{p_0}{p}-1\right)} = \frac{(C-1)\left(\frac{p_0}{p}\right)}{V_m \cdot C} + \frac{1}{V_m \cdot C} \quad (\text{II-12})$$

$$S_{BET} = \frac{V_m \cdot N \cdot \sigma}{V \cdot a} \quad (\text{II-13})$$

Où ; V volume de gaz adsorbé, C : constante BET ; V_m : volume de gaz adsorbé pour une monocouche ; (P_0/P) : pression relative d'azote ; a : masse de solide adsorbant N = nombre d'Avogadro ; σ : aire occupée par une molécule d'azote adsorbée à 77 K = 0,162 nm².

II.3. Méthode d'analyse du colorant Rouge Bemacide (RB)

II.3.1. Analyse par spectroscopie UV-Visible

L'analyse spectrophotométrie UV-visible permet d'identifier des groupes chimiques spécifiques, notamment ceux contenant des doubles liaisons, et de déterminer l'absorption maximale de la longueur d'onde d'une molécule, λ_{max} , ainsi que l'intensité de cette absorption. Le principe de l'analyse spectrophotométrie UV-visible repose sur l'équation de la loi de Beer-Lambert (Eq II-14) et consiste à mesurer l'intensité de la lumière traversant un échantillon (I) et à la comparer à l'intensité de la lumière traversant un échantillon de référence (I_0) à titre de comparaison : utiliser le même solvant dans le même réservoir que celui utilisé pour l'échantillon (Figure II-16). Le rapport I_0/I est appelé Transmittance T, exprimé en pourcentage (%).

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-\epsilon l C} \quad (\text{II-14})$$

L'absorbance (A) est exprimée à partir de la Transmittance:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon l C \quad (\text{II-15})$$

Avec :

I_0 : intensité du faisceau incident,

I : intensité du faisceau émergent de la solution,

ϵ : Coefficient d'extinction molaire (l /mole.cm),

l : longueur du trajet optique (épaisseur de la cuve) (cm),

C : concentration de la solution à analyser.

=

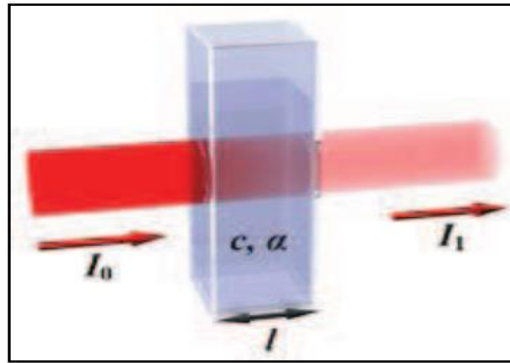


Figure II-16. La loi de Beer Lambert (Khalfaoui, 2012).

Le spectrophotomètre que nous avons utilisé est de type (SHIMADZU UV-1800) est de gamme spectrale de 200 à 800 nm (Figure II-17). La valeur maximale d'absorbance mesurée que nous nous sommes fixés est de 3,7. Le colorant RB absorbe dans l'UV-Visible à la longueur d'onde de 306 nm, 504 nm, comme est montrée sur la (Figure II-18).



Figure II-17. Spectroscopie UV-Visible

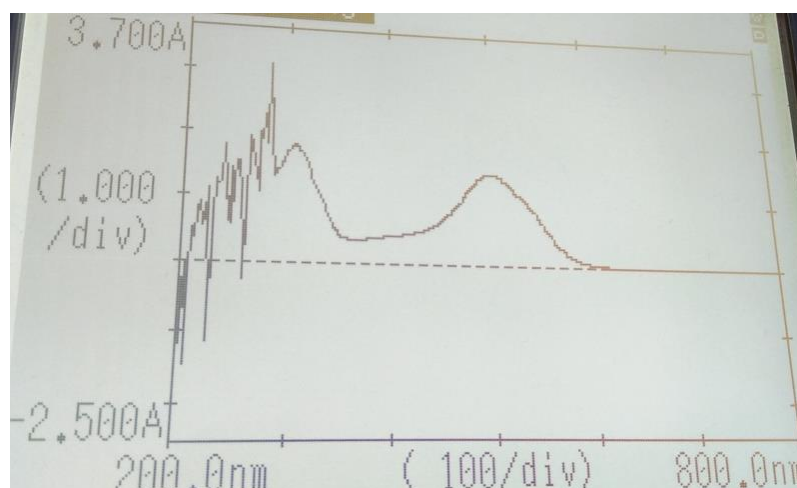


Figure II-18. Spectre UV-Vis absorption de la solution de RB, $C_{RB} = 100\text{mg/L}$

II.3.2. Préparation du colorant

La solution mère a été préparée en dissolvant la quantité exacte du colorant dans l'eau distillée pour donner une concentration de 1 g/L. La courbe d'étalonnage est tracée en utilisant une solution stock du colorant Rouge Bemacide avec une concentration de 1 g/L, puis en le diluant étape par étape pour préparer une série de solutions avec des concentrations connues. Pour déterminer la concentration inconnue, nous avons tracé une courbe d'étalonnage pour le colorant RB, c'est-à-dire l'absorbance en fonction de la concentration en mg/L, comme indiqué dans la (Figure II-19).

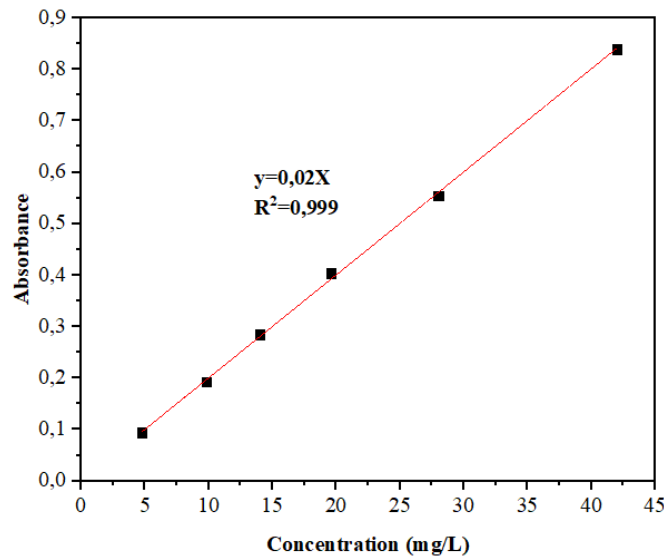


Figure II-19. Courbe d'étalonnage du colorant Rouge Bemacide

II.4. Procédés de dégradation du colorant Rouge Bemacide

II.4.1. Application de l'adsorption

L'étude de l'adsorption du colorant textile Rouge Bemacide (RB) sur les fibres d'opuntia ficus indica (OFIC) traitée et les charbons actifs ($CA_{H_3PO_4}$, CA_{KOH}) ont été réalisés en régime statique (en système batch). Pour déterminer les performances de ces adsorbants, nous avons optimisé les paramètres influençant sur le phénomène de l'adsorption du colorant RB tels que le temps de contact, le pH, la concentration initiale, le rapport solide/liquide, et la température.

II.4.1.1. Protocole expérimental

Pour établir l'isotherme d'adsorption, une série de flacons contenant un volume de 50 mL d'adsorbat (colorant RB) solution de concentration connue (20, 30, 50, 70, 80 et 100 mg/L) et une masse (0,5 à 5 g) d'adsorbant de taille bien définie (d_p (mm) \leq 0,15), étaient placés dans un bain-marie muni d'un agitateur, à différentes températures (25, 35 et 45 °C), avec différentes solution pH (2 à 10).

Pendant un temps de contact donné, jusqu'à ce que l'équilibre d'adsorption soit atteint,

des échantillons ont été collectés et filtrés pour une analyse UV-visible, à l'aide d'un spectrophotomètre UV-1280 de Shimadzu. Des expériences cinétiques d'adsorption ont été utilisées pour étudier l'effet du temps de contact et déterminer les paramètres cinétiques. Pour ces tests, une masse en g/L a été ajoutée dans une solution de colorant RB avec différentes concentrations initiales. Le mélange a été agité sur un agitateur électromagnétique à 300 rpm.

À des intervalles de temps prédéterminés (0-200 min), les échantillons de 10 ml ont été prélevés et filtrés. La même méthode a été utilisée pour déterminer la concentration résiduelle de colorant RB. Chaque mesure de concentration de colorant RB a été répétée trois fois.

La quantité de colorant adsorbé au temps t , q_t (mg/g), et le pourcentage d'élimination du colorant, R (%), ont été calculés par les équations suivantes :

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} \times 100 \quad (\text{II-16})$$

$$R\% = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (\text{II-17})$$

Où C_0 et C_t (mg/L) sont les concentrations de la solution de colorant RB au temps initial et au temps t (min), respectivement ; V est le volume d'adsorbant (L) et m est la masse d'adsorbant (g).

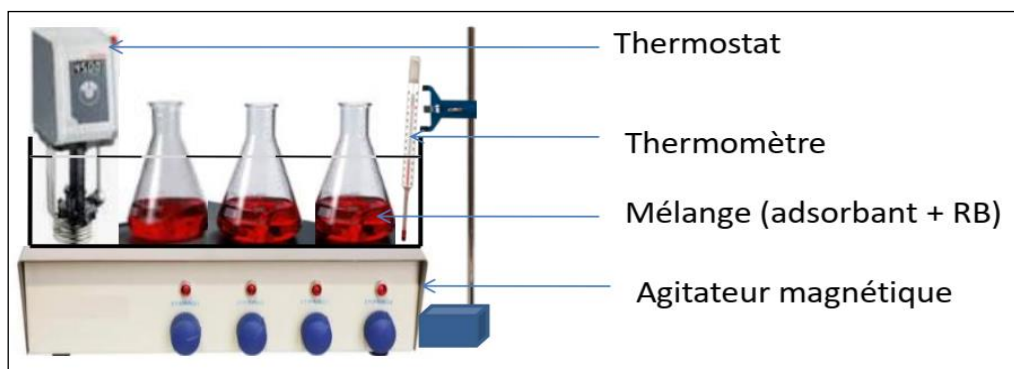


Figure II-20. Dispositif expérimental pour l'adsorption en régime statique

II.4.1.2. Analyse d'erreur

L'analyse isotherme non linéaire peut être utilisée pour estimer la corrélation des données isothermes et constitue la meilleure méthode pour décrire les isothermes d'adsorption, prouvant le modèle isotherme le mieux adapté, contrairement à l'analyse linéaire, qui est insuffisante pour estimer les données des isothermes. Dans cette étude, trois fonctions d'erreur non linéaires ont été utilisées, comme décrit ci-dessous.

➤ *Chi-square test* (χ^2)

Cette fonction est basée sur la somme des carrés des différences entre les données expérimentales et calculées, chaque différence carrée étant divisée par ses valeurs

correspondantes. Il est utilisé pour déterminer dans quelle mesure les données expérimentales s'ajustent aux données calculées et aide à déterminer l'importance de la différence entre les données estimées et expérimentales. Une petite valeur du chi-square n'indique aucune différence entre les données calculées et expérimentales. χ^2 peut être représenté par l'équation suivante (Ayawei et al., 2017) :

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \frac{(q_{e(cal),i} - q_{e(exp),i})^2}{q_{e(exp),i}} \quad (\text{II-18})$$

Où :

$q_{e(cal)}$ (mg/g) est la capacité à l'équilibre obtenue par calcul à partir des modèles isothermes (Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin-Radushkevich) et $q_{e(exp)}$ (mg/g) est la capacité à l'équilibre déterminée à partir de l'expérience données, N est le nombre des points des données expérimentales.

➤ **Somme du carré des erreurs (SCE) ou (en anglais SSE)**

La somme des carrés de l'erreur est la fonction d'erreur la plus largement utilisée. Il s'exprime par équation suivante (Prasad et al., 2015) :

$$SCE = \sum_{i=1}^N (q_{e(cal),i} - q_{e(exp),i})^2 \quad (\text{II-19})$$

➤ **Somme de l'erreur absolue (SAE)**

Cette fonction d'erreur fournira un meilleur ajustement pour les données à haute concentration. Il est donné par l'équation suivante (Ghafari et al., 2017) :

$$SAE = \sum_{i=1}^N |q_{e(cal),i} - q_{e(exp),i}| \quad (\text{II-20})$$

➤ **Somme de l'erreur normalisée (SNE)**

Chaque fonction d'erreur permet de produire un ensemble de paramètres différent pour chaque isotherme (Ghafari et al., 2017). Dans cette étude, la méthode appelée somme d'erreur normalisée (SNE) a été utilisée pour évaluer la meilleure fonction d'erreur pour sélectionner le modèle isotherme et les paramètres isothermes calculés. Le processus de calcul de la somme des erreurs normalisées implique les étapes suivantes :

1. Sélection d'un modèle isotherme et d'une fonction d'erreur, et détermination des paramètres ajustables qui minimisent la fonction d'erreur ;
2. Détermination des valeurs de toutes les autres fonctions d'erreur pour cet ensemble de paramètres des isothermes ;
3. Calcul des autres ensembles des paramètres associés à leurs valeurs de fonction d'erreur ;

4. Normalisation et sélection des ensembles des paramètres maximum par rapport à la mesure d'erreur la plus grande ;
5. La somme de toutes ces erreurs normalisées pour chaque ensemble des paramètres.

II.4.2. Procédés de photocatalytique (TiO_2/RB)

Les expériences de photocatalyse sont réalisées dans une chambre noire étanche aux radiations lumineuses extérieures. Le montage utilisé est schématisé sur la (Figure II-21). Le dispositif est très simple, il consiste en une lampe UV de model VL-215.LC de type T- $\emptyset 5 \times 2 - 2A$. Cette lampe contenue deux lampes (15W-365nm et 15W-254nm) la puissance totale est 30W. la solution de RB avec les particules de TiO_2 est placée dans une cristallisoir qui permet d'augmenter le contact entre radiation de lumière de UV et la surface de solution et porté sur agitateur magnétique pour assurer l'homogénéisation de solution et faciliter de l'adsorption des molécules de RB sur la surface de catalyseur de TiO_2 . Tous les testes photo catalyseur ont été effectués à l'aide lampe UV de radiation de longueur d'onde 365nm, ce qui correspond à une énergie égale 3,4 eV et supérieure à la largeur de la bande interdite de TiO_2 (3,2 eV).

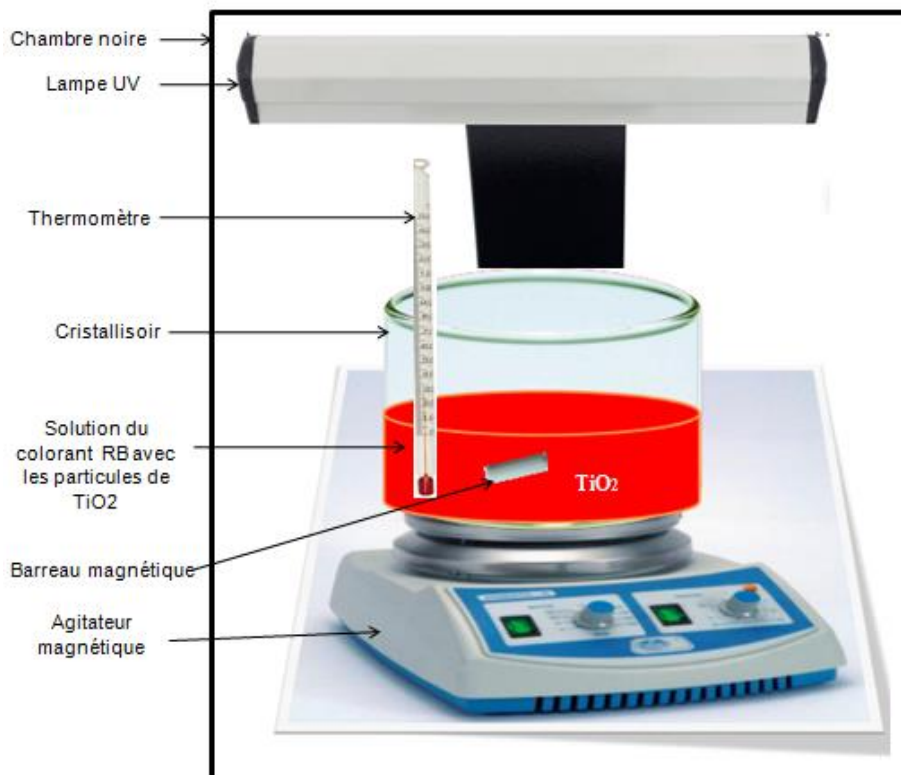


Figure II-21. Schéma du montage photocatalytique en système batch.

II.4.2.1. Propriétés physiques chimiques de catalyseur

Dans notre étude nous avons utilisés le dioxyde de titane (TiO_2) PC500 de marque (Millennium inorganic chemicals) est le photocatalyseur le plus souvent utilisé grâce à sa grande efficacité. Les propriétés physiques et chimiques du photocatalyseur sont regroupés sur le (Tableau II-4).

Tableau II-4. Principaux caractéristiques physico-chimiques du TiO₂ PC500 (Trabelsi, 2014).

Propriétés	Dioxyde de titane TiO ₂
Nom commercial	PC500
Structure cristalline	Anatase (> 99%)
Surface spécifique	335 m ² /g
Taille moyenne des cristallites	5-10 nm
Largeur de la bande interdite	3,2 eV ($\lambda < 390$ nm)
pHi	6,2
Rayon moyen des pores	6,1 nm

II.4.2.2. Mode opératoire

Dans un cristallisateur de 100mL, des masses de TiO₂ (PC-500) varie (0,01, 0,035, 0,05 et 0,075g) sont ajoutés à 50mL de la solution de colorant RB avec différentes concentrations initiales (30, 50, 70 et 100 mg/L) avec une température ambiante. On met le mélange en agitation à l'obscurité pendant 30 min afin d'atteindre un équilibre entre les processus d'adsorption et de désorption. La lumière a été allumée pour irradier la solution et en note le temps initial (t = 0), on prend un prélèvement de 5mL de chaque 30 min pendant 3h et on filtre à l'aide centrifugeuse pour séparer les deux phases. Ensuite, on détermine Les concentrations résiduelles du colorant RB en solution par spectrophotomètre UV-visible.

L'efficacité de la dégradation du RB a été calculée en utilisant l'équation suivante :

$$R\% = \frac{c}{c_0} \times 100 \quad (\text{II-21})$$

Où : C₀ et C (mg/L) sont les concentrations de la solution du colorant RB initial et résiduel.

II.4.3. Couplage entre les deux méthodes (AD-OX)

II.4.3.1. Décoloration par combinaison simultanée (TiO₂/CA)/UV

Dans cette partie, nous essayons d'effectuer un couplage, c'est-à-dire de mettre 0,5 g de charbon actif dans un cristallisateur contenant 50 ml des solutions préparées avec différentes concentrations du colorant RB, et de le laisser pendant 2 heures. Ensuite, différentes masses (g) de TiO₂ ont été ajoutées en présence ou non d'oxydants accepteurs (H₂O₂ et K₂S₂O₈). La réaction est déclenchée par l'allumage de la lampe UV et l'homogénéité de la solution est assurée par agitation magnétique de l'échantillon. Enfin, le mélange a été centrifugé et le surnageant a été collecté pour analyse spectrophotométrie.

Références bibliographiques

- Ahmed, M. J., & Dhedan, S. K. (2012). Equilibrium isotherms and kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons. *Fluid phase equilibria*, 317, 9-14. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2011.12.026>.
- American Society for Testing and Materials (ASTM). (2011). ASTM D 4607-94: Standard Test Method for Determination of Iodine Number of Activated Carbon. <https://cdn.standards.iteh.ai>.
- Aniza, N., Hassan, S., & Inayat, M. (2016). Thermogravimetric kinetic analysis of Malaysian poultry processing waste material under inert and oxidative atmospheres. *Journal of Mechanical Engineering and Sciences*, 10(2), 1943-1955. <https://doi.org/10.15282/jmes.10.2.2016.1.0185>
- Arba, M. (2009). Le cactus opuntia, une espèce fruitière et fourragère pour une agriculture durable au Maroc, symposium international « agriculture durable en région Méditerranéenne (AGDUMED) », Rapat, Maroc, pp 215-223 <http://www.vulgarisation.net>
- Ayawei, N., Ebelegi, A. N., & Wankasi, D. (2017). Modelling and interpretation of adsorption isotherms. *Journal of chemistry*, 2017. <https://doi.org/10.1155/2017/3039817>.
- Boutakiout, A. (2015). Etude physico-chimique, biochimique et stabilité d'un nouveau produit : jus de cladode du figuier de Barbarie marocain (*Opuntia ficus-indica* et *Opuntia megacantha*). Thèse de doctorat. Université d'Angers, Français. <https://theses.hal.science/tel-01471785>.
- Dhidan, S. K. (2012). Removal of phenolic compounds from aqueous solutions by adsorption onto activated carbons prepared from date stones by chemical activation with FeCl₃. *Journal of engineering*, 18(1), 64-77.
- Ekpete, O. A., Marcus, A. C., & Osi, V. (2017). Preparation and characterization of activated carbon obtained from plantain (*Musa paradisiaca*) fruit stem. *Journal of Chemistry*, 2017. <https://doi.org/10.1155/2017/8635615>
- Ghafari, H.R., Pasalari, H., Tajvar, A., Dindarloo, K., Goudarzi, B., Alipour, V. Ghanbarnejad A (2017). Linear and nonlinear two-parameter adsorption isotherm modeling: a case-study. *Int J Eng Sci (IJES)* 6(9):01–11. <https://doi.org/10.9790/1813-0609010111>
- Hawkes, M. (2015). Cactus. Dans l'Encyclopédie Canadienne. Repéré <https://www.thecanadianencyclopedia.ca/fr/article/cactus>
- Khalifaoui, A. (2012). Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels: Application aux Peaux d'Orange et de Banane, Thèse de doctorat. Université Mentouri de Constantine
- Mansouri, S., Khiari, R., Bendouissa, N., Saadallah, S., Mhenni, F., & Mauret, E. (2012). Chemical composition and pulp characterization of Tunisian vine stems. *Industrial Crops and Products*, 36(1), 22-27. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2011.07.036>.
- Prasad, A. L., Santhi, T., & Manonmani, S. (2015). Recent developments in preparation of activated carbons by microwave: Study of residual errors. *Arabian journal of chemistry*, 8(3), 343-354. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2011.01.020>

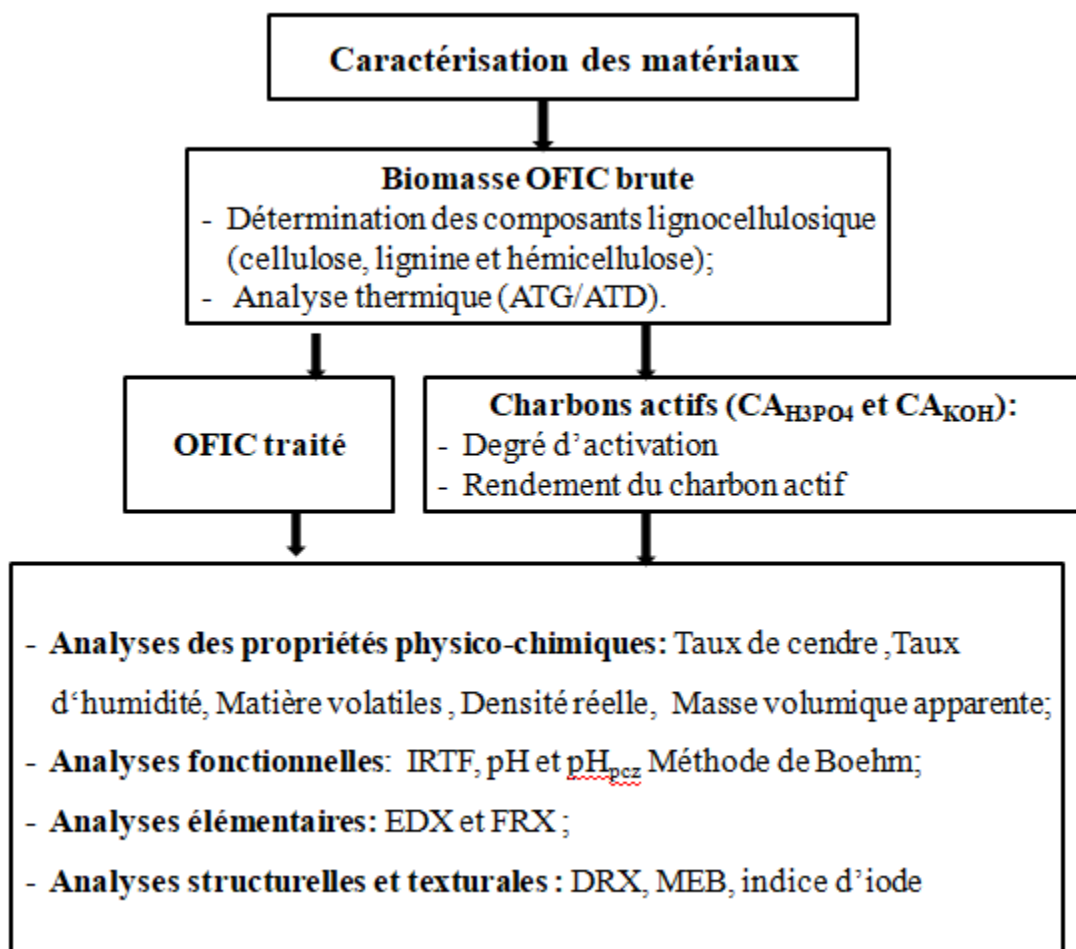
- Slatni, I. (2022). Elaboration d'un matériau mésoporeux MS à partir du kaolin DD3. Application à l'adsorption du Rouge Acide (AR 337) et au traitement d'un effluent industriel réel de type textile, thèse de doctorat. Université 8 Mai 1945 Guelma.
- Trabelsi, H. (2014). Etude de la dégradabilité et de la toxicité des colorants par ozonation et photocatalyse, Thèse de doctorat. Université de Monastir, Tunisie.
- Ulusal, A., Apaydin Varol, E., Bruckman, V. J., & Uzun, B. B. (2021). Opportunity for sustainable biomass valorization to produce biochar for improving soil characteristics. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 11, 1041-1051. <https://doi.org/10.1007/s13399-020-00923-7>.
- Yang, X., & Berglund, L. A. (2021). Structural and ecofriendly holocellulose materials from wood: microscale fibers and nanoscale fibrils. *Advanced Materials*, 33(28), 2001118. <https://doi.org/10.1002/adma.202001118>
- Zhou, J., Luo, A., & Zhao, Y. (2018). Preparation and characterisation of activated carbon from waste tea by physical activation using steam. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 68(12), 1269-1277. <https://doi.org/10.1080/10962247.2018.1460282>

Chapitre III

Caractérisation du matériau lignocellulosique et des charbons actifs

Chapitre III : Caractérisation du matériau lignocellulosique et des charbons actifs

Ce chapitre se concentre sur la caractérisation approfondie des cordes d'opuntia ficus indica en matériau lignocellulosique (OFIC) et du charbon actif traité avec deux réactifs chimiques : l'acide phosphorique (H_3PO_4) et l'hydroxyde de potassium (KOH). La caractérisation visait à comprendre les modifications structurales et fonctionnelles induites par ces traitements (thermiques et chimiques) et à évaluer les performances potentielles des charbons actifs résultants dans le traitement adsorbant des colorants textiles tels que le Rouge Bemacide. Dans cette section, nous présentons les divers résultats sur la caractérisation structurale et spectroscopique ainsi que sur les propriétés physicochimiques, organisés schématiquement dans un diagramme pour faciliter la compréhension.



III.1. Détermination des composants lignocellulosique du matériau OFIC brute

La composition lignocellulosique et la propriété physique (teneur en cendres) de la biomasse ont un impact significatif sur la préparation du charbon actif. Les matériaux inorganiques agissent comme des catalyseurs lors de la pyrolyse, de sorte qu'une teneur élevée en cendres peut conduire à la formation de résidus minéraux indésirables. La présence de grandes quantités de cendres est un problème car cette dernière peuvent s'intercaler dans la structure carbonée, obstruer les pores et provoquer une réduction de la porosité et de la surface spécifique du charbon actif (Apaydin Varol & Mutlu, 2023). Selon les travaux de (Kielbasa et al., 2022) ont montré que la teneur en cendres est faible indique que le précurseur convient à la production de charbon actif. Le (Tableau III-1) résume les résultats pour la composition lignocellulosique de la biomasse OFIC. Et la même biomasse obtenue à partir d'études précédentes.

Tableau III-1. Composition en pourcentage de composants lignocellulosique de biomasse OFIC

Biomasse	Référence	Taux de composition (%)				
		Cendre	Extractibles (1%NaOH)	Lignine	Hémicellulose	Cellulose
OFIC	Notre travail	1,142	36,345	24	6,7	63,95
Opuntia ficus indica	(Mannai et al.,2016;Mannai et al.,2018)	5,5	29,6	4,8	11	53,6
Opuntia ficus indica (raquettes de cactus)	(Rouhou et al., 2018)	23,31	-	2,51	15,3	26,7

Selon les résultats trouvés, la teneur en cendres de l'OFIC est de 1,142 %, il est inférieur aux résultats trouvés par (Mannai et al. 2016) et (Rouhou et al., 2018), la teneur en cendres des cordes et raquettes d'opuntia ficus indica est de 5,5 % et 23,31 % respectivement. Ces différences des résultats peuvent s'expliquer par le fait que les fibres contiennent une teneur plus faible en matières inorganiques par rapport aux fibres contenues dans les raquettes de cactus.

Les cordes d'opuntia ficus indica ont une teneur très élevée en cellulose (63,95%). Ce résultat est bénéfique pour la production de charbon actif de haute qualité, car la cellulose peut favoriser le développement d'une surface spécifique élevée et contribuer à la formation de micropores, améliorant ainsi la capacité d'adsorption du charbon actif. En revanche, les teneurs en lignine et hémicellulose étaient faibles (24% et 6,7%), indiquant un rendement en charbon actif plus faible. Les travaux de (Cagnon et al., 2009) ont montré que la lignine est le principal contributeur au charbon actif, chaque composant du précurseur (hémicellulose, cellulose et lignine) contribuant de manière significative à la porosité du matériau obtenu. Par

comparaison avec les valeurs obtenues dans la littérature (Rouhou et al., 2018), les cordes d'opuntia sont riches en cellulose et en lignine et a une teneur inorganique plus faible par rapport au raquette de cactus. Ces résultats pourraient soutenir la sélection des cordes d'opuntia Ficus comme bon précurseur pour la production de charbon actif de haute qualité, soulignant la contribution positive de chaque composant à la porosité du produit final.

III.2. Analyse thermique différentielle et thermogravimétrie (ATD/ATG)

L'analyse thermogravimétrie (ATG/ATD) est une technique analytique qui mesure les changements dans la masse de l'échantillon à mesure que la température augmente ATG fournit des informations sur la perte de poids des matières premières lors du chauffage (par exemple en raison de la décomposition). L'élévation en température des matériaux OFIC, OFIC-H₃PO₄ et OFIC-KOH a été réalisée dans la plage de température de 25°C à 1000°C. Les résultats d'analyse thermique pour les échantillons (OFIC, OFIC-H₃PO₄ et OFIC-KOH) sont présentés sur les (Figures III-1 et III-2).

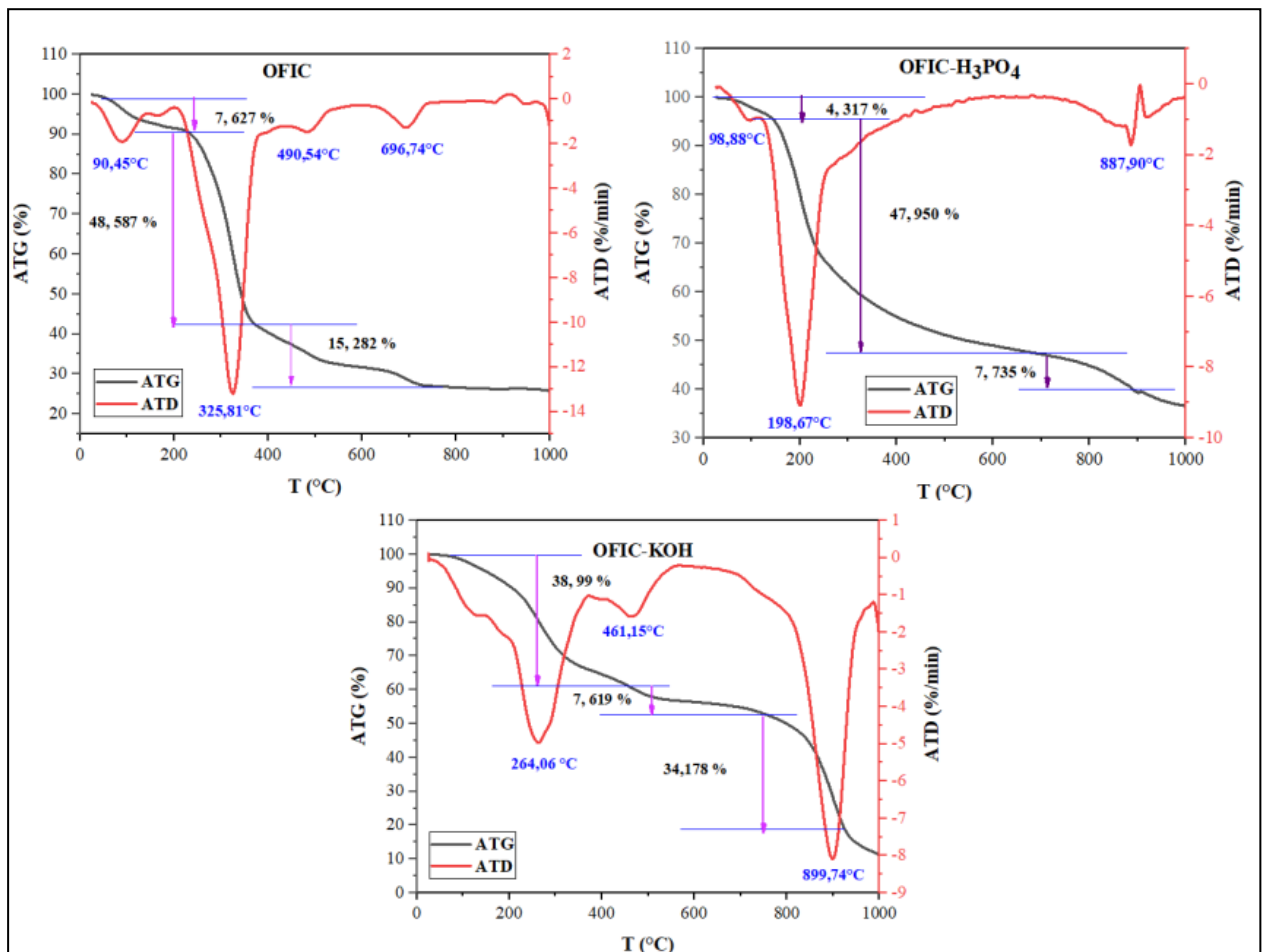


Figure III-1. Analyse thermique (ATD/ATG) pour les OFIC, OFIC-H₃PO₄ et OFIC-KOH.

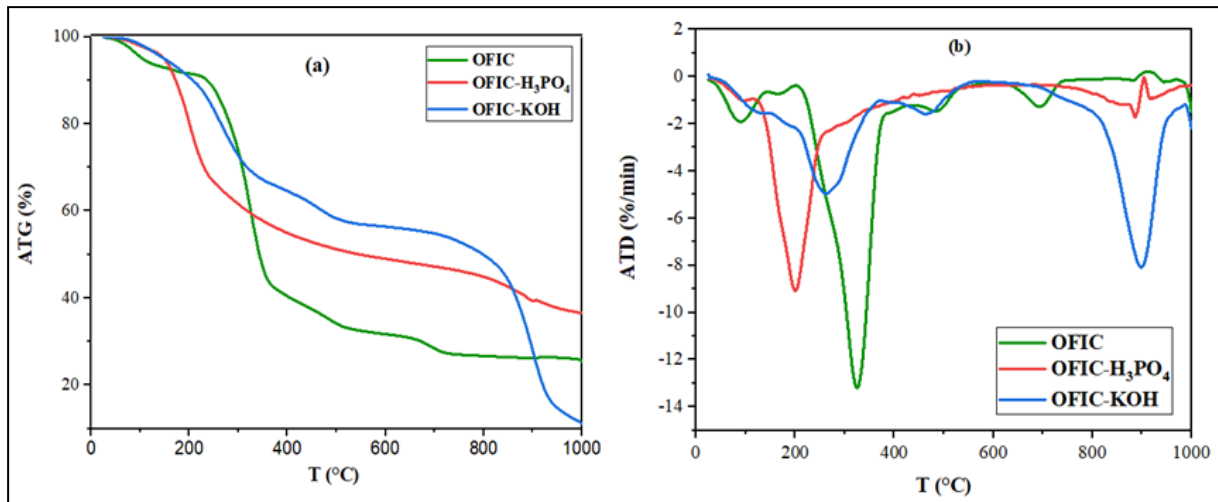


Figure III-2. Etude thermogravimétrique de la pyrolyse des Cordes Opuntia Ficus Indica (OFIC) ; OFIC imprégnées avec H_3PO_4 (OFIC- H_3PO_4) et OFIC imprégnées avec KOH (OFIC-KOH), (a) signal du ATG et (b) signal du ATD

Il ressort des courbes ATG et ATD présentées dans la (Figure III-1) que le processus de pyrolyse peut être divisé en trois étapes : l'étape d'évaporation de l'eau, l'étape de combustion par dévolatilisation et l'étape de décomposition (Zhang et al., 2018 ; Prakash et al., 2021)

Pour les cordes Opuntia Ficus Indica (OFIC), quatre pics d'ATD sont apparus lors du processus de décomposition thermique: la première étape était dans la plage de température de 46,25 à 134,65°C, une légère perte de masse de 7,627 % a été observée sur la courbe ATG, et la perte de masse maximale était la valeur ATD (90,45°C) due à l'évaporation de l'eau de l'échantillon (désorption de l'eau adsorbée). Selon les travaux de (Chen et al., 2013), ils ont observé que la majeure partie de l'humidité était éliminée entre 130 et 150 °C et ont montré qu'une température de 150°C est considérée comme la température finale de l'étape de déshydratation thermique. Pyrolyse de tiges de maïs et de paille de blé. La deuxième étape se situe entre (234°C et 378°C) et est due à la décomposition thermique de l'hémicellulose et de la cellulose (OFIC) dans la biomasse, et au début de la dégradation de la lignine. La perte de masse maximale due à la libération de substances volatiles est de près de 48,587 % (valeur maximale 325,81°C). Dans la troisième étape, la température continue d'augmenter, le taux de perte de masse est de 15,282 % et diminue dans la plage de température de 446 à 740 °C. Il y a deux pics plus petits à ce stade, avec le maximum à 490,54°C et 696,74°C, où les composants restants de la lignine sont dégradés (Escalante et al., 2022). Dans une étude menée par Sanchez-Silva et al., 2012, les principaux composants de la biomasse lignocellulosique sont : L'hémicellulose a moins thermostables et sa dégradation commence presque à (150°C - 310°C) ; La cellulose et certains composants de la lignine se décomposent dans une plage étroite (310°C - 400°C) ; tandis que la lignine est plus stable thermiquement et couvre une plage de température plus large 450 °C, En revanche, pour les cordes de figue opuntia (OFIC) imprégnées de H_3PO_4 et KOH (OFIC- H_3PO_4 et OFIC-KOH), les positions des pics semblaient différentes et les

échantillons OFIC-H₃PO₄ et OFIC-KOH semblaient décomposés à des températures plus basses, elles sont respectivement d'environ 198,67°C et 264,06°C. Les principales pertes de masse pour OFIC-H₃PO₄ et OFIC-KOH se sont produites autour de 198,67°C et 264,06°C, enregistrées à 47,950% et 38,99%. Ces résultats indiquent que lors de la pyrolyse, les activateurs (H₃PO₄ et KOH) attaquent la structure de la biomasse (OFIC) et provoquent la rupture des liaisons dans la composition lignocellulosique (hémicellulose, cellulose et lignine). Par conséquent, la phase de volatilisation de la biomasse commence à se produire à des températures très basses. À partir des courbes ATG de la (Figure III-1), des pertes de masse de 68,02%, 50,69% et 42,62% ont été enregistrées à une température de 600°C pour les échantillons suivants OFIC, OFIC-H₃PO₄ et OFIC-KOH, respectivement. Cela indique que la biomasse OFIC imprégnée de H₃PO₄ et de KOH présente une stabilité thermique plus élevée que l'OFIC en raison de la liaison covalente entre la structure lignocellulosique et le phosphate formé, et que la réaction de KOH avec le matériau de la biomasse provoque une gazéification et une oxydation pour former du K₂CO₃. KOH est réduit en K, qui réagit avec le carbone en s'intercalant dans la matrice carbonée. (Bhomick et coll., 2019). Selon les travaux de (Di Blasi et al., 2009), l'imprégnation KOH a éliminé la voie de dépolymérisation dans la pyrolyse de l'holocellulose et a également réduit également fortement l'activité des réactions de fragmentation et de décarbonylation. L'activation des cordes de ficus par des activateurs (KOH et H₃PO₄) réduit la perte de masse liée à la dégradation des composants lignocellulosiques (cellulose, hémicellulose et lignine) et modifie complètement le comportement thermique. Ces agents contribuent à réduire la température de décomposition de la biomasse (OFIC) et à augmenter la production de charbon. L'analyse thermogravimétrique (ATD/ATG) nous a permis d'observer différents comportements thermo-chimiques des échantillons OFIC-H₃PO₄ et OFIC-KOH.

III.3. Analyses des propriétés physico-chimiques des matériaux préparés

Les propriétés physico-chimiques des matériaux préparés à partir de la biomasse OFIC ont été déterminées et les résultats sont présentés dans le (Tableau III-2). La teneur en humidité des matériaux (OFIC, CA_{H3PO4} et CA_{KOH}) est l'un des critères permettant de respecter les conditions de stockage à long terme et constitue également un facteur affectant les performances de l'adsorbant. Selon les travaux de (Su et al., 2020), l'humidité a un impact négatif sur la surface et le volume des pores du charbon actif.

Tableau III-2. Propriétés physico-chimique des matériaux préparés (OFIC, CA_{H3PO4} et CA_{KOH})

	OFIC	CA _{H3PO4}	CA _{KOH}
Humidité (%)	10,47	8,26	9,29
Matières volatiles (%)	88,267	-	-
Teneur de cendre (%)	4,033	1,363	8,898
Densité apparente (g/cm ³)	0,3719	0,3661	0,1523
Densité réelle (g/cm ³)	1,6087	1,6841	1,9586
Volume moyen (cm ³)	1,2267	0,9746	0,3537

D'après les résultats du (Tableau III-2), après carbonisation de la biomasse (OFIC), l'humidité diminue de 10,47 % à 8,26 % pour $CA_{H_3PO_4}$ et de 10,47 % à 9,29 % pour CA_{KOH} . Cela indique que les charbons actifs préparés ont une capacité de fixation d'eau inférieure à celle de l'OFIC. Par conséquent, nous avons observé une teneur plus élevée en matières volatiles, indiquant une teneur plus élevée en cellulose dans les cordes d'opuntia. Ces résultats confirment nos conclusions précédentes dans le (Tableau III-1) comparant à la teneur en cendres de $CA_{H_3PO_4}$ et OFIC, le CA_{KOH} à une teneur en cendres plus élevée, comme le montre dans le (Tableau III-2). Cela peut être dû à la présence de potassium K due à la concentration d'imprégnation en KOH.

La densité réelle de OFIC varie de 1,6087 à 1,6841 g/cm^3 ; 1,9586 g/cm^3 pour $CA_{H_3PO_4}$ et CA_{KOH} , respectivement. Tandis que la densité apparente de OFIC est diminuée de 0,3719 à 0,3661 g/cm^3 ; 0,1523 g/cm^3 pour $CA_{H_3PO_4}$ et CA_{KOH} , respectivement. Les valeurs de densité apparente relativement faibles observées, notamment pour CA_{KOH} , indiquent que la structure cristalline de ces matériaux est aléatoire avec de fortes réticulations formant des nœuds, ce qui est attribué au produit structurel poreux (Pongener et al., 2015). Les résultats obtenus sont accords avec les travaux de (Yakout & El-Deen 2016). Ils ont constaté que la densité apparente diminuait avec l'augmentation de la concentration d'acide phosphorique, ce qui indique que le charbon actif préparé était très poreux et riche en carbone.

III.4. Degré d'activation et le rendement du charbon actif

Le degré d'activation et le rendement du charbon actif obtenu à partir du précurseur OFIC imprégné de H_3PO_4 et de KOH sont présentés sur la (Figure III-3).

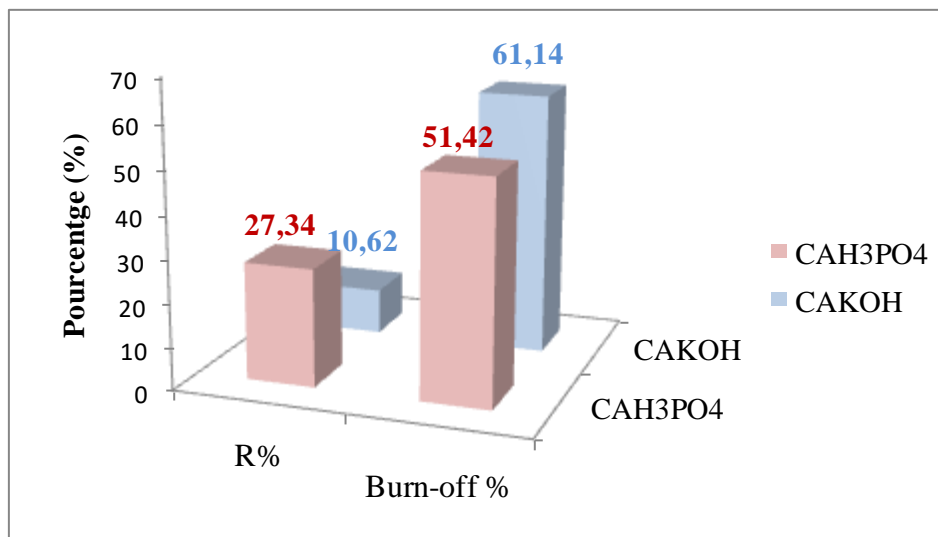


Figure III-3. Représentation du pourcentage de degré d'activation et le rendement en charbon actif obtenu à partir du précurseur OFIC imprégné de H_3PO_4 et de KOH.

D'après les résultats obtenus dans la (Figure III-3), il est évident que le rendement en charbon actif ($CA_{H_3PO_4}$) est relativement élevé et que le degré d'activation est inférieur à celui CA_{KOH} . On constate que le rendement en carbone du CA activé avec un agent d'activation alcalin est inférieur à celui activé avec un agent d'activation acide. Ces résultats

sont en accord avec ceux rapportés par les travaux (Andas & Wazil 2019). Le rendement en charbon actif préparé à partir du précurseur OFIC imprégné de KOH est inférieur à celui du H_3PO_4 qui explique que le réactif KOH réagit avec la structure de l'OFIC pendant le processus de carbonisation, entraînant l'élimination de substances plus volatiles pendant le processus d'activation (Özsin et al., 2019). Ceci est confirmé par la valeur d'activation la plus élevée que nous avons enregistrée (61,14 %) dans la (Figure III-3).

III.5. Analyses fonctionnelles

III.5.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF)

Les spectres IRTF des matériaux imprégnés (OFIC- H_3PO_4 et OFIC-KOH), et les matériaux préparés (OFIC, $CA_{H_3PO_4}$, et CA_{KOH}) sont représentés par la (Figure III-4). Les spectres IRFT peuvent être obtenus dans deux régions, à savoir la région des empreintes digitales au numéro d'onde 1500 cm^{-1} à droite et la région du groupe fonctionnel chimique à gauche comme indiqué sur la (Figure III-4).

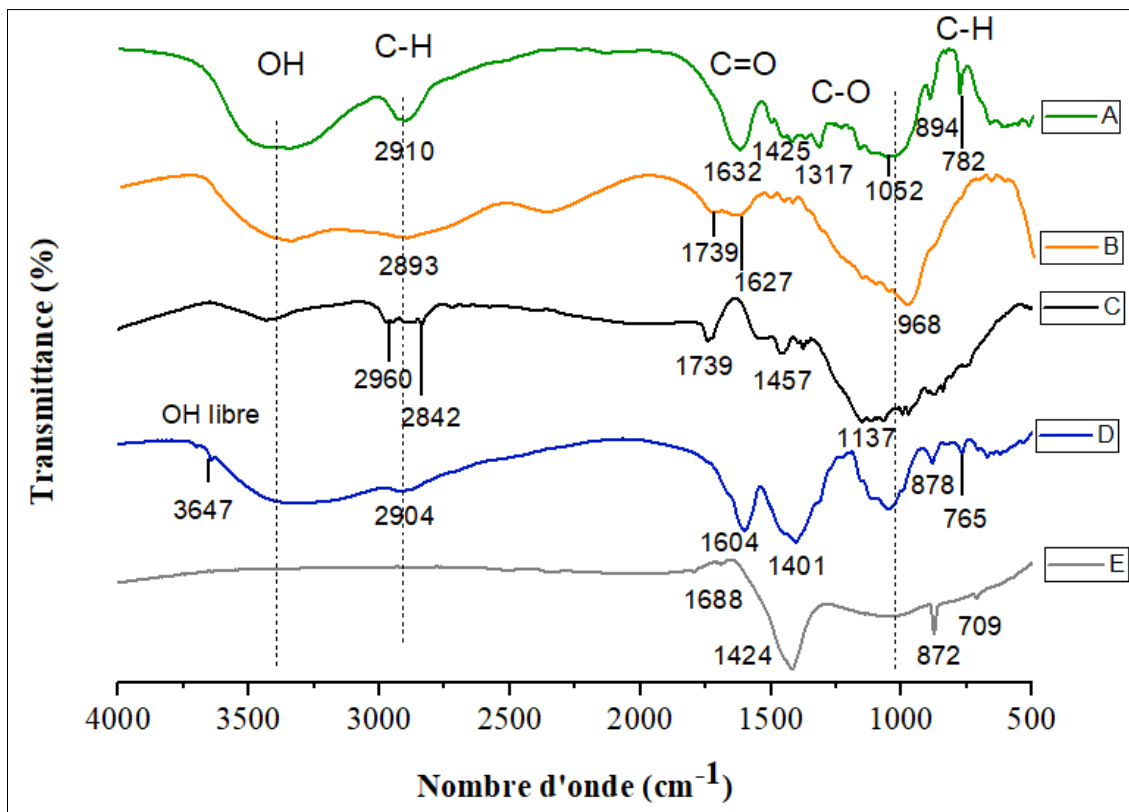


Figure III-4. Spectres IR pour les différents matériaux : OFIC (A), OFIC- H_3PO_4 (B), $CA_{H_3PO_4}$ (C), OFIC-KOH(D) et CA_{KOH} (E).

D'après les résultats (Figure III-4), nous constatons que le matériau OFIC contient plus de nombres des pics dans la région des empreintes digitales, ce qui signifie qu'il y a plus de groupes fonctionnels chimiques par rapport à $CA_{H_3PO_4}$ et CA_{KOH} , ce qui peut être dû à la teneur en lignocellulosique (hémicellulose, cellulose et lignine). Le spectre d'OFIC présente une large bande dans la région de $3646 - 3152\text{ cm}^{-1}$, ce qui est attribué à la vibration d'élongation du groupe OH-hydroxyle (carbonyle, aliphatique et aromatique) de la bande. Les

groupes OH constituent le composant principal de la biomasse lignocellulosique d'OFIC (cellulose et lignine) (Vassileva et al., 2018), qui contient de nombreux polysaccharides, polymères phénoliques, acide carboxyliques et protéines différents. La bande autour de 2910 cm^{-1} indique les vibrations d'élongations les hydrocarbures aliphatiques C-H dans la structure de la cellulose et de l'hémicellulose (Veiga et al., 2017) . Le pic vers 1632 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation de C=O dans les cétones, aldéhydes, groupes carboxyles, esters et anhydrides. Les pics proches de 1425 cm^{-1} , 1317 cm^{-1} et 1052 cm^{-1} sont attribués aux bandes de vibration d'élongation C-O des esters, phénols et acides carboxyliques. Le pic de vibration déformation autour 894 cm^{-1} est attribué à C-H aromatiques, Le pic à 780 cm^{-1} correspond à élongation de liaison C-Cl peut être due au blanchiment des cordes d'opuntia ficus indica par l'eau de javel.

Les spectres IR d'OFIC imprégné de H_3PO_4 (OFIC- H_3PO_4) et $\text{CA}_{\text{H}_3\text{PO}_4}$ sont présentés sur la (Figure III-4). Après imprégnation avec H_3PO_4 et pyrolyse, une diminution d'intensité et un changement de position des bandes liées aux groupes fonctionnels présents dans la biomasse OFIC (OH, C=O et C-O) ont été observés également dans les spectres d'OFIC- H_3PO_4 et $\text{CA}_{\text{H}_3\text{PO}_4}$. L'apparition de nouveaux groupes tels que les pics à 968 cm^{-1} et 1137 cm^{-1} ont été attribués aux phosphates aliphatiques (P-O-C) d'OFIC- H_3PO_4 et $\text{CA}_{\text{H}_3\text{PO}_4}$, respectivement (Olorundare et al., 2014). Les pics à 894 cm^{-1} et 782 cm^{-1} observés dans le spectre de la biomasse OFIC ont disparu dans les deux spectres OFIC- H_3PO_4 et $\text{CA}_{\text{H}_3\text{PO}_4}$.

Pour l'OFIC imprégné par KOH (Figure III-4), le spectre IR présente une répartition des pics presque similaire à celle du précurseur OFIC, à l'exception les pics à 3647 et 1401 cm^{-1} (OH libre, OH déformation), respectivement. Concernant le spectre IR de CA_{KOH} , on observe que aucune adsorption autour des bandes 3600 à 2500 cm^{-1} , ce qui indique que les qu'il n'y a pas de mode elongation OH hydroxyles et elongation C-H aliphatique. Ces résultats sont en accord avec les travaux de (Luo et al., 2016). Le spectre CA_{KOH} (Figure III-4) montre également un fort pic à 1424 cm^{-1} qui est attribuée à OH déformation dans les groupes acides carboxyliques. Les pics 872 et 709 cm^{-1} sont associés aux vibrations de déformation des anneaux aromatiques C-H. Le (Tableau III-3) rassemble les groupements fonctionnels caractéristiques des surfaces de différents matériaux : biomasse (OFIC) ; biomasse imprégné (OFIC- H_3PO_4 et OFIC-KOH) ; charbons actifs ($\text{CA}_{\text{H}_3\text{PO}_4}$ et CA_{KOH}).

Tableau III-3. Attributions des bandes infrarouges observées dans les spectres IRTF des différents matériaux avec la nature de liaison (Luo et al., 2016 ; Yakout & El-Deen 2016 ; Ateş & Özcan, 2018 ; Apaydın Varol & Mutlu, 2023)

Echantillons	Nombre d'onde (cm^{-1})		
	Dans la bibliographie	Dans notre travail	Groupes fonctionnels et la nature de liaisons
OFIC	3600-3000	3399	Elongation OH
	3000-2800	2910	Elongation C-H aliphatique
	1740-1600	1632	Elongation C=O
	1460-1325	1425	C-H déformation aliphatique
	1440-1310	1317	OH déformation

Chapitre III : Caractérisation du matériau lignocellulosique et des charbons actifs

	1280–1030	1165, 1052	C-O élongation (Alcool, phénol, ester, éther)
	850-550	782	Elongation C-Cl
	900–750	894	C-H déformation aromatique
Après imprégnation : traitement chimique			
OFIC-H ₃ PO ₄	3600-3000	3394	Elongation OH lié
	3000-2800	2893	Elongation C-H aliphatique
	1740-1600	1739 et 1627	Elongation C=O
	1000-990	968	P-O-C aliphatique
OFIC-KOH	3700-3584	3647	Elongation OH libre
	3600-3000	3377	Elongation OH liée
	3000-2800	2904	Elongation C-H aliphatique
	1740-1600	1606	Elongation C=O
	1440-1310	1401	OH déformation
	1050-1040	1045	C-O élongation (Anhydrides)
	900-700	878 et 765	C-H déformation aromatique
Après pyrolyse : traitement thermique			
CA _{H3PO4}	3600-3000	3428	Elongation OH lié
	3000-2800	2960 et 2842	Elongation C-H aliphatique
	1740-1600	1739	Elongation C=O
	1460–1325	1457	C-H déformation aliphatique
	1220–990	1137, 1063 et 990	P-O-C aliphatique ; P=O, P-OH et (P ⁺ -O ⁻)
CA _{KOH}	1740-1600	1688	Elongation C=O
	1440-1310	1424	OH déformation
	900-700	872 et 709	C-H déformation aromatique

Les spectres infrarouges d'OFIC, CA_{H3PO4} et CA_{KOH} avant et après adsorption sont présentés sur la figure III-5. Il a été observé que les spectres infrarouges des deux échantillons (OFIC et CA_{KOH}) sont presque similaires et ne présentent aucun changement avant et après adsorption. Pour le spectre CA_{H3PO4}, les pics correspondant respectivement aux groupes hydroxyles OH et C=O (3416 et 1739 cm⁻¹) ont disparu.

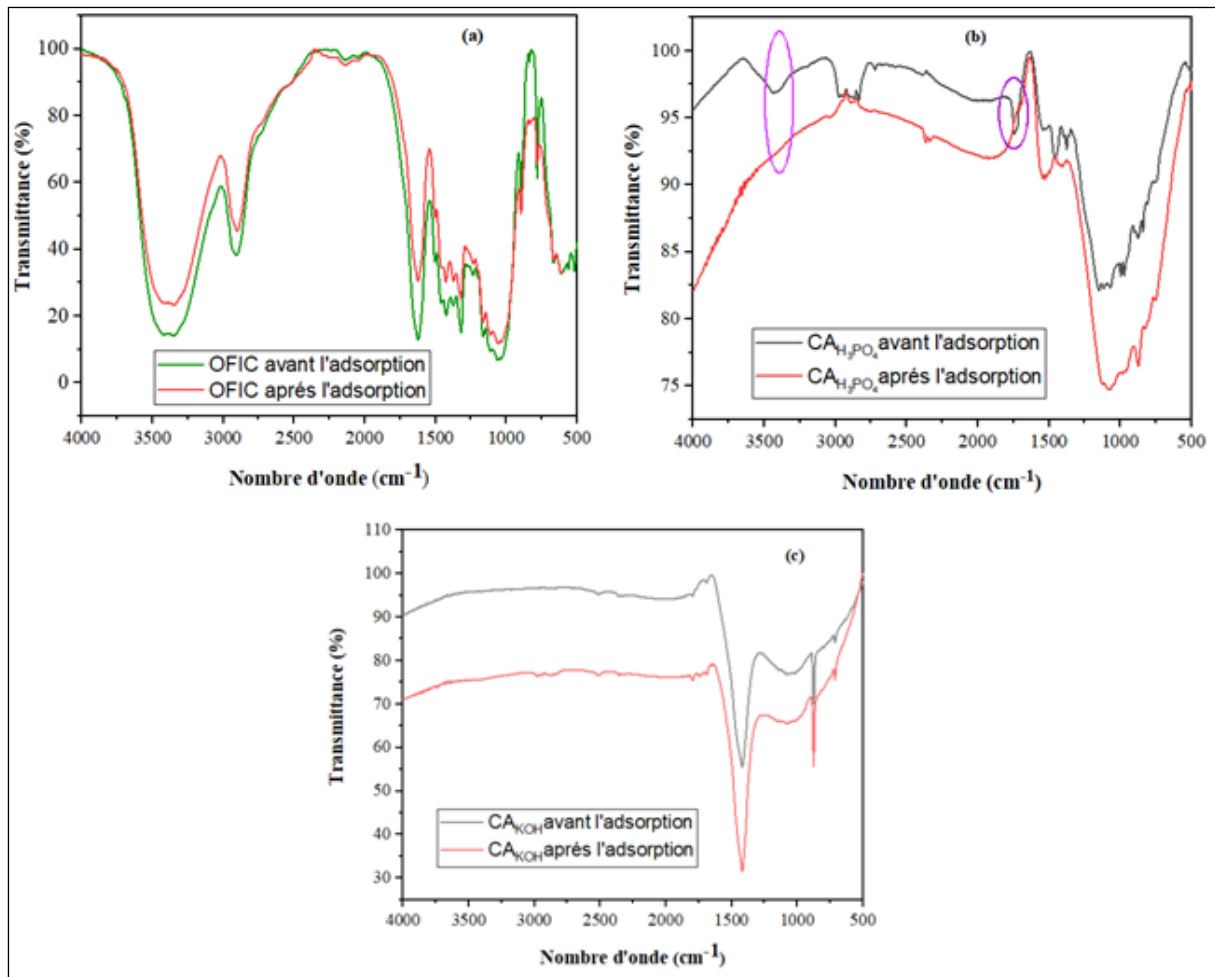


Figure III-5. Spectres IR, avant et après l'adsorption pour les OFIC (a), CA_{H₃PO₄} (b) et CA_{KOH} (c)

Les résultats de l'analyse de l'IR données par les (Figures III-4 et III-5) et le tableau III-3 permettent de montrer que :

- Les bandes diminuent ou non adsorbée sur les spectres des échantillons imprégnés et des charbons actifs.
- L'apparition de nouveaux groupes sur les spectres des échantillons indiquant il ya une réaction influe entre les agents chimiques et le précurseur avant la carbonisation.
- En raison de la perte de certains groupes fonctionnels, tels que les groupes hydroxyles et aliphatiques, et la formation de pores est améliorée (Wang et al., 2013).
- L'intensité des pics lié à OH, C-H C=O diminuent sur la surface de CA_{H₃PO₄}
- Les charbons actifs (CA_{H₃PO₄} et CA_{KOH}) obtenus à partir d'OFIC ne possèdent pas les mêmes groupes fonctionnels, bien que le processus de carbonisation ait été réalisé dans les mêmes conditions de pyrolyse (température et temps d'activation 600°C, 60 min, vitesse de chauffage 10 °C min⁻¹).

III.5.2. Méthode de Boehm

L'acidité et la basicité de surface sont des critères importants utilisés pour décrire la chimie de surface des charbons actifs. Le type et la quantité de groupes fonctionnels de surface permettent de donner des propriétés qualitative et unique de surface des charbons actifs (Lafi et al., 2019). Les résultats de la détermination de la fonctionnalité de surface des charbons actifs ($CA_{H_3PO_4}$ et CA_{KOH}) par la méthode Boehm sont résumés dans le tableau III-4, où il a été observé que la chimie de surface de $CA_{H_3PO_4}$ et CA_{KOH} est fortement influencée par les agents activant (H_3PO_4 et KOH) et pyrolyse.

Tableau III-4. Fonctions de surface des charbons actifs : $CA_{H_3PO_4}$ et CA_{KOH}

Matériaux	Groupement fonctionnelles (meq/g)				
	Acide				Base
	Carboxyliques	Lactoniques	Phénoliques	Total	Total
$CA_{H_3PO_4}$	0,016	0,0025	0,0165	0,035	0,005
CA_{KOH}	0,013	0,0005	0,0125	0,026	0,029

Les résultats du titrage Boehm rapportés dans le (Tableau III-4) indiquent : Pour $CA_{H_3PO_4}$, la valeur totale du groupe acide est supérieure à la valeur du groupe de base, ce qui est une hypothèse et un résultat prédit car l'activation de la biomasse lignocellulosique avec d'un agent acide phosphorique induit une augmentation des groupes acide carboxylique à la surface de $CA_{H_3PO_4}$. En d'autres termes, la présence d'espèces contenant du phosphore favorise la formation de groupes fonctionnels acides à la surface $CA_{H_3PO_4}$ (Danish et al., 2013). La surface du CA_{KOH} est légèrement acide. En général, l'activation chimique avec KOH augmente le nombre de groupes basiques, mais dans cette étude, les nombres de groupes de surface basiques et acides étaient proches. Cela indique que la surface CA_{KOH} possède des propriétés acido-basiques amphotères dues à la concentration en KOH et à la nature de la biomasse. Ces résultats sont similaires aux travaux de (Laksaci et al., 2017).

III.5.3. pH et pH_{pcz} (point de charge zéro)

pH_{pcz} des charbons actifs et de la matériau (OFIC) signifie le pH auquel les charges positives et négatives de la surface sont égales et donne une charge de surface nulle, lorsque le pH de solution ($pH < pH_{pcz}$) signifie une charge positive de la surface des matériaux, si le pH de milieu ($pH > pH_{pcz}$) la surface des matériaux est une charge négative (Khanal et al., 2020). Le pH_{pcz} caractérise l'acidité ou basicité de la surface des matériaux. Il s'agit d'un paramètre important car il permet de prédire la charge de surface de ces matériaux comme des adsorbants en fonction du pH de la solution pour le processus d'adsorption (Pinto Brito et al., 2018). Les résultats obtenus sont représentés sur la (Figure III-6).

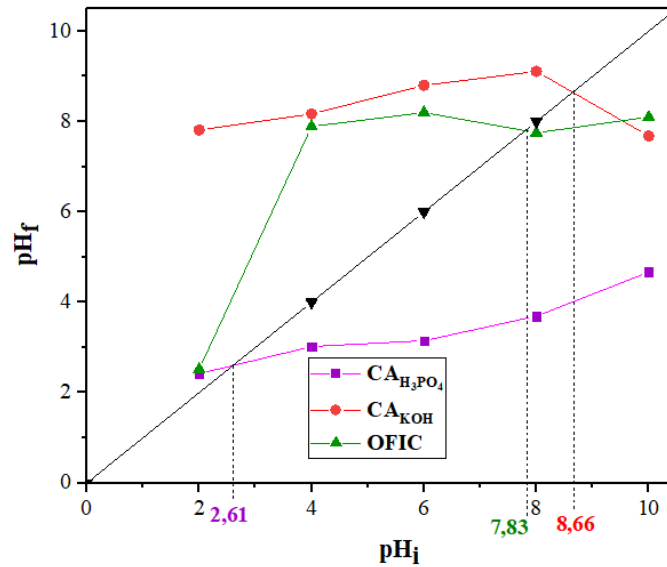


Figure III-6. Détermination du pH_{pzc} du matériau OFIC et des charbons actifs $CA_{H_3PO_4}$, CA_{KOH}

Les points de pH_{pzc} sont obtenus aux valeurs approximative de 7,83 ; 2,61 et 8,66 pour OFIC, $CA_{H_3PO_4}$ et CA_{KOH} , respectivement. Cela signifie que les groupes fonctionnels de surface de base sont principalement situés à la surface des matériaux (OFIC et CA_{KOH}), et la surface du $CA_{H_3PO_4}$ est caractérisée par des groupes fonctionnels acides. D'après les résultats du (Tableau III-5), on constate que les valeurs de pH_{pzc} sont assez proches que les pH des trois matériaux (OFIC, $CA_{H_3PO_4}$ et CA_{KOH}). Le matériau (OFIC) a un pH de base (9,55), l'augmentation le pH à 10,38 est après l'activation chimique de la précurseur OFIC avec KOH. Alors que l'activation avec H_3PO_4 a provoqué une diminution du pH de 9,55 à 2,23. Ce qui explique que les agents de (H_3PO_4 et KOH) ont un effet sur la biomasse d'OFIC, donc les groupes de surface sont principalement liés à la nature de l'agent activant et la biomasse, et leur rapport d'imprégnation. Ces résultats valident les résultats précédents associés à l'analyse fonctionnelle de surface selon la méthode Boehm. L'analyse de pH_{pzc} permet de prédire la nature de surface (acide ou base) et l'intensité de l'affinité entre adsorbant/adsorbat.

Tableau III-5. Représentation des valeurs du pH et pH_{pzc} de la surface des matériaux (OFIC, $CA_{H_3PO_4}$ et CA_{KOH})

	OFIC	$CA_{H_3PO_4}$	CA_{KOH}
pH_{pzc}	7,83	2,61	8,66
pH	9,55	2,23	10,38

III.6. Analyses élémentaires

III.6.1. Spectrométrie de fluorescence X (FRX)

Les données d'analyse FRX obtenues à partir des échantillons du matériau (OFIC) et charbons actifs ($CA_{H_3PO_4}$ et CA_{KOH}) sont données par le (Tableau III-6). Les éléments Ca, Cl, Si, Al et Fe sont les principaux composants de la structure inorganique de l'échantillon OFIC.

Tableau III-6. Les compositions minérales des matériaux

Elements	Concentration (%)		
	OFIC	CA _{H3PO4}	CA _{KOH}
Ca	54,892	5,942	90,637
Cl	22,922	-	-
Al	8,934	-	-
Fe	8,121	-	-
K	-	-	9,363
P	-	94,058	-
Si	5,132	-	-

D'après le (Tableau III-6), on peut voir que Calcium est présenté en quantité majeure qui a diminué après l'activation chimique par acide phosphorique (CA_{H3PO4}). Pour CA_{KOH}, la concentration de Ca a augmenté, tandis que d'autres minéraux sont disparus dans les structures des (CA_{H3PO4} et CA_{KOH}). Après l'activation, on observe la présence des éléments de P et K dans les structures de la CA_{H3PO4} et de la CA_{KOH} respectivement. Ce qui confirme que les agents activant (H₃PO₄ et KOH) utilisés pour l'activation chimique de la biomasse (OFIC) sont greffés dans la matrice des charbons actifs.

III.6.2. Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX)

Les résultats de l'analyse EDX des matériaux OFIC, CA_{H3PO4} et CA_{KOH} sont représentés sur la (Figure III-7).

Dans le spectre EDX (Figure III-7a), la composition élémentaire du matériau OFIC montre la présence de carbone, oxygène, sodium, chlore et calcium avec différent pourcentage. Où l'on constate que le matériau OFIC est riche en carbone avec la présence des éléments (Cl et Na) sous forme des traces due à l'agent de blanchiment (NaClO) utilisé et en plus de l'agent (NaOH) pour solubiliser les matières non celluloses ; cela prouve également que le lavage n'a pas complètement éliminé les éléments (Cl et Na) de la surface de l'OFIC.

Après l'activation, nous remarquons également la présence de pic de phosphore qui a été détecté à un pourcentage de 15,08 % comme montré sur la (Figure III-7b) ceci confirme que l'agent de H₃PO₄ que nous avons utilisés pour l'activation se bien être incorporé dans la matrice du matériau OFIC. D'après les résultats de la (Figure III-7(a, b)), on a une diminution du pourcentage du carbone de 64,07 à 42,09 % et une augmentation d'oxygène de 30,09 à 40,77 %. Ces résultats indiquent que l'acide phosphorique a induit à la déshydratation de la biomasse pendant la pyrolyse, conduisant à la libération d'eau et de composés volatils (CO, CO₂) (Zięzio et al., 2020). Cette décomposition peut contribuer à une diminution du pourcentage de carbone, mais aussi expliquer l'augmentation de l'oxygène, peut-être due au greffage d'ions PO₄³⁻ à la surface du charbon actif.

Les résultats de l'analyse EDX du CA_{KOH} illustrés dans la (Figure III-7c) montrent un changement plus différent au niveau des éléments constituants du CA_{KOH}, nous constatons que le pourcentage du carbone augmente de 64,07 à 84,73% et l'oxygène diminue de 30,09 à 12,77%. Ce qui explique le développement de surface spécifique et la porosité du charbon

actif est plus important sous les conditions que nous avons choisi dans cette étude. Ces résultats peut être expliquer que au cours de la pyrolyse, l'agent de KOH réagi avec les groupes d'oxygènes (C=O, -OH, C-O, O-C=O, and -COOH) contenant dans la biomasse, ce qui peut éliminer la plupart de ces groupes comme radicaux libres (C=O, -OH, C-O, O-C=O, -COOH, H, et -O-CH₃) et générant des plusieurs sites vacants (Chen et al., 2020).

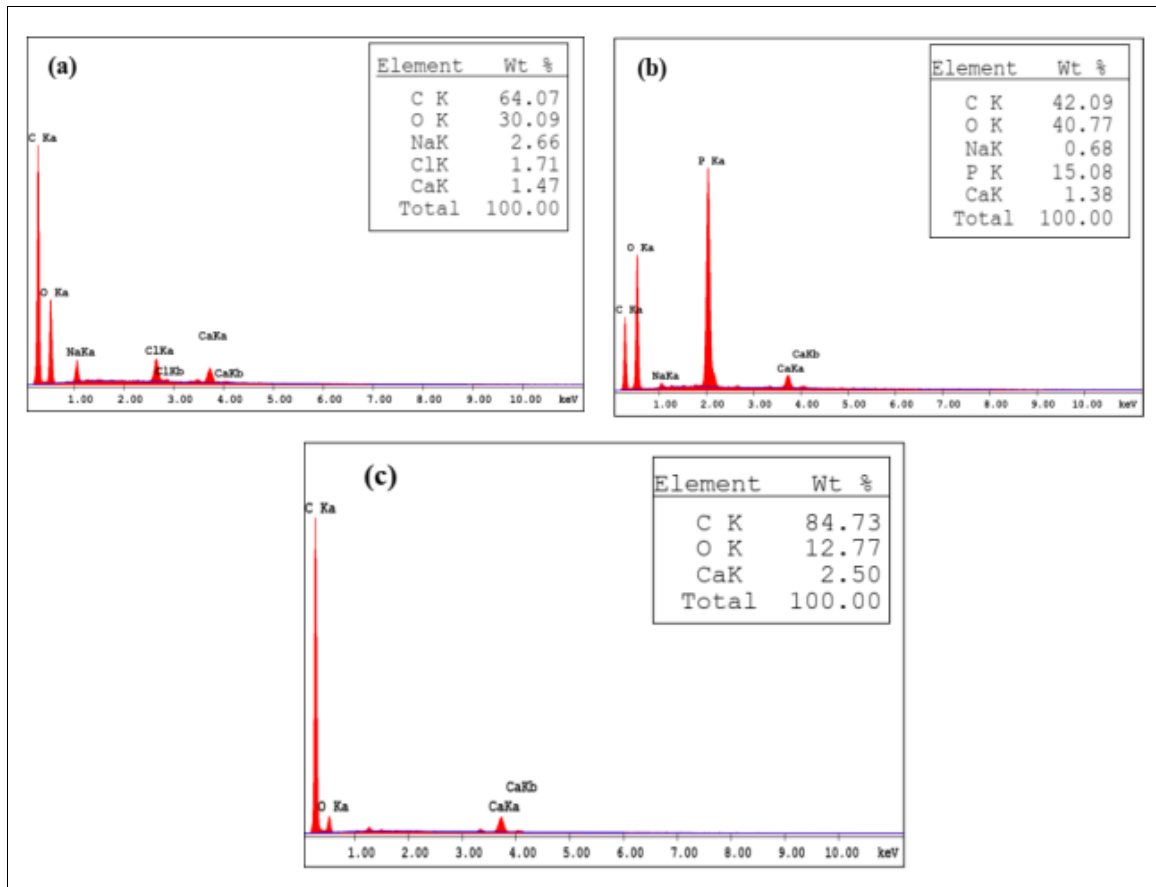


Figure III-7. Analyse EDX des adsorbants (a) OFIC, (b) CA_{H3}PO₄, (c) CA_{KOH}

III.7. Analyses structurales et texturales

III.7.1. Diffraction rayon X (DRX)

La (Figure III-8) montre le diffractogramme de diffraction du matériau OFIC, on peut observer la présence de pics situés à $2\theta = 15,18 ; 22,41 ; 29,91 ; 43,44$ et $46,65^\circ$ attribués aux plans cristallographiques (1 1 0), (1 2 0), (1 1 3), (0 0 4) et (0 6 2). Des pics compris entre 15 et 22 indiquent la présence de cellulose (Meili et al., 2019). D'après les données de la carte JCPDS n°: 50-0926 (voir Annexe), ces pics sont caractéristiques de la phase cristalline de la biomasse d'origine. Pour CA_{H3}PO₄ (Figure III-8), il y a plus de pics dans la plage de $2\theta=16^\circ$ et $2\theta=29^\circ$, et le pic maximum est à $2\theta=23^\circ$, ce qui est lié à la structure du carbone amorphe (Bouزيد et al., 2023). La disparition de ces pics après activation de l'acide phosphorique indique que la structure de la biomasse OFIC subit des changements ou transformations structurales après traitements chimiques et thermiques. Ces changements peuvent être dus à des changements dans la composition ou la structure de la biomasse dus à des réactions

chimiques ou à une activation. Le diagramme de diffraction du charbon actif (CA_{KOH}) est représenté sur la (Figure III-8), avec différentes apparences et différentes positions des pics, comme indiqué dans les (Tableaux A-1 et A-2) (voir annexe). Selon les données de la carte JCPDS 72-1937, ces pics sont caractéristiques des réflexions de la phase cristalline calcite ($CaCO_3$).

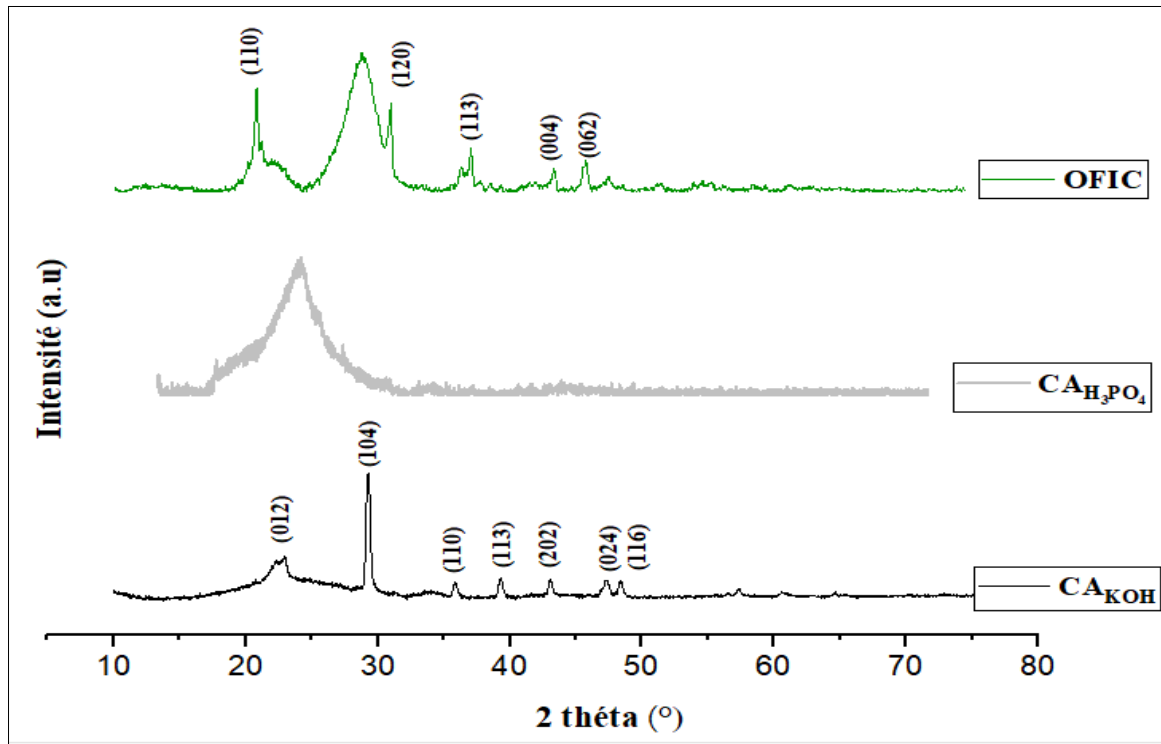


Figure III-8. Diffractogrammes des matériaux OFIC, $CA_{H_3PO_4}$ et CA_{KOH}

La cristallinité ou degré de cristallinité (DC) a été calculée à partir des données DRX à l'aide des logiciels Origin Pro et Excel. D'après la formule A-2 (voir Annexe), les résultats obtenus sont présentés dans le (Tableau III-7). Selon les résultats du (Tableau III-7), le DC du matériau (OFIC) et après activation par H_3PO_4 et KOH sont respectivement de 60,84%, 26,06% et 43,65%, nous avons constaté que le DC de l'OFIC diminuait après activation, tandis que le contenu amorphe augmente. Ces résultats indiquent que la structure de l'OFIC subit la transformation et la décomposition de la cellulose et la formation des structures poreuses. Ces pores peuvent être de différentes tailles et formes. Selon les valeurs DC, le charbon actif ($CA_{H_3PO_4}$) est un matériau amorphe, tandis que le charbon actif (CA_{KOH}) est un matériau semi-cristallin.

Tableau III-7. Degré de cristallinité et contenu amorphe

Matériaux	Degré de cristallinité (DC %)	Contenu amorphe (poids, %)
OFIC	60,84	39,15
AC _{H3PO4}	26,06	73,93
AC _{KOH}	43,65	56,34
TiO ₂	52,11	47,88

La (Figure III-9) montre le diffractogramme de diffraction du TiO₂, où l'on peut observer la présence de pics situés à différentes positions. D'après l'analyse DRX, ces pics sont caractéristiques de la structure cristalline anatase pure et confirmés par les données de la carte JCPDS n° 04-0477.

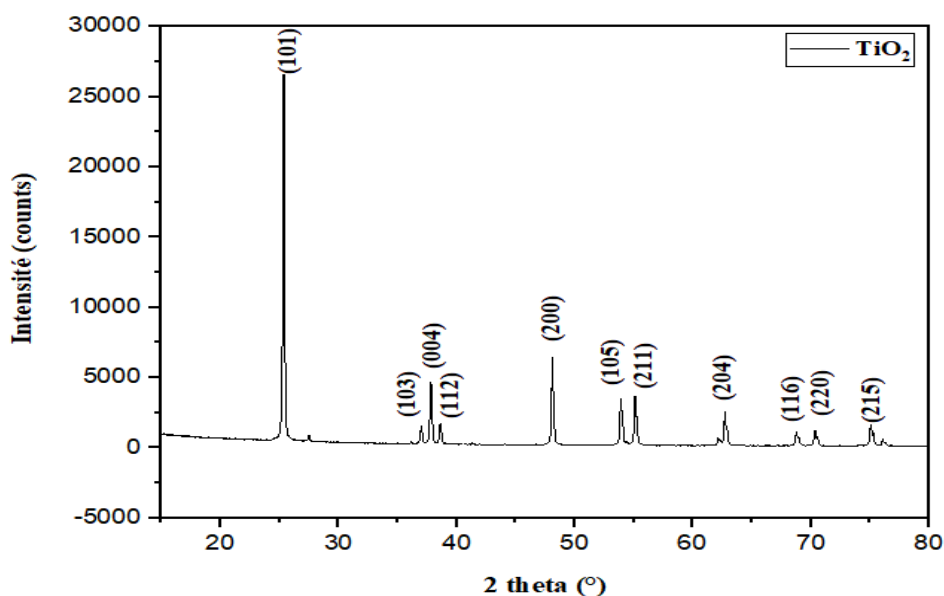


Figure III-9. Diagrammes de diffraction des rayons X du TiO₂

Le (Tableau III-8) montre les approximations des valeurs calculées des constantes de la maille de TiO₂. Sur la base des données du tableau, nous constatons que les valeurs calculées sont très proches des valeurs standards.

Tableau III-8. Approximation des valeurs calculées pour les constantes de maille TiO₂

Paramètre de maille	valeurs standard (Å°)	valeurs de calcul (Å°)
a = b	3,7822	3,7781
C	9,5023	9,5033

III.7.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La morphologie physique de la surface de l'adsorbant peut être étudiée par analyse en MEB. La (Figure III-10) rassemble des images de MEB de matériau OFIC et des surfaces de

charbons actifs préparés $CA_{H_3PO_4}$ et CA_{KOH} . Comme le montre la (Figure III-10), la surface du matériau OFIC est modérément lisse, présente moins de fissures et de vides et présente une faible porosité. Sa structure s'apparente aux parois épaisses des tiges de raisin (El Nemr et al., 2021). Après activation, les images MEB montrent que la morphologie de surface de $CA_{H_3PO_4}$ et CA_{KOH} est irrégulière et hétérogène, avec une structure poreuse bien développée, notamment pour $CA_{H_3PO_4}$. De plus, ils contiennent des surfaces très poreuses avec diverses tailles de pores réparties de manière aléatoire, indiquant une surface spécifique relativement élevée.

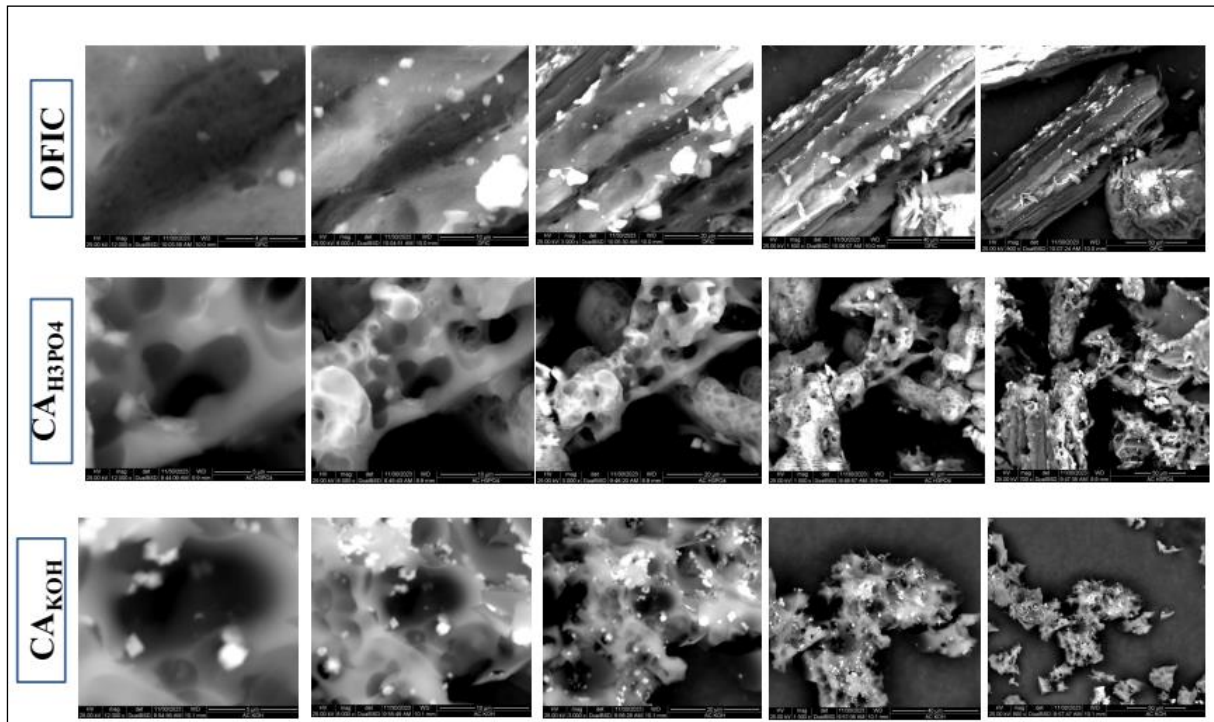


Figure III-10. Image MEB du matériau OFIC et des charbons actifs : $CA_{H_3PO_4}$ et CA_{KOH}

III.7.3. Indice d'iode

L'indice d'iode est l'un des paramètres les plus fondamentaux utilisés comme indicateur relatif de la porosité du CA pour caractériser les performances du CA, il permet de mesurer la teneur en micropores (valeurs > 0 à 2 nm) par adsorption l'iode de la solution (Itodo et al., 2010). Les résultats d'analyse des indices d'iode du matériau (OFIC) et des charbons actifs ($CA_{H_3PO_4}$ et CA_{KOH}) sont présentés sur la (Figure III-11).

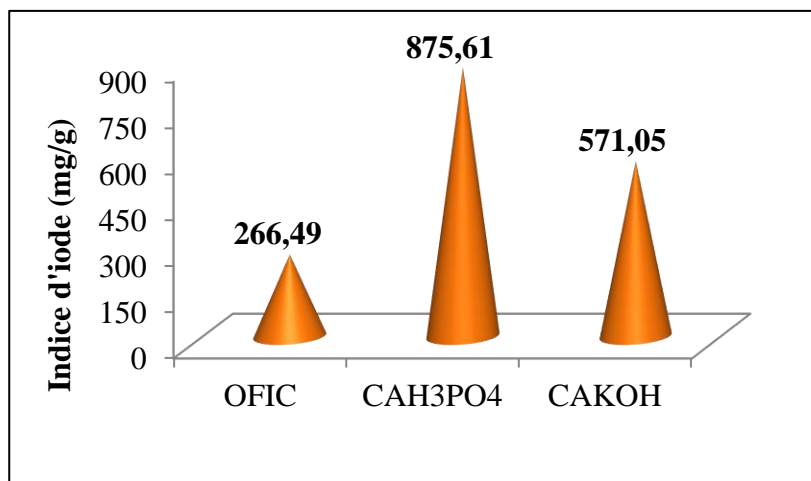


Figure III-11. Indice d'iode du matériau (OFIC) avant et après activation chimique par H₃PO₄ et KOH

D'après les résultats de la (Figure III-11), on observe que une fois le matériau OFIC carbonisé, la valeur de l'indice d'iode de CA_{H3PO4} augmente de (266,49 à 875,61 mg/g) et celle de CA_{KOH} augmente de (266,49 à 571,05 mg/g). Cela indique le développement d'une microporosité dans le CA, en particulier le CA traité à l'acide phosphorique. Les résultats montrent que l'activateur affecte de manière significative la structure des pores du charbon actif, ce qui détermine en fin de compte la capacité d'adsorption du charbon actif. CA_{H3PO4} a un indice d'iode plus élevé que CA_{KOH}. Cela peut être dû à la capacité de l'acide phosphorique à produire du charbon actif avec une teneur microporeuse élevée par rapport au charbon actif préparé par activation avec de l'hydroxyde de potassium.

Références bibliographiques

- Andas, J., & Wazil, N. (2019). From waste mango kernel into high surface area activated carbon. *Materials Today: Proceedings*, *19*, 1541-1546. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.11.181>
- Apaydın Varol, E., & Mutlu, Ü. (2023). TGA-FTIR Analysis of Biomass Samples Based on the Thermal Decomposition Behavior of Hemicellulose, Cellulose, and Lignin. *Energies*, *16*(9), 3674. <https://doi.org/10.3390/en16093674>
- Ateş, F., & Özcan, Ö. (2018). Preparation and characterization of activated carbon from poplar sawdust by chemical activation: comparison of different activating agents and carbonization temperature. *European Journal of Engineering and Technology Research*, *3*(11), 6-11.
- Bhomick, P. C., Supong, A., Karmaker, R., Baruah, M., Pongener, C., & Sinha, D. (2019). Activated carbon synthesized from biomass material using single-step KOH activation for adsorption of fluoride: Experimental and theoretical investigation. *Korean journal of chemical engineering*, *36*, 551-562. <https://doi.org/10.1007/s11814-019-0234-x>
- Bouzid, T., Grich, A., Naboulsi, A., Regti, A., Tahiri, A. A., El Himri, M., & El Haddad, M. (2023). Adsorption of Methyl Red on porous activated carbon from agriculture waste:

- Characterization and response surface methodology optimization. *Inorganic Chemistry Communications*, 158, 111544. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.111544>
- Cagnon, B., Py, X., Guillot, A., Stoeckli, F., & Chambat, G. (2009). Contributions of hemicellulose, cellulose and lignin to the mass and the porous properties of chars and steam activated carbons from various lignocellulosic precursors. *Bioresource Technology*, 100(1), 292-298. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.06.009>
- Chen, D., Zheng, Y., & Zhu, X. (2013). In-depth investigation on the pyrolysis kinetics of raw biomass. Part I: Kinetic analysis for the drying and devolatilization stages. *Bioresource technology*, 131, 40-46. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.12.136>
- Chen, W., Gong, M., Li, K., Xia, M., Chen, Z., Xiao, H., Fang, Y., Chen, Y. & Chen, H. (2020). Insight into KOH activation mechanism during biomass pyrolysis: Chemical reactions between O-containing groups and KOH. *Applied Energy*, 278, 115730. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2020.115730>
- Danish, M., Hashim, R., Ibrahim, M. M., & Sulaiman, O. (2013). Effect of acidic activating agents on surface area and surface functional groups of activated carbons produced from Acacia mangium wood. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 104, 418-425. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.06.003>
- Di Blasi, C., Galgano, A., & Branca, C. (2009). Effects of potassium hydroxide impregnation on wood pyrolysis. *Energy & Fuels*, 23(2), 1045-1054. <https://doi.org/10.1021/ef800827q>
- El Nemr, A., Aboughaly, R. M., El Sikaily, A., Ragab, S., Masoud, M. S., & Ramadan, M. S. (2021). Utilization of Citrus aurantium peels for sustainable production of high surface area type I microporous nano activated carbons. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 1-19. <https://doi.org/10.1007/s13399-021-01457-2>
- Escalante, J., Chen, W. H., Tabatabaei, M., Hoang, A. T., Kwon, E. E., Lin, K. Y. A., & Saravanakumar, A. (2022). Pyrolysis of lignocellulosic, algal, plastic, and other biomass wastes for biofuel production and circular bioeconomy: A review of thermogravimetric analysis (TGA) approach. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 169, 112914. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112914>
- Itodo, A. U., Abdulrahman, F. W., Hassan, L. G., Maigandi, S. A., & Itodo, H. U. (2010). Application of methylene blue and iodine adsorption in the measurement of specific surface area by four acid and salt treated activated carbons. *New York science journal*, 3(5), 25-33.
- Khanal, M., Rai, D., Khanal, R., & Bhattarai, A. (2020). Determination of point zero charge (PZC) of homemade charcoals of shorea robusta (Sakhuwa) and pinus roxburghii (Salla). *Int. J. Eng. Res. Technol. (IJERT)*, 9, 2278-0181.
- Kielbasa, K., Bayar, Ş., Varol, E. A., Sreńscek-Nazzal, J., Bosacka, M., & Michalkiewicz, B. (2022). Thermochemical conversion of lignocellulosic biomass-olive pomace-into activated biocarbon for CO₂ adsorption. *Industrial Crops and Products*, 187, 115416. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.115416>
- Lafi, R., Montasser, I., & Hafiane, A. (2019). Adsorption of congo red dye from aqueous solutions by prepared activated carbon with oxygen-containing functional groups and its

- regeneration. *Adsorption Science & Technology*, 37(1-2), 160-181. <https://doi.org/10.1177/0263617418819227>
- Laksaci, H., Khelifi, A., Trari, M., & Addoun, A. (2017). Synthesis and characterization of microporous activated carbon from coffee grounds using potassium hydroxides. *Journal of cleaner production*, 147, 254-262. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.01.102>
- Luo, Y., Street, J., Steele, P., Entsminger, E., & Guda, V. (2016). Activated carbon derived from pyrolyzed pinewood char using elevated temperature, KOH, H₃PO₄, and H₂O₂. *BioResources*, 11(4), 10433-10447.
- Mannai F, Ammar M, Yanez JG, Elaloui E, Moussaoui Y (2016) Cellulose fiber from Tunisian Barbary Fig “Opuntia ficus-indica” for papermaking. *Cellulose* 23:2061–2072. <https://doi.org/10.1007/s10570-016-0899-9>
- Mannai F, Ammar M, Yanez JG, Elaloui E, Moussaoui Y (2018) Alkaline delignification of cactus fibres for pulp and papermaking applications. *J Polym Environ* 26:798–806. <https://doi.org/10.1007/s10924-017-0968-7>
- Meili, L., Godoy, R. P. S., Soletti, J. I., Carvalho, S. H. V., Ribeiro, L. M. O., Silva, M. G. C., [Vieira](#), M.G.A & Gimenes, M. L. (2019). Cassava (*Manihot esculenta* Crantz) stump biochar: Physical/chemical characteristics and dye affinity. *Chemical Engineering Communications*, 206(7), 829-841. <https://doi.org/10.1080/00986445.2018.1530991>
- Olorundare, O. F., Msagati, T. A. M., Krause, R. W. M., Okonkwo, J. O., & Mamba, B. B. (2014). Activated carbon from lignocellulosic waste residues: effect of activating agent on porosity characteristics and use as adsorbents for organic species. *Water, Air, & Soil Pollution*, 225, 1-14. <https://doi.org/10.1007/s11270-014-1876-2>.
- Özsin, G., Kılıç, M., Apaydın-Varol, E., & Pütün, A. E. (2019). Chemically activated carbon production from agricultural waste of chickpea and its application for heavy metal adsorption: equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies. *Applied water science*, 9, 1-14. <https://doi.org/10.1007/s13201-019-0942-8>
- Pinto Brito, M. J., Veloso, C. M., Santos, L. S., Ferreira Bonomo, R. C., & Ilheu Fontan, R. D. C. (2018). Adsorption of the textile dye Dianix (R) royal blue CC onto carbons obtained from yellow mombin fruit stones and activated with KOH and H₃PO₄: kinetics, adsorption equilibrium and thermodynamic studies. *powder technology*, 339, 334-343. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.08.017>
- Pongener, C., Kibami, D., Rao, K. S., Goswamee, R. L., & Sinha, D. (2015). Synthesis and characterization of activated carbon from the biowaste of the plant *Manihot esculenta*. *Chemical Science Transactions*, 4(1), 59-68. <https://doi.org/10.7598/cst2015.958>
- Prakash, M. O., Raghavendra, G., Ojha, S., & Panchal, M. (2021). Characterization of porous activated carbon prepared from arhar stalks by single step chemical activation method. *Materials Today: Proceedings*, 39, 1476-1481. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.05.370>
- Rouhou, M. C., Abdelmoumen, S., Thomas, S., Attia, H., & Ghorbel, D. (2018). Use of green chemistry methods in the extraction of dietary fibers from cactus rackets (*Opuntia ficus indica*): Structural and microstructural studies. *International Journal of Biological Macromolecules*, 116, 901-910. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.05.090>

- Sanchez-Silva, L., López-González, D., Villaseñor, J., Sánchez, P., & Valverde, J. L. (2012). Thermogravimetric–mass spectrometric analysis of lignocellulosic and marine biomass pyrolysis. *Bioresource Technology*, *109*, 163-172. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.01.001>
- Su, Z., Zhang, Y., Huang, L., Wang, S., Zhu, Y., Li, L., & Lu, X. (2020). Acetone adsorption on activated carbons: Roles of functional groups and humidity. *Fluid Phase Equilibria*, *521*, 112645. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2020.112645>
- Vassileva, P. S., Detcheva, A. K., Radoykova, T. H., Avramova, I. A., ALEKSIEVA, K. I., NENKOVA, S. K., ... & Mehandjiev, D. R. (2018). Studies on ag adsorption using two new lignocellulosic materials based on populus alba l. and robinia pseudoacacia L. *Cellulose Chemistry and Technology*, *52* (7-8), 633-643.
- Veiga, T. R. L. A., Lima, J. T., Dessimoni, A. L. D. A., Pego, M. F. F., Soares, J. R., & Trugilho, P. F. (2017). Different plant biomass characterizations for biochar production. *Cerne*, *23*, 529-536. <https://doi.org/10.1590/01047760201723042373>
- Wang, Y., Hu, Y., Zhao, X., Wang, S., & Xing, G. (2013). Comparisons of biochar properties from wood material and crop residues at different temperatures and residence times. *Energy & fuels*, *27*(10), 5890-5899. <https://doi.org/10.1021/ef400972z>
- Yakout, S. M., & El-Deen, G. S. (2016). Characterization of activated carbon prepared by phosphoric acid activation of olive stones. *Arabian journal of chemistry*, *9*, S1155-S1162. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2011.12.002>
- Zhang, L., Tu, L. Y., Liang, Y., Chen, Q., Li, Z. S., Li, C. H., ... & Li, W. (2018). Coconut-based activated carbon fibers for efficient adsorption of various organic dyes. *RSC advances*, *8*(74), 42280-42291. <https://doi.org/10.1039/C8RA08990F>
- Zięzio, M., Charmas, B., Jedynek, K., Hawryluk, M., & Kucio, K. (2020). Preparation and characterization of activated carbons obtained from the waste materials impregnated with phosphoric acid (V). *Applied nanoscience*, *10*, 4703-4716. <https://doi.org/10.1007/s13204-020-01419-6>

Chapitre IV

Evaluation des performances des procédés de traitement

Ce chapitre est consacré à l'évaluation des performances des procédés (adsorption, photocatalyse hétérogène, couplage adsorption-photocatalyse hétérogène) utilisés pour le traitement de l'eau contenant du polluant organique.

Dans le but d'examiner et d'évaluer la capacité et l'affinité de nos matériaux avant et après le traitement chimique, envers le polluant Rouge Bémacide contenue dans l'eau, nous avons utilisé les trois matériaux préparés (OFIC, $CA_{H_3PO_4}$ et CA_{KOH}) comme des adsorbants pour l'enlèvement du colorant le Rouge Bémacide comme adsorbat, à partir des solutions aqueuses.

Nous présentons en premier lieu les résultats des travaux effectués. Tout d'abord les résultats obtenus sur l'adsorption du colorant RB par les matériaux préparés (OFIC, $CA_{H_3PO_4}$ et CA_{KOH}) sous l'influence de certains paramètres tel que : temps de contact, la concentration initiale, la température, dose des adsorbants, effet d'agents additifs et le pH de la solution. Ensuite nous avons essayé d'étudier la cinétique de dégradation du colorant. Ainsi, une étude thermodynamique a été réalisée pour décrire le mécanisme d'adsorption.

En second lieu, nous avons effectués le procédé photocatalyse hétérogène pour la dégradation du colorant Rouge Bémacide par les trois adsorbants préparés dans le but de montrer l'influence de quelques paramètres tel que : la dose du catalyseur TiO_2 , concentration initiale du colorant RB et l'effet des oxydants suivi par une étude cinétique. Ce chapitre a été complété par l'examen de la faisabilité du couplage du procédé adsorption et le procédé photocatalyse hétérogène.

IV.1. Application à l'adsorption du colorant textile RB

IV.1.1. Optimisation des paramètres influant sur les systèmes d'adsorption : (OFIC/RB) ; ($CA_{H_3PO_4}$ /RB) et (CA_{KOH} /RB).

IV.1.1.1. Effet du temps de contact

Le temps de contact est considéré comme un facteur important à considérer lors de l'observation du mécanisme et de la cinétique du phénomène d'adsorption (Chebli, et al., 2015). Le temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre du processus correspondant à un état de saturation de l'adsorbant et adsorbat par le colorant. Les expériences d'adsorption du RB par les trois adsorbants (OFIC, $CA_{H_3PO_4}$, CA_{KOH}) ont été réalisées dans les conditions opératoires, la concentration initiale du colorant RB est 70mg/L mettant en contact avec 6g/L de chaque adsorbant à température (25°C) et pH (5,68) sous agitation de 300 rpm. Les résultats des essais pour les trois systèmes (OFIC/RB, $CA_{H_3PO_4}$ /RB et CA_{KOH} /RB) sont illustrés sur la (Figure IV-1).

Les résultats montrent que l'adsorption des trois systèmes augmente rapidement au cours des deux premières heures. Au bout de 2 heures, l'adsorption atteint un état d'équilibre. Donc, on peut être divisé le processus en deux phases :

La première étape, à partir 5 min à 2 h, est appelée étape rapide (adsorption rapide). Cela signifie que les molécules de RB sont transportées facilement vers la surface externe de

l'adsorbant car dans la première étape processus, les actifs du site sont vides et disponible pour la fixation des molécules du colorant RB, sont beaucoup plus importants que ceux restants après un certain temps. La deuxième étape est appelée étape lente (adsorption lente). Après 2 h, la quantité du colorant RB adsorbée devient non significative avec le temps. Le taux d'adsorption augmente progressivement jusqu'à la stabilisation. Cette performance était due à la saturation de l'interaction entre le colorant RB et les actifs du site.

La comparaison entre les trois systèmes d'adsorption, comme montre sur la figure IV-1, indique que la quantité du colorant RB adsorbée sur l'adsorbant $CA_{H_3PO_4}$ est supérieure à celles des adsorbants OFIC et CA_{KOH} . Ces résultats peuvent expliquer que la surface de l'adsorbant $CA_{H_3PO_4}$ possède une grande capacité d'adsorption. La fixation du colorant RB sur CA_{KOH} est une réaction rapide et l'équilibre est atteint avant 2 h par contre pour les adsorbants (OFIC et $CA_{H_3PO_4}$). CA_{KOH} est plus réactif chimiquement envers les colorants textiles en raison de sa nature alcaline. Cette réactivité accrue peut favoriser une adsorption plus rapide des colorants. Cela confirme que (CA_{KOH}) était riche en fonctions de surface et en macropores, mais que généralement sa surface était pauvre en pores (mésopores et micropores), elle a donc rapidement atteint l'équilibre. Les résultats indiquent que le $CA_{H_3PO_4}$ peut adsorber une plus grande quantité des colorants textiles, mais cela peut se produire à un rythme légèrement plus lent par rapport au charbon actif KOH. Ces résultats sont en accord avec ceux rapportés par d'autres recherches antérieures menées sur l'adsorption des colorants sur $CA_{H_3PO_4}$ et CA_{KOH} pour différentes conditions (Mbarki, et al., 2022 ; Brito et al., 2018).

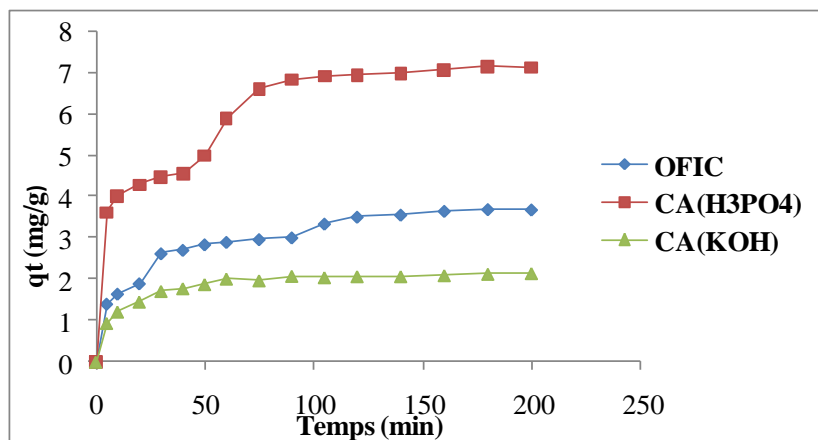


Figure IV-1. Effet du temps de contact sur l'élimination du colorant RB sur les adsorbants OFIC et $CA_{H_3PO_4}$ et CA_{KOH} : $C_{adsorbant} = 6g/L$, $[RB]_0 = 70 mg/L$, $T = 25^{\circ}C$, $pH = 5.68$, $dp (mm) \leq 0,08$ and $\omega = 300 tr/min$

IV.1.1.2. Effet de pH initial du RB

Le paramètre de pH initial de la solution du colorant est très important qui doit être pris en compte lors d'une étude d'adsorption. La variation du pH conduit au degré d'ionisation des molécules adsorbants en plus de la modification des propriétés de la surface adsorbant (Husien et al., 2022). L'effet de la solution pH sur la capacité d'adsorption de trois

adsorbants OFIC, $CA_{H_3PO_4}$ et CA_{KOH} a été étudié en faisant varier le pH de la solution de colorant RB de 3 à 9 avec une concentration initiale est 70 mg/L à température $25\pm 3^\circ C$. L'ajustement du pH initial de la solution du colorant RB à la valeur désirée est effectué par l'ajout de HCl (1 M) ou NaOH (1M). Les résultats sont donnés sur la (Figure IV-2). La quantité adsorbée du colorant RB diminue entre l'intervalle de pH de 3 à 9 pour les trois adsorbants. L'adsorption maximale a été déterminée à pH = 3 comme étant de 8,46mg/g, 4,63mg/g et 5,54mg/g pour les adsorbants $CA_{H_3PO_4}$, CA_{KOH} et OFIC respectivement. Tandis que l'adsorption minimale à pH = 9 a été atteinte 5,91mg/g, 0,74mg/g et 4,25mg/g pour $CA_{H_3PO_4}$, CA_{KOH} et OFIC respectivement. Ces résultats peuvent expliquer que l'attraction électrostatique a légèrement diminué entre le colorant RB chargé négativement et la surface des adsorbants. Où l'interaction électrostatique peut également être réduite en augmentant la force ionique de la solution du colorant RB. Ce phénomène a été expliqué par plusieurs auteurs (Al-Degs et al., 2008). Cela signifie que la concentration des ions H^+ et OH^- et d'autres ions sont augmenté, ce que le processus d'adsorption conduit à une diminution progressive jusqu'à ce qu'il devienne un processus d'adsorption inefficace. De plus, un pH élevé entraîne une augmentation de la concentration d'ions OH^- dans la solution et réagit probablement avec le colorant anionique RB et crée une répulsion électrostatique avec la surface des adsorbants. Le même phénomène a été clairement observé par (Dawood et al., 2014).

Les résultats montrent que le pH acide est favorable pour l'adsorption des molécules de colorants RB sur les trois adsorbants ($CA_{H_3PO_4}$, CA_{KOH} et OFIC). Dans ce cas l'effet du pH dépend du colorant RB (acide), le pH = 3 est la valeur optimale pour l'adsorption du colorant RB sur les trois adsorbants mentionnés précédemment.

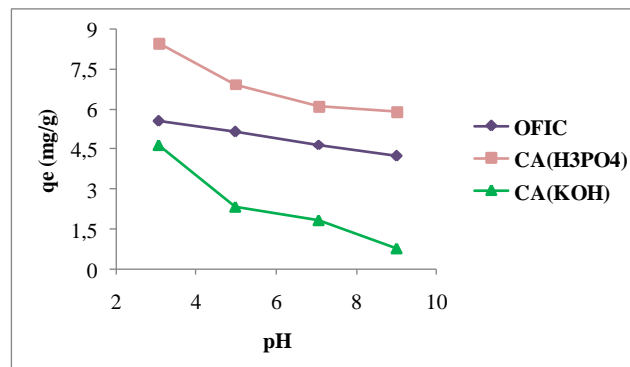


Figure IV-2. Influence du pH initial sur la capacité d'adsorption du colorant RB sur les adsorbants OFIC, $CA_{H_3PO_4}$ et CA_{KOH} : $C_{adsorbants} = 6g/L$, $[RB]_0 = 70 mg/L$, $T = 25\pm 3^\circ C$ et $t = 120 min$.

IV.1.1.3. Effet de la concentration initiale du colorant RB

L'influence de la concentration initiale du colorant RB sur la capacité d'adsorption de trois adsorbants OFIC, $CA_{H_3PO_4}$ et CA_{KOH} a été étudiée pour les concentrations de 30, 50, 70, 100, 120 et 150 mg/L du colorant RB, pour étudier l'influence et la comparaison de la concentration initiale du colorant et du type d'adsorbants, des tests ont été réalisés à pH = 3

avec la température de $25\pm 3^\circ\text{C}$ et une vitesse d'agitation de 300 tr/min. Les résultats sont présentés sur la (Figure IV-3) pour les trois adsorbants ($\text{CA}_{\text{H}_3\text{PO}_4}$, CA_{KOH} et OFIC).

Les résultats indiquent que la quantité d'adsorption du colorant RB augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant RB. La capacité d'adsorption des adsorbants $\text{CA}_{\text{H}_3\text{PO}_4}$ (3,52 à 8,48 mg/g), CA_{KOH} (1,56 à 3,68mg/g) et OFIC (1,61 à 7,29 mg/g) augmente pour des concentrations de 30 à 150 mg/L du colorant RB. L'augmentation de la capacité d'adsorption sont probablement dues au transfert croissant du nombre des molécules du colorant RB à l'interface entre la solution aqueuse et la surface des adsorbants (concentration élevée vers faible concentration) pour se fixant sur la surface des adsorbants et une diminution de la résistance et le temps de séjour des molécules du colorant RB qui transférer (Da Silva Lacerda et al., 2015). Selon les résultats de la (Figure IV-4), on observe que la concentration initiale optimale est dans l'intervalle (70-100mg/L), ce qui correspond à une grande capacité d'adsorption du colorant RB. Ceci est expliqué que le rapport entre les sites actifs de la surface et les molécules du colorant RB présents dans la solution est élevé ; Aussi, les conditions opératoires que nous avons choisies, à savoir la concentration en adsorbants (6 g/L), est une valeur limite pour la concentration initiale du RB compris entre (70-100mg/L).

Dans ce cas les concentrations du colorants RB sont plus élevés que cet intervalle de concentration (70-100 mg/L) entraine à la saturation de la surface des adsorbants ($\text{CA}_{\text{H}_3\text{PO}_4}$, CA_{KOH} et OFIC). En conséquence, les molécules du colorant RB reste libre dans la solution, résultant une capacité d'adsorption moindre. La capacité de l'adsorption du colorant RB sur l'adsorbant $\text{CA}_{\text{H}_3\text{PO}_4}$ est supérieure à celles sur les adsorbants CA_{KOH} et OFIC. Ces résultats ont été largement rapportés dans la littérature (Santhi et al., 2014).

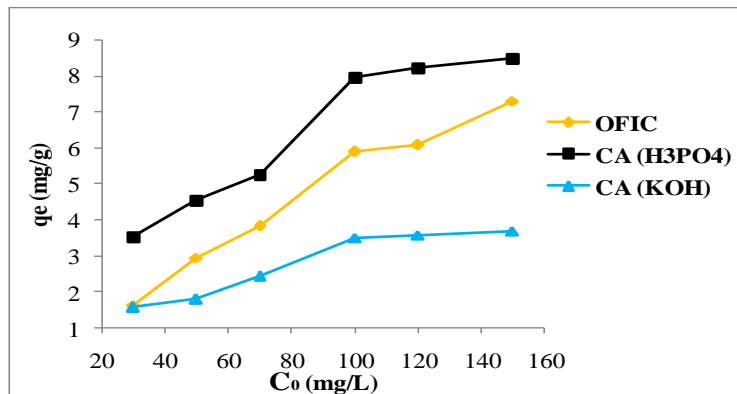


Figure IV-3. Effet de la concentration initiale de RB sur la capacité d'adsorption : pH = 3, $C_{\text{adsorbants}} = 6 \text{ g/L}$, $t = 120 \text{ min}$, $T = 25\pm 3^\circ\text{C}$, $dp \text{ (mm)} \leq 0.08$ and $\omega = 300 \text{ tr/min}$

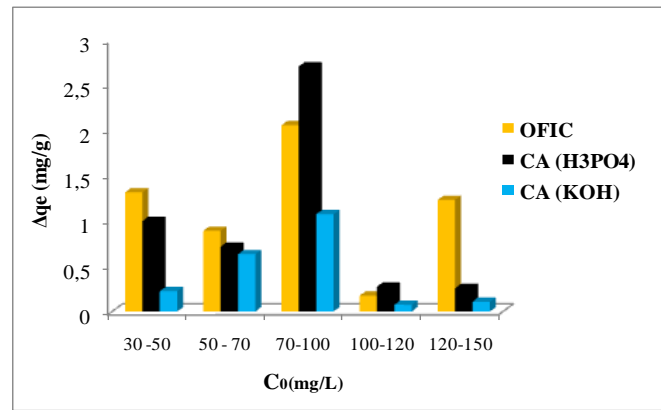


Figure IV-4. Représentation de la différence de la capacité d'adsorption du colorant RB, en fonction de la concentration initiale du colorant RB

IV.1.1.4. Effet de la dose des adsorbants

Une série d'expériences ont été réalisées avec différentes concentrations des adsorbants ($CA_{H_3PO_4}$, CA_{KOH} et OFIC); (0,05; 0,15; 0,3; 0,35; 0,4 et 0,5 g) tout en maintenant constantes toutes les autres conditions expérimentales (50 ml de colorant RB $C_0 = 70$ mg/L, pH = 3, température = 25 ± 3 °C et 120 min de temps d'équilibre d'agitation) ont été utilisés pour d'établir l'effet de l'augmentation de la quantité d'adsorbant sur la capacité d'adsorption et pour déterminer la concentration optimale d'adsorbant. L'effet de dosage des adsorbants ($CA_{H_3PO_4}$, CA_{KOH} et OFIC) sur le taux d'élimination de RB est illustré sur la (Figure IV-5).

D'après les résultats de la (Figure IV-5), on observe que le taux d'élimination augmente progressivement de (8,35% à 64%) ; (18,21% à 40,07%) et (23,14% à 56,85%) pour les doses des adsorbants ($CA_{H_3PO_4}$, CA_{KOH} et OFIC) allant de (1 à 10g/L). Ceci est dû à l'augmentation du nombre de sites à la surface des adsorbants. Ces observations ont été approuvées par de nombreux chercheurs (Santhi et al., 2010 ; Djilani et al., 2015). Selon les résultats de la (Figure IV-5) on constate que $CA_{H_3PO_4}$ est favorable pour l'adsorption du colorant RB par rapport les adsorbants (CA_{KOH} et OFIC). On peut deviner que la capacité de l'adsorption et la surface spécifique dépend de la nature de l'adsorbant et indépendant de la dose de l'adsorbant en raison de la taille et la forme géométrique des particules.

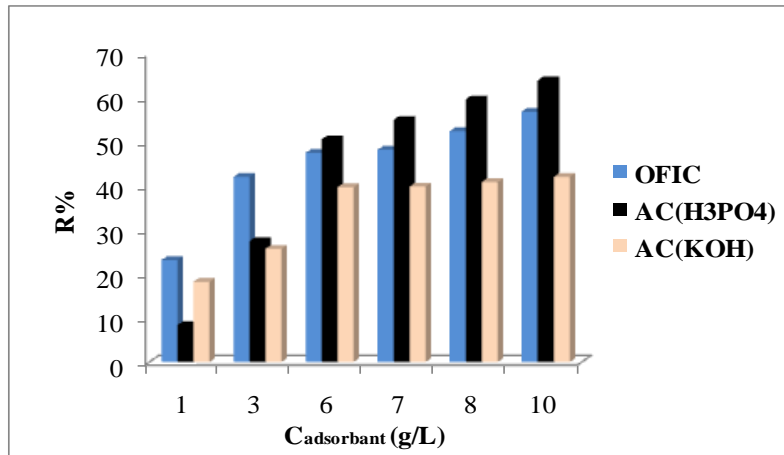


Figure IV-5. Effet de la concentration de l'adsorbant sur l'élimination du colorant RB par les adsorbants OFIC, CA_{H3PO4} et CA_{KOH} : [RB]₀ = 70 mg/L, pH = 3, t = 120 min, and T = 25±3 °C

IV.1.1.5. Effet des agents additifs

L'effet de la force ionique dépend de la nature de l'adsorbant, d'adsorbant et celle des agents employés pour contrôler la force ionique. C'est un facteur qui contrôle les interactions électrostatiques et non électrostatiques entre l'adsorbant et la surface adsorbant (Güzel et al., 2015). L'étude de l'effet de la force ionique sur l'adsorption du colorant RB par les adsorbants (CA_{H3PO4}, CA_{KOH} et OFIC) a des conditions opérations fixé comme suivants : pH de milieu (5.68), la concentration initiale de colorant RB 70mg/L, température T=25±3°C, 6g/L de chaque adsorbant et la concentration des différents sels (H₂O₂, K₂SO₄, FeSO₄ et NaCl) est (10⁻²M). La (Figure IV-6) représente l'effet des différents agents sur le taux d'élimination du RB par les trois adsorbants (CA_{H3PO4}, CA_{KOH} et OFIC). D'après la (Figure IV-6) on constate que la présence des agents ont influencés significative sur l'adsorption du RB par CA_{H3PO4}. Où, nous avons enregistré un taux d'élimination du colorant RB de 75,83% pour K₂SO₄ et (71,59% ; 71,07% et 68,11%) pour les agents respectivement (H₂O₂, FeSO₄ et NaCl). En l'absence de ces agents, nous avons enregistré un taux d'élimination inférieur est de 52,66%. Cela montre que la présence des sels inorganiques (K₂SO₄ et NaCl) augmente la force ionique de la solution, ce qui augmente la charge positive de la surface, et augmente ainsi l'interaction électrostatique entre les groupes actifs du colorant et la surface. Pour les adsorbants CA_{KOH} et OFIC, l'effet de ces agents sur l'adsorption est inefficace comme montre sur la (Figure IV-6). Cela est dû à la structure du matériau adsorbant, le CA_{KOH} possède une surface de charge négative. A la présence des sels inorganique (K₂SO₄ et NaCl), la charge négative de cette surface qui peut rendre les interactions électrostatiques entre les groupes actifs du colorant et la surface moins favorables (l'affinité est faible). En présence de H₂O₂, le taux d'élimination du RB sur les deux adsorbants (CA_{KOH} et OFIC) ; (23,86% et 40,68%) est inférieur à celui que nous avons enregistré en l'absence de H₂O₂ ; (42,27% et 50,41%). Ceci est expliqué que l'agent de H₂O₂ réagit avec les groupes fonctionnels présents sur la surface de CA_{KOH} et OFIC qui peut provoquer à la formation d'un nouveau groupe et provoque un changement des propriétés de la surface (la charge de surface et polarité) ou conduit à la rupture de la liaison chimique de la

structure des adsorbants, réduisant la surface spécifique et la capacité d'adsorption des adsorbants (Zhang et al., 2019).

On peut conclure que l'effet des agents additifs sur l'adsorption dépend des propriétés des adsorbants, du type des agents et la nature du colorant.

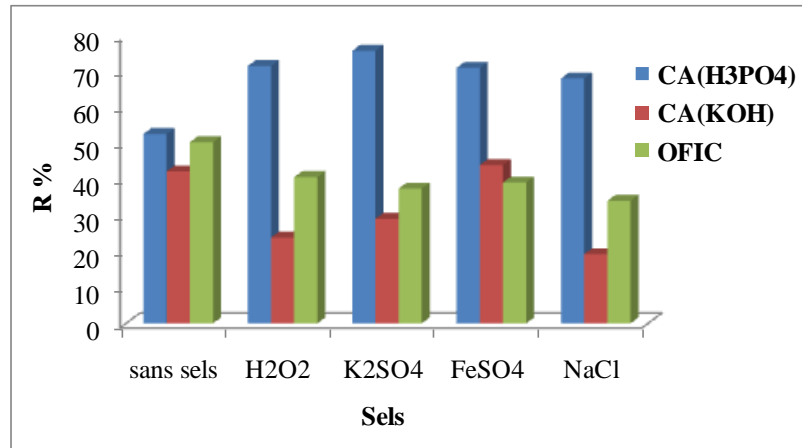


Figure IV-6. Effet de la force ionique de la solution sur la capacité de l'adsorption du colorant RB sur les adsorbants (CA_{H₃PO₄}, CA_{KOH} et OFIC).

IV.1.1.6. Effet de température

La température est l'un des facteurs les plus importants affectant l'adsorption des colorants présents dans les solutions aqueuses. L'étude de l'influence de la température lors de l'adsorption du colorant RB par les trois matériaux (CA_{H₃PO₄}, CA_{KOH} et OFIC) a été réalisée aux températures de 25, 35, et 45°C avec des différentes concentrations initiales de la solution du colorant RB (30 à 150mg/L), sous les conditions opératoires optimales précédemment étudiées. Les résultats sont illustrés sur la (Figure IV-7). Selon les résultats trouvés on observe dans le système d'adsorption (CA_{H₃PO₄}/colorant RB) la quantité adsorbée du RB augmente avec l'augmentation de la température. Ces résultats indiquent que le processus est endothermique. Par contre, pour les systèmes d'adsorption (CA_{KOH}/RB) et (OFIC/RB) la quantité adsorbée du RB diminue avec l'augmentation de la température. Ces systèmes sont des processus exothermiques. La température est un facteur défavorable sur les systèmes d'adsorption (CA_{KOH}/RB) et (OFIC/RB), cela peut s'expliquer que la structure de la surface des adsorbants est déformée avec la température élevée. Ainsi, l'interaction entre le colorant RB et les adsorbants (CA_{KOH} et OFIC) devient faible. Ces résultats ont été données par de nombreux chercheurs (Tan et al., 2007).

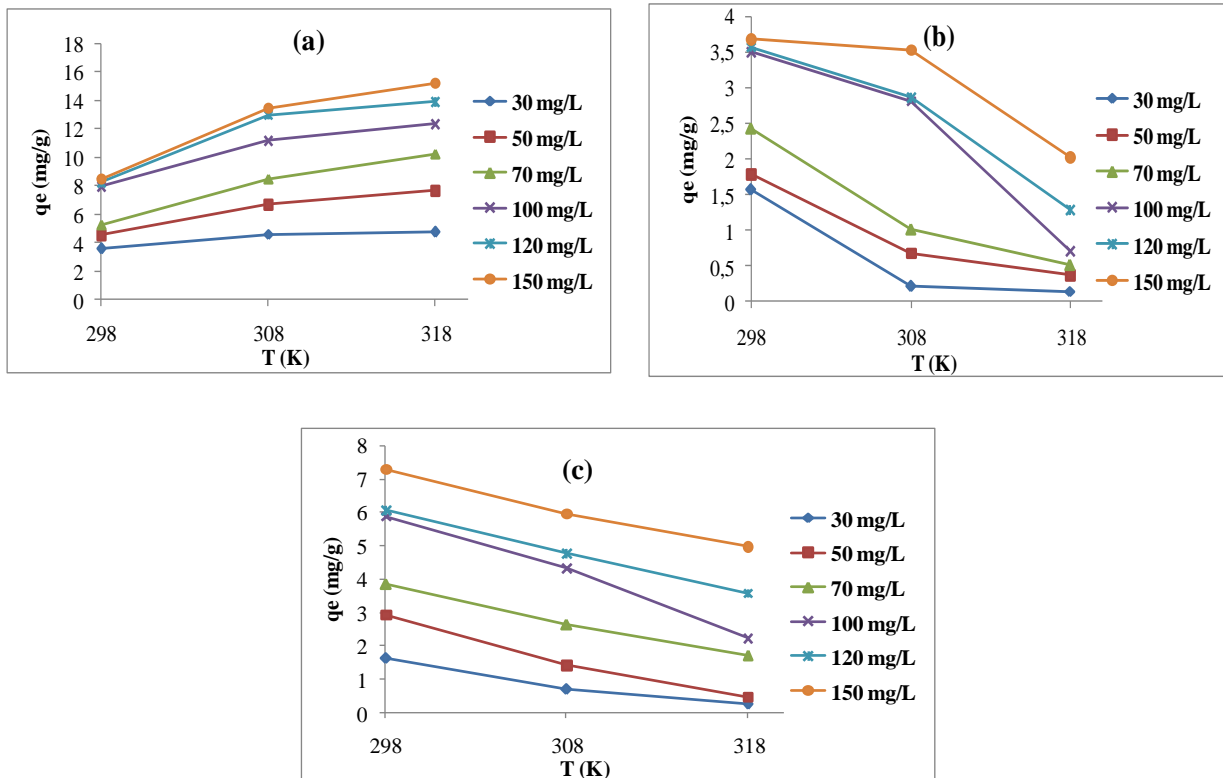


Figure IV-7. Effet de la température sur l'élimination du colorant RB par les adsorbants : $CA_{H_3PO_4}$ (a), CA_{KOH} (b) et OFIC (c): $C_{adsorbant} = 6$ g/L, $t = 120$ min, $pH = 3$.

IV.1.2. Etude thermodynamique

Les chercheurs sont appuyés sur des paramètres thermodynamiques pour décrire le phénomène d'adsorption. La quantité d'entropie est une mesure du désordre moléculaire qui doit être prise en compte, en particulier les facteurs énergétiques, afin de déterminer quels processus se produiront spontanément. La variation de l'énergie libre de Gibbs ΔG^0 est le critère fondamental de la spontanéité. La valeur de ΔG^0 peut être déterminée par l'équation suivante :

$$\Delta G^0 = -RTL \ln(K_d) \quad (IV-1)$$

Où $K_d = q_e/C_e$ est le coefficient de distribution, R est la constante du gaz (8,314 J/mol K) et T est la température absolue.

Une forme pratique de l'équation de Van't Hoff relie K_d aux changements standards d'enthalpie et d'entropie de l'adsorption, ΔH^0 et ΔS^0 respectivement (Velinov et al., 2019).

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (IV-2)$$

L'équation (IV-2) peut s'écrire comme suit (Milonjic, 2007) :

$$\ln(\rho K_d) = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{R} \frac{1}{T} = -\frac{\Delta G^0}{R} \frac{1}{T} \quad (IV-3)$$

Où ρ est la densité de l'eau (g/L), les valeurs de ΔH^0 et ΔS^0 peut être déterminé à partir de la pente et de l'interception du tracé entre $\ln(\rho K_d)$ vs $(1/T)$.

Les paramètres thermodynamiques ont été calculés à l'aide de l'équation IV-3, comme indiqué sur la figure IV-8. Les valeurs de ΔG^0 , ΔH^0 et ΔS^0 pour l'adsorption du colorant RB sur les adsorbants $CA_{H_3PO_4}$, CA_{KOH} et OFIC à différentes températures 298, 308 et 313 K, avec diverses concentrations initiales en solution du colorant RB sont données dans le Tableau IV-1.

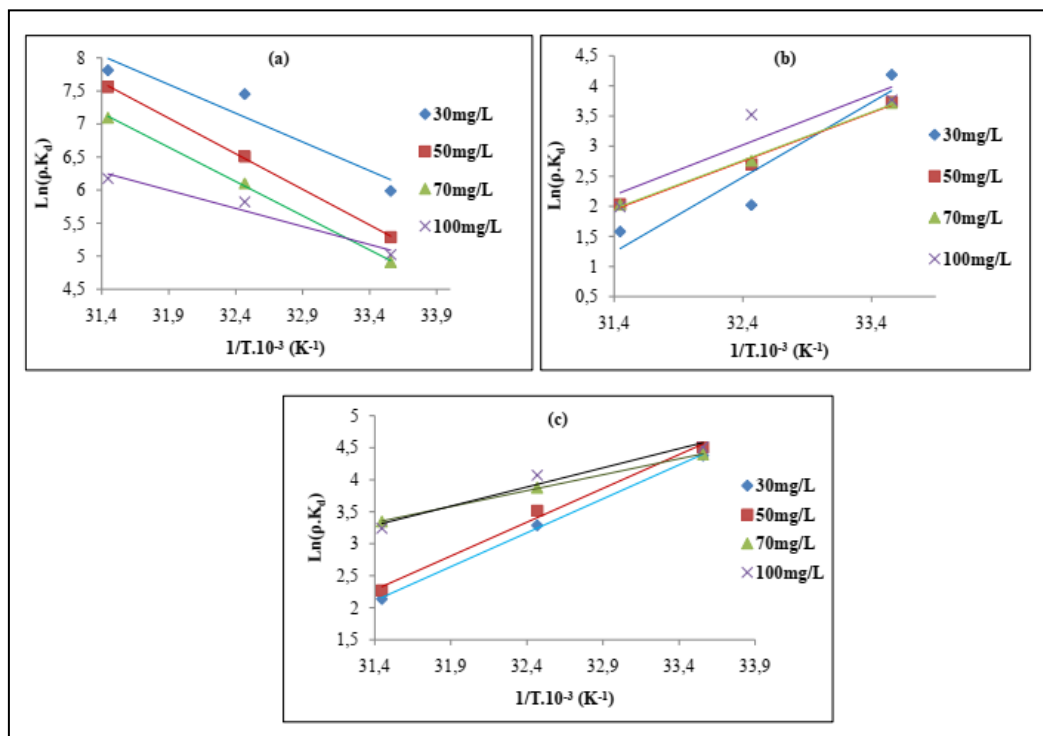


Figure IV-8. Équations de Van't Hoff pour détermination des paramètres thermodynamiques des systèmes d'adsorption, $CA_{H_3PO_4}$ /RB (a), CA_{KOH} /RB (b) et OFIC/RB (c)

Tableau IV-1. Représentation des paramètres thermodynamiques pour l'adsorption du colorant RB à concentration initiale différentes sur les adsorbants : $CA_{H_3PO_4}$, CA_{KOH} et OFIC

C0 (mg/L)	T (k)	ΔH^0 (J/ mol)	ΔS^0 (kJ/ mol. K)	ΔG^0 (kJ/mol)
$CA_{H_3PO_4}$				
30	298	7,224866	0,29356734	-87,4758425
	308			-90,4115159
	318			-93,3471893
50	298	8,945864	0,34428274	-102,587311
	308			-106,030138

Chapitre IV : Evaluation des performances des procédés de traitement

	318			-109,472965
70	298	8,596676	0,3296501	-98,2271331
	308			-101,523634
	318			-104,820135
100	298	4,547758	0,19504644	-58,1192914
	308			-60,0697558
	318			-62,0202202
CAKOH				
30	298	-10,334302	-0,31418606	93,6171116
	308			96,7589722
	318			99,9008328
50	298	-6,69277	-0,19396562	57,795062
	308			59,7347182
	318			61,6743744
70	298	-6,659514	-0,19305108	57,5225623
	308			59,4530731
	318			61,3835839
100	298	-6,925562	-0,19936972	59,405251
	308			61,3989482
	318			63,3926454
OFIC				
30	298	-8,821154	-0,25956308	77,3409767
	308			79,9366075
	318			82,5322383
50	298	-8,779584	-0,25681946	76,5234195
	308			79,0916141
	318			81,6598087
70	298	-4,132058	-0,10217906	30,4452278
	308			31,4670184
	318			32,488809
100	298	-4,980086	-0,12903328	38,4469374
	308			39,7372702
	318			41,027603

A partir des résultats présentés dans le (Tableau IV-1) et la (Figure IV-8), nous pouvons observer :

Pour le système d'adsorption (CAH₃PO₄/RB), la valeur (ΔG^0) est négative et supérieure à 40 kJ/mol, ce qui indique que le système d'adsorption est un phénomène viable chimiquement spontané. Nous avons remarqué pour les concentrations initiales du colorant RB (50 et 70 mg/L), le processus d'adsorption était plus spontané. (ΔH^0) est positif pour toutes les concentrations initiales, indiquant que le processus d'adsorption est

endothermique. Des valeurs positives de (ΔS^0) indiquent un caractère aléatoire croissant dans le système ($CA_{H_3PO_4}/RB$). Aux concentrations initiales du colorant RB (50 et 70 mg/L), l'adsorption était bonne et il existe une affinité entre l'adsorbant ($CA_{H_3PO_4}$) et l'adsorbat (RB). Le même phénomène a été observé pour l'adsorption du méthyl orange sur le charbon actif du bois d'acacia mangium (AMW-AC) (Purkait et al., 2007 ; Danish et al., 2014 ; Thitame & Shukla, 2016). Pour le système de l'adsorption (CA_{KOH}/RB), les valeurs de (ΔG^0) sont positives et supérieures à 40 kJ/mol, ce qui indique que le système d'adsorption est un phénomène chimique et non spontané. A faible concentration initiale du colorant RB (30mg/L), le processus de l'adsorption est plus non spontané qui peut signifier que l'affinité entre (CA_{KOH}) et adsorbat (colorant RB) est faible. La valeur négative de (ΔH^0) montre que la nature de l'adsorption est exothermique, la température plus élevée est défavorable pour ce système. Les valeurs négatives de ΔS^0 avec différentes concentrations initiales suggèrent une diminution du caractère aléatoire.

Pour le système de l'adsorption (OFIC/RB), les valeurs de (ΔG^0) sont positives et décroissent avec l'augmentation de la concentration initiale dans le système (OFIC/RB), ces résultats signifient que le phénomène d'adsorption non spontané. Les valeurs (ΔG^0) obtenues pour ce système sont comprises entre 20 et 40 kJ/mol avec des concentrations initiales de solution du colorant RB (70 et 100mg/L), ce qui indique une adsorption physique, où les forces physiques telles que celles de van der Waal, les liaisons hydrogène et les interactions dipôle-dipôle peuvent être impliquées dans l'adsorption (Thitame & Shukla, 2016). À des concentrations initiales du colorant RB (30 et 50 mg/L), la valeur de l'enthalpie libre est supérieure à 40 kJ/mol, ce qui indique une adsorption chimique. La valeur négative de (ΔH^0) montre que la nature de l'adsorption est exothermique, cela signifie que l'adsorption libère de la chaleur. Les valeurs négatives de (ΔS^0) avec différentes concentrations initiales suggèrent une diminution du caractère aléatoire.

IV.1.3. Isotherme d'adsorption

L'analyse des modèles des isothermes permet de décrire le degré d'interaction et d'affinité entre le soluté et l'adsorbant. Chaque modèle possède ses propres paramètres qui permettent une compréhension plus approfondie du mécanisme d'adsorption et des propriétés de surface de l'adsorbant. Afin d'étudier les isothermes d'adsorption du colorant RB sur trois adsorbants ($CA_{H_3PO_4}$, CA_{KOH} et OFIC), nous avons sélectionné les quatre modèles d'isothermes à deux paramètres linéaires et non linéaires les plus courants pour étudier le mécanisme d'adsorption : Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin-Radushkevich sont regroupés dans les (Tableaux IV-2, IV-3 et IV-4). Et trois modèles isothermes avec trois paramètres non linéaires, tels que : (Sips, Radlich Peterson et Toth) regroupés dans les (Tableaux IV-5, IV-6 et IV-7). L'approche des modèles d'isothermes non linéaire utilise le complément Solver dans le Microsoft Excel pour ajuster les données d'équilibre et déterminer les paramètres des isothermes à l'aide de trois fonctions d'erreur. D'après les résultats donnés dans le (Tableau IV-2), on constate que l'isotherme de Langmuir est le meilleur, le coefficient de corrélation sous forme linéaire égale ($R^2=0,954$). Cependant, en comparant les erreurs SAE

pour chaque fonction SCE, χ^2 pour les quatre modèles (Langmuir, Freundlich, Temkin et D-R), il apparaît clairement que pour une température de 25°C, le modèle de Freundlich fournit des meilleurs ajustements des données d'équilibre que les autres modèles isothermes.

Où : R^2 : Langmuir > Freundlich > Temkin > D-R ; SCE : Freundlich < D-R < Langmuir < Temkin ; χ^2 : Freundlich < D-R < Langmuir < Temkin ; SAE : Freundlich < D-R < Langmuir < Temkin

La méthode de transformation linéaire du modèle d'isotherme avec la valeur du coefficient de régression linéaire la plus élevée n'est pas suffisante pour sélectionner le modèle d'isotherme approprié et calculer les paramètres des isothermes du système d'adsorption ($CA_{H_3PO_4}/RB$) (Shikuku & Mishra, 2021). Des méthodes linéaires et non linéaires basées sur des fonctions d'erreur pour chaque isotherme d'adsorption ont également été comparées afin de sélectionner la forme la plus appropriée pour l'étude d'adsorption. À partir des résultats du (Tableau IV-2), il a été constaté que les modèles de Freundlich et D-R sont des modèles appropriés pour le système d'adsorption ($CA_{H_3PO_4}/RB$), et que la forme linéaire de l'isotherme d'adsorption de Freundlich est plus grande que la fonction de forme non linéaire avec des valeurs d'erreur plus faibles.

- *Pour fonction d'erreur (SCE) :*
Langmuir (approche linéaire) > Langmuir (non linéaire)
Freundlich (approche linéaire) > Freundlich (non linéaire)
Temkin (approche linéaire) > Temkin Freundlich (non linéaire)
D-R (approche linéaire) > D-R Freundlich (non linéaire)
- *Pour fonction d'erreur (χ^2) :*
Langmuir (approche linéaire) > Langmuir (non linéaire)
Freundlich (approche linéaire) > Freundlich (non linéaire)
Temkin (approche linéaire) > Temkin Freundlich (non linéaire)
D-R (approche linéaire) > D-R Freundlich (non linéaire)
- *Pour fonction d'erreur (SAE)*
Langmuir (approche linéaire) > Langmuir (non linéaire)
Freundlich (approche linéaire) > Freundlich (non linéaire)
Temkin (approche linéaire) > Temkin Freundlich (non linéaire)
D-R (approche linéaire) > D-R Freundlich (non linéaire)

Les valeurs de la somme des erreurs normalisées (SNE) est utilisée pour évaluer la fonction d'erreur optimale afin de sélectionner le modèle d'isotherme le plus approprié et les paramètres des isothermes calculés. Les valeurs données dans le (Tableau IV-2) représentent la valeur SNE minimale de la fonction d'erreur appropriée et sont cohérentes avec les résultats du (Tableau IV-2). Il a été constaté que la fonction SAE était meilleure que les autres fonctions et donne la meilleure estimation des paramètres de l'isotherme de Freundlich. Sur la base des résultats du (Tableau IV-5) (isothermes non linéaires représentant trois paramètres

Chapitre IV : Evaluation des performances des procédés de traitement

du système ($CA_{H_3PO_4}/RB$), nous notons que la fonction d'erreur SAE est mieux adaptée pour estimer les isothermes (Redlich – Peterson et Sips) basées sur les valeurs SNE. On peut en déduire que, sur la base des faibles valeurs SNE de la fonction d'erreur SCE, l'équation du modèle Toth donne la meilleure représentation des données expérimentales d'adsorption.

IV.1.3.1 Isothermes d'adsorption des modèles à deux paramètres linéaire et non linéaire

Tableau IV-2. Constantes des isothermes des modèles à deux paramètres linéaire et non linéaire pour le système d'adsorption ($CA_{H_3PO_4}/RB$) à $T=25^\circ C$

<i>Langmuir</i>	Linéaire	Non linéaire		
		Méthode/Fonction d'erreur		
R^2	0,954	SCE	χ^2	SAE
q_m	7,69230769	11,0773422	10,4399394	10,5960474
K_L	0,20384	0,03523503	0,04063139	0,0405184
SCE	11,037214	2,97648359	3,0830861	2,97648359
χ^2	2,16731941	0,58578367	0,58578367	0,58578367
SAE	7,91727568	3,62768605	3,63521234	3,63905732
SNE	/	1,9819668	2,00925872	<u>1,97889836</u>
<i>Freundlich</i>				
R^2	0,779	SCE	χ^2	SAE
K_F	1,91745733	2,13148156	2,00112325	1,84939948
$1/N_f$	0,288	0,26376698	0,27529913	0,2859606
SCE	4,57013752	4,49150655	4,49150655	4,49150655
χ^2	0,60477525	0,59993308	0,59993308	0,59993308
SAE	3,52452327	2,73486933	4,49150655	2,72890933
SNE	/	1,74246856	2,13357057	<u>1,74114161</u>
<i>Temkin</i>				
R^2	0,690	SCE	χ^2	SAE
K_T	1,20734689	1,20742003	1,20742003	1,73954211
B_T	0,17873466	1,48665182	1,48665182	1,24636107
SCE	164,094522	4,14436835	4,14436835	4,14436835
χ^2	164,094522	0,5624114	4,14436835	0,5624114
SAE	30,2789466	4,14436835	3,10964846	3,11441865
SNE	/	2,13570497	2,7503311	<u>1,88718708</u>
<i>Dubinin– Radushkevich (D-R)</i>				
R^2	0,653	SCE	χ^2	SAE
q_D	6,30283795	6,48442916	6,25085014	6,30283795
B	0,000009	1,0261E-05	9,1264E-06	0,000009
E	235,70226	220,740773	234,064187	235,70226
SCE	5,85777034	5,71313286	5,71313796	5,7131328
χ^2	0,92809611	0,96162844	0,9245073	0,9245073
SAE	4,86195254	5,11897009	4,86328169	4,86195254
SNE	/	2,06431947	2,01306655	<u>2,01283482</u>

Tableau IV-3. Constantes des isothermes des modèles à deux paramètres linéaire et non linéaire pour le système d'adsorption (CA_{KOH}/RB) à T=25°C

<i>Langmuir</i>	Linéaire	Non linéaire		
		Méthode/Fonction d'erreur		
R ²	0,837	SCE	χ^2	SAE
q _m	6,57894737	6,70226706	6,75292766	6,57894248
K _L	0,01103849	0,01075329	0,01045015	0,00994559
SCE	0,37623911	0,37467463	0,37467463	0,37467463
χ^2	0,15236568	0,15148144	0,15148144	0,15148144
SAE	1,39627643	1,37486768	1,37668115	1,37121975
SNE	/	1,38269579	<u>1,38219168</u>	1,3837139
<i>Freundlich</i>				
R ²	0,920	SCE	χ^2	SAE
K _F	0,22447297	0,24146368	0,22150266	0,21711539
1/n _F	0,592	0,57673756	0,59441566	0,59206378
SCE	0,43385919	0,43020546	0,43020546	0,43020546
χ^2	0,14911911	0,14895491	0,14895491	0,14895491
SAE	1,40011256	1,33146901	1,38136367	1,37875982
SNE	/	1,43497849	<u>1,41926713</u>	1,42005893
<i>Temkin</i>				
R ²	0,900	SCE	χ^2	SAE
K _T	0,10245021	0,10252016	0,10858853	0,14588112
B _T	1,48	1,48054347	1,41916909	1,25870612
SCE	0,44996607	0,449941	0,449941	4,20340599
χ^2	0,19991013	0,19603659	0,19603659	5,60799322
SAE	1,52712361	1,50123805	1,43217084	1,40982568
SNE	/	<u>1,43029657</u>	1,45104786	2,0009341
<i>Dubinin– Radushkevich (D-R)</i>				
R ²	0,702	SCE	χ^2	SAE
q _D	3,30686298	3,62260323	3,39442279	3,30686298
B	0,00008	0,30684682	0,00010161	7,1841E-05
E	79,0569415	1,27650991	70,1499335	79,0569415
SCE	6,34757175	1,13092158	1,23228878	0,53667093
χ^2	0,57766762	0,57312881	0,53667081	1,13092234
SAE	2,66646302	1,94381738	2,47600386	2,59988199
SNE	/	1,87665148	1,71444137	<u>1,64141114</u>

Chapitre IV : Evaluation des performances des procédés de traitement

Tableau IV-4. Constantes des isothermes des modèles à deux paramètres linéaire et non linéaire pour les systèmes d'adsorption (OFIC/RB) à T=25°C

<i>Langmuir</i>	Linéaire	Non linéaire		
		Méthode/Fonction d'erreur		
R ²	0,473	SCE	χ^2	SAE
q _m	33,33333333	28,5205582	28,5872997	33,295865
K _L	0,06342495	0,00342636	0,00336603	0,00265898
SCE	2514,21219	0,77264353	0,69048048	0,69048073
χ^2	647,13112	0,151092	0,15167559	0,15109183
SAE	122,417218	1,3006511	1,30046135	1,54251736
SNE	/	1,71021009	1,64758254	<u>1,54558385</u>
<i>Freundlich</i>				
R ²	0,970	SCE	χ^2	SAE
K _F	0,11741977	0,18687848	0,1438142	0,18395409
1/N _f	0,902	0,79196549	0,8520066	0,78867635
SCE	1,23603418	0,91225642	0,9122564	0,91225643
χ^2	0,21776639	0,91225642	0,19843419	0,19843419
SAE	2,17019053	1,40938729	1,41640135	1,41827911
SNE	/	2,29454328	1,78416375	<u>1,78312555</u>
<i>Temkin</i>				
R ²	0,974	SCE	χ^2	SAE
K _T	0,07408035	0,0741156	0,07732989	0,0690962
B _T	3,455	3,45561497	3,33262007	3,63981014
SCE	0,59616185	0,59612475	0,59612475	0,59612475
χ^2	0,14268228	0,13374617	0,13374617	0,13374617
SAE	1,66347585	1,65118932	1,66283296	1,64681223
SNE	/	1,4420274	<u>1,43893219</u>	1,44320227
<i>Dubinin– Radushkevich (D-R)</i>				
R ²	0,912	SCE	χ^2	SAE
q _D	6,34076865	7,23723515	6,65655675	7,4046618
B	1,302E-09	0,00015882	0,00012296	0,00016326
E	61,9701721	56,1095566	19596,6891	19596,6891
SCE	41,4485253	2,00206838	2,00206819	2,00206828
χ^2	19,5891593	0,72611393	0,58105996	0,7703378
SAE	12,3378736	2,76141688	3,22360525	2,7286564
SNE	/	1,98796467	<u>1,80131652</u>	2,01603341

IV.1.3.2 Isothermes d'adsorption des modèles à trois paramètres non linéaires

Tableau IV-5. Constantes des isothermes des modèles à trois paramètres non linéaires pour le système d'adsorption (CA_{H3PO4}/RB) à T=25±3°C

<i>Sips</i>	Linéaire	Non linéaire		
		Méthode/Fonction d'erreur		
		SCE	χ^2	SAE
q _s	6	8,17379999	9,04239666	14,541732
K _s	0,01	0,07370753	0,05510758	0,00613406
n _s	1	0,89539358	0,70171903	0,39763645
SCE	95,3625566	3,92596506	3,92596506	3,92596506
χ^2	16,0698318	0,54909414	0,54909414	0,54909414
SAE	23,2460012	3,23456181	3,30398783	2,94436942
SNE	/	1,96375181	1,98143562	<u>1,88983562</u>
Redlich–Peterson				
		SCE	χ^2	SAE
K _{RP}	5	1,43698043	8,54044637	0,79781628
B	1	0,66585499	0,60853911	0,8730114
A	0,5	0,70193654	5,774189	0,15049476
SCE	178,790037	2,44710363	2,41884152	2,41859672
χ^2	24,8648802	0,36376975	0,36949631	0,36406607
SAE	30,636331	3,3678031	3,2652072	3,46266129
SNE	/	1,83463115	1,85395433	<u>1,80361969</u>
Toth				
		SCE	χ^2	SAE
q _T	52,6	48,8858866	51,4313649	52,598512
K _T	0,0043	0,04301911	0,13042842	0,01217774
T	0,462	0,2964197	0,24251618	0,38958263
SCE	32,8981118	14,5590615	2,40325079	4,42355345
χ^2	4,3570133	0,36892703	0,39160574	0,36980785
SAE	11,7187038	3,58406344	3,35817061	4,27865382
SNE		<u>1,2715141</u>	1,83225567	2,05084334

Tableau IV-6. Constantes des isothermes des modèles à trois paramètres non linéaires pour le système d'adsorption (CA_{KOH}/RB) à T=25±3°C

<i>Sips</i>	Linéaire	Non linéaire		
		Méthode/Fonction d'erreur		
		SCE	χ^2	SAE
q _s	6	6	11,5124845	5,61248972
K _s	0,01	0,01340291	0,00331491	0,01536689
n _s	1	1,09515051	0,77488685	0,95712129

SCE	1,33296168	0,37473519	0,37411594	0,20338815
χ^2	0,442619	0,15864969	0,14535638	0,48294475
SAE	2,3510853	1,40959448	1,39281462	1,3442808
SNE	/	1,37839597	<u>1,37296587</u>	1,51055769
Redlich–Peterson				
		SCE	χ^2	SAE
K_{RP}	5	0,58508726	0,59921094	0,77072207
B	1	0,45608635	0,43626261	0,49461713
A	0,5	1,95979201	2,21397387	2,33826762
SCE	287,331958	0,42596676	0,32393416	0,32385553
χ^2	125,066495	0,14843909	0,1487602	0,14877189
SAE	41,3148217	1,33277181	1,32062505	1,32595912
SNE	/	1,43098589	1,3579323	<u>1,35644192</u>
Toth				
		SCE	χ^2	SAE
q_{mT}	65,2	66,9394945	65,6739555	65,1996202
K_T	0,00049	0,00465296	0,00406879	0,00155093
T	0,532	0,27039787	0,28009802	0,37811107
SCE	7,50125098	0,40896154	0,4088489	0,40880378
χ^2	2,67743091	0,14944106	0,14734698	0,14734582
SAE	6,45897497	1,39955755	1,39959236	1,47875648
SNE	/	1,39898509	1,39739848	<u>1,37609275</u>

Tableau IV-7. Constantes des isothermes des modèles à trois paramètres non linéaires pour le système d'adsorption (OFIC/RB) à $T=25\pm 3^\circ\text{C}$

<i>Sips</i>	Supposant	Non linéaire		
		Méthode/Fonction d'erreur		
		SCE	χ^2	SAE
q_s	6	10,1418741	10,5205575	8,68070044
K_s	0,01	0,01681052	0,01585797	0,02184549
n_s	1	1,55303704	1,49991951	1,81352754
SCE	47,2811025	0,46303374	0,46303372	0,66922571
χ^2	9,43284739	0,08957241	0,08865939	0,14886147
SAE	15,0269937	1,27062929	1,25760409	1,54069936
SNE	/	<u>1,43490745</u>	1,43868584	1,53098431
Redlich–Peterson				
		SCE	χ^2	SAE
K_{RP}	5	0,51879888	0,42590635	0,6075369
B	1	0,24859123	0,18443177	0,25634189
A	0,5	1,98670474	2,07881627	2,37546708
SCE	166,054178	0,89867668	0,53992593	0,53702414
χ^2	63,3215824	0,11058679	0,19618885	0,1105678
SAE	29,7875471	1,39464489	1,39343413	1,40010191

SNE	/	1,72367058	1,52827383	<u>1,462532</u>
Toth				
		SCE	χ^2	SAE
q_{mT}	65,2	63,9849975	64,932835	65,1491698
K_T	0,00049	0,00188347	0,00158573	0,0016826
T	0,532	0,59871709	0,69322415	0,62444214
SCE	72,0754925	0,76779894	0,76848891	0,76865154
χ^2	13,2605639	0,18493593	0,16414653	0,16418321
SAE	19,1215101	1,62298182	1,69860574	1,32752355
SNE	/	1,58702745	<u>1,54905939</u>	1,70268791

D'après les résultats des (Tableaux IV-2, IV-3, IV-4, IV-5, IV-6 et IV-7), les isothermes linéaires et non linéaires représentant respectivement les deux paramètres et les trois paramètres du système sont comme suit : ($CA_{H_3PO_4}/RB$), (CA_{KOH}/RB) et ($OFIC/RB$), on sélectionne le modèle d'isotherme le plus approprié pour le système étudié, qui évalue la fonction d'erreur optimale en fonction de la somme des valeurs d'erreurs normalisées (SNE). La description des données est présentée dans le (Tableau IV-8).

Tableau IV-8. Évaluation de l'ajustement des modèles de l'isotherme en fonction des fonctions des erreurs pour les systèmes étudiés

Fonction d'erreur	Systèmes d'adsorption/modèles des isothermes		
	($CA_{H_3PO_4}/RB$)	(CA_{KOH}/RB)	($OFIC/RB$)
SCE	Toth	-	Sips
χ^2	-	Langmuir	Temkin
SAE	Freundlich	Redlich–Peterson	-

IV.1.4. Etude de la cinétique de l'adsorption du colorant RB

Cette étude a pour objectif de déterminer le modèle qui décrit bien la cinétique d'adsorption, du colorant RB sur des adsorbants ($CA_{H_3PO_4}$, CA_{KOH} , $OFIC$) à différentes concentrations (30, 50, 70 et 100 mg/L). Le modèle pseudo-premier ordre, modèle pseudo-cinétique-second ordre et intra- modèle de diffusion de particules ont été appliqués. L'étude de ces modèles permet de comprendre les phénomènes à l'interface adsorbant-adsorbat du point de vue des mécanismes de diffusion et d'adsorption. Les paramètres cinétiques et les valeurs R^2 et χ^2 ont été obtenus par la méthode de régression linéaire et de régression non linéaire. Les résultats sont présentés respectivement dans les (Tableaux IV-9, IV-10 et IV-11) et sur les (Figures IV-9, IV-10 et IV11).

- **Pour le système d'adsorption ($CA_{H_3PO_4}/RB$)**

L'ensemble des données expérimentales ont été adaptés à la forme linéaire de chaque modèle. Les pentes et les points d'intersection des tracés de représentation linéaire de la (Figure IV-9) ont été obtenus pour déterminer les paramètres du modèle pseudo-premier

ordre, pseudo-second ordre et de diffusion intraparticulaire. Les constantes cinétiques calculées sont résumées dans le (Tableau IV-9). Il a été observé que les valeurs du coefficient de corrélation étaient plus élevées pour le modèle du pseudo-second ordre (0,986) et le modèle de diffusion intra-particule (0,945), mais plus faibles pour le modèle du pseudo-premier ordre (0,923). De plus, la capacité d'adsorption ($q_{e,exp}$) déterminée expérimentalement est comparable et proche de la valeur de capacité d'adsorption calculée. En conséquence, grâce à la méthode de régression linéaire, il a été constaté que le modèle du pseudo-second ordre définit bien l'adsorption cinétique du RB sur l'adsorbant ($CA_{H_3PO_4}$).

Les valeurs de K_{in} et C sont obtenues à partir du graphique par des méthodes de régression linéaire et de régression non linéaire, comme indiqué dans le (Tableau IV-9). Les résultats montrent que les valeurs de K_{in} et C augmentent avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant RB. Cela signifie que la contribution de l'adsorption de la surface dans l'étape de contrôle du débit est importante à mesure que la valeur de l'épaisseur de la couche limite augmente en fonction de la concentration. De plus, comme le montre la (Figure IV-9), on constate que le traçage de $q_t=f(t^{0.5})$ est presque linéaire et n'est pas divisée en deux parties, ce qui indique que l'étape de limitation de vitesse réelle est la diffusion dans le film.

La régression non linéaire a été réalisée à l'aide de la technique d'ajustement de la courbe avec Origin lab. La (Figure IV-9) montre les différentes courbes d'ajustement. D'après le (Tableau IV-9), le modèle de diffusion intraparticulaire a une valeur R^2 plus élevée (0,945) par rapport aux autres modèles. Les modèles du pseudo-second ordre et de la diffusion intraparticules, qui donnent des valeurs χ^2 plus faibles, sont les mieux adaptés pour décrire la cinétique du système adsorbé ($CA_{H_3PO_4}/RB$). En comparant les résultats obtenus par régression linéaire et non linéaire, nous avons trouvé des différences significatives entre les constantes identifiées dans les expressions du pseudo-premier ordre. En revanche, les formes linéaires et non linéaires de la relation du pseudo-second ordre donnent des résultats presque similaires.

Alors que les formes linéaires et non linéaires de la relation de la diffusion intraparticulaire donnent les mêmes résultats. Par conséquent, les équations linéaires du modèle du pseudo-premier ordre ne sont pas adaptées par rapport aux techniques de régression non linéaire plus adaptées. Ces observations suggèrent que les modèles de la diffusion intraparticulaire et du pseudo-second ordre peuvent mieux décrire le système d'adsorption ($CA_{H_3PO_4}/RB$).

- ***Pour le système d'adsorption (CA_{KOH}/RB)***

Les paramètres cinétiques ont été obtenus par la méthode de régression linéaire. Les résultats sont présentés respectivement dans le (Tableau IV-10) et la (Figure IV-10). Les résultats montrent que le coefficient de corrélation du modèle pseudo-second ordre ($R^2 = 0,9916$) est supérieur au coefficient de corrélation du modèle pseudo-premier ordre ($R^2 = 0,803$) et du modèle de diffusion intra-particules ($R^2 = 0,8012$). Ce qui montre que le

modèle cinétique de pseudo-second ordre est plus efficace. Le processus d'adsorption du RB sur l'adsorbant CA_{KOH} est bien décrit. De plus, les paramètres cinétiques ont été obtenus par une méthode de régression non linéaire. Les résultats montrent que la valeur χ^2 du modèle de pseudo-second ordre est inférieure à celle du modèle de pseudo-premier ordre et du modèle de diffusion intra-particule. Pour la cinétique du pseudo-second ordre, les quantités d'adsorption à l'équilibre à différentes concentrations sont proches des quantités expérimentales, ce qui prouve l'existence d'interactions majoritaires de type π - π (Tran et al., 2017). Ces résultats suggèrent que l'adsorption du RB par CA_{KOH} se produit préférentiellement via des interactions chimiques (Jawad et al., 2021). D'après les résultats de la (Figure IV-10), les points des données sont divisés en deux parties : la première partie en ligne droite avec une forte pente représente la diffusion en masse ou en surface (diffusion des macropores et des mésopores), qui est le processus le plus rapide. La deuxième partie est plus lente, ce qui signifie une diffusion dans des micropores ou des régions contrôlées de diffusion intra-particulaire (Biswas et al., 2019).

- ***Pour le système d'adsorption (OFIC/RB)***

Les modèles cinétiques étudiés sont présentés sous forme linéaire et non linéaire (Figure IV-11), et leurs paramètres de calcul sont présentés dans le (Tableau IV-11) ci-dessous.

Les faibles valeurs de χ^2 du modèle du pseudo-second ordre ainsi que le coefficient de détermination R^2 (0,99) qui tend vers l'unité. De plus, les quantités adsorbées à l'équilibre qui sont proches des quantités expérimentales, Ce qui évalue l'argument en faveur de ce modèle pour l'adsorption du colorant RB par l'adsorbant OFIC. D'après la (Figure IV-11), on voit que la droite ne passe pas par l'origine ($C \neq 0$), la diffusion intraparticulaire est la seule étape de contrôle de la vitesse (Kataria et al., 2016).

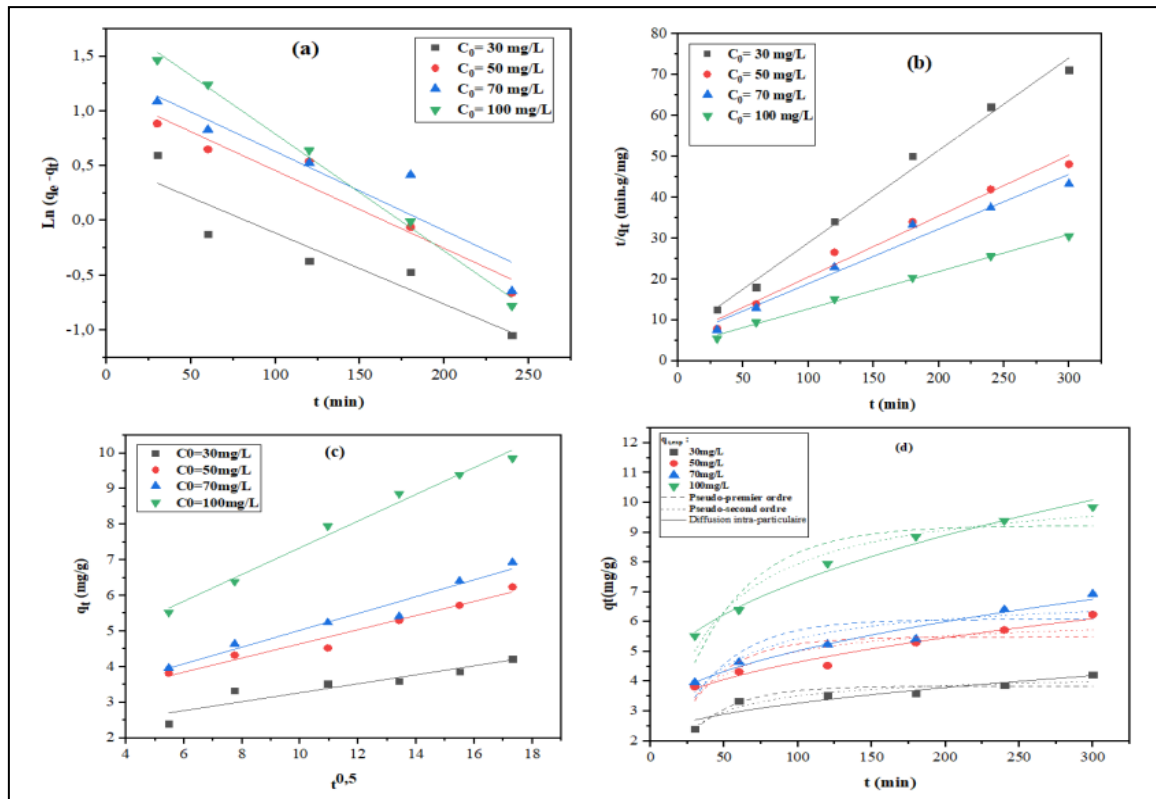


Figure IV-9. Modélisation de la cinétique d'adsorption du colorant RB sur $CA_{H_3PO_4}$ pour différentes concentrations du RB, linéaire : (a) modèle de pseudo premier ordre, (b) modèle de pseudo second ordre, (c) modèle de la diffusion intra-particule et (d) non linéaire

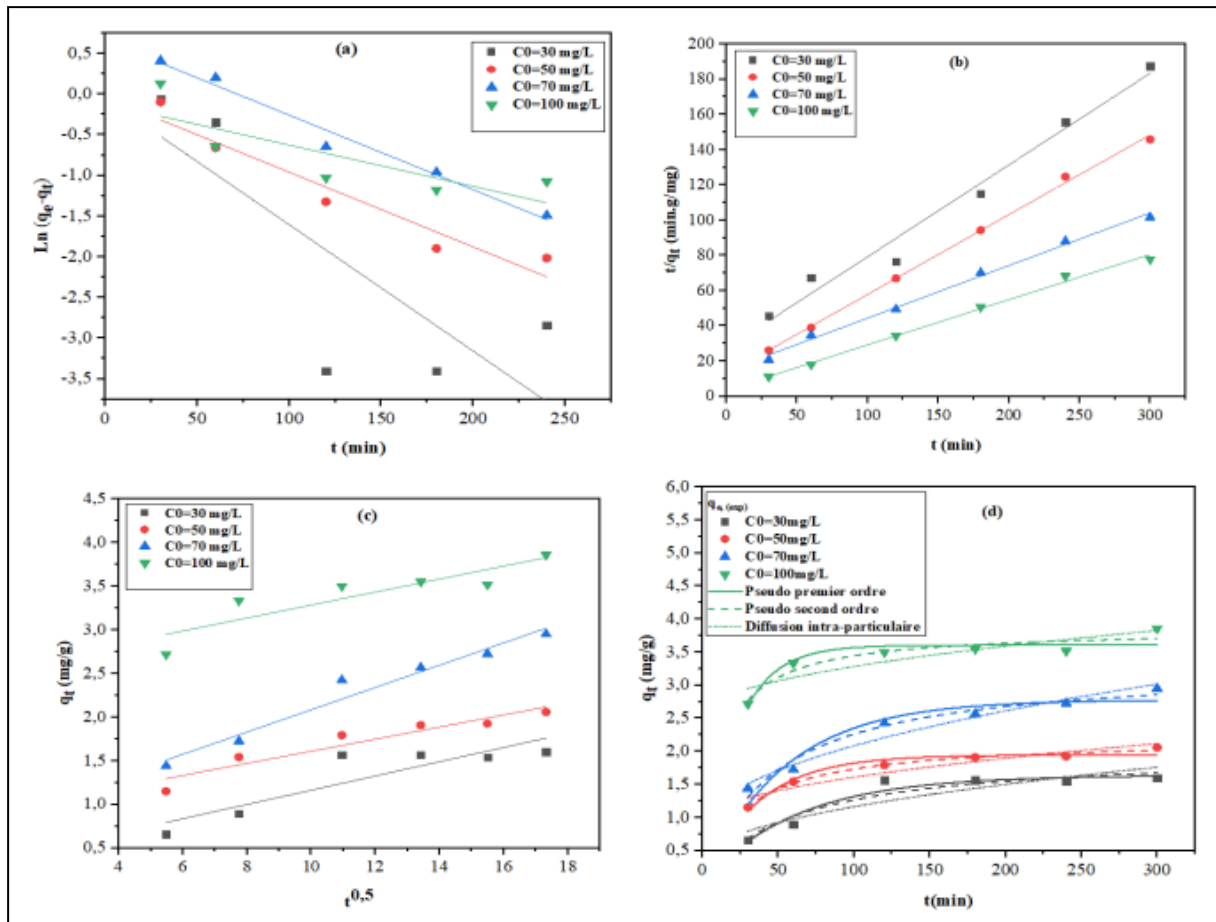


Figure IV-10. Modélisation de la cinétique d'adsorption du colorant RB sur CA_{KOH} pour différentes concentrations du RB, linéaire : (a) modèle du pseudo premier ordre, (b) modèle du pseudo second ordre, (c) modèle de la diffusion intra-particulaire et (d) non linéaire

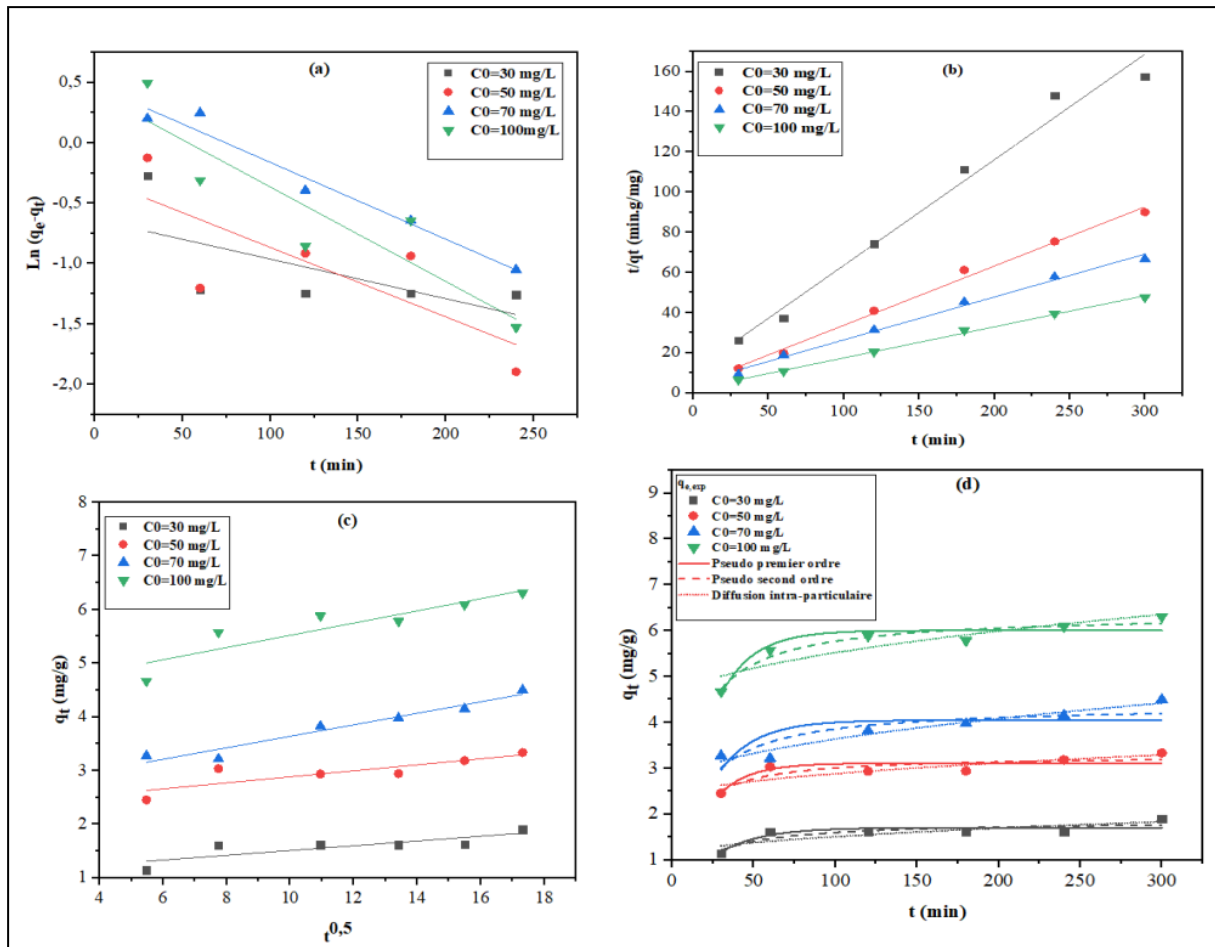


Figure IV-11. Modélisation de la cinétique d’adsorption du colorant RB sur OFIC pour différentes concentrations du RB, linéaire : (a) modèle du pseudo premier ordre, (b) modèle du pseudo second ordre, (c) modèle de la diffusion intra-particulaire et (d) non linéaire

Tableau IV-9. Données cinétiques obtenues par régression linéaire et non linéaire des trois modèles cinétiques pour le système d’adsorption (CA_{H3PO4}/RB) à T=25±3°C

<i>Pseudo – premier – ordre</i>								
	$q_{e,exp}$ (mg/g)	Régression linéaire			Régression non linéaire			
C_i (mg/L)		$q_{e,cal}$ (mg/g)	K_1 (g/mg.min)	R^2	$q_{e,cal}$ (mg/g)	K_1 (g/mg.min)	R^2	χ^2
30	4,2166	1,70966	0,0065	0,873	3,83948	0,03217	0,86445	0,06419
50	6,2416	3,21073	0,0071	0,9482	5,48959	0,03148	0,60329	0,42033
70	6,9333	3,8694	0,0072	0,878	6,0815	0,028	0,67076	0,49514
100	9,85	6,41924	0,0107	0,9944	9,2253	0,02318	0,85884	0,52267
<i>pseudo second ordre</i>								
	$q_{e,exp}$ (mg/g)	Régression linéaire			Régression non linéaire			
C_i (mg/L)		$q_{e,cal}$ (mg/g)	K_2 (g/mg.min)	R^2	$q_{e,cal}$ (mg/g)	K_2 (g/mg.min)	R^2	χ^2

Chapitre IV : Evaluation des performances des procédés de traitement

30	4,2166	4,4228	0,00816	0,9911	4,27857	0,01063	0,91624	0,03966
50	6,2416	6,7159	0,00394	0,982	6,16994	0,00695	0,79999	0,21191
70	6,9333	7,48502	0,00323	0,9751	6,91532	0,0053	0,82961	0,25625
100	9,85	10,9529	0,002342	0,9966	10,59395	0,00283	0,95527	0,1656
<i>Diffusion intraparticulaire</i>								
	$q_{e,exp}$ (mg/g)	Régression linéaire			Régression non linéaire			
C_i (mg/L)		K_{in}	C	R^2	K_{in}	C	R^2	χ^2
30	4,2166	0,1258	2,0124	0,8678	0,12583	2,01239	0,86781	0,0626
50	6,2416	0,1987	2,657	0,9674	0,19873	2,65696	0,96742	0,03452
70	6,9333	0,236	2,6657	0,961	0,23597	2,66572	0,96103	0,0586
100	9,85	0,3751	3,5924	0,9865	0,37514	3,59238	0,98651	0,04996

Tableau IV-10. Données cinétiques obtenues par régression linéaire et non linéaire des trois modèles cinétiques pour le système d'adsorption (CA_{KOH}/RB) à T=25±3°C

<i>Pseudo – premier – ordre</i>								
C_i (mg/L)	$q_{e,exp}$ (mg/g)	Régression linéaire			Régression non linéaire			
		$q_{e,cal}$ (mg/g)	K_1 (g/mg.min)	R^2	$q_{e,cal}$ (mg/g)	K_1 (g/mg.min)	R^2	χ^2
30	1,6	0,9492	0,0155	0,6399	1,63431	0,0164	0,9445	0,01206
50	2,0583	0,9611	0,0092	0,9329	1,94543	0,02753	0,95551	0,00615
70	2,95	1,9342	0,0092	0,9786	2,77818	0,01872	0,92353	0,03359
100	3,8583	0,8891	0,0051	0,6611	3,60595	0,04568	0,88266	0,02132
<i>pseudo second ordre</i>								
	$q_{e,exp}$ (mg/g)	Régression linéaire			Régression non linéaire			
C_i (mg/L)		$q_{e,cal}$ (mg/g)	K_2 (g/mg.min)	R^2	$q_{e,cal}$ (mg/g)	K_2 (g/mg.min)	R^2	χ^2
30	1,6	1,9193	0,0099	0,9788	1,9938	0,00873	0,91097	0,01934
50	2,0583	2,2089	0,0162	0,9983	2,19399	0,01709	0,99094	0,00125
70	2,95	3,3489	0,006612	0,9947	3,28803	0,0067	0,96878	0,01371
100	3,8583	3,8955	0,0185	0,9947	3,84683	0,02224	0,90818	0,01668
<i>Diffusion intraparticulaire</i>								
	$q_{e,exp}$ (mg/g)	Régression linéaire			Régression non linéaire			
C_i (mg/L)		K_{in}	C	R^2	K_{in}	C	R^2	χ^2
30	1,6	0,081	0,347	0,794	0,08156	0,34706	0,79482	0,04458
50	2,0583	0,069	0,915	0,902	0,06934	0,9155	0,90219	0,01353
70	2,95	0,127	0,808	0,961	0,12756	0,80875	0,96141	0,01695
100	3,8583	0,074	2,54	0,788	0,07431	2,54055	0,78891	0,03835

Tableau IV-11. Données cinétiques obtenues par régression linéaire et non linéaire des trois modèles cinétiques pour le système d'adsorption (OFIC/RB) à T=25±3°C

<i>Pseudo – premier – ordre</i>								
C _i (mg/L)	q _{e,exp} (mg/g)	Régression linéaire			Régression non linéaire			
		q _{e,cal} (mg/g)	K ₁ (g/mg.mi)	R ²	q _{e,cal} (mg/g)	K ₁ (g/mg.mi)	R ²	χ ²
30	1,9041	0,53	0,0033	0,4207	1,70392	0,03895	0,78361	0,01635
50	3,3333	0,7481	0,0058	0,6032	3,10964	0,05255	0,74381	0,02905
70	4,5	1,6091	0,0064	0,9657	4,048	0,04409	0,48248	0,16254
100	6,3083	1,5186	0,0078	0,8185	6,00671	0,04865	0,89455	0,04338
<i>Pseudo second ordre</i>								
C _i (mg/L)	q _{e,exp} (mg/g)	Régression linéaire			Régression non linéaire			
		q _{e,cal} (mg/g)	K ₂ (g/mg.mi)	R ²	q _{e,cal} (mg/g)	K ₂ (g/mg.min)	R ²	χ ²
30	1,9041	1,9015	0,02524	0,9802	1,85321	0,03385	0,77518	0,01698
50	3,3333	3,3909	0,0206	0,99939	3,28474	0,03283	0,76277	0,0269
70	4,5	4,6794	0,00906	0,9929	4,3842	0,01665	0,75246	0,07775
100	6,3083	6,4557	0,01243	0,9979	6,37309	0,01503	0,93558	0,0265
<i>Diffusion intraparticulaire</i>								
C _i (mg/L)	q _{e,exp} (mg/g)	Régression linéaire			Régression non linéaire			
		K _{in}	C	R ²	K _{in}	C	R ²	χ ²
30	1,9041	0,0445	1,062	0,6815	0,04454	1,06196	0,6815	0,02406
50	3,3333	0,056	2,3221	0,7176	0,05599	2,32212	0,71764	0,03202
70	4,5	0,107	2,5677	0,9467	0,10703	2,56769	0,94666	0,01675
100	6,3083	0,114	4,3808	0,8194	0,11396	4,38081	0,8194	0,07429

IV.2. Application de photocatalyse hétérogène et du couplage AD-OX

IV.2.1. Etude des effets influant sur la photodégradation du colorant RB

IV.2.1.1. Effet de la dose de catalyseur TiO₂

Pour optimiser la masse de TiO₂ nécessaire à l'absorption des photons émis par la lampe UV (365nm). Nous avons étudié l'influence de la dose du catalyseur sur la dégradation photocatalytique du Rouge Bemacide. Les essais sont effectués pour différentes concentrations du catalyseur (0,01; 0,035; 0,05 et 0,075g) par 50ml de la solution du RB à une concentration initial 70mg/L et le temps de contact 3h. La (Figure IV-12) représente le taux de dégradation du colorant RB en fonction de la masse de TiO₂ varie pour les deux systèmes : (TiO₂/UV) et couplé (TiO₂/CA/UV).

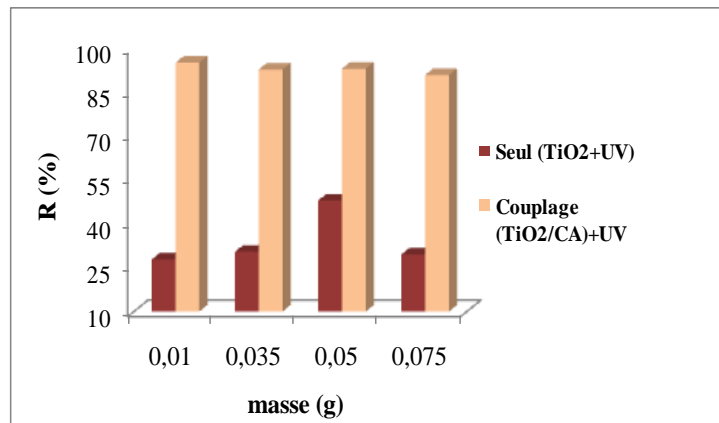


Figure IV-12. Taux de dégradation du Rouge Bemacide en fonction de la masse de TiO₂ varie : [RB]₀ =70mg/l, m_{CA}=0,5g, lampe UV₃₆₅, t=3h à température ambiante.

Selon les résultats de la (Figure IV-12), on n'observe que la diminution de la concentration du colorant RB à 48.04% pour 0,05g du catalyseur TiO₂ après 3h. Cependant, pour les valeurs (0,01, 0,035 et 0,075g) l'efficacité de dégradation du colorant diminue. Ces résultats indiquent que la valeur de 0,05 g du TiO₂ est optimale par rapport les conditions expérimentales choisis, le pourcentage d'efficacité de photodégradation augmente avec l'augmentation de la quantité de photocatalyseur jusqu'à 0,05g, puis diminue. Cette augmentation est due à la disponibilité des sites plus actifs pour la photocatalyse du TiO₂. Cela provoque une augmentation de la génération des radicaux hydroxyles, ce qui conduit également à une augmentation du pouvoir de dégradation, car un plus grand nombre des molécules du colorant peuvent être absorbées à la surface du catalyseur. Pour la masse de TiO₂ supérieure à 0,05g entraîne une amélioration de l'opacité, ce qui entraîne une réduction de la pénétration de la lumière UV dans la solution et un abaissement du pourcentage d'efficacité de dégradation.

D'après les résultats de la (Figure IV-12), l'efficacité de dégradation du colorant RB pour le système couplé (TiO₂/CA/UV) est plus efficace que le système photocatalyse (TiO₂/UV), et le rendement de l'élimination atteint 95,25%. L'effet de la masse du TiO₂ n'est pas important sur la dégradation du colorant RB pour le système couplé (TiO₂/CA/UV). Ces résultats indiquent, la disponibilité des sites actifs par le charbon actif, la coopération entre les procédés adsorption et photocatalyse.

IV.2.1.2. Effet de la concentration initiale du colorant RB

L'effet de la concentration initiale du colorant sur l'efficacité de dégradation du colorant RB dans les systèmes ; photocatalyse (TiO₂/UV) et couplé (TiO₂/CA/UV) a été étudié sur la plage des concentrations de 30 à 100 mg L⁻¹ avec le temps de traitement 3h. La (Figure IV-13) montre le rendement d'élimination du colorant RB par les deux systèmes ; photocatalyse et couplage (adsorption-photocatalyse hétérogène).

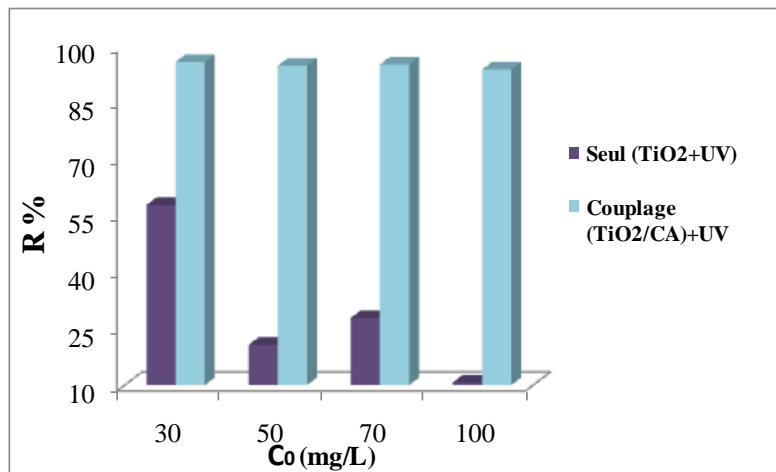


Figure IV-13. Taux de dégradation du RB en fonction de $[RB]_0$ varie : $m_{TiO_2}=0,01g$, $m_{CA}=0,5g$, $t=3h$, $V=50ml$ à température ambiante.

La (Figure IV-13) montre que le rendement d'élimination du colorant RB diminue avec l'augmentation de la concentration initiale du polluant. Pour une concentration initiale de 30 mg/L, on observe le rendement de dégradation photocatalytique atteindre (57,89%) à 3h. Tandis que, pour les concentrations initiales du RB de (50, 70 et 100mg/L), il ya un faible rendement de l'élimination est de 20,73, 27,86 et 10,73%, respectivement pour le temps de 3h. Ces résultats indiquent qu'à concentration initiales plus élevée entraîne à la diminution du taux de dégradation, en raison de l'opacité du milieu réactionnel qui obstrue la pénétration de la lumière UV sur la surface du catalyseur ; la masse du TiO_2 et le temps de traitement très court par rapport de ces concentrations, Ce qui conduit à la génération des radicaux hydroxyles insuffisants pour la dégradation photocatalytique du colorant RB. Où le rapport $[OH^{\bullet}]/[RB]_0$ a une influence sur le taux de dégradation photocatalytique.

Selon les résultats de la (Figure IV-13) on n'observe que le taux d'élimination du colorant RB supérieur de 93% pour toutes les concentrations initiales du RB de (30, 50, 70 et 100mg/L) à 3h. Ces résultats indiquent que le système couplé à une efficacité d'élimination élevée pour RB (Figure IV-13). Par rapport au système photocatalyseur. Cela signifie que la coopération entre (TiO_2/CA) conduit à l'accélération de la vitesse de dégradation. Où le charbon actif adsorber une grande quantité du colorant RB de la solution, réduisant ainsi la quantité du colorant RB et minimise l'opacité du milieu réactionnel qui permet la pénétration de la lumière d'UV sur la surface du catalyseur, Ce qui conduit à la génération des radicaux hydroxyles suffisants pour la dégradation photocatalytique du colorant RB à temps plus court. L'adsorption des molécules de colorant RB par le charbon actif devient plus susceptible de réagir avec les radicaux hydroxyles générés par TiO_2 .

IV.2.1.3. Effet des oxydants

Il a été connu que la dégradation photocatalytique du colorant en présence TiO_2 dépend de plusieurs facteurs qui sont influencés sur le taux de dégradation et déminéralisation du colorant. D'après la littérature, il est prouvé que l'ajout des accepteurs d'électrons comme H_2O_2 et $K_2S_2O_8$ augmente le taux de dégradation de la molécule organique par réduction de la recombinaison (électro-trou) en captant l'électron de la bande de conduction selon l'équation :



Pour mettre en évidence le rôle des oxydants dans la dégradation du colorant RB, du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et du persulfate de potassium ($K_2S_2O_8$) ont été ajoutés au système réactionnel. Celui-ci a été étudié avec différentes concentrations de peroxyde d'hydrogène (0,01, 0,023 et 0,1945 mol/L) et de persulfate de potassium (0,01 et 0,001 mol/L). Différentes opérations ont été réalisées dans les mêmes conditions opératoires évoquées précédemment : (la masse du catalyseur est de 0,01g ; la concentration initiale est de 70mg/L ; le temps de traitement est de 3h) pour deux systèmes (TiO_2/UV) et (TiO_2/CA) /UV, respectivement.

La (Figure IV-14) montre que le rendement de l'élimination du colorant RB dans la solution contaminée augmente avec l'augmentation de la concentration d'oxydant H_2O_2 sur le système photocatalyseur (TiO_2/UV), où le rendement atteint de 82,45% à la concentration de H_2O_2 est 0,1945 mol/L. Cela signifie que le système ($TiO_2/H_2O_2/UV$) améliore le mécanisme de dégradation et permettrait donc une élimination beaucoup plus élevée. Cependant, pour le système ($TiO_2/ K_2S_2O_8/UV$) le rendement de l'élimination du colorant RB diminue avec l'augmentation de la concentration d'oxydant $K_2S_2O_8$ comme montre dans la (Figure IV-15). Où le rendement atteint de 65,73 et 53,91% à concentration de $K_2S_2O_8$ sont 0,01 et 0,001 mol/L.

Ces oxydants augmentent le nombre d'électrons piégés, ce qui empêche la recombinaison et génère des radicaux oxydants, qui peuvent à leur tour améliorer la dégradation photocatalytique du colorant et ainsi ils ont réduit la consommation d'énergie (Reza et al., 2017).

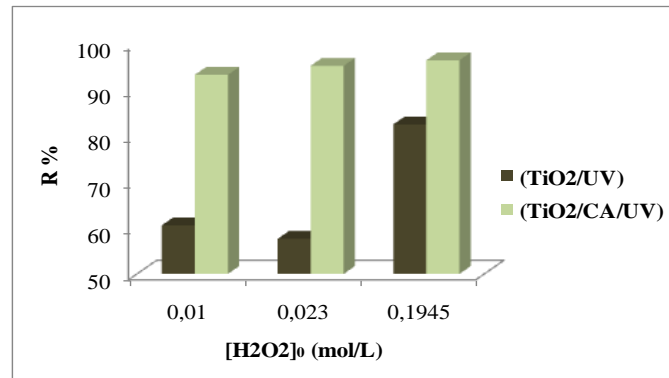


Figure IV-14. Taux de dégradation du RB en fonction de $[H_2O_2]_0$ pour le système de photocatalyse (TiO_2/UV) et de couplage AD-OX ($TiO_2/CA/UV$) : $[RB]_0 = 70\text{mg/L}$, $m_{TiO_2}=0,01\text{g}$, $m_{CA}=0,5\text{g}$, $t=3\text{h}$, $V=50\text{ml}$, température ambiante.

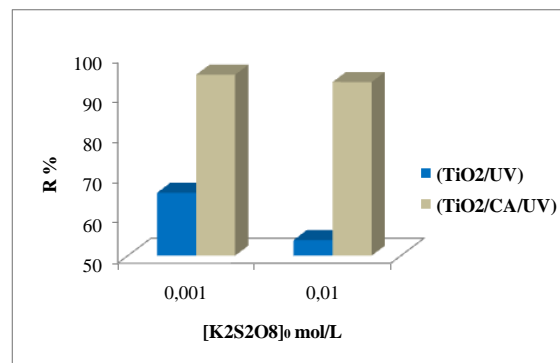


Figure IV-15. Taux de dégradation du RB en fonction de $[K_2S_2O_8]_0$ pour le système de photocatalyse (TiO_2/UV) et de couplage AD-OX ($TiO_2/CA/UV$) : $[RB]_0 = 70\text{mg/L}$, $m_{TiO_2}=0,01\text{g}$, $m_{CA}=0,5\text{g}$, $t=3\text{h}$, $V=50\text{ml}$, température ambiante.

A partir des résultats de ces (Figures IV-14 et IV-15) on peut dire que l'influence de ces oxydants sur le système de couplage ($TiO_2/CA/UV$) n'a pas d'impact majeur sur la dégradation du colorant RB. Dans le système ($TiO_2/CA/UV$) avec la présence l'un de ces oxydants (H_2O_2 ou $K_2S_2O_8$) peuvent faciliter la production des radicaux réactifs (OH^\bullet , $SO_4^{\bullet-}$) et favoriser la désorption des colorants du charbon actif, ce qui améliore leur accessibilité pour la réaction de dégradation photocatalytique et contribue à une dégradation plus efficace du colorant RB polluant dans l'eau.

En présence des oxydants, la cinétique de dégradation des polluants peut être considérablement accélérée, ce qui réduit le temps nécessaire pour éliminer efficacement les polluants de l'eau. La (Figure IV-16) illustre l'évolution de la cinétique de dégradation des molécules RB en présence d'oxydant H_2O_2 .

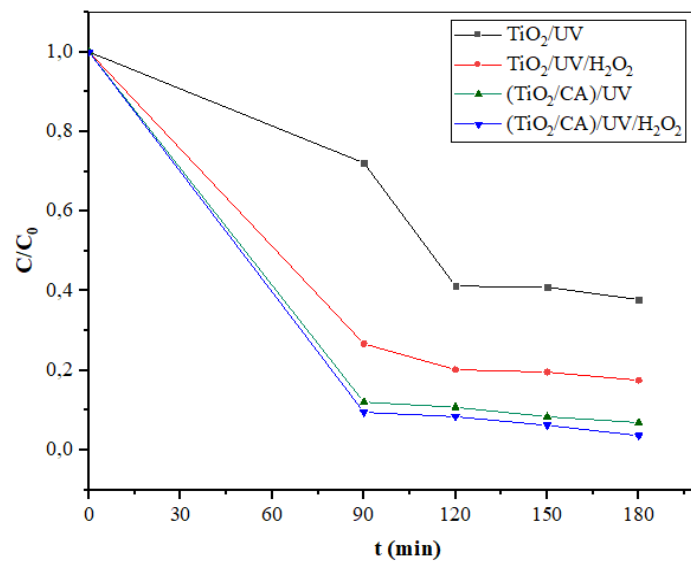


Figure IV-16. Evolution d'élimination de la concentration de RB en fonction du temps : [RB]=70 mg/L, m_{TiO_2} =0,01g, m_{CA} =0,5g, $[\text{H}_2\text{O}_2]$ =0,1945mol/L, V =50ml, température ambiante.

IV.2.2. Etude de la cinétique de photodégradation du colorant RB

Pour décrire la cinétique photocatalytique de dégradation du colorant RB en présence et en absence de H_2O_2 , nous avons utilisé le modèle de Langmuir-Hinshelwood, puisque la réaction se produit principalement entre le substrat adsorbé à la surface du catalyseur et les oxydants photogénérés. L'équation cinétique L-H s'exprime comme suit (Arslan et al., 2000):

$$v = \frac{kKC}{1+KC} \quad (\text{IV-6})$$

Où :

v : Vitesse de la réaction ($\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$),

k : Constante cinétique de dégradation ($\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$),

K : Constante d'adsorption du substrat (L. mol^{-1}),

C : Concentration du colorant au temps t (mol.L^{-1}).

L'équation peut être simplifiée en une équation apparente du premier ordre :

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = Kkt = k_{\text{app}}t \quad (\text{IV-7})$$

La courbe de $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps est représentée sur la figure A-2 (voir annexe).

Les valeurs de k_{app} et les coefficients de régression linéaire (R^2) de la photodégradation du colorant RB qui correspondent à différents des systèmes de traitement sont illustrés dans le (Tableau IV-12). Les conditions de photodégradation du colorant RB utilisées étaient les suivantes : concentration du colorant RB : 70 mg/L, la hauteur de la

solution du colorant RB : 0,6369 cm, température ambiante, la puissance de la lumière UV : 15 W/365nm, vitesse d'agitation : 300 tr/min, le rapport de la masse du catalyseur (TiO₂)/la masse de CA : 0,01g/0,5g.

Tableau IV-12. Constante apparente de vitesse du pseudo premier ordre pour la photodégradation du RB aux différents systèmes

Système	Modèle premier ordre	
	k _{app} (min ⁻¹)	R ²
(TiO ₂ /UV)	0,00575	0,969
(TiO ₂ /UV) /H ₂ O ₂	0,01122	0,975
(TiO ₂ /CA)/UV	0,01693	0,976
(TiO ₂ /CA)/UV/H ₂ O ₂	0,01968	0,985

D'après les résultats du (Tableau IV-12), pour les systèmes dans l'ordre suivant, les valeurs des constantes de vitesse apparentes sont différentes et croissantes : (TiO₂/UV) < (TiO₂/UV) /H₂O₂ < (TiO₂/CA)/UV < (TiO₂/CA)/UV/H₂O₂. Cela signifie que l'oxydant H₂O₂ aide à générer des radicaux hydroxyles suffisants pour dégrader le colorant RB et réduire la recombinaison des paires d'électrons (électron-trou). Le charbon actif fournit d'avantage des sites actifs et renforce le phénomène d'adsorption, qui domine par rapport au phénomène de photocatalyseur.

IV.2.3. Etude de la performance du couplage AD-OX et évaluation économique de photocatalytique

L'efficacité du traitement du processus d'adsorption du colorant RB en solution, du processus photocatalytique hétérogène et du processus de couplage entre les deux processus a été étudiée de manière comparative. Nous avons remarqué que le processus de couplage utilisant du charbon actif comme adsorbant et du dioxyde de titane comme catalyseur était le plus efficace pour traiter le colorant RB en solution. Cependant, le choix optimal de cette méthode ne peut se baser sur la grande efficacité du processus de dégradation photocatalytique sans considérer les coûts d'exploitation. Dans cette étude nous nous concentrerons principalement sur le coût énergétique (électricité consommée par la lampe UV) et sa relation avec l'efficacité du processus dans les différents systèmes suivants : (TiO₂/UV), (TiO₂/UV)/H₂O₂, (TiO₂/ CA)/UV, (TiO₂/CA)/UV/H₂O₂.

La bonne approche pour optimiser les performances cruciale afin de minimiser les coûts d'exploitation des processus de traitement des eaux usées industrielles. Selon la Commission de photochimie de l'Union internationale de chimie pure et appliquée, l'énergie électrique par ordre (E_{E0}), définie comme le nombre de kWh d'énergie électrique nécessaire pour réduire la concentration d'un polluant de 1 ordre de grandeur (90 %) dans 1 m³ d'eau contaminée (Lam et al., 2013). Il est calculé à partir du tracé du log (C₀/C) en fonction de la dose UV comme montre dans la (Figure IV-17). En considérant la cinétique de dégradation du pseudo premier ordre, on peut estimée les doses de l'UV pour POA appliquées à l'aide de l'équation IV-8 (Elbadawy et al., 2023).

$$\text{Dose UV}(\text{KWh}/\text{m}^3) = \frac{P \times t \times 1000}{V} \quad (\text{IV-8})$$

Où :

P : la puissance de la lampe UV (KW) ;

t : le temps de irradiation de la lampe UV en (h) ;

V : Volume de solution traité (L).

La valeur E_{EO} permet une estimation rapide des dépenses en énergie électrique et confirme la puissance totale indispensable qu'il peut également être déterminé à partir de la dose ultraviolette en utilisant l'équation IV-9.

$$E_{EO}(\text{KWh}/\text{m}^3) = \frac{\text{Dose UV}}{\log\left(\frac{C_0}{C}\right)} \quad (\text{IV-9})$$

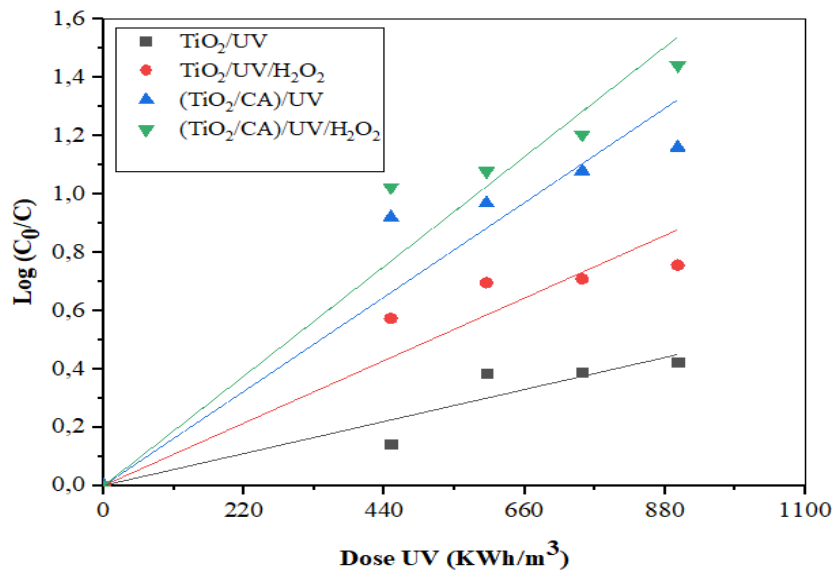


Figure IV-17. Représentation de la courbe du $\log(C_0/C)$ en fonction de la dose UV (kwh/m^3) pour la dégradation du colorant RB ($70\text{mg}/\text{L}$), $P=15\text{W}$, $\lambda=365\text{nm}$ et $V=50\text{mL}$

Tableau IV-13. Représente les constantes de vitesse apparentes, l'énergie électrique par ordre et le rendement de la dégradation photocatalytique $70\text{mg}/\text{L}$ du colorant RB pour différents systèmes.

Systèmes	Masse (g)/50mL du colorant RB	k_{app} (min^{-1})	E_{EO} (kWh/m^3)	Taux de dégradation%
($\text{CA}_{\text{H}_3\text{PO}_4}/\text{RB}$)	0,5	-	-	61,35
(TiO_2/UV)	0,01	0,00575	2003,32	62,19
(TiO_2/UV)/ H_2O_2	0,01/0,1945M	0,01122	1025,82	82,45
(TiO_2)/ CA)/UV	0,01/0,5	0,01693	680,27	95,25
(TiO_2/CA)/UV/ H_2O_2	0,01/0,5/0,1945M	0,01968	584,79	96,38

D'après les résultats du (Tableau IV-13), nous avons constatés que le système couplé (TiO₂/CA)/UV/H₂O₂ a montré une valeur E_{EO} inférieure par rapport aux autres systèmes appliqués avec un rendement de dégradation plus élevés. Cela signifie que le système (TiO₂/CA)/UV/H₂O₂ est très efficace pour le traitement du colorant textile RB car il répond à deux critères plus importants : le coût et le rendement de traitement. Donc la valeur E_{EO} calculée pour l'énergie électrique était de 584,79 kWh/m³ en utilisant 0,01g du TiO₂/0,5g du CA/0,1945M de H₂O₂ lorsque la concentration initiale du colorant RB était de 70mg/L. Le charbon actif peut également agir comme un filtre pour éliminer les résidus de colorants et les produits de dégradation de la solution, assurant ainsi une purification efficace de l'eau.

IV.3. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié le processus d'adsorption du colorant textile RB sur les matériaux préparés à partir de biomasse lignocellulosique (OFIC et charbon actif (CA_{H3PO4} et CA_{KOH})) et sa dégradation photocatalytique à l'aide de TiO₂. Nous avons constaté que le charbon actif CA_{H3PO4} était un matériau efficace. L'adsorbant a éliminé le colorant RB avec un rendement de 61,35 % ; dans le même temps, le TiO₂ s'est avéré être un catalyseur efficace pour la dégradation photocatalytique des colorants sous irradiation par lumière UV en présence de H₂O₂, avec un rendement de 82,45 % avec consommation de l'énergie électrique plus élevé 1025,82 kWh/m³. En combinant ces deux procédés, le couplage entre adsorption et photocatalyse offre une approche synergique et complémentaire du traitement des eaux contaminées par le colorant textile RB. Ce couplage élimine non seulement efficacement le colorant RB, mais réduit également le coût de la consommation énergétique. L'énergie électrique est de 584,79 kWh/m³ et l'efficacité de dégradation est de 96,38 %. Par conséquent, cette approche a un fort potentiel pour relever les défis environnementaux posés par la pollution de l'eau causée par l'industrie des colorants textiles.

Références bibliographiques

- Al-Degs, Y. S., El-Barghouthi, M. I., El-Sheikh, A. H., & Walker, G. M. (2008). Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. *Dyes and pigments*, 77(1), 16-23. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2007.03.001>
- Arslan, I., Balcioglu, I. A., & Bahnemann, D. W. (2000). Heterogeneous photocatalytic treatment of simulated dyehouse effluents using novel TiO₂-photocatalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 26(3), 193-206. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(00\)00117-X](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(00)00117-X)
- Biswas, S., Sen, T. K., Yeneneh, A. M., & Meikap, B. C. (2019). Synthesis and characterization of a novel Ca-alginate-biochar composite as efficient zinc (Zn²⁺) adsorbent: thermodynamics, process design, mass transfer and isotherm modeling. *Separation Science and Technology*, 54(7), 1106-1124. <https://doi.org/10.1080/01496395.2018.1527353>
- Brito, M. J. P., Veloso, C. M., Santos, L. S., Bonomo, R. C. F., & Fontan, R. D. C. I. (2018). Adsorption of the textile dye Dianix® royal blue CC onto carbons obtained from yellow

- mombin fruit stones and activated with KOH and H₃PO₄: kinetics, adsorption equilibrium and thermodynamic studies. *Powder technology*, 339, 334-343. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.08.017>
- Chebli, D., Bouguettoucha, A., Mekhalef, T., Nacef, S., & Amrane, A. (2015). Valorization of an agricultural waste, *Stipa tenassicima* fibers, by biosorption of an anionic azo dye, Congo red. *Desalination and Water Treatment*, 54(1), 245-254. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.880154>
- Da Silva Lacerda, V., López-Sotelo, J. B., Correa-Guimarães, A., Hernández-Navarro, S., Sánchez-Báscones, M., Navas-Gracia, L. M., ... & Martín-Gil, J. (2015). Rhodamine B removal with activated carbons obtained from lignocellulosic waste. *Journal of environmental management*, 155, 67-76. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.03.007>
- Danish, M., Hashim, R., Mohamad Ibrahim, M. N., & Sulaiman, O. (2014). Response surface methodology approach for methyl orange dye removal using optimized *Acacia mangium* wood activated carbon. *Wood science and technology*, 48, 1085-1105. <https://doi.org/10.1007/s00226-014-0659-7>
- Dawood, S., Sen, T. K., & Phan, C. (2014). Synthesis and characterisation of novel-activated carbon from waste biomass pine cone and its application in the removal of congo red dye from aqueous solution by adsorption. *Water, Air, & Soil Pollution*, 225, 1-16. <https://doi.org/10.1007/s11270-013-1818-4>
- Djilani, C., Zaghdoudi, R., Djazi, F., Bouchekima, B., Lallam, A., Modarressi, A., & Rogalski, M. (2015). Adsorption of dyes on activated carbon prepared from apricot stones and commercial activated carbon. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 53, 112-121. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.02.025>
- Elbadawy, H. A., Elhusseiny, A. F., Hussein, S. M., & Sadik, W. A. (2023). Sustainable and energy-efficient photocatalytic degradation of textile dye assisted by ecofriendly synthesized silver nanoparticles. *Scientific Reports*, 13(1), 2302. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-29507-x>
- Güzel, F., Saygılı, H., Saygılı, G. A., & Koyuncu, F. (2015). New low-cost nanoporous carbonaceous adsorbent developed from carob (*Ceratonia siliqua*) processing industry waste for the adsorption of anionic textile dye: Characterization, equilibrium and kinetic modeling. *Journal of Molecular Liquids*, 206, 244-255. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.02.037>
- Husien, S., El-taweel, R. M., Salim, A. I., Fahim, I. S., Said, L. A., & Radwan, A. G. (2022). Review of activated carbon adsorbent material for textile dyes removal: Preparation, and modelling. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, 100325. <https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2022.100325>
- Jawad, A. H., Abdulhameed, A. S., Bahrudin, N. N., Hum, N. N. M. F., Surip, S. N., Syed-Hassan, S. S. A., Yousif, E., & Sabar, S. (2021). Microporous activated carbon developed from KOH activated biomass waste: surface mechanistic study of methylene blue dye adsorption. *Water Science and Technology*, 84(8), 1858-1872. <https://doi.org/10.2166/wst.2021.355>
- Kataria, N., Garg, V. K., Jain, M., & Kadirvelu, K. J. A. P. T. (2016). Preparation,

- characterization and potential use of flower shaped Zinc oxide nanoparticles (ZON) for the adsorption of Victoria Blue B dye from aqueous solution. *Advanced Powder Technology*, 27(4), 1180-1188. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2016.04.001>
- Lam, S. M., Sin, J. C., Abdullah, A. Z., & Mohamed, A. R. (2013). Photocatalytic degradation of resorcinol, an endocrine disrupter, by TiO₂ and ZnO suspensions. *Environmental technology*, 34(9), 1097-1106. <https://doi.org/10.1080/09593330.2012.736538>.
- Mbarki, F., Selmi, T., Kesraoui, A., & Seffen, M. (2022). Low-cost activated carbon preparation from Corn stigmata fibers chemically activated using H₃PO₄, ZnCl₂ and KOH: Study of methylene blue adsorption, stochastic isotherm and fractal kinetic. *Industrial Crops and Products*, 178, 114546. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.114546>
- Milonjić, S. K. (2007). A consideration of the correct calculation of thermodynamic parameters of adsorption. *Journal of the Serbian chemical society*, 72(12), 1363-1367. <https://doi.org/10.2298/JSC0712363M>
- Purkait, M. K., Maiti, A., Dasgupta, S., & De, S. (2007). Removal of congo red using activated carbon and its regeneration. *Journal of hazardous materials*, 145(1-2), 287-295. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.11.021>
- Reza, K. M., Kurny, A. S. W., & Gulshan, F. (2017). Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂: a review. *Applied Water Science*, 7, 1569-1578. <https://doi.org/10.1007/s13201-015-0367-y>
- Santhi, T., Manonmani, S., & Smitha, T. (2010). Removal of malachite green from aqueous solution by activated carbon prepared from the epicarp of Ricinus communis by adsorption. *Journal of hazardous materials*, 179(1-3), 178-186. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.02.076>
- Santhi, T., Prasad, A. L., & Manonmani, S. (2014). A comparative study of microwave and chemically treated Acacia nilotica leaf as an eco friendly adsorbent for the removal of rhodamine B dye from aqueous solution. *Arabian Journal of Chemistry*, 7(4), 494-503. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.11.008>
- Shikuku, V. O., & Mishra, T. (2021). Adsorption isotherm modeling for methylene blue removal onto magnetic kaolinite clay: a comparison of two-parameter isotherms. *Applied water science*, 11(6), 103. <https://doi.org/10.1007/s13201-021-01440-2>
- Tan, I. A. W., Hameed, B. H., & Ahmad, A. L. (2007). Equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated carbon. *Chemical engineering journal*, 127(1-3), 111-119. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.09.010>
- Thitame, P. V., & Shukla, S. R. (2016). Adsorptive removal of reactive dyes from aqueous solution using activated carbon synthesized from waste biomass materials. *International journal of environmental science and technology*, 13, 561-570. <https://doi.org/10.1007/s13762-015-0901-3>
- Tran, H. N., Wang, Y. F., You, S. J., & Chao, H. P. (2017). Insights into the mechanism of cationic dye adsorption on activated charcoal: The importance of π - π

interactions. *Process Safety and Environmental Protection*, 107, 168-180.
<https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.02.010>

Velinov, N., Najdanović, S., Vučić, M. R., Mitrović, J., Kostić, M., Bojić, D., & Bojić, A. (2019). biosorption of loperamide by lignocellulosic-al₂o₃ hybrid: optimization, kinetics, isothermal and thermodynamic studies. *Cellulose Chem. Technol.*, 53, 175

Zhang, Q., Cheng, S., Xia, H., Zhang, L., Zhou, J., Jiang, X., ... & Chen, Q. (2019). Removal of Congo red and methylene blue using H₂O₂ modified activated carbon by microwave regeneration: isotherm and kinetic studies. *Materials Research Express*, 6(10), 105521.
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab3ad0>

Conclusion générale

Conclusion générale

Cette thèse de Doctorat a trois objectifs principaux dont *le premier* porte sur l'évaluation d'un nouveau matériau agricole largement utilisé en Algérie : les cordes d'opuntia ficus indica comme ressource renouvelable pour produire du charbon actif par activation chimique à l'aide de deux réactifs : l'acide phosphorique et l'hydroxyde de potassium. La pyrolyse a été réalisée à une température de 600°C pendant 1 heure avec une vitesse de chauffage de 10°C/min avec un flux continu d'azote purifié à un débit de 100 cm³/min.

Les cordes d'opuntia ficus indica ont une teneur très élevée en cellulose (63,95%) et une faible teneur en cendres de 1,142%. Ces résultats soutiennent la sélection des cordes d'opuntia ficus indica comme bon précurseur pour la production de charbon actif de haute qualité. L'analyse thermogravimétrique (ATD/ATG) nous a permis d'observer l'effet de la nature de l'agent activant sur le comportement thermochimique des échantillons OFIC-H₃PO₄ et OFIC-KOH.

La nature l'agent activant (KOH, H₃PO₄) a une influence significative sur le rendement, l'indice d'iode, le pH_{pcz} et la méthode Boehm. Selon l'analyse classique (pH_{pcz} et méthode Boehm) et l'analyse FTIR, les groupes fonctionnels basiques de surface sont principalement localisés à la surface du matériau (OFIC et CA_{KOH}), tandis que la surface de CA_{H₃PO₄} est caractérisée par des groupes fonctionnels acides. L'observation en microscopie électronique à balayage (MEB-EDX) montre que la morphologie de surface de CA_{H₃PO₄} et CA_{KOH} est irrégulière et hétérogène, avec une structure poreuse développée. L'analyse DRX a confirmé que le charbon actif (CA_{H₃PO₄}) est un matériau amorphe, tandis que le charbon actif (CA_{KOH}) est un matériau semi-cristallin. L'analyse FRX obtenue à partir d'échantillons de matériaux (OFIC) et de charbon actif (CA_{H₃PO₄} et CA_{KOH}) a confirmé que les agents activant (H₃PO₄ et KOH) utilisés pour l'activation chimique de la biomasse (OFIC) sont griffés dans la matrice des charbons actifs.

Le deuxième objectif de cette étude consiste à l'évaluation de la capacité optimale d'adsorption du colorant textile Rouge Bemacide dans les solutions aqueuses au niveau du laboratoire. C'est l'un des colorants acides présents dans les eaux usées de l'industrie textile (Soitex.Tlemcen). L'adsorption du colorant RB a été réalisée pour les trois systèmes (CA_{H₃PO₄}/RB), (CA_{KOH}/RB) et (OFIC/RB). Divers paramètres tels que la masse d'adsorbant, la température, le pH et la concentration initiale de la solution du colorant RB ont été étudiés afin de déterminer les conditions optimales pour le système d'adsorption étudié.

Les résultats obtenus montrent :

- pH = 3 est la valeur optimale pour l'adsorption du colorant RB sur les trois adsorbants (CA_{H₃PO₄}, CA_{KOH} et OFIC).'

Conclusion générale

- La température élevée est un facteur favorable pour le système ($CA_{H_3PO_4}/RB$), mais défavorable pour le système d'adsorption (CA_{KOH}/RB) et ($OFIC/RB$).
- Les paramètres thermodynamiques obtenus indiquent que le système d'adsorption ($CA_{H_3PO_4}/RB$) est un processus endothermique spontané avec un caractère aléatoire croissante ; (CA_{KOH}/RB) et ($OFIC/RB$) sont des processus exothermiques non spontanés avec un caractère aléatoire décroissante.
 - L'ajustement des modèles isothermes linéaires et non linéaires à deux et à trois paramètres les plus courants pour étudier le mécanisme d'adsorption : (Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin-Radushkevich) et (sips, Radlich Peterson et Toth). L'approche du modèle isotherme non linéaire utilise le complément Solver dans Microsoft Excel pour ajuster les données d'équilibre et déterminer les paramètres isothermes à l'aide de trois fonctions d'erreur (χ^2 , SCE et SAE) pour les trois systèmes d'adsorption. Pour le système adsorbé ($CA_{H_3PO_4}/RB$), le modèle de Freundlich et Toth décrit mieux les données d'isotherme d'adsorption, et pour le système (CA_{KOH}/RB), les données d'isotherme expérimentales correspondent mieux au modèle de Langmuir et Redlich-Peterson. Les modèles Temkin et Sips décrivent bien les données expérimentales du système ($OFIC/RB$).
- Les études cinétiques ont montré que l'adsorption du colorant RB par les matériaux préparés ($CA_{H_3PO_4}$, CA_{KOH} et $OFIC$) était mieux décrite par un modèle de pseudo-second ordre. Parmi eux, le modèle de pseudo-second ordre correspond bien aux paramètres cinétiques obtenus par les techniques de régression linéaire et non linéaire.

Tous ces résultats nous amènent à conclure que l'utilisation de charbon actif traité par l'acide phosphorique est un bon adsorbant pour l'élimination du colorant textile RB utilisé.

Le troisième objectif est consacré au traitement photocatalytique du colorant RB sous irradiation artificielle et à l'évaluation des performances du couplage adsorption hétérogène-photocatalytique, tout en identifiant le domaine du couplage adsorption photocatalyse hétérogène.

Les résultats obtenus montrent :

- Les valeurs optimales de masse de TiO_2 et de concentration initiale de RB pour la photodégradation du colorant RB sont de 0,05g et 30mg/L, et la durée du traitement est de 3h, ce qui montre que le traitement photocatalytique (TiO_2/UV) est limité à une certaine plage des conditions expérimentales.
- Les effets de la masse de TiO_2 et de la concentration initiale du RB ne sont pas importants pour la dégradation du colorant RB dans le système couplé ($TiO_2/CA/UV$).

Conclusion générale

- Ajout d'agents oxydants : le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et le persulfate de potassium ($K_2S_2O_8$) peuvent conduire à des taux de dégradation élevés. Ceux-ci sont bénéfiques pour favoriser la génération de radicaux libres réactifs (OH^\bullet , $SO_4^{\bullet-}$).
- Cinétique de photodégradation du colorant RB plus rapide pour des systèmes couplés.
- Le système (TiO_2/CA)/UV/ H_2O_2) est très efficace pour traiter les teintures textiles RB car il répond à deux critères plus importants : le coût et le rendement du traitement. Lorsque la concentration initiale du colorant RB est de 70 mg/L, la valeur d'énergie électrique E_{EO} calculée à l'aide de 0,01 g TiO_2 /0,5 g CA/0,1945 M H_2O_2 est de 584,79 kWh/m³ et l'efficacité de photodégradation est de 96,38 %.

En résumé, la combinaison de l'adsorption et de la photocatalyse présente des avantages significatifs par rapport aux procédés individuels de traitement de l'eau d'un point de vue écologique et économique. L'application de ces procédés s'est avérée efficace pour éliminer l'eau contaminée par les colorants et peut atteindre des taux de dégradation très élevés.

Pour approfondir cette recherche, il est souhaitable de suivre les perspectives suivantes :

- Appliquer différentes activations à d'autres matériaux lignocellulosique disponibles.
- Appliquer les procédés de traitement (adsorption, photocatalyse hétérogène et couplage AD-OX) avec d'autre colorant.
- Photodégradation des colorants textiles en utilisant la lumière du soleil au lieu de la lumière artificielle pour éviter les problèmes de la durée de vie des lampes UV et des coûts et une consommation d'énergie élevés.
- Identifier et caractériser les sous-produits formés lors du traitement des colorants textiles.
- Étude en régime dynamique qui permettra de mieux se rapprocher aux conditions de traitement réel pour envisager une future application de ces matériaux à l'échelle des stations de traitement des effluents industriels.
- Appliquer des procédés de dégradation à l'échelle pilote ou industrielle.
- Utiliser la méthode d'incorporation des nanoparticules (dopage du catalyseur semi conducteur pour la diminution de la séparation BV/BC en créant des niveaux dans la bande interdite, et d'augmenter la durée de vie d'une paire électron/trou.
- synthèse de nanocomposite (CA/TiO_2) par la méthode (sol-gel) pour avoir une meilleure distribution et pour améliorer la stabilité et le recyclage du catalyseur.

Annexe

Annexe

Cartes JCPDSName and formula

Reference code:	50-0926
Common name:	carbolite
PDF index name:	Carbon
Empirical formula:	C
Chemical formula:	C

Crystallographic parameters

Crystal system:	Hexagonal
a (Å):	11,9280
b (Å):	11,9280
c (Å):	10,6200
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	120,0000
Calculated density:	1,46
Measured density:	1,45
Volume of cell:	1308,55
RIR:	-

Subfiles and Quality

Subfiles:	Inorganic Ceramic
Quality:	Indexed (I)

Comments

Color:	Transparent
Sample preparation:	Prepared by quenching high-temperature carbon gas on a room temperature substrate in argon.

References

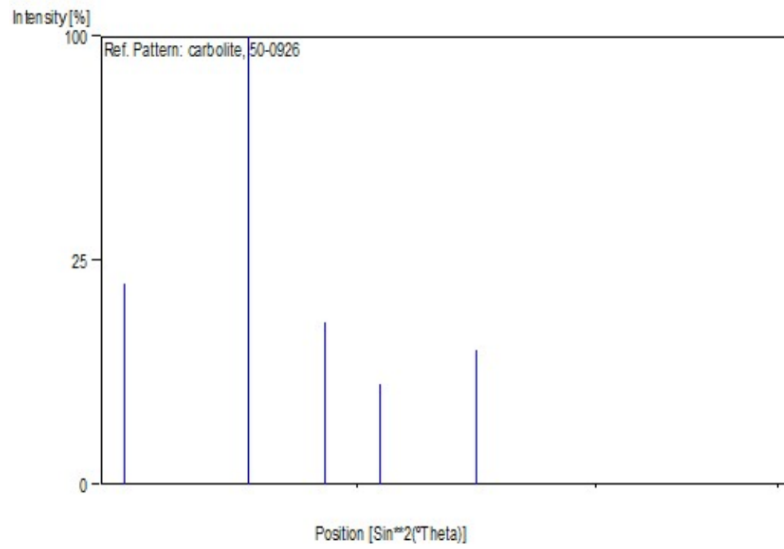
Primary reference:	Tanuma, S.-i., Palnichenko, A., <i>J. Mater. Res.</i> , 10 , 1120, (1995)
--------------------	--

Peak list

No.	h	k	l	d (Å)	I (%)
1	1	1	0	5,96400	24,0
2	0	0	2	5,31300	20,0
3	1	2	0	3,90300	100,0
4	1	0	3	3,35200	13,0
5	1	1	3	3,04400	5,0

6 1 2 3 2,61800 9,0

Stick Pattern



Name and formula

Reference code: 84-1286
Mineral name: Anatase, syn
ICSD name: Titanium Oxide
Empirical formula: O₂Ti
Chemical formula: TiO₂

Crystallographic parameters

Crystal system: Tetragonal
Space group: I41/amd
Space group number: 141
a (Å): 3,7822
b (Å): 3,7822
c (Å): 9,5023
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 90,0000
Gamma (°): 90,0000
Calculated density: 3,90
Volume of cell: 135,93
Z: 4,00
RIR: 5,05

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
Mineral
Alloy, metal or intermetallic
Corrosion
Modelled additional pattern
Pharmaceutical
Quality: Calculated (C)

Comments

ICSD collection code: 202243
Test from ICSD: At least one TF implausible.

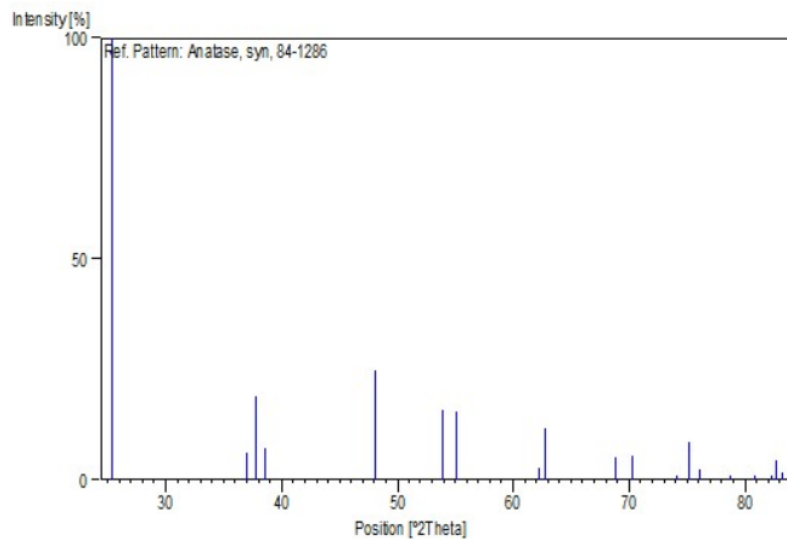
References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*, (1997)
Structure: Burdett, J.K., Hughbanks, T., Miller, G.J., Richardson, J.W., Smith, J.V., *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 3639, (1987)

Peak list

No.	h	k	l	d (Å)	I (%)
1	1	0	1	3,51407	100,0
2	1	0	3	2,42836	6,2
3	0	0	4	2,37558	19,0
4	1	1	2	2,33056	7,2
5	2	0	0	1,89110	24,9
6	1	0	5	1,69814	15,8
7	2	1	1	1,66527	15,5
8	2	1	3	1,49204	2,7
9	2	0	4	1,47954	11,8
10	1	1	6	1,36271	5,1
11	2	2	0	1,33721	5,5
12	1	0	7	1,27767	0,5
13	2	1	5	1,26350	8,5
14	3	0	1	1,24978	2,3
15	2	0	6	1,21418	0,1
16	0	0	8	1,18779	0,4
17	3	0	3	1,17136	0,6
18	2	2	4	1,16528	4,3
19	3	1	2	1,15985	1,8

Stick Pattern



Name and formula

Reference code: 72-1937
Mineral name: Calcite
ICSD name: Calcium Carbonate
Empirical formula: CCaO_3
Chemical formula: CaCO_3

Crystallographic parameters

Crystal system: Rhombohedral
Space group: R-3c
Space group number: 167
a (Å): 4,9940
b (Å): 4,9940
c (Å): 17,0810
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 90,0000
Gamma (°): 120,0000
Calculated density: 2,70
Volume of cell: 368,93
Z: 6,00
RIR: 3,27

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
Mineral
Modelled additional pattern
Pharmaceutical
Quality: Calculated (C)

Comments

Additional pattern: See PDF 5-586.
ICSD collection code: 020179

References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*, (1997)
Structure: Borodin, V.L., Lutin, V.I., Ilyukhin, V.V., Belov, N.V., *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **245**, 1099, (1979)

Peak list

No.	h	k	l	d (Å)	I (%)
-----	---	---	---	----------	----------

1	0	1	2	3,85840	9,0
2	1	0	4	3,03867	100,0
3	0	0	6	2,84683	1,8
4	1	1	0	2,49700	14,9
5	1	1	3	2,28676	19,7
6	2	0	2	2,09631	13,7
7	0	2	4	1,92920	8,1
8	0	1	8	1,91453	19,3
9	1	1	6	1,87722	19,0
10	2	1	1	1,62724	3,3
11	1	2	2	1,60553	9,6
12	1	0	10	1,58869	1,1
13	2	1	4	1,52664	4,9
14	2	0	8	1,51934	2,4
15	1	1	9	1,51098	2,7
16	1	2	5	1,47455	2,2
17	3	0	0	1,44164	6,8
18	0	0	12	1,42342	3,1
19	2	1	7	1,35809	1,0
20	0	2	10	1,34039	1,5
21	1	2	8	1,29795	2,8
22	3	0	6	1,28613	0,5
23	2	2	0	1,24850	0,8
24	1	1	12	1,23661	2,0
25	2	2	3	1,21952	0,1
26	1	3	1	1,19657	0,1
27	3	1	2	1,18786	0,7
28	2	1	10	1,18099	2,5
29	0	1	14	1,17424	0,3
30	1	3	4	1,15482	4,0
31	2	2	6	1,14338	2,8
32	3	1	5	1,13178	0,1
33	1	2	11	1,12583	0,6

Stick Pattern

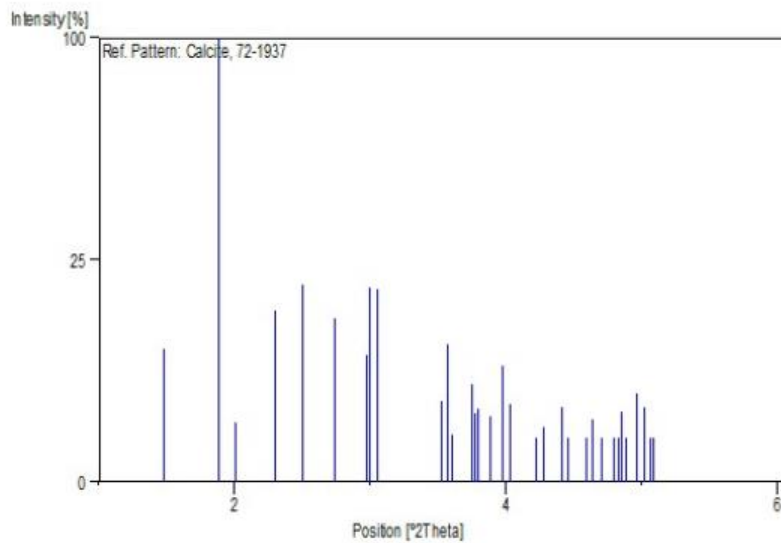


Tableau A-1. Données de diffraction des rayons X pour la structure cristalline de TiO₂

No	Position de peak 2 Tetha (°)	Distance inter- réticulaire d (Å°)	Indices de Miller hkl
1	25,36317	3,50881742	1 0 1
2	37,00603	2,42725362	1 0 3
3	37,837	2,3758348	0 0 4
4	38,63527	2,32856307	1 1 2
5	48,12858	1,88909471	2 0 0
6	53,94391	1,69836328	1 0 5
7	55,15719	1,66384094	2 1 1
8	62,7658	1,47919885	2 0 4
9	68,81197	1,36323449	1 1 6
10	70,43955	1,33567	2 2 0
11	75,10944	1,26378374	2 1 5

Détermination les paramètres de maille (a et c)

L'équation de la distance inter-réticulaire pour une cellule unitaire Tétraogonale est donnée par : (Beddiaf, 2023).

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{A-1})$$

Pour déterminer les constantes (a) et (c), nous devons choisir un pic où l est nul (hk0) ou où h et k sont tous deux nuls (00l).

Pour la constante (a) :

Nous avons deux choses (200) ou (220)

Exemple de calcul:

$$\frac{1}{(1,88909471)^2} = \frac{(2)^2 + (0)^2}{a^2} + \frac{(0)^2}{c^2}$$

$$\frac{1}{(1,88909471)^2} = \frac{(2)^2}{a^2}$$

$$\frac{1}{(1,88909471)} = \frac{(2)}{a}$$

$$\Rightarrow a = 3,7781894 \text{ Å}^\circ$$

Pour constante (c) :

Pour les constantes, on choisit (004) comme exemple

On a donc c = 9,50333922 Å°.

La cristallinité peut être calculée à partir des données XRD à l'aide des logiciels

Origin Pro et Excel.

$$\text{Degré de cristallinité (\%)} = \frac{\text{Surface des pics cristallins}}{\text{Aire de tous les pics (cristallins et amorphes)}} \times 100 \quad (\text{A-2})$$

Tableau A-2. Données de diffraction des rayons X pour la structure cristalline de CA_{KOH}

No	2Théta	distance inter-réticulaire d (Å°)	(hkl)
1	22,5195	3,85840	0 1 2
2	29,27851	3,03867	1 0 4
3	35,87172	2,49700	1 1 0
4	39,31021	2,28575	1 1 3
5	43,07017	2,09841	2 0 2
6	47,29177	1,92015	0 2 4
7	48,2566	1,88377	1 1 6
8	60,68691	1,52874	2 1 4

Tableau A-3. Données de diffraction des rayons X pour la structure cristalline d'OFIC

No	2Théta	distance inter-réticulaire d (Å°)	(hkl)
1	15,18829	5,89793	1 1 0
2	22,41713	3,90300	1 2 0
3	29,91395	2,96542	1 1 3
4	43,44577	2,07824	0 0 4
5	46,65217	1,92826	0 6 2

Cinétique de la photodégradation

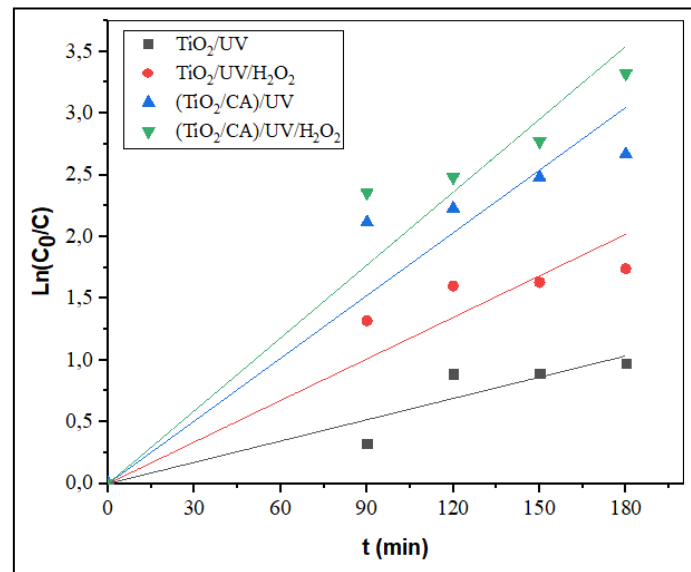


Figure A-1. Cinétique de la photodégradation du colorant RB en présence de divers systèmes.

Références bibliographiques

- Hasan, I. M. A., Salman, H. M., & Hafez, O. M. (2023). Ficus-mediated green synthesis of manganese oxide nanoparticles for adsorptive removal of malachite green from surface water. *Environmental Science and Pollution Research*, 30(10), 28144-28161. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-24199-8>.
- Zaidi, Beddiaf. (2023). Physique des Matériaux, chapitre II : Réseau réciproque et diffraction RX,. Polycopié de cours, Département de Physique, Université Batna 1. P 55. <https://www.researchgate.net/publication/374901797>

