



Université Hassiba BenBouali de Chlef

Faculté de Technologie

Département des Génie des Procédés

# Mémoire

Présenté pour l'obtention du Diplôme de

## MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : Génie Chimique

Par: TRAORE Korotimi Anna & SOBHI Kenza

Thème:

---

**Etude expérimental et modélisation d'un procédé adsorption –  
oxydation d'élimination du colorant industriel par un nouveau  
matériau synthétisé**

---

Soutenue le : 26/06/2024 devant le jury composé de :

Mme. OUAGUED Malika

Mme. MAIMOUNE Bakhta

Mme. HENINI Ghania

Mr. LAIDANI Ykhlef

Maître de conférence A / UHB-Chlef

Maître de conférence B / UHB-Chlef

Professeur/ UHB-Chlef

Professeur/ UHB-Chlef

Présidente

Examinatrice

Encadreur

Co-encadreur

Année Universitaire 2023-2024

## Résumé

L'objectif de ce travail est l'étude de l'élimination d'un colorant synthétique par deux procédés distincts Adsorption et Photocatalyse hétérogène.

Les résultats montrent que le procédé d'adsorption du colorant textile est plus efficace à pH=6, avec un rendement de 99,88 % au bout de 30 min et à une capacité d'adsorption maximale (14,982 mg/g). Les cinétiques de sorption du BM sur CPCA/A sont bien représentées par une cinétique du pseudo-second ordre ( $R^2 = 0.990$ ). Les isothermes d'adsorption de colorant par le CPCA/A sont décrites de manière satisfaisante par le modèle de Langmuir ( $R^2 = 0.992$ ).

Le procédé de photodégradation du colorant textile est plus efficace à pH 6 au bout de 60 min avec un rendement de 99% pour  $C_0 = 20$  mg/L. La cinétique d'adsorption est mieux décrite par le pseudo - second - ordre ( $0.972 < R^2 < 0.991$ ) pour ce système étudié.

La dégradation du Bleu Méthylène a donné un meilleur rendement avec le procédé  $TiO_2$ / CPCA/A / BM/UV<sub>254nm</sub> dans un temps très court et pour rendement de 99,7%.

Mots clés : CPCA/A, Elimination, Photocatalyse, Bleu Méthylène, Isotherme d'adsorption.

## Abstract

The objective of this work is the study of the elimination of a synthetic dye by two distinct processes adsorption and heterogeneous photocatalysis.

The results show that the textile dye adsorption process is more efficient at pH=6, with a yield of 99,88% after 30 min and at a maximum adsorption capacity (14,982 mg/g). The sorption kinetics of MB on CPCA/A are well represented by pseudo-second-order kinetics ( $R^2 = 0.990$ ). The dye adsorption isotherms by CPCA/A are described satisfactorily by the langmuir model ( $R^2 = 0.992$ ). The photodegradation process of the textiles dye is more effective at pH=6 after 60 min with a yield of 99 for  $C_0 = 20$  mg/L. The adsorption kinetics is better described by pseudo -second -order ( $0.972 < R^2 < 0.991$ ) for this system studied.

The degradation of methylene blue gave a better yield with the  $TiO_2$ /CPCA/A/BM/UV<sub>254nm</sub> process in a very short time and for yield of 99,7%.

Keywords: CPCA/A, Elimination, photocatalysis, Methylene blue, Adsorption isotherm.

## ملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة إزالة الصبغة الاصطناعية من خلال عمليتين متميزتين هما الامتزاز والتحفيز الضوئي غير المتجانس.

أظهرت النتائج أن عملية امتزاز صبغ النسيج أكثر كفاءة عند الرقم الهيدروجيني = 6، مع عائد قدره 99.88% بعد 30 دقيقة وبأقصى قدرة امتزاز (14.982 ملغم / جم). يتم تمثيل حركية الامتصاص لـ MB على CPCA/A بشكل جيد بواسطة حركية الدرجة الثانية الزائفة ( $R^2 = 0.990$ ). يتم وصف متساوي الحرارة لامتصاص الصبغة بواسطة CPCA/A بشكل مرضٍ بواسطة نموذج (Langmuir ( $R^2 = 0.992$ )).

تكون عملية التحلل الضوئي لصبغة النسيج أكثر فعالية عند الرقم الهيدروجيني 6 بعد 60 دقيقة بإنتاجية 99% لـ  $C_0 = 20$  مجم/لتر. تم وصف حركية الامتزاز بشكل أفضل من خلال الرتبة الزائفة الثانية ( $0.972 < R^2 < 0.991$ ) لهذا النظام المدروس.

أعطى تحلل أزرق الميثيلين عائداً أفضل باستخدام عملية  $TiO_2$  / CPCA/A / BM/UV<sub>254nm</sub> في وقت قصير جداً وإنتاجية 99.7%.

الكلمات المفتاحية: CPCA/A، الإزالة، التحفيز الضوئي، أزرق الميثيلين، تساوي درجة حرارة الامتزاز.

## *Dédicace*

*Du profond de mon cœur, je dédie ce travail à tous ceux qui me sont chers,*

*A mon très cher père*

*Qui peut être fier et trouve ici le résultat des longues années de sacrifice et de privation pour m'aider à avancer dans la vie. Puisse Dieu fait en sorte que ce travail porte son fruit; Merci pour les valeurs nobles, l'éducation et le soutien permanent venant de toi que le bon dieu vous donne longue vie.*

*A ma très chère mère*

*Quoi que je fasse ou que je dise, je ne saurai point te remercier comme il se doit. Ton affection me couvre, ta bienveillance me guide et ta présence à mes côtés a toujours été ma source de force pour affronter les différents obstacles.*

*A mes très chers frères et sœurs Puisse Dieu vous donne santé, bonheur, courage et surtout réussite.*

*A toute la famille Samaké.*

*A mon binôme Kenza*

*Et à tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin.*

**ANNA**

# *Dédicace*

*Louange à dieu seul,*

*Ce modeste travail est dédié spécialement*

*A ma chère maman, ma raison de vivre, en témoignage de ma reconnaissance pour sa patience, son amour et ces sacrifices.*

*A mon cher papa pour son amour et son dévouement.*

*« A vous mes parents, je dis merci d'avoir fait de moi celui que je suis aujourd'hui. Aucune dédicace ne pourra exprimer mes respects, mes considérations et ma grande admiration pour vous. Puisse ce travail vous témoigne mon affection et mon profond amour »*

*A mon adorable grand-mère Je te souhaite beaucoup de longévité*

*A mes chères sœurs, Amina, Chaimaa, Meriem et Fatima, à mes chers frères Mohamed Lamine et Ayoub, qui je le sais, ma réussite est très importante à leurs yeux, Que dieu vous garde pour moi.*

*« A vous mes princesses, et mes princes je souhaite une vie pleine de bonheur de joie et de réussite »*

*A mon binôme Korotimi Anna*

*A mes amies, mes enseignants et pour ceux qui mon donné de l'aide un jour, que Dieu vous paye pour tous vos bienfaits.*

*Pour finir à tous ceux que j'aime et qui m'aiment je vous dédie ce mémoire*

*Kenza Sobhi*

## *Remerciement*

Avant tout nous remercions Dieu le tout puissant de nous, avoir ouvert les portes du savoir et qui sans lui ce travail ne serait jamais réalisé.

Ce mémoire est le résultat d'une recherche effectuée au Laboratoire Génie des Procédés de l'Université Hassiba Benbouali de Chlef.

En premier lieu, je tiens à exprimer ma gratitude envers **Mme. HENINI Ghania** et **Mr. LAIDANI Ykhlef** encadreurs de ce mémoire, d'avoir fortement enrichis notre formation avec leurs conseils, leurs suggestions et leurs commentaires qui nous ont été très utiles.

Nous tenons à remercier tout particulièrement **Mme. OUAGUED Malika**, de l'Université de Chlef, qui nous a fait un grand honneur de présider le jury ainsi que le membre du jury, **Mme. MAIMOUN Bakhta** d'avoir accepté d'examiner ce mémoire.

Plusieurs personnes ont participé à la réalisation de ce mémoire et méritent d'être remerciées, les ingénieurs de Laboratoire Génie de Procédés et du département Génie de Procédés et Laboratoire de Chimie de l'Université de Chlef : **Mlle. CHEBRA Batoul**, **Mme. AIT IKENE Saida** et **Mr. MOUMNA Abdellah** qui nous ont accueillis très chaleureusement au laboratoire.

Nous remercions **Mr. TAHAR ABBAS Miloud (ex Directeur du Labo)** et **BENALIA Azzeddine (Directeur du Laboratoire)** pour l'autorisation d'accès au laboratoire de Génie Mécanique Energétique pour faire le DRX.

Merci à tous les enseignants et les enseignantes, du département Génie des Procédés que nous avons côtoyé chaque jour durant nos années d'études.

Liste des figures	
Figure I.1 :Présentation du Bleu Méthylène en poudre .....	10
Figure I.2: Représentation du phénomène d'adsorption .....	12
Figure I.3: Différents types d'adsorption .....	13
Figure I.4: Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux.....	14
Figure I.5: Equilibre d'adsorption selon la classification.....	17
Figure I.6: Schéma du mécanisme de la radiolyse de l'eau.....	22
Figure I.7: Schéma réactionnel de la décomposition de l'ozone par action des UV.....	25
Figure I.8: Description schématique du processus de photocatalyse sur une particule de TiO <sub>2</sub> . .....	27
Figure I.9: Principe de base de la photocatalyse .....	27
Figure I.10: Différents modèle structures cristallines du TiO <sub>2</sub> .....	29
Figure II.1 : Fruit de la Luffa cylindrica à différents stades de maturation de la région méditerranéenne.....	35
Figure II.2 : Traitement à la soude.....	35
Figure II.3 : Luffa après traitement à l'eau de javel. ....	36
Figure II.4 : Photographies montrant (a) produits centrifugés pendant 20 min à 5000 rpm ; (b) composite CA.....	37
Figure II.5 : Composites poreux à l'état sec .....	38
Figure II.6 : Dispositif expérimentale de la photocatalyse .....	39
Figure II.7 : Spectroscopie UV-Visible.....	40
Figure II.8: Principe de la loi de Bragg .....	41
Figure II.9 : Principe de fonctionnement du diffractomètre Siemens en mode $\theta/2\theta$ .....	41
Figure III.1: Courbe d'étalonnage. ....	44
Figure III.2.a: Spectre du rayonnement Infra - Rouge appliqué au CPCA/A seul avant adsorption.....	45
Figure III.2b: Spectre du rayonnement Infra - Rouge appliqué au CPCA/A / BM après adsorption.....	45
Figure III.2c: Spectre du rayonnement Infra - Rouge appliqué au couple CPCA/A /BM/ TiO <sub>2</sub> / UV <sub>254nm</sub> après l'adsorption du BM.....	46
Figure III.3 : Diffractogramme du CPCA/A seul, CPCA/A / BM et le couplage CPCA/A / BM /TiO <sub>2</sub> / UV <sub>254nm</sub> avant et après l'adsorption du Bleu Méthylène par DRX.....	47

Figure III.4: Influence du pH sur l'adsorption du colorant BM sur le composite (CPCA/A): .....	48
Figure III.5: Effet de masse sur la quantité adsorbée par CPCA/A.....	49
Figure III.6: Effet du temps de contact sur l'adsorption du BM sur le CPCA/A.....	50
Figure III.7 : Effet de la concentration sur l'adsorption du Bleu Méthylène (BM) sur le CPCA/A: T=308 K, m=1g et V=250mL. ....	51
Figures III.8: Effet de la température sur la capacité d'adsorption du BM sur le CPCA/A....	52
Figure III.9: Linéarisation de l'isotherme de Langmuir pour le système Bleu Méthylène / (CPCA/A).. ....	53
Figure III.10: Linéarisation de l'isotherme de Freundlich pour le système Bleu Méthylène / (CPCA/A). ....	53
Figure III.11 : Linéarisation de l'isotherme d'Elovich pour le système Bleu Méthylène / CPCA/A.....	54
Figure III.12 : Application du modèle pseudo - premier - ordre pour l'adsorption du système Bleu Méthylène/CPCA/A.....	56
Figure III.13 : Application du modèle pseudo - second - ordre pour l'adsorption du système Bleu Méthylène/CPCA/A. ....	56
Figure III.14 : Application du modèle simplifié diffusion intra-particulaire pour l'adsorption du BM sur CPCA/A.....	57
Figure III.15: Application de l'équation de Van't Hoff pour la détermination de l'enthalpie de l'adsorption du BM / CPCA/A.....	58
Figure III.16: Effet de la masse de TiO <sub>2</sub> sur l'adsorption du Bleu Méthylène .....	60
Figure III.17: Effet de pH en TiO <sub>2</sub> sur la dégradation du BM par le procédé TiO <sub>2</sub> / UV <sub>254nm</sub> .....	61
Figure III.18: Effet de la concentration de TiO <sub>2</sub> sur la dégradation du BM par le procédé TiO <sub>2</sub> / UV <sub>254nm</sub> .....	61
Figure III.19: Cinétique de photodégradation du colorant BM à différents pH pour le couplage CPCA/A / TiO <sub>2</sub> / UV <sub>254nm</sub> .....	62
Figure III.20 : Effet de la concentration initiale BM par le procédé CPCA/A / TiO <sub>2</sub> / UV <sub>254nm</sub> .....	63
Figure III.21 Tracé de la forme linéaire du modèle cinétique de pseudo- premier - ordre de dégradations du colorant BM par le couplage photocatalyse – adsorption.....	65
Figure III.22: Tracé de la forme linéaire du modèle cinétique de pseudo - second - ordre.....	65

---

Figure. III.23: Comparaison entre les procédés: CPCA/A/BM, TiO<sub>2</sub>/BM/ UV<sub>254nm</sub>; et TiO<sub>2</sub> /  
CPCA/A / BM / UV<sub>254nm</sub> .....67

Tableau I-1: Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.....	4
Tableau I.2 : Classement des colorants selon la nature du groupement chromophore.....	5
Tableau I.3 : Colorants distinctifs utilisés dans les opérations de coloration du textile.....	6
Tableau I.4 a: Comparaison des technologies de dépollution des effluents textiles en fonction des avantages et inconvénients.....	8
Tableau I.4.b: Comparaison des technologies de dépollution des effluents textiles en fonction des avantages et inconvénients.....	9
Tableau I. 5 : Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène.....	11
Tableau I.6: Classification des procédés d'oxydation avancés .....	20
Tableau I.7: Caractéristiques des différentes structures de TiO <sub>2</sub> .....	29
Tableau I.8.a : Comparaison entre les procédées d'oxydation avancée .....	31
Tableau I.8b: Comparaison entre les procédées d'oxydation avancée.....	32
Tableau II.1: Produits utilisés dans le présent travail.....	34
Tableau III.1: Bande d'absorption du rayonnement Infra - Rouge sur le CPCA/A seul, CPCA/A / BM et au couple CPCA/A / TiO <sub>2</sub> / UV <sub>254nm</sub> avant et après l'adsorption du BM.....	46
Tableau III.2: Présente les différentes paramètres du CPCA/A seul, CPCA/A / BM et le couplage CPCA/A / BM /TiO <sub>2</sub> avant et après l'adsorption du BM. ....	47
Tableau III.3: Paramètres des différents modèles d'adsorption pour les systèmes Bleu Méthylène / CPCA/A.....	54
Tableau III.4 : Résultats d'application des modèles d'adsorption pour le système Bleu Méthylène / CPCA/A.....	57
Tableau III.5: Paramètres Thermodynamiques de l'adsorption du colorant (BM) par CPCA/A.....	58
Tableau III.6: Rendements de dégradation du BM en fonction de pH pour le couplage CPCA/A/TiO <sub>2</sub> /UV <sub>254nm</sub> .....	63
Tableau III.7: Rendements de dégradation du BM par le procédé CPCA/A / TiO <sub>2</sub> / UV <sub>254nm</sub> en fonction des concentrations initiales.....	64
Tableau III.8 : Constantes cinétiques de dégradation du colorant BM par couplage Photocatalyse – adsorption.....	66
Tableau III.9: Comparaison entre les grandeurs expérimentales et calculées.....	66
Tableau III.10 : Comparaison entre les différents procédés utilisés.....	67

**Abréviations et symboles**

<b>BM:</b>	Bleu Méthylène
<b>BC:</b>	Bande de Conduction
<b>BV:</b>	Bande de Valence
<b>Ct:</b>	Concentration au temps t (mg/L)
<b>C<sub>0</sub>:</b>	Concentration initiale (mg/L)
<b>q<sub>e</sub> :</b>	Quantité adsorbée à l'équilibre
<b>q<sub>m</sub> :</b>	Capacité d'adsorption à la saturation (mg/g)
<b>TiO<sub>2</sub>:</b>	Dioxyde de Titane
<b>h<sup>+</sup>:</b>	trous positifs
<b>OH<sup>•</sup>:</b>	Radicaux hydroxyl
<b>Eg:</b>	Energie de gap
<b>IR:</b>	Infra – Rouge
<b>DRX :</b>	Diffraction des rayons X
<b>UV:</b>	Spectrophotomètre UV visible
<b>1/n<sub>F</sub>:</b>	Coefficient de l'équation de Freundlich
<b>POAs:</b>	Procédés d'Oxydation Avancée
<b>SC:</b>	Semi-Conducteur
<b>λ<sub>max</sub>:</b>	Longueur d'onde de la radiation (nm)
<b>K<sub>app</sub>:</b>	Constante de vitesse apparente.
<b>K<sub>L</sub>:</b>	Constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir (L/kg)
<b>pH:</b>	Potentiel d'hydrogène
<b>K<sub>F</sub>:</b>	Constante de Freundlich
<b>DCO:</b>	Demande chimique en oxygène
<b>DBO:</b>	Demande Biochimique en oxygène

Résumé	
Dédicaces	
Remerciements	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations	
Nomenclature	
Sommaire	

<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
-----------------------------------	----------

## Chapitre I : Synthèse bibliographique

Introduction .....	3
I.1. Colorants textiles.....	3
I.2. Propriétés des colorants .....	3
I.3. Origine des colorant .....	4
I.4. Classification des colorants textiles .....	4
I.5. Méthodes de traitement des colorants.....	7
I.6. Ututilisations des colorants .....	10
I.7. Colorant étudié : Bleu Méthylène en poudre .....	10
I.7.1. Toxicité du Bleu Méthylène.....	11
I.8. Généralités sur le phénomène d'adsorption .....	11
I.8.1 Définition d'adsorption.....	12
I.8.2. Types d'adsorption.....	12
I.8.3. Description du mécanisme d'adsorption.....	13
I.8.4. Cinétique d'adsorption.....	14
I.8.4.1. Modèle cinétique du pseudo - premier - ordre.....	15
I.8.4.2. Modèle de la cinétique du pseudo- second – ordre.....	15
I.8.4.3. Modèle de la diffusion intra particulaire.....	16
I.8.5. Equilibre d'adsorption .....	16
I.8.6. Modèles d'isotherme.....	17
I.8.6.1. Isotherme de Langmuir .....	17
I.8.6.2. Isotherme de Freundlich .....	18
I.8.6.3. Modèle d'Elovich.....	19
I.8.6.4. Etude thermodynamique s.....	19

I.9. Procédés d'oxydation avancée (POA) .....	20
I.9.1. Radicaux hydroxyles (OH <sup>•</sup> ).....	21
I.9.2. Différents procédés d'oxydation avancée .....	21
I.9.2.1. Procédé électrochimique .....	21
I.9.2.2. Sonolyse .....	21
I.9.2.3. Radiolyse.....	22
I.9.2.4. Réaction de Fenton (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> ) .....	23
I.9.2.5. Peroxonation H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /O <sub>3</sub> .....	23
I.9.3. Procédés photochimiques d'oxydation avancés.....	23
I.9.3.1. Photolyse de l'eau (UV/H <sub>2</sub> O) et des substances chimiques .....	23
I.9.3.2. Photolyse du peroxyde d'hydrogène (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV) .....	24
I.9.3.3. Photolyse de l'ozone (O <sub>3</sub> /UV).....	25
I.9.3.4. Photo-peroxonation (O <sub>3</sub> /UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) .....	25
I.9.3.5. Procédé de photo - Fenton (UV/Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) .....	26
I.10. Photocatalyse .....	26
I.10.1. Définition de la photocatalyse .....	27
I.10.2. Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène.....	28
I.10.3. Dioxyde de titane .....	28
I.10.4. Formes cristallines de TiO <sub>2</sub> .....	28
I.10.5. Mécanisme de photo catalyse en présence de TiO <sub>2</sub> .....	30
a-Electrons de la bande de conduction .....	30
b-Trous positifs h <sup>+</sup> de la bande valence.....	30
I.11. Comparaison entre les procédés d'oxydation avancée .....	31
I.12. Modèle de pseudo - premier - ordre.....	32
I.12.1. Modèle de pseudo - second - ordre .....	33
I.13. Conclusion .....	33

## Chapitre II : Matériels et méthodes expérimentales

Introduction .....	34
II.1. Produits chimiques utilisés .....	34
II.2. Description de la plante .....	34
II.2.1. Traitement de la plante (Luffa cylindra).....	35
1- Lavage à l'eau chaude.....	35

2- Lavage à la soude NaOH .....	35
3- Blanchiment à l'eau de javel.....	36
4- Broyage .....	36
II.3. Activation des matériaux .....	36
II.3.1. Traitement par hydrolyse à l'acide sulfurique «H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ».....	36
II.3.2. Préparation des composites poreux CA/alginate (CPCA/A).....	37
II.4. Etude de l'adsorption .....	38
II.5. Photocatalyse .....	38
II.5.1. Couplage entre les deux méthodes .....	39
II.6. Techniques et matériels d'analyse .....	39
II.6.1. Spectrophotométrie d'absorption UV-visible.....	39
II.7. Analyse par l'IRTF .....	40
II.8. Analyse par diffraction des rayons X .....	40
a. Principe de fonctionnement.....	40
b. Loi de Debye-Scherrer .....	42
II.9. Conclusion .....	42

### Chapitre III : Résultats et discussion

Introduction .....	43
III.1. Procédure expérimentale .....	43
III.1.1. Courbe d'étalonnage .....	44
III.2. Propriétés du matériau.....	44
III.2.1. Analyse par l'IRTF .....	44
III.2.2. Analyse par DRX .....	47
III.3. Résultats et discussion.....	48
III.3.1. Phénomène d'adsorption du Bleu Méthylène sur le composite .....	49
a/- Influence du pH.....	49
b/- Effet du temps de contact.....	49
c/- Effet de concentrations initiales .....	50
d/- Influence de la température sur la capacité d'adsorption .....	51
III.3.2. Modélisation des isothermes d'adsorption .....	52
III.4. Modélisation des cinétiques d'adsorption .....	55
III.5. Etude thermodynamique .....	58

III.6. Phénomène de la photocatalyse.....	59
III.6.1. Influence de quelques paramètres sur la photocatalyse .....	59
a/- Effet de la masse TiO <sub>2</sub> en présence de BM / UV <sub>254nm</sub> .....	59
b/- Effet de pH par la photocatalyse hétérogène TiO <sub>2</sub> / UV <sub>254nm</sub> .....	60
c/- Effet de concentration par la photocatalyse hétérogène TiO <sub>2</sub> / UV <sub>254nm</sub> .....	61
III.7. Couplage adsorption - photocatalyse (CPCA/A / TiO <sub>2</sub> / BM) .....	62
a/- Effet de pH.....	62
b/- Effet de la concentration initiale (BM) .....	63
c/- Modélisation cinétique de la photodégradation du colorant BM .....	64
III.8. Etude comparative.....	66
III.9. Conclusion.....	67

### Conclusion générale

Conclusions et perspectives.....	68
----------------------------------	----

### Référence bibliographique

Référence bibliographique.....	69
--------------------------------	----

# *Introduction générale*

## Introduction générale

Les rejets de l'industrie textile constituent d'énormes nuisances pour la santé humaine et l'environnement. En fait, les différents colorants utilisés causent de sérieux problèmes en raison de leur stabilité et de leur faible biodégradabilité. Ainsi, il est nécessaire de traiter ces rejets avant qu'ils soient déversés dans le réseau d'assainissement.

Le traitement de ces rejets reste un défi majeur surtout pour les pays en voie de développement qui n'ont pas encore toutes les possibilités d'intégrer les concepts de développement durable. Ceci constitue un grand souci pour les autorités publiques, par les conséquences pouvant avoir lieu sur les espèces vivantes et leur environnement, et ce pour les deux raisons principales suivantes, la grande variété des colorants et le grand nombre de combinaisons chimiques, aux quelles ils peuvent participer ; les effets toxiques qu'ils peuvent engendrer.

De leur côté, les chercheurs scientifiques de différents horizons, s'intéressent de plus en plus ; à l'identification et à l'élimination des colorants textiles impliqués directement dans l'apparition de déséquilibres au niveau des écosystèmes [1].

Le traitement des eaux colorées a fait l'objet de plusieurs études afin de réduire l'intensité de la couleur et de la matière organique contenue dans ces eaux. Parmi les méthodes proposées, on peut citer : la coagulation, l'ultrafiltration, l'osmose inverse, l'adsorption sur charbon actif et les traitements biologiques. Malheureusement, elles sont d'un coût élevé ce qui a encouragé la recherche d'autres méthodes concurrentes [2].

Cette étude consiste à proposer des traitements plus élaborés de manière à obtenir une qualité d'effluents de rejet sans risques pour le milieu naturel susceptible de réutilisation à des fins industrielles ou agricoles et eau potable. Si on s'intéresse à la seconde démarche, plusieurs traitements complémentaires sont alors possibles tels que l'adsorption ou la dégradation par oxydation. Les procédés d'oxydation avancée (POA) semblent constituer des solutions intéressantes. Parmi ces POAs, la photocatalyse, le procédé Fenton  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{O}_3/\text{UV}$  ou  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  utilisent généralement un oxydant fort tel que l'ozone et spécialement les radicaux hydroxyles ( $\text{HO}\bullet$ ), générés par les UV [3]. Ils ont la particularité de mettre en jeu des réactions radicalaires non sélectives pouvant aller jusqu'à la minéralisation complète des molécules organiques toxiques.

De nombreuses études ont montré une efficacité comparable du charbon actif dérivé de déchets pour le traitement des eaux usées (élimination des colorants, des produits pharmaceutiques, des polluants organiques ou des matières organiques naturelles [3].

Par ailleurs, parmi les POAs les plus développés à l'heure actuelle, la Photocatalyse est devenue une technologie de choix pour la dépollution des eaux usées.

La présente étude portant sur le couplage de l'adsorption et des procédés d'oxydation avancée pour l'élimination du Bleu Méthylène en milieu aqueux a pour objectif tester la faisabilité de nouveau composite sur ce procédé d'oxydation avancée. Ce manuscrit qui rend compte de l'ensemble du travail effectué s'articule autour de trois chapitres : le premier est consacré à l'étude bibliographique portant sur les colorants textiles et les différents procédés qui sont utilisés pour l'élimination des composés organiques réfractaires.

Nous accorderons une attention particulière au procédé couplant adsorption, et la photocatalyse; Le deuxième chapitre consiste la procédure et protocole expérimental mis en œuvre pour atteindre les résultats.

Le dernier chapitre est consacré à la présentation des différents résultats expérimentaux obtenus ainsi que leur discussion.

Enfin nous terminons par une conclusion générale récapitule les principaux résultats obtenus.

# CHAPITRE I

## Synthèse bibliographique

## Introduction

Nous vivons dans un monde où tout est coloré, nos vêtements, nos aliments nos produits cosmétiques, pharmaceutiques, etc. L'homme a mis des couleurs dans sa vie dès les débuts de son aventure. Il a d'abord utilisé les pigments des «terres colorées», puis ceux des fibres végétales et animales. L'industrie des colorants constitue aujourd'hui un domaine capital de la chimie. Les colorants sont employés pour l'impression et la teinture des fibres textiles, des papiers, des cuirs, des fourrures, des bois, des matières plastiques et des élastomères [4]. L'affinité entre le textile et les colorants varie selon la structure chimique des colorants et le type des fibres sur lesquelles ils sont appliqués. Ce chapitre présente une étude très développée sur les colorants textiles et donne une idée assez détaillée sur le phénomène d'adsorption ainsi que les principaux procédés d'oxydation avancée.

### I.1. Colorants textiles

La teinture des textiles a été effectuée depuis les temps les plus anciens où on employait uniquement des colorants naturels. Depuis le siècle dernier, ces derniers ont été presque totalement remplacés par des colorants de synthèse, qui ont fourni d'excellents résultats dans la teinture des textiles naturels. L'apparition des textiles chimiques a posé de sérieux problèmes aux teinturiers, qui n'ont pu être résolus qu'à la suite de la création de nouveaux produits mieux adaptés à la teinture de cette classe de matières textiles [5].

### I.2. Propriétés des colorants

Les propriétés colorantes des composés organiques dépendent de leur structure.

La coloration est principalement due à la présence de groupes chimiques insaturés appelés chromophores. Certains radicaux chimiques, les auxochromes, fixent avec efficacité le colorant souhaité sur le support. Finalement, pour qu'un composé soit un colorant, il est nécessaire que ses molécules possèdent des groupes chromophores et des auxochromes. Un composé est rouge s'il absorbe toutes les ondes électromagnétiques de la lumière à l'exception de celles qui correspondent à la couleur rouge.

➤ Chromophores : ce sont des groupements chimiques insaturés covalents qui donnent lieu à une absorption dans le visible.

➤ Auxochromes : ce sont des groupements saturés qui, lorsqu'ils sont liés à un chromophore, modifient la longueur d'onde  $\lambda_{\max}$  et l'intensité du maximum d'absorption [6].

**Tableau I-1:** Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante [7].

Groupes chromophores	Groupes auxochrome
Azo (-N=N-)	Amino (-NH <sub>2</sub> )
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH <sub>3</sub> )
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO <sub>2</sub> ou =NO-OH)	Alcoxyl (-OR)
Sulfure (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons

### I.3. Origine des colorants

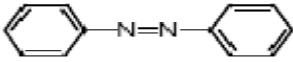
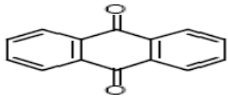
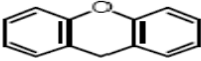
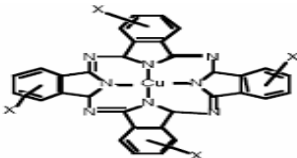
Tous les colorants sont issus de 5 matières premières fondamentales, benzène, toluène, xylène, naphthalène et anthracène, initialement toutes extraites de la houille [8]. Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements...etc. Jusqu'à la moitié du 19<sup>ème</sup> siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. Des pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'ancré étaient utilisés. Par ailleurs, des colorants naturels organiques ont été appliqués, surtout dans l'industrie de textile. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, tel que l'alizarine et l'indigo. L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 quand le chimiste anglais W. H. Perkin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela "mauve" (aniline, colorant basique). Au début du 20<sup>ème</sup> siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels [9].

### I.4. Classification des colorants textiles

On peut classer les colorants selon deux points de vue différents :

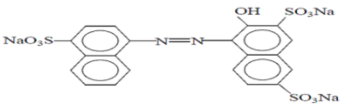
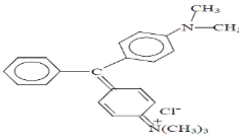
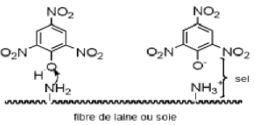

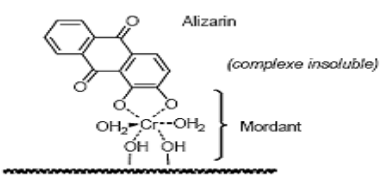
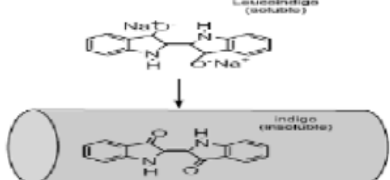
- Classification Chimique : qui intéresse surtout le fabricant de matière colorante, ils sont résumés dans le tableau suivant :

**Tableau I.2 :** Classement des colorants selon la nature du groupement chromophore [10].

Classe de colorant	Description
Azoïques 	Ces structures qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatiques ou pseudoaromatiques liés par un groupe chromophore azo.
Anthraquinoniques 	C'est une dérivée de l'anthracène, le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines.
Xanthène 	Ces colorants sont dotés d'une intense fluorescence. Peu utilisé en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie.
Phtalocyanines 	Ils ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.).

- **Classification Tinctoriale** : par domaine d'application ; utilisé par le teinturier (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.) [11].

Tableau I.3 : Colorants distinctifs utilisés dans les opérations de coloration du textile.

Classe de colorant	Description
<p>Acides (anioniques)</p> <p>Exemple de colorant C.I. Acid red 27</p> 	<p>Composés hydrosolubles. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles [12].</p>
<p>Basiques (cationiques)</p> <p>Exemple de colorant CI Basic green 4</p> 	<p>Ces composés sont des sels d'amines organiques, hydrosolubles, appliqués dans les bains de teinture faiblement acides ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes [13].</p>
<p>Directs</p> 	<p>Ces colorants sont capables de former des charges (+) ou (-) électrostatiquement attirées par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques [14].</p>
<p>Réactifs</p>  <p>a) Monochlorotriazine      b) Dichlorotriazine</p>	<p>Composés hydrosolubles et anioniques, constituent la dernière classe de colorant apparue sur le marché. Leur utilisation est très importante, notamment dans le domaine de l'habillement (la solidité à la lumière n'est suffisante que pour des applications en ameublement) [12].</p>
<p>A mordant</p> 	<p>Ces colorants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile [14].</p>
<p>De Cuve</p> 	<p>Insoluble dans l'eau, les colorants les plus anciens, plus complexe chimiquement [7].</p>

### I.5. Méthodes de traitement des colorants

Le problème de la pollution induite par les colorants est principalement lié aux rejets textiles. Le traitement de ces derniers, compte tenu de l'hétérogénéité de leur composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. En effet, au cours des différentes étapes de teinture, des quantités plus ou moins importantes de colorants sont perdues par manque d'affinité avec les surfaces à teindre ou à colorer [15]. Ces rejets organiques sont toxiques et nécessitent une technique de dépollution adaptée. La chaîne de traitement comporte une première étape qui consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage..) et / ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide / liquide. Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en second lieu dans les industries textiles d'après [16].

#### ➤ Physique

- Méthode de précipitation (coagulation, floculation, et sédimentation) ;
- Adsorption (sur charbon actif) ;
- Les techniques membranaires ;
- Incinération.

#### ➤ Chimique

- Les procédés d'oxydation classique (les oxydants sont :  $O_2$ ,  $O_3$ ,  $NaCl$ ,  $H_2O_2$ )
- Les procédés d'oxydation avancée (POA) : regroupent des méthodes chimiques (réaction de Fenton), photochimiques ou électrochimiques
- Réduction ( $Na_2S_2O_3$ ) ;
- Méthode complexométrique ;
- Résine d'échangeuse d'ions.

#### ➤ Biologique

- Traitement aérobie ;
- Traitement anaérobie.

Le tableau I.4 suivant présente les principaux avantages et inconvénients des techniques citées précédemment pour le traitement des colorants [15].

**Tableau I.4 a:** Comparaison des technologies de dépollution des effluents textiles en fonction des avantages et inconvénients [16], [15].

Technologie	Exemples	Avantages	Inconvénients
<b>Coagulation/ Floculation</b>	Chaux, FeCl <sub>3</sub> , polyelectrolyte	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Equipement simple;</li> <li>- Décoloration, relativement rapide,</li> <li>- Réduction significative de la DCO.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Formation de boues,</li> <li>- Adjonction de produits chimiques nécessaires,</li> <li>- Fonctionnement onéreux,</li> <li>- Coagulants non réutilisables,</li> <li>- Réduction spécifique de la couleur,</li> <li>- Peu d'informations sur la réduction de DBO et DCO.</li> </ul>
<b>Filtration sur membranes</b>	Osiose inverse, Nanofiltration, Microfiltration, Ultrafiltration	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Utilisation simple et rapide,</li> <li>- Pas d'addition de produits chimiques,</li> <li>- Faible consommation énergétique,</li> <li>- Réduction de la couleur</li> <li>- Grands volumes traités.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Investissement important,</li> <li>- Sélectif,</li> <li>- Encrassement rapide des membranes,</li> <li>- Pré et post traitement nécessaires.</li> </ul>
<b>Adsorption</b>	Charbon actif, Silice,	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Réduction efficace de la couleur,</li> <li>- Technologie simple</li> <li>- Faible coût d'utilisation pour certains adsorbants.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Investissement et coût de fonctionnement élevés,</li> <li>- Lent et limité en volume,</li> <li>- Régénération des adsorbants onéreuse voire impossible,</li> <li>- Sélectif,</li> <li>- Formation de boue.</li> </ul>

**Tableau I.4 b** : Comparaison des technologies de dépollution des effluents textiles en fonction des avantages et inconvénients [15], [16].

Technologie	Exemples	Avantages	Inconvénients
<b>Oxydation chimique</b>	Ozone	- Traitement de gros volumes. - Diminution nette de la chloration.	- Investissement et coût de fonctionnement très élevés ; - Efficacité limitée pour certains colorants.
	Réactifs de Fenton	- Décoloration rapide et efficace	- Produits d'oxydations inconnues ;
	Chloration	- Opération simple - oxydant puissant	- Coût élevé. - Formation de sous-produits de chloration (cancérigènes).
<b>Réduction chimique</b>	Chlorure d'étains, hydrosulfite	- Décoloration efficace des azoïques	- Formation d'amines aromatiques ; - Dégradation incomplète
<b>Procédés biologiques</b>	Aérobie	- Approprié pour les colorants insolubles.	- Spécifique à certains colorants ; - Décoloration variable ; - Grandes quantités de boues générées ; - Besoins énergétiques importants.
	Anaérobie	- Décolore la plupart des colorants par un mécanisme de réduction - Réutilisation du méthane ; - Produit comme source d'énergie sur le site	- Produits de dégradation inconnus ; - Beaucoup de produits toxiques non dégradés ; - Nécessite de grands réservoirs d'aération.

### I.6. Utilisations des colorants

Les colorants présentent de nombreuses applications dans différents domaines, dont voici quelques-unes essentielles [17]:

- Pigments (industrie des matières plastiques).
- Encre, papier (imprimerie).
- Colorants alimentaires (industrie agro-alimentaire).
- Pigments des peintures, matériaux de construction céramiques (industrie du bâtiment).
- Colorants capillaires (industrie des cosmétiques).
- Colorants et conservateurs (industrie pharmaceutique).
- Carburants et huiles (industrie automobile etc...).
- Colorants textiles à usage vestimentaire, de décoration, du bâtiment, du transport, colorants textiles à usage médical etc.

### I.7. Colorant étudié : Le Bleu de Méthylène

Le Bleu de Méthylène (BM) est un colorant azinique (thiazine) de la famille basique ou cationique, aussi appelé chlorure de bis-(diméthylamino)- 3,7 phenazathionium.

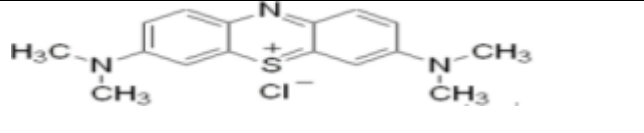
Les dérivés du bleu de méthylène sont : Azure de méthylène  $C_{16}H_{18}N_3SO_2$ , violet de méthylène  $C_{14}H_{12}N_2SO$ , rouge de méthylène  $C_{16}H_{18}N_4S$ ,  $2(HCl)$ , la base libre du bleu de méthylène  $C_{16}H_{18}N_3SOH$ .

C'est le plus couramment utilisé dans la teinture du coton, du bois et de la soie, il se présente sous forme d'une poudre cristalline d'un bleu foncé. Il peut provoquer des brûlures oculaires responsables de blessures permanentes aux yeux de l'homme et des animaux. Son inhalation peut donner lieu à des difficultés respiratoires, entraîner des cas d'anémie après une adsorption prolongée [18].



**Figure I.1** : Présentation du Bleu Méthylène en poudre [18].

**Tableau I-5 :** Propriétés physico-chimiques du Bleu de Méthylène

Propriétés	Bleu de méthylène
Famille	Colorant basique
Formule brute	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>3</sub> S
Masse molaire (mg/L)	319,85
Solubilité dans l'eau (g/L) à 20°C	40
Point de fusion (°C)	190
Structure chimique	

### I.7.1. Toxicité du Bleu Méthylène

Les données toxicologiques relatives à l'utilisation du bleu de méthylène chez l'homme depuis de nombreuses années ont indiqué jusqu'à présent l'absence de danger lié à l'utilisation de ce produit comme médicament, dont la dose totale administrée ne doit pas dépasser 7 mg/kg [18]. Il peut causer des douleurs thoraciques, une dyspnée ; une anxiété, des tremblements, des hypertensions, et même coloration de la peau si la dose est élevée [8]. Le bleu de méthylène n'est pas fortement dangereux, mais il a un effet nocif sur les organismes vivants et les eaux. L'exposition aigue à ce produit causera:

- Exposition externe : irritation de la peau et des dommages permanents aux yeux;
- Par l'inhalation : respiration rapide ou difficile et augmentation de la fréquence cardiaque;
- Par l'ingestion : irritation de l'appareil gastro-intestinal, nausée, transpiration prodigue, confusions mentaux, cyanose et nécrose des tissus humains.

### I.8. Généralités sur le phénomène d'adsorption

L'adsorption est une opération fondamentale de génie chimique qui exploite l'aptitude de certain solide à concentrer spécifiquement à leur surface les constituants d'une solution permettant ainsi leur séparation. Ce phénomène de surface, à distinguer de l'absorption, phénomène de profondeur. Il existe cinq types d'interfaces selon la nature des deux phases contiguës : (gaz / liquide), (gaz/solide), (liquide/liquide),(liquide/solide), (solide/solide), et pour chacun de ces types d'interfaces, on peut distinguer le cas où ces phases sont pures de celui où elles constituent des mélanges. Il existe deux types d'adsorption qui se différent

complètement par les énergies mises en jeu et par leur nature :

- L'adsorption physique ou adsorption de Van der Waals.
- L'adsorption chimique ou chimisorption.

Les phénomènes d'adsorption se rapportant aux interfaces liquide/solide, à savoir donc l'adsorption des liquides, purs ou en mélange, par les solides considérés généralement comme des phases pures [19].

### I.8.1 Définition d'adsorption

L'adsorption est le processus où des molécules de (gaz ou liquide) d'une espèce appelée «**soluté**» ou «**adsorbat** » chargée en composés organiques ou inorganiques viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé «**adsorbant**». Ce phénomène dépend à la fois de cette surface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbat [19]. L'adsorption peut être physique ou chimique selon la nature des interactions qui se produisent entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. La surface du solide comprend les surfaces externes et internes engendrées par le réseau des pores et des cavités à l'intérieur de l'adsorbant [20].

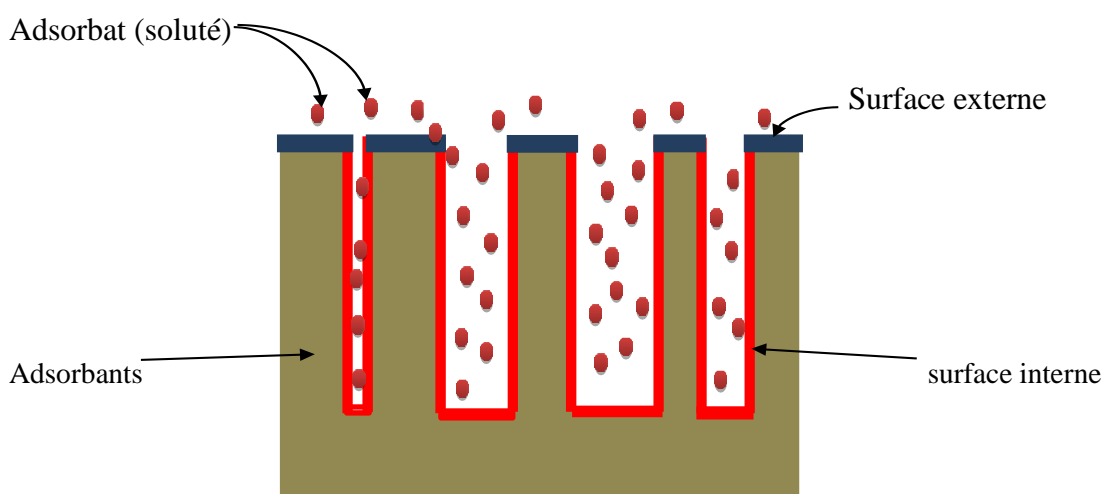


Figure I.2: Représentation du phénomène d'adsorption [21].

### I.8.2. Types d'adsorption

Deux types d'adsorption peuvent se produire selon la façon positionnement des molécules de fluide à la surface du support :

- Adsorption physique «**physisorption**».

- Adsorption chimique « **chimisorption** ».

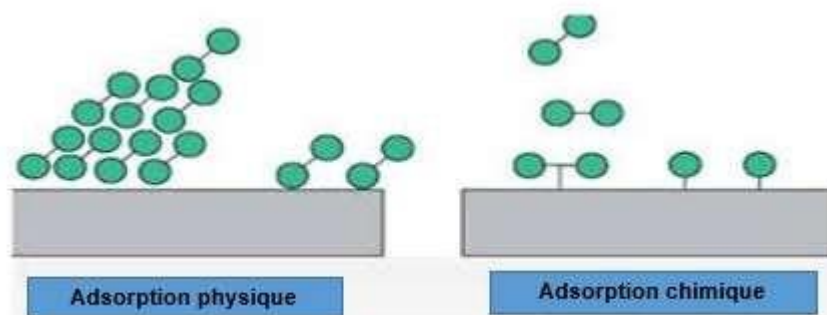


Figure I.3: Différents types d'adsorption [21].

#### ➤ **Adsorption physique**

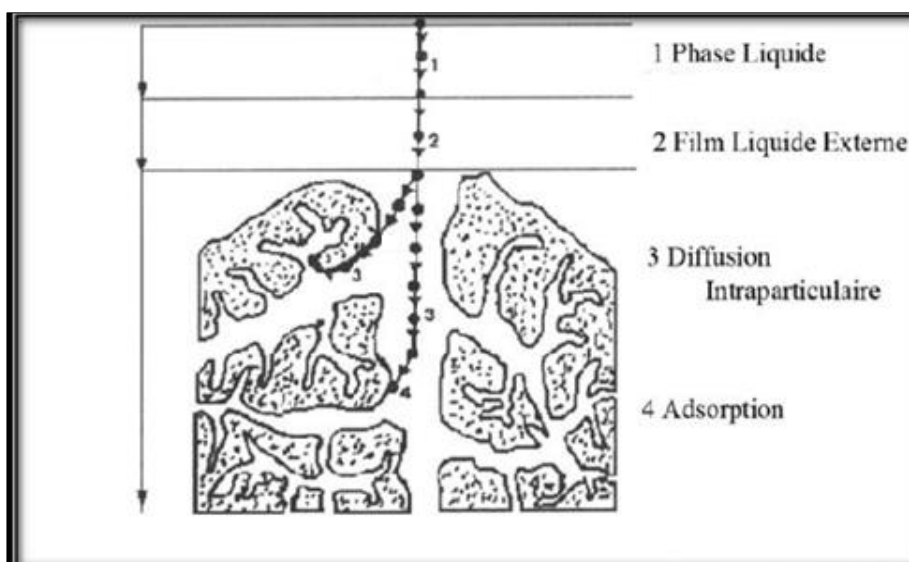
L'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 Kcal/mol. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbât) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou VAN DER WAALS [22], elle est réversible et peu spécifique, L'adsorption physique est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion [23].

#### ➤ **Adsorption chimique**

Dans ce cas, l'adsorption est due à la formation d'une liaison chimique, covalente plus permanente, entre l'adsorbât et la surface de l'adsorbant. L'adsorption chimique se distingue par des énergies d'adsorption plus élevées (2 à 100 Kcal/mol contre quelques Kcal.mol<sup>-1</sup>) et par une fixation irréversible de l'adsorbât sur des sites d'adsorption très spécifiques. Elle est aussi favorisée à température élevée. Dans ce type d'adsorption, le temps de rétention est long et seule la première couche liée à la surface adsorbante est chimiquement adsorbée, les autres couches, dans le cas où elles existent, sont retenues par physisorption [23].

### **I.8.3. Description du mécanisme d'adsorption**

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse des molécules se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant. Ce processus s'opère au sein d'un grain d'adsorbant en plusieurs étapes.



**Figure I.4:** Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [24].

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes [24]:

- 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 graines vers les sites actifs) ;
- 4)- Réaction d'adsorption (surface) au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile [25].

#### **I.8.4. Cinétique d'adsorption**

Toutes les études d'adsorption et de désorption de solutés reposent sur la détermination des concentrations des substances étudiées dans une phase liquide. Or l'interprétation dépend de la nature du système étudié. Une représentation simple peut se faire par trois modèles.

- 1)- Le matériau adsorbant est non poreux et il y aura adsorption rapide sur les surfaces qui sont directement accessibles (situation rencontrée avec des suspensions de particules de kaolinite) ;
- 2)- Le matériau adsorbant est poreux et les surfaces adsorbantes ne sont pas toutes également accessibles. La vitesse d'adsorption dépend de l'adsorption proprement dite et de la vitesse de diffusion dans les espaces poreux (situation assez fréquente rencontrée avec les particules de minéraux argileux constituées de quasi cristaux et possédant des espaces interfoliaires accessibles) ;

3)- Le matériau poreux est complexe avec présence de pores de tailles différentes (micromacropores). La vitesse d'adsorption dépendra de plusieurs phénomènes dont la diffusion dans les micropores et la convection-dispersion dans les macropores.

Une (ou plusieurs) de ces étapes peut être cinétiquement déterminante (ou limitante). La réaction de surface étant également une étape rapide, certains auteurs considèrent que seules les diffusions de film externe et intraparticulaire gouvernent la cinétique d'adsorption

#### I.8.4.1. Modèle cinétique du pseudo-premier - ordre

Il a été supposé dans ce modèle que la vitesse d'adsorption à l'instant  $t$  est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre  $q_e$  et la quantité  $q_t$  adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible. La constante de vitesse d'adsorption du premier ordre est déduite à partir du modèle établi par Lagergren. La loi de vitesse s'écrit :

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

Avec :

$q_e$ : Quantité d'adsorbât à l'équilibre, par gramme d'adsorbant (mg/g),

$t$  : Temps de contact (min),

$K_1$ : Constantes de vitesse d'adsorption pour le premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ).

L'intégration de l'équation (I.1) donne :

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{K_1}{2,303} t \quad (\text{I.2})$$

Le tracé du courbe  $\log(q_e - q_t)$  en fonction du temps nous permettons de déterminer les paramètres  $K_1$  et  $q_e$ .

#### I.8.4.2. Modèle de la cinétique du pseudo-second - ordre

L'équation du pseudo-second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant [24]. Le modèle du pseudo.-second - ordre (l'équation I.3) permet de caractériser la cinétique d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible. Il est représenté par la formule suivante:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{I.3})$$

L'intégration de l'équation (I.3) donne :

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

Avec:

$K_2$ : Constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo-second ordre (g/ (mol.min)).

$q_e$ : Quantité d'adsorbât à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g).

La représentation graphique de  $t/q_t$  en fonction du temps nous permettons de déterminer les paramètres  $K_2$  et  $q_e$ .

### I.8.4.3. Modèle de la diffusion intra particulaire

Généralement il existe quatre étapes dans le processus d'adsorption par les solides poreux, comme il est déjà mentionné et qui sont les suivantes:

- Le transfert du soluté de la solution vers la couche limite entourant la particule;
- Le transfert du soluté de la couche limite vers la surface absorbante;
- Le transfert du soluté vers les sites adsorbants : diffusion dans les micros et macros pores;
- Interactions entre les molécules du soluté et les sites actifs de la surface : adsorption, complexation et précipitation.

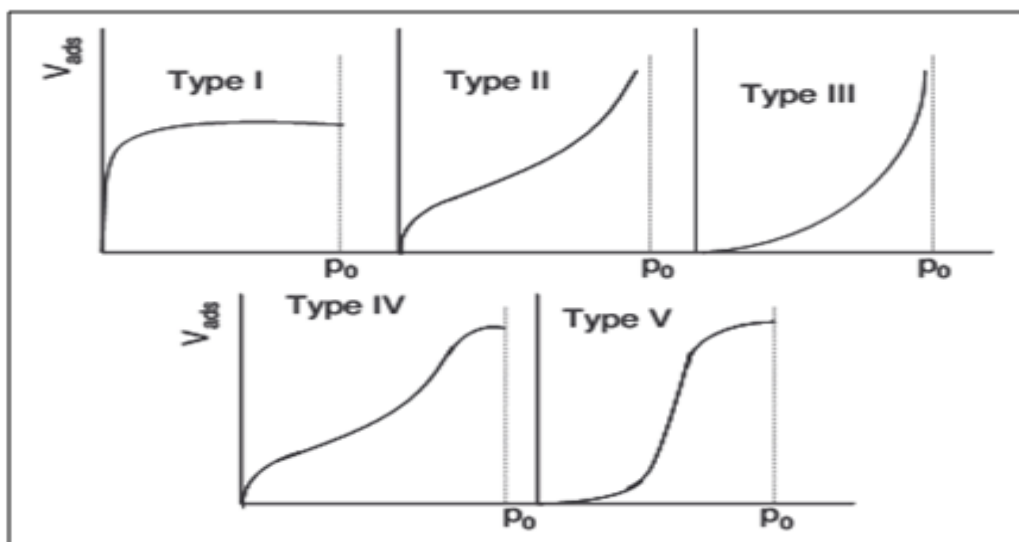
Les nombreux articles faisant référence à cette approche cinétique de diffusion intra-particulaire s'appuient généralement sur des travaux de Weber et Morris (1963) portant sur l'adsorption de composés aromatiques simples sur charbon actif, où ils ont montré que la concentration en adsorbât ( $C_t$ ) est une fonction linéaire de la racine carrée du temps de contact ( $t^{1/2}$ ), dont la pente est assimilée à la constante de vitesse ( $k_{int}$ ).

Le modèle de diffusion intra - particulaire est représenté par l'équation suivante:

$$q_t = K_{diff} t^{1/2} + C \quad (\text{I.5})$$

### I.8.5. Equilibre d'adsorption

La mise en contact d'un adsorbât volatil et d'un adsorbant solide induit un transfert de polluant de la phase gazeuse vers la phase solide. Une isotherme d'adsorption représente la variation de la quantité de composé adsorbé ( $q$ ) en fonction de la pression partielle ( $p$ ) ou de la concentration du polluant en phase gazeuse ( $C$ ), à une température  $T$  donnée.



**Figure I.5:** Equilibre d'adsorption selon la classification [26].

Les isothermes de type I sont en général rencontrées dans l'adsorption en phase gazeuse et sont typiques d'une adsorption monocouche, avec saturation lorsque la couche est totalement remplie. Les isothermes de type II, sont représentatives d'adsorbants dont la structure poreuse est plus dispersée. La condensation dans les pores (condensation capillaire) intervient avant saturation de l'adsorbant, ceci s'explique par une adsorption multicouche. Une variation de ce type d'isotherme est le type III, qui correspond à une adsorption moins énergétique. On rencontre des isothermes de type IV et V lorsqu'il existe une forte interaction moléculaire [26].

### I.8.6. Modèles d'isotherme

Plusieurs modèles ont été proposés pour l'étude de l'adsorption. Ces derniers expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une température donnée. On exprime, ci-dessous, les deux principales lois, les plus utilisées, celle de Langmuir (1918) et celle de Freundlich (1962):

#### I.8.6.1. Isotherme de Langmuir

La théorie de Langmuir (1918) a permis l'étude de l'adsorption de molécules de gaz sur des surfaces métalliques [27], elle repose sur les hypothèses suivantes:

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

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

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

Avec :

$q_e$ : Quantité adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant ;

$q_m$  : Capacité d'adsorption à la saturation (mg/g) et qui correspond à la formation d'une monocouche ;

$K_L$ : Constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir ;

$C_e$ : Concentration du substrat à l'équilibre.

La transformée linéaire de ce modèle a pour équation:

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

Cela permet de déterminer les paramètres:  $q_m$  et  $K_L$ .

En représentant:  $\frac{1}{q_e} = f\left(\frac{1}{C_e}\right)$  (I.8)

Certains auteurs définissent le rapport  $R_L$  (équation I.9) comme une grandeur sans unité, [28].

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (\text{I.9})$$

Avec:

- $R_L > 1$  défavorable ;
- $0 < R_L < 1$  favorable ;
- $R_L = 1$  linéaire,
- $R_L = 0$  irréversible.

### I.8.6.2. Isotherme de Freundlich

Ce modèle est basé sur une distribution exponentielle des énergies au sein des sites d'adsorption et se caractérise par une adsorption en sites localisés. Il convient de mentionner aussi, que celui - ci s'applique dans le cas des solutions diluées. Il peut être décrit par l'équation suivante [17].

$$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n_F}} \quad (\text{I.10})$$

Où :  $q_t$ : Capacité d'adsorption en (mg/g) ;

$K_F$ : Constante de Freundlich ;

$\frac{1}{n_F}$  : Constante se rapportant à l'intensité de l'adsorption en coordonnées

logarithmiques.

La forme linéaire de cette équation est la suivante:

$$\text{Ln}q_e = \text{Ln}K_F + \frac{1}{n_F} \text{Ln}C_e \quad (\text{I.11})$$

Permet la détermination de  $K_F$  et de  $\frac{1}{n_F}$ , en représentant  $\text{Ln}q_e = f(\text{Ln}C_e)$ .

### I.8.6.3. Modèle d'Elovich

Ce modèle décrit l'adsorption d'un soluté sur une surface énergiquement hétérogène [28]. La présence des groupements fonctionnels sur la surface de l'adsorbant implique l'existence d'interaction entre le soluté et l'adsorbant. Le phénomène est décrit par l'équation I.12.

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha_{EI} \exp(-\beta_{EI} q_t) \quad (\text{I.12})$$

Les constantes  $\alpha_{EI}$  et  $\beta_{EI}$  sont respectivement attribuées à la vitesse initiale d'adsorption (mg/g.min) et à la surface de recouvrement. Cette équation est largement utilisée pour déterminer la cinétique de l'adsorption des gaz sur des surfaces solides hétérogènes.

$$q_t = \frac{1}{\beta_{EI}} \text{Ln}(\alpha_{EI} \beta_{EI}) + \frac{1}{\beta_{EI}} \text{Ln}(t) \quad (\text{I.13})$$

Le tracé de  $q_t$  en fonction de  $\text{Ln}(t)$  permet de déterminer les valeurs de  $\alpha_{EI}$  et  $\beta_{EI}$ .

### I.8.6.4. Etude thermodynamique

D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique qui peut être soit exothermique ( $\Delta H^\circ < 0$ ) ou endothermique ( $\Delta H^\circ > 0$ ). La mesure de la chaleur d'adsorption  $\Delta H^\circ$  est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption.

Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence l'influence de la température sur la quantité adsorbée du cation métallique. Cette équation thermodynamique est associée à la relation de Vant'Hoff [28].

$$\Delta G^\circ = -RT \text{Ln} K_L \quad (\text{I.14})$$

L'équation (I.14) nous permet d'aboutir à l'équation d'Eyring :

$$\ln K_L = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (\text{I.15})$$

Sachant que :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (\text{I.16})$$

Avec :

$\Delta G^\circ$  : Représente l'énergie libre de Gibbs. Une valeur négative de  $\Delta G^\circ$  signifie que la réaction est thermodynamiquement possible.

$\Delta H^\circ$  : Représente l'enthalpie standard qui exprime l'énergie d'interaction entre les molécules et la surface absorbante. Une valeur négative de  $\Delta H^\circ$  implique que le processus d'adsorption est exothermique, si  $\Delta H^\circ$  est positive, le processus d'adsorption sera endothermique.

$\Delta S^\circ$  : Représente l'entropie. C'est une grandeur qui mesure le désordre dans l'interface solide liquide et exprime l'affinité du soluté envers l'adsorbant.

### I.9. Procédés d'oxydation avancée (POA)

Les procédés d'oxydation avancée (POA) ont été proposés ces dernières années comme technique alternative aux méthodes d'oxydation chimique classiques, Ils sont basés sur la formation des radicaux hydroxyles  $\text{OH}^\bullet$  en quantité suffisante et à température ambiante pour oxyder les polluants [29].

Leur utilisation est justifiée par un certain nombre d'avantages : ils ne sont pas toxiques, très réactifs et peuvent conduire à une minéralisation des polluants [28].

**Tableau I.6:** Classification des procédés d'oxydation avancés.

Procédés non-photochimiques	Procédés photochimiques
Oxydation électrochimique	Photolyse de l'eau (UV / $\text{H}_2\text{O}$ )
Electro-Fenton	Photolyse du peroxyde d'hydrogène (UV / $\text{H}_2\text{O}_2$ )
Radiolyse	Photolyse de l'ozone (UV / $\text{O}_3$ )
Sonolyse	UV / $\text{H}_2\text{O}_2$ / $\text{O}_3$
Peroxonation ( $\text{O}_3$ / $\text{H}_2\text{O}_2$ )	Photocatalyse hétérogène
Procédé de Fenton ( $\text{Fe}^{2+}$ / $\text{H}_2\text{O}_2$ )	Photo-Fenton ( $\text{Fe}^{2+}$ / $\text{H}_2\text{O}_2$ / UV)

#### I.9.1. Radicaux hydroxyles ( $\text{OH}^\bullet$ )

Un radical hydroxyle ( $\text{OH}^\bullet$ ) est une molécule composée d'un atome d'oxygène et d'hydrogène possédant un électron non apparié (électron célibataire) sur son orbital externe. Contrairement aux ions, les radicaux hydroxyles sont produits à partir d'une

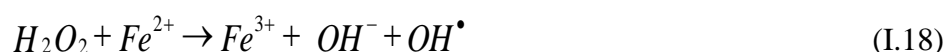
rupture homolytique d'une liaison covalente, c'est-à-dire que les deux électrons mis en jeu lors de cette liaison sont également partagés, un électron pour chaque atome. Cette caractéristique lui confère un caractère fortement polaire et, par voie de conséquence, il est très réactif vis-à-vis de nombreux composés organiques (aromatiques et aliphatiques), inorganiques et bactériens. Il s'agit d'espèces hautement réactives caractérisées par une demi-vie de l'ordre de ( $10^{-9}$ ) sec. Son potentiel normal d'oxydoréduction est de (2,81 eV) par rapport à l'électrode normale à hydrogène [30].

## I.9.2. Différents procédés d'oxydation avancée

### I.9.2.1. Procédé électrochimique

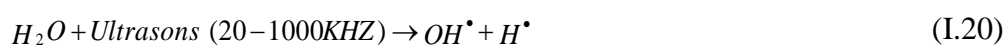
Cette technique est basée sur la génération des radicaux hydroxyles en appliquant des oscillations de faibles intensités de courant électrique (<10 ampères) à un soluté contenant du peroxyde d'hydrogène.

Plusieurs facteurs peuvent affecter la vitesse de la réaction, la chaleur, le courant, la configuration des électrodes et leur composition. Un des grands avantages du processus électrochimique est que les électrons sont générés ou consommés par les électrodes, fournissant un réactif propre et aucune molécule nocive implicite dans le processus. Néanmoins, ce processus présente certains inconvénients tels que son coût élevé par rapport aux autres processus, la nécessité d'avoir un effluent conducteur, et donc l'ajout d'un sel dans le cas où la solution à traiter ne présente pas une bonne conductivité.



### I.9.2.2. Sonolyse

La sonolyse est une technique utilisant les ultrasons pour dégrader des polluants en milieu aqueux. La propagation dans l'eau d'une onde sonore à une fréquence ( $f > 20$  kHz) (Eq I.20) conduit à la formation de bulles de cavitation. A l'intérieur de ces bulles règnent des conditions extrêmes de température et de pression qui conduisent à la dissociation de l'eau et à la production des radicaux  $OH^\bullet$ ... etc.



### I.9.2.3. Radiolyse

Le phénomène de radiolyse est observé pour la première fois en 1903 en irradiant de l'eau pure par les rayonnements de radioéléments naturels. Ce phénomène concerne l'ensemble des transformations chimiques provoquées par l'interaction de rayonnement ionisant avec le milieu liquide qu'il traverse. A l'échelle microscopique, l'énergie est introduite dans le milieu de façon très hétérogène, et localement intense entraînant des ruptures de liaisons, d'où le terme « radiolyse ».

En milieu aqueux, la radiolyse peut s'effectuer selon trois grandes étapes (Figure I.6):

i- Etape physique : elle concerne le transfert d'énergie du rayonnement ionisant aux molécules d'eau.

ii- Etape physico-chimique : elle concerne les produits de l'étape physique,  $\text{H}_2\text{O}^+$ , l'électron et les molécules d'eau excitées notées  $\text{H}_2\text{O}^*$ . Cette étape a lieu entre  $10^{-15}$ ,  $10^{-12}$ s.

iii - Etape de chimie hétérogène : Après  $10^{-12}$ s, les premières espèces radiolytiques sont généralement toutes formées. Durant les  $10^{-6}$ s suivantes, ces espèces diffusent dans la solution en réagissant entre elles suivant de nombreuses voies [31].

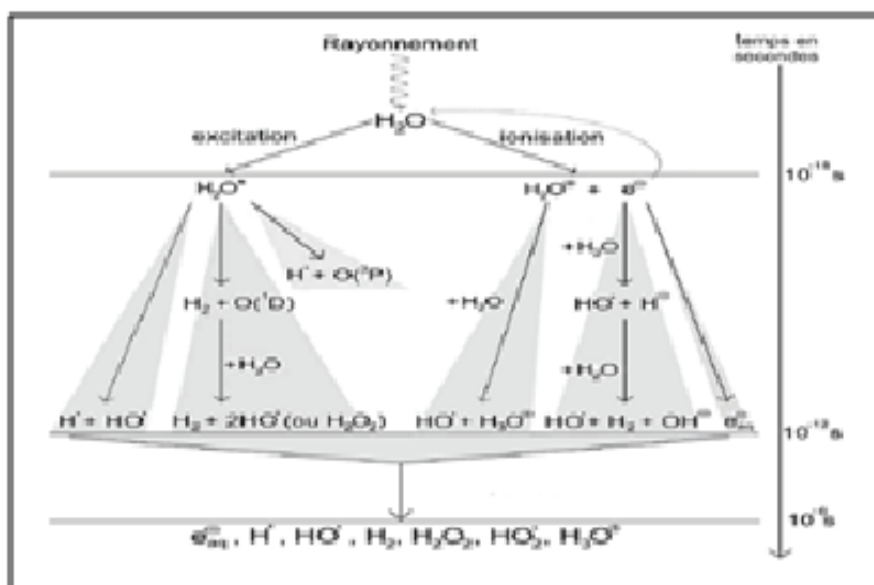


Figure I.6: Schéma du mécanisme de la radiolyse de l'eau [26].

### I.9.2.4. Réaction de Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ )

Le procédé Fenton est une technique qui consiste à décomposer le peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) par des sels métalliques (en particulier des métaux de transition) afin de générer des espèces radicalaires ( $\text{OH}^\bullet$ ,  $\text{H}_2\text{O}^\bullet$ , etc.) très réactives vis-à-vis des polluants organiques.

Ces ions métalliques peuvent être présents dans l'effluent à traiter, sous forme libre ou, le plus souvent, complexée. La réaction est de type radicalaire.

Plusieurs métaux sont susceptibles d'initier des réactions de décomposition du peroxyde d'hydrogène. On peut ainsi compter sur le Fe, Cr (VI), Ti, Cu, Mn, Co(I), Al, etc.

Généralement, le procédé Fenton est composé de quatre étapes principales : ajustement du pH, oxydation, neutralisation et coagulation/précipitation. Le défaut majeur du procédé Fenton conventionnel est qu'il nécessite, pour être efficace, une zone de pH allant de 2,0 à 4,0. Au-delà des valeurs de pH comprises entre 3 et 4, le fer ( $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ ) est susceptible de précipiter et former des hydroxydes de fer, induisant ainsi une faible activité catalytique [32].

### I.9.2.5. Peroxonation $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$

La combinaison de l'ozone avec le peroxyde d'hydrogène constitue une autre manière d'augmenter la production du radical Hydroxyl. Ce système combiné est plus efficace que l'ozonation seule. Ce procédé peut être employé dans le cas où la réaction d'ozonation suit un régime cinétique lent. Dans ce procédé, les radicaux hydroxyles, principaux oxydants de la peroxonation, sont formés par réaction entre l'ozone et le peroxyde d'hydrogène (Eq I.21).

Ce procédé est affecté par de nombreux paramètres tels que la température, le pH, les réactions consommant les  $\text{OH}^\bullet$  et le type de polluant ainsi que la faible solubilité de  $\text{O}_3$ .



### I.9.3. Procédés photochimiques d'oxydation avancés

Les procédés photochimiques d'oxydation avancés permettent la production des radicaux hydroxyles par la photolyse directe de l'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ), ou d'un additif ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ ) ou par l'excitation d'un semi-conducteur.

#### I.9.3.1. Photolyse de l'eau (UV/ $\text{H}_2\text{O}$ ) et des substances chimiques

Lorsque l'eau à l'état liquide est soumise à un rayonnement UV de longueur d'onde inférieure à 185 nm, le phénomène le plus probable découlant de son absorption est la rupture homolytique de deux liaisons O-H et la génération du radical hydroxyle (Eq I.22).



En raison de l'absorption de l'air, il est nécessaire de faire le vide dans les appareils travaillant à ces faibles longueurs d'ondes appelées généralement ultraviolet du vide (Vacuum Ultra-violet). En absence d'autres réactifs, les radicaux primaires peuvent former du peroxyde d'hydrogène (Eq I.20), et les radicaux hydrogène peuvent réagir avec le dioxygène pour former le radical hydroperoxide (Eq I.22).



Durant la photochimie, les photons sont également absorbés par des substrats, ce qui entraîne la rupture des liaisons chimiques entre les différents atomes constitutifs de ces molécules. Comme chaque substance a une longueur d'onde optimale de captation, le spectre UV-Visible, se prête donc à une large gamme de substances chimiques.

### I.9.3.2. Photolyse du peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV)

La photolyse du peroxyde d'hydrogène, à des longueurs d'onde comprises entre 200 et 300 nm, provoque une coupure homolytique de la liaison O-O du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et conduit à la formation de radicaux hydroxyles qui participent également, par des réactions secondaires, à la décomposition du peroxyde d'hydrogène.

La vitesse de production des radicaux libres dépend, entre autres :

- Du pH ;
- Des caractéristiques des lampes UV (spectre d'émission, énergie) ;
- Des caractéristiques du milieu (facteur de transmission du rayonnement UV, turbidité).

La réaction est plus rapide en milieu basique. En effet, pour des pH inférieurs à 10, les vitesses de production sont faibles en raison d'une plus grande absorption de la radiation UV par l'anion hydroperoxy de HO<sub>2</sub><sup>-</sup>.

Le procédé H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV est souvent utilisé pour la décontamination des eaux souterraines, pour l'élimination des cyanures présents dans les nappes phréatiques, et pour l'élimination des polluants tels que trichloréthylène (TCE), tétrachloréthylène, benzène etc. Cette association permet également d'assurer un effet rémanent dans le cas d'une décontamination bactérienne [31].

### I.9.3.3. Photolyse de l'ozone (O<sub>3</sub>/UV)

Le couplage ozone/UV met en jeu deux mécanismes :

- La photolyse directe de l'ozone gazeux :





d'hydrogène. Le procédé photo-Fenton utilise en plus des rayonnements UV-Vis ( $\lambda < 580$  nm) pour augmenter le taux de radicaux libres en stimulant la réduction du  $Fe^{3+}$  en  $Fe^{2+}$  (Eq I.31).



En fait, la réaction limitant l'action catalytique du fer dans le procédé de Fenton (sans irradiation) est la réaction de réduction de  $Fe^{3+}$ . Ainsi, l'irradiation permet la régénération des ions ferreux ( $Fe^{2+}$ ) par photoréduction des ions ferriques ( $Fe^{3+}$ ) sans consommer de peroxyde d'hydrogène, tout en formant un radical hydroxyle [16].

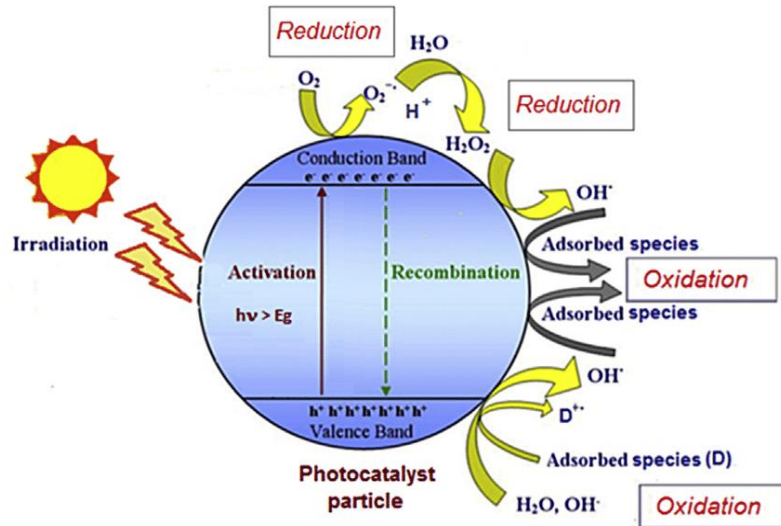
### I.10. Photocatalyse

La Photocatalyse hétérogène est apparue dans les années 1970. Cette technique consiste à irradier naturellement par le soleil ou artificiellement par lampe, un semi-conducteur [33].

La Photocatalyse hétérogène repose sur l'excitation d'un semi-conducteur jouant le rôle de catalyseur. La structure électronique des semi-conducteurs est caractérisée par une bande de valence entièrement remplie, et une bande de conduction complètement vide. Sous l'effet d'une irradiation UV, dont l'énergie des photons est supérieure ou égale à la différence d'énergie entre les bandes de valence et de conduction (énergie de gap), un électron de la bande de valence passe dans la bande de conduction (noté  $e^-_{BC}$ ), laissant un trou dans la bande de valence (noté  $h^+_{BV}$ ) (Figure. I.8).



Le trou  $h^+$  formé, peut réagir avec un groupement hydroxyle adsorbé à la surface du semi-conducteur pour former des radicaux  $OH^\bullet$  très oxydants et non sélectifs. En général, le semi-conducteur utilisé est le dioxyde de titane car il est stable et non toxique.

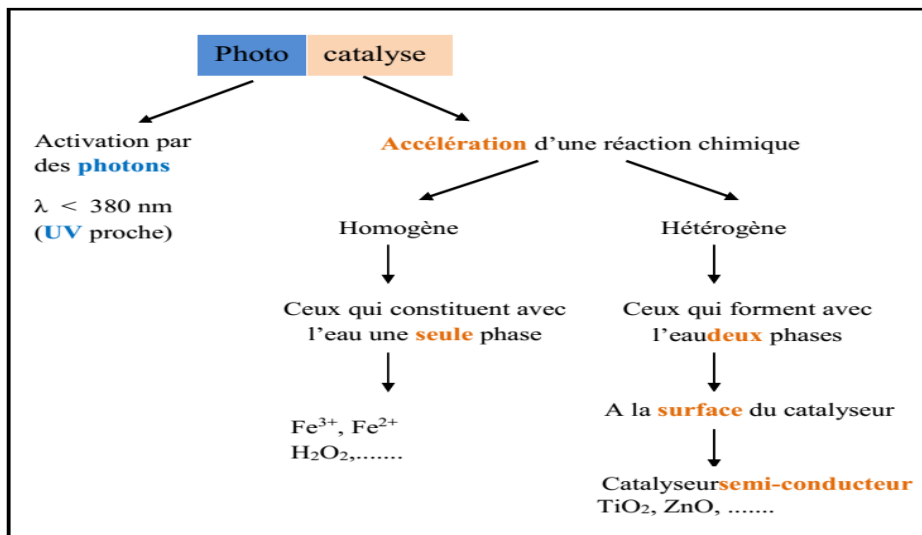


**Figure I.8:** Description schématique du processus de Photocatalyse sur une particule de TiO<sub>2</sub>.

**I.10.1. Définition de la Photocatalyse**

Selon la terminologie chimique classique, la Photocatalyse est définie comme un phénomène naturel, à savoir thermodynamiquement favorisé, dans lequel une substance accélère la vitesse d'une photo-réaction chimique, induite par l'absorption de la lumière par un catalyseur ou une molécule Co-existante [34].

La Photocatalyse est aujourd'hui une technique qui trouve des applications dans la dépollution de notre environnement; elle est présentée comme une technique "verte" par excellence, car elle utilise, dans certains cas, la lumière naturelle pour la réduction de la pollution.



**Figure I.9:** Principe de base de la Photocatalyse [35].

Dans la Photocatalyse hétérogène le processus catalytique global (Figure I.8) peut être décomposé en cinq étapes indépendantes [35] :

1. Transfert des réactifs de la phase liquide à la surface du photocatalyseur ;
2. Adsorption d'au moins un réactif à la surface du photocatalyseur ;
3. Réaction photocatalytique en phase adsorbée ;
4. Désorption du ou des produits ;
5. L'évacuation des produits. Pollution.

### **I.10.2. Facteurs influençant la Photocatalyse hétérogène**

Les principaux facteurs influençant la Photocatalyse hétérogène sont [36]

- La concentration en catalyseur ;
- La concentration initiale du polluant ;
- Le pH ;
- Le flux lumineux ;
- La structure cristalline ;
- La taille des particules ;
- La composition aqueuse ;
- L'oxygène dissous ;
- Le débit.

### **I.10.3. Dioxyde de titane**

L'oxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) est le semi-conducteur le plus approprié pour la Photocatalyse et le plus étudié dans la littérature dans le but de la destruction totale des contaminants organiques [37].

Qui existe sous différentes formes cristallines : le rutile, l'anatase, la brookite, et un grand nombre de phases obtenues sous hautes pressions. Pour ajouter à cette complexité, le  $\text{TiO}_2$  peut accepter les formes non stœchiométriques  $\text{TiO}_{2-x}$  ou  $\text{TiO}_{2+x}$ . [35].

### **I.10.4. Formes cristallines de $\text{TiO}_2$**

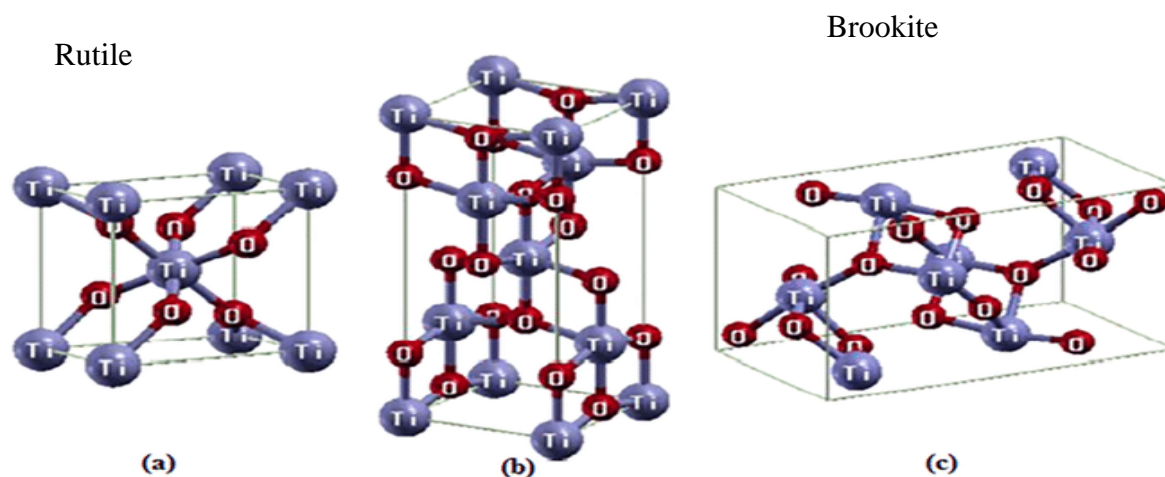
L'oxyde de titane  $\text{TiO}_2$  existe sous trois formes de structure cristalline selon la température de préparation: anatase (quadratique), rutile (quadratique) et brookite (orthorhombique), dans ces trois structures seul l'anatase et le rutile qui peuvent induire à une différence de structure électronique avec des bandes interdites (ou gaps) respectivement de 3,20 eV et 3,02 eV et des seuils d'absorption à 380 et 410 nm. Comme il est décrit dans la littérature, l'anatase est la phase la plus photoactive grâce à la grande mobilité de ses électrons, à sa plus petite constante diélectrique et à sa plus faible densité [38].

Les structures du rutile et de l'anatase sont présentées sur la figure I.10 et les caractéristiques des phases anatase et rutile sont reportées sur les tableaux I.7.

**Tableau I.7:** Caractéristiques des différentes structures de TiO<sub>2</sub> [35].

Formule chimique	TiO <sub>2</sub>		
Masse molaire (g/ mol)	79,9		
Apparence	Solide blanc		
Phase cristalline	Anatase	Rutile	Brookite
Masse volumique (g/ cm <sup>3</sup> )	3,82 à 3,97	4,20 à 5,60	4,12
Liaison Ti-O (Å)	1,917	1,951	1,9
Liaison Ti-Ti (Å)	/	2,96	/
Système cristallin	Quadratique	Quadratique	Orthorhombique
Paramètres de maille (Å)	a=b=3,784 a=5,447	a=b=4,549 c=2,959	a=9,184 b=5,447 c=5,145
Densité	4,27	3,89	4,12
Volume du TiO <sub>2</sub> massif	31	34,1	32,2
Largeur de la bande interdite, (énergie de gap)	Eg=3,02 eV	Eg=3,20 eV	Eg=3,27 eV

Anatas

**Figure I.10:** Différents modèle structures cristallines du TiO<sub>2</sub> [35].

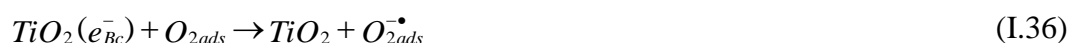
### I.10.5. Mécanisme de photo catalyse en présence de TiO<sub>2</sub>

Lors de l'irradiation de la particule de TiO<sub>2</sub> avec une énergie supérieure ou égale à 3,2 eV qui correspond à la largeur de la bande interdite (énergie de gap), les paires créées migrent à la surface du photocatalyseur et entrent dans de nombreuses réactions d'oxydoréductions avec des espèces capable de donner ou accepter des électrons qui sont important pour la dépollution de l'eau (réaction I.35).



#### a- Electrons de la bande de conduction

Ils réagissent avec l'espèce adsorbée la plus reconnue en tant qu'un accepteur d'électron, le dioxygène. Ce dernier génère des anions peroxydes (O<sub>2</sub><sup>-•</sup>) en réagissant avec les électrons de la bande de conduction (réaction I.36), et des radicaux hydroperoxydes en présence d'un proton adsorbés a la surface (réaction I.37). Des radicaux hydroxyles peuvent se formés sous l'action des radiations ou par la réaction avec (O<sub>2</sub><sup>-•</sup>) (réaction I.38et I.39).

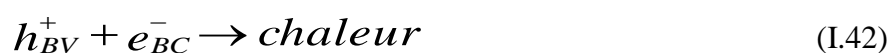


#### b-Trous positifs h<sup>+</sup> de la bande valence

Ils donnent lieu à une réaction d'oxydation, ils peuvent réagir avec des espèces adsorbées donneurs d'électrons (H<sub>2</sub>O, OH<sup>-</sup>) pour générer des espèces oxydantes tels que les radicaux hydroxyles OH<sup>•</sup> (potentiel d'oxydation 2,8 eV) (réaction 40 et 41).



Si l'intensité lumineuse est trop importante les paires (h<sup>+</sup>, e<sup>-</sup>) peuvent se recombiner avec une vitesse très rapide à la surface de la photo catalyseur ce qui accompagne une perte d'énergie sous forme de chaleur, inhibant le phénomène photo catalytique (réaction I.42) [29].



**I.11. Comparaison entre les procédés d'oxydation avancée**

Afin d'étudier tous les procédés d'oxydation avancée, il est recommandé de faire une comparaison entre eux pour vérifier le procédé le plus efficace qui représente dans le tableau suivant :

**Tableau I.8.a** : Comparaison entre les procédés d'oxydation avancée [38].

Techniques	Avantages	Inconvénients
Ozonation(O <sub>3</sub> )	- une bonne capacité de traitement d'une grande variété de polluants métalliques et de colorants.	- Courte durée de vie. - Produit relativement cher
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	- Coût très abordable.	- Stabilité à l'état pur, donc nécessite d'utiliser un catalyseur
Electrochimie	-Elimination rapide et efficace des polluants métalliques et des colorants.	- Coût énergétique élevé.
UV seule	-Elimination des colorants; sans production de boue.	- Investissement de base relativement élevé ; formation de sous-produits.
O <sub>3</sub> /UV	- Oxydant puissant - Production relativement simple - Formation de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .	- Réactions limitées par le transfert de masse d'O <sub>3</sub> - Dégradation plus lente que les radicaux HO• - Efficacité et durée de vie de la lampe limitée. - Minéralisation incomplète

**Tableau I.8b:** Comparaison entre les procédées d'oxydation avancée [38].

Techniques	Avantages	Inconvénients
Procédé Fenton	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Oxydant puissant</li> <li>- Décoloration rapide de la solution.</li> <li>- Minéralisation des colorants organiques.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Nécessite apport constant en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.</li> <li>- Régénération du catalyseur limitée</li> </ul>
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>3+</sup> /UV	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Source directe de radicaux hydroxyles</li> <li>- Activation par UV et/ ou sel de fer (II, III)</li> <li>- Rendement quantique de la photolyse = 1</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Transport, stockage et manipulation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.</li> <li>- Nécessite ajout de réactif chimique.</li> <li>- Efficacité et durée de vie de la lampe limitée</li> <li>- Coefficient d'absorption H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> faible.</li> <li>- Eaux usées troublés posent des problèmes.</li> <li>- Production de sous-produits inconnus.</li> </ul>
Photocatalyse Hétérogène	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Installation simple</li> <li>- Dégradation efficace des composés organiques.</li> <li>-Pas d'additif chimique.</li> <li>-TiO<sub>2</sub> synthétisé à partir d'éléments disponible industriellement sans nuisance écologique.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Application industrielle problématique à cause du rendement quantique faible.</li> <li>- Récupération nécessaire du photocatalyseur après réaction</li> <li>- Colmatage des filtres</li> <li>- Efficacité et durée de vie de la lampe limitée</li> <li>- Eaux usées troublés posent des problèmes.</li> </ul>
Electro Fenton	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Pas de réactif chimique excepté un catalyseur métallique (Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup> par exemple)</li> <li>- Simple d'utilisation</li> <li>- Minéralisation efficace des organiques aromatiques.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Efficacité de courant diminue au cours du traitement.</li> <li>- Précipitation de Fe (III) pour des pH trop élevés</li> </ul>

### I.12. Modèle de pseudo - premier - ordre

Ce modèle assume que la vitesse cinétique est proportionnelle à la concentration résiduelle du polluant dans la solution. Ce modèle est donné par l'équation I.43:

$$V = \frac{dC}{dt} = -k_{app} C \quad (I.43)$$

Après linéarisation de l'équation I.44 on obtient.

$$\ln C_t = -k_{app} \cdot t + \ln C_0 \quad (I.44)$$

Avec:

V: vitesse de l'adsorption;

$k_{app}$ : Coefficient d'adsorption ( $\text{min}^{-1}$ );

$C_t$ : Concentration instants (mg/L);

$C_0$ : Concentration initial (mg/L).

### I.12.1. Modèle de pseudo - second - ordre

Le modèle cinétique de pseudo - second - ordre suppose que la vitesse de disparition d'un soluté présent dans une phase liquide est proportionnelle au carré de sa concentration dans cette même phase. Il est représenté par l'équation I.45 [24].

$$V = \frac{dC}{dt} = -k_{app} C^2 \quad (\text{I.45})$$

D'où de l'équation I.46 s'écrit :

$$\frac{1}{C_t} = k_{app} \cdot t + \frac{1}{C_0} \quad (\text{I.46})$$

Avec:

V: vitesse de l'adsorption;

$K_{app}$ : Coefficient d'adsorption ( $\text{min}^{-1}$ ) ;

$C_0$ : Concentration initial (mg/L) ;

$C_t$ : Concentration instants (mg/L).

### I.13. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons essayé de faire une synthèse bibliographique sur les colorants textiles, et en particulier sur le bleu Méthylène.

Ces données bibliographiques mettent en évidence la nécessité de la dépollution de ces eaux usées par le procédé adsorption/photocalyse qui s'avèrent être un moyen très intéressant et satisfaisant pour l'élimination de ces polluants.

# CHAPITRE II

## Matériels et méthodes expérimentales

## Introduction

Dans ce chapitre nous s'intéresserons à la procédure et protocole expérimental concernant l'élimination d'un colorant par un nouveau matériau couplé avec le dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>). Notre choix s'est porté sur le colorant de Bleu Méthylène. Ainsi, ce chapitre a pour objectif de fournir un aperçu détaillé du travail expérimental afin de pouvoir reproduire ces essais ; il consiste en :

- ✓ Une description rigoureuse du matériel et dispositifs ;
- ✓ Une caractérisation des produits chimiques utilisés ;
- ✓ Un rappel des techniques analytiques utilisées ;
- ✓ Une description des méthodes et procédures d'opération.

### II.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 le fournisseur. L'eau distillée utilisée pour la préparation des solutions et pour le rinçage de la verrerie admet un pH de 6 et une conductivité électrique de 6,0 µS/cm.

**Tableau II.1:** Produits utilisés dans le présent travail.

Produit utilisés	Pureté	Fournisseur
Bleu méthylène	96%	Fluka
La soude (NaOH)	98%	Sigma – Andrichdr
L'eau de javel	12%	zone industriel -N 29- Sétif
Acide chlorhydrique (HCl)	37%	Panreacquini
Dioxyde de titane (TiO <sub>2</sub> )	99%	--
Acide sulfurique	97%	Biochem

### II.2. Description de la plante

Plante herbacée annuelle de la famille des cucurbitacées (*Luffa cylindrica*), appartient aux sept autres espèces herbacées grimpantes munies de cirrhes. Elle a aussi, une certaine importance économique [39]. Elle donne un fruit de forme cylindrique et légèrement anguleux, droit et recourbé et de taille très variable 40-90 cm de longueur ; sur 10 - 40 cm de large. Initialement blanchâtre et légèrement pubescent, il devient vert et glabre au cours de sa croissance, figure (II.1) [40].



**Figure II.1** : Fruit de la *Luffa cylindrica* à différents stades de maturation de la région méditerranéenne.

### II.2.1. Traitement du matériau (*Luffa cylindrica*)

Les traitements de lavage par différents produits sont destinés à éliminer les impuretés ou les matières non cellulosiques: cires, pectines, matières grasses, colorants naturels, etc. Les propriétés des fibres traitées auront des valeurs avec une meilleure fidélité. Ces traitements laissent apparaître le maximum de sites sur la paroi de la fibre, ce qui permet l'augmentation du pouvoir d'adsorption de la fibre. Le traitement des fibres comprend:

#### 1- Lavage à l'eau chaude

La luffa, découpée grossièrement en morceaux, est trempée dans de l'eau distillée en ébullition pendant 15 min puis rincée à l'eau distillée pour la débarrasser des poussières, des impuretés, des grains et des fragments de cordons lâchés. Cette opération est répétée plusieurs fois puis suivie d'un séchage durant 24 heures.

#### 2- Lavage à la soude NaOH

Les morceaux de luffa sont lavés avec une solution d'hydroxyde de sodium 12%. Elle est ensuite rincée avec de l'eau distillée, puis suivie d'un séchage pendant 24h.



**Figure II.2** : Traitement à la soude.

### 3- Blanchiment à l'eau de javel

Les morceaux de luffa sont lavés avec de l'eau de javel à 12%, à température ambiante, suivi d'un rinçage à l'eau distillée puis d'un séchage à 60°C pendant 24 heures.



**Figure II.3 :** Luffa après traitement à l'eau de javel.

4- **Broyage** : est une opération de fragmentation mécanique par choc ou pression d'une masse solide. L'opération a été exécutée dans un broyeur propre utilisant des boulets en céramique. Après le broyage de LC dans un broyeur en céramique, l'opération du tamisage a été effectuée à l'aide des tamis de différents diamètres : 315, 200 et 150 mm.

## II.3. Activation des matériaux

Après lavage et séchage, une partie du support (matériau) est soumise à des traitements et des activations chimiques.

### II.3.1. Traitement par hydrolyse à l'acide sulfurique « $H_2SO_4$ »

Dans le but de préparer notre matériau acidifié, nous avons choisi le procédé d'hydrolyse à l'acide sulfurique. Ce procédé permet d'isoler et d'obtenir un composite nanométrique.

Le protocole expérimental qui est inspiré des travaux antérieurs dans cet axe de recherche [41; 42] ; il est modifié et il est décrit comme ceci :

0- Une quantité appropriée de 10 g de matériau purifié est dispersée dans 250 mL d'eau distillée contenant  $H_2SO_4$  à 24%.

1- Le mélange est agité à 50°C pendant 1 heure.

2- En arrêtant l'agitation et le chauffage, puis en ajoutant 100 ml d'eau glacée pour arrêter la réaction chimique.

3- Des opérations de lavage avec l'eau distillée et de centrifugation à 5000 tours pendant 20 minutes de résidu insoluble sont effectuées quelque fois jusqu'à l'élimination de l'excès de  $H_2SO_4$  (Figure II.4).

4- Le produit est dispersé dans l'eau distillée puis soumis à une sonication par ultrasons à la température d'ébullition.

5- A la fin, le composite acidifié est séché à l'étuve à 50 °C pendant 24 heures.



**Figure II.4 :** Photographies montrant (a) produits centrifugés pendant 20 min à 5000 rpm ; (b) composite (CA).

### II.3.2. Préparation des composites poreux CA/alginate (CPCA/A)

Le protocole expérimental de préparation du matériau encapsulé sous forme des composites poreux (CPCA/A) est celui décrit par Chabane et al. [43]. Il consiste à effectuer les opérations suivantes :

- Préparation et homogénéisation d'une suspension homogène, sous agitation, d'alginate de sodium (20%), de CA en poudre (70%) et des coquilles des œufs en poudre (10%). Cette dernière est très riche en  $\text{CaCO}_3$ .
- Le mélange précédant est introduit à l'aide d'une pompe péristaltique dans un bain contenant du chlorure de calcium (1%, 200 mL).
- Après 24h de contact, la solution de chlorure de calcium (1%, 200 mL) a été remplacée par l'acide HCl à 1M pendant 2h. Cette étape permet de créer la porosité dans les matériaux composites formés.
- Les composites sous formes sphériques sont lavés plusieurs fois à l'eau distillée afin d'éliminer l'excès de HCl puis séchés à l'air libre.



**Figure II.5 :** Composites poreux (CPCA/A) à l'état sec.

#### **II.4. Etude de l'adsorption**

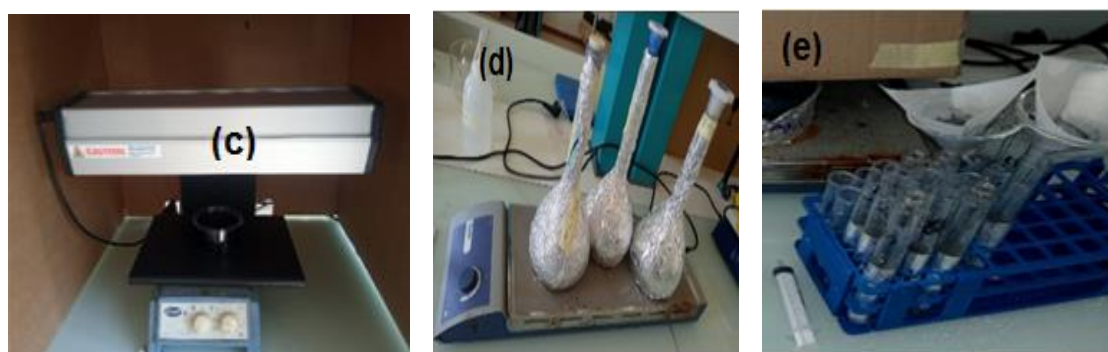
Les expériences sont déroulées en mode "batch" (dans un cristallisateur simple de 200 ml), à différentes températures, à une vitesse d'agitation de 350 tours/min sans irradiation.

Le mode opératoire de l'adsorption suit les étapes suivantes :

- Introduire des solutions du colorant aux concentrations voulues;
- Introduction de la masse du matériau dans le milieu réactionnel puis homogénéité de la solution qui est assurée par agitateur magnétique pour atteindre l'équilibre d'adsorption (10 min) ;
- L'ajout de la masse calculée du dioxyde de titane;
- Prélèvement des échantillons à l'aide d'une seringue;
- Filtration sur papier filtre à l'aide de dispositif permettant l'opération;
- Centrifugation pendant 10min;
- Analyse du filtrat par spectrophotométrie.

#### **II.5. Photocatalyse**

On Introduit des solutions de BM dans un cristallisateur de concentration désirée dans une grande boîte en carton de dimension 1 x 1 x 0,7 m pour éviter la pénétration du rayonnement dans le réacteur, la quantité du composite utilisé est (1 g), l'homogénéité de la solution est assurée par agitateur magnétique pour atteindre l'équilibre d'adsorption 30 (min). Puis l'ajout de la masse calculée du dioxyde de titane suivi par démarrage de l'irradiation (UV<sub>254nm</sub>). Cet instant est pris comme le temps initial de la réaction de dégradation photocatalytique. Des prélèvements des échantillons sont effectués aux temps voulus, filtrés puis analysés par spectrophotométrie UV-Visible ( $\lambda_{\max} = 664 \text{ nm}$ ).



**Figure II.6 :** Dispositif expérimentale de la Photocatalyse.

### II.5.1. Couplage entre les deux méthodes

Dans ce cas on a essayé de faire un couplage c'est-à-dire on met dans un bécher une solution préparée d'échantillon avec 1 g de matériau, on laisse traité pendant 30 min puis on ajoute 0.05 g de  $\text{TiO}_2$ , en présence de la lampe UV, l'homogénéité de la solution est assurée par agitateur magnétique des échantillons puis prélevés filtrés et analysés pour déterminer les paramètres voulus.

## II.6. Techniques et matériels d'analyse

### II.6.1. Spectrophotométrie d'absorption UV-visible

La spectrophotométrie UV-visible est une technique pour identifier une substance chimique et déterminer la concentration d'un soluté dans une solution, par l'interaction des électrons des molécules du soluté (appelé chromophore) avec la lumière. Ce qui permet de suivre la décoloration des solutions grâce aux absorbances qui évoluent en fonction du temps de traitement, la bande caractéristique située à une longueur d'onde définie diminue progressivement en fonction du temps d'oxydation jusqu'à la disparition. Cette diminution constitue une preuve de la destruction de la fonction azoïque  $\text{N}=\text{N}$ . Lorsqu'un faisceau de lumière blanche d'intensité  $i_0$  traverse une solution d'un chromophore, ce dernier absorbe plus que d'autres certaines longueurs d'onde et restitue une intensité  $i$  du faisceau initial. La détermination de la concentration des colorants est effectuée par dosage spectrophotométrique dans le domaine de visible, en utilisant la loi de Beer - Lambert [44].

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon.l.C \quad (\text{II.1})$$

Avec :

A : absorbance;

$\varepsilon$ : coefficient d'extinction spécifique du soluté (chromophore);

$l$  : épaisseur de la cellule optique;

$C$ : la concentration du soluté.

Le spectrophotomètre UV visible utilisé est un appareil de type SHIMADZU.



**Figure II.7 :** Spectroscopie UV-Visible.

### **II.7. Analyse par l'IRTF**

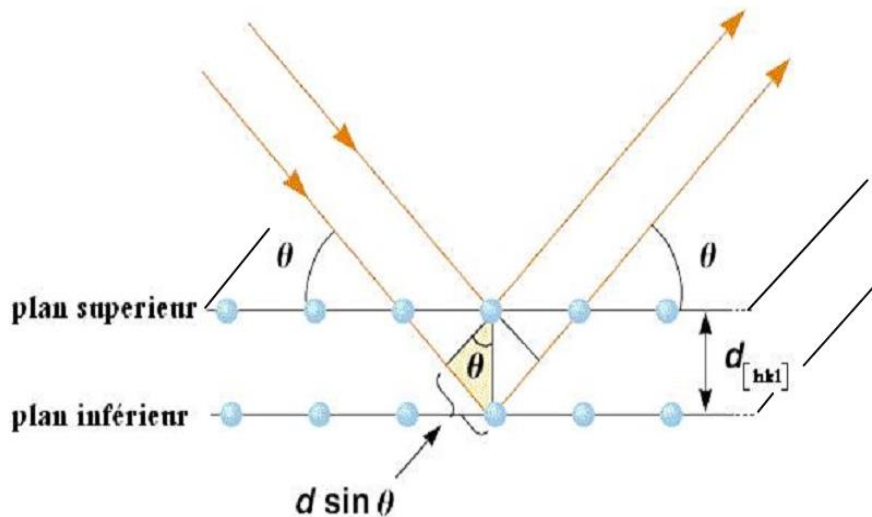
Dans le but de mettre en évidence les structures moléculaires du catalyseur, on a eu recours à la spectrophotométrie infrarouge comme méthode d'analyse complémentaire. La spectroscopie Infrarouge mesure l'excitation vibrationnelle des atomes autour des liaisons qui les unissent. Seule la zone centrale de l'infrarouge dont les longueurs d'ondes s'étendent de  $2,5$  à  $16\mu m$  ( $4000$  à  $625\text{ cm}^{-1}$ ) est habituellement explorée. L'absorption d'une radiation infrarouge aura pour effet de faire vibrer les différentes liaisons chimiques en modifiant les distances interatomiques et les angles normaux de liaisons [45].

### **II.8. Analyse par diffraction des rayons X**

Les mesures ont été effectuées au Laboratoire de Génie Mécanique énergétique de l'université Hassiba Ben Bouali (Chlef) sur un diffractomètre Philips PW 1730, anticathode  $\text{CuK}\alpha 1$  :  $1.5405\text{ \AA}$ , graniomètre vertical ( $2\theta$ ) ; les échantillons sont préalablement broyés (granulométrie moyenne) et la poudre tassée est déposée sur le porte - échantillon en plastique [46].

#### **a. Principe de fonctionnement**

Cette technique non destructive pour l'échantillon est basée sur la diffraction d'un faisceau monochromatique de rayons X par les plans réticulaires dans un solide ordonné (figure II.5).

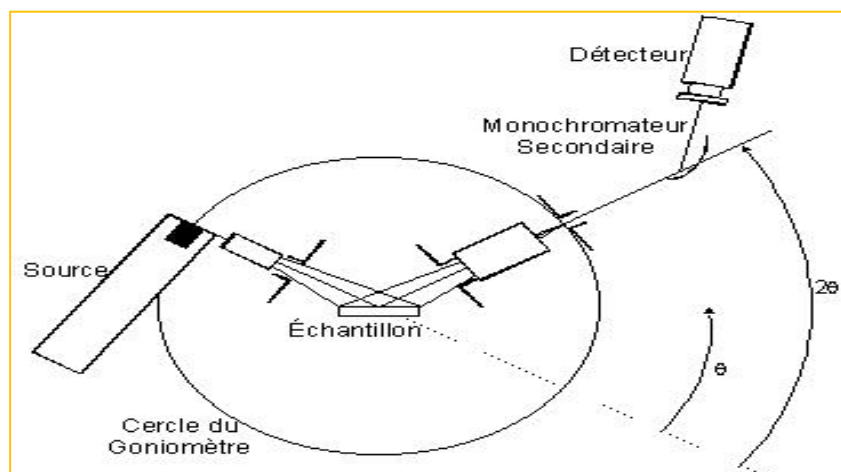


**Figure II.8:** Principe de la loi de Bragg [47]

La loi de Bragg établit que l'on peut relier une distance inter-réticulaire à l'angle d'incidence du faisceau, selon l'équation suivante :

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

La diffraction des rayons X consiste en l'enregistrement des rayons diffractés par un échantillon (réflexion des plans d'indices de Miller (hkl) parallèles au support) en fonction de l'angle entre les rayons incidents et l'échantillon sur le support. Le fonctionnement en mode  $\theta/2\theta$  du diffractomètre implique que la source des rayons X et le détecteur forme toujours des angles égaux avec le support [47].



**Figure II.9 :** Principe de fonctionnement du diffractomètre Siemens en mode  $\theta/2\theta$  [47].

**b. Loi de Debye-Scherrer**

La loi de Debye – Scherrer permet de relier directement les bandes d’absorption à la taille moyenne des cristaux du solide et d’en avoir une estimation [48].

$$d_{hkl} = \frac{K\lambda}{b \cos\theta} \quad (\text{II.3})$$

Avec :

b : Longueur totale à moitié max ;

$\lambda$  : Longueur d’onde ;

d : Epaisseur de la cristallite ;

$\Theta$  : Angle de Bragg ;

K : Constante dépendante de la forme cristallite (0,89).

**II.9. Conclusion**

Ce chapitre, nous a permis de faire une description de notre matériau ainsi que les différents appareils utilisés pour les analyses. Nous avons expliqué également les étapes de l’expérience pour appliquer le processus du couplage adsorption -Photocatalyse

# CHAPITRE III

## Résultats et discussions

## Introduction

L'objectif de ce chapitre est, en premier lieu, l'étude de l'influence des paramètres opératoires sur la cinétique de l'élimination du Bleu Méthylène (BM) par l'adsorption et la photocatalyse. En second lieu, l'examen de la faisabilité du couplage du procédé d'adsorption à un procédé photocatalytique.

Les facteurs (concentration initiale du polluant BM, pH du milieu, masse du CPCA/A etc.) souvent responsables de la dégradation de polluants présents en phase liquide sont examinés. La connaissance de ces facteurs et leur effet sur le phénomène étudié permet généralement d'expliquer et parfois de prédire les propriétés du catalyseur et de la lumière dans la dégradation du polluant. Pour obtenir un maximum d'informations sur les résultats, plusieurs paramètres ont donc été testés. Ces paramètres permettent à la fois de mieux comprendre les mécanismes d'interaction et d'optimiser les conditions d'élaboration du présent procédé.

### III.1. Procédure expérimentale

Pour chaque expérience d'adsorption, 1 g du solide (CPCA/A) est mélangé avec 250 ml de solution de Bleu Méthylène, à la concentration désirée. Par la suite, le mélange est filtré. Quelques millilitres de la solution surnageant sont prélevés pour analyser par spectrophotométrie UV-Visible. La quantité adsorbée est déterminée par différence entre les concentrations initiale et finale, elle est donnée par la relation suivante [27] :

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (\text{III.1})$$

Le rendement d'élimination du polluant à un instant (t) par:

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \cdot 100 \quad (\text{III.2})$$

Avec :

$q_t$  : Quantité adsorbée par unité de masse de l'adsorbant au temps t, (mg/g) ;

R : Rendement d'élimination du polluant à un instant (t) ;

$C_0$  : Concentration initiale (mg/L) ;

$C_t$  : Concentration résiduelle à l'instant t, (mg/L) ;

M : Masse de l'adsorbant (g) ;

V : Volume de l'échantillon (L).

### III.1.1. Courbe d'étalonnage

L'étalonnage du colorant Bleu Méthylène est réalisé avec des concentrations en soluté variant de 1 à 10 mg/L à  $\lambda_{\max} = 664$  nm. Après avoir mesuré l'absorbance de chaque étalon, on trace la courbe  $Abs=f(C)$ , représentée sur la figure III.1. Les données expérimentales indiquent une relation linéaire entre l'absorbance et la concentration avec un coefficient de détermination égal à 0,985. Cette droite sera un moyen pour déterminer les différentes concentrations du polluant chaque fois que ceci s'avère nécessaire.

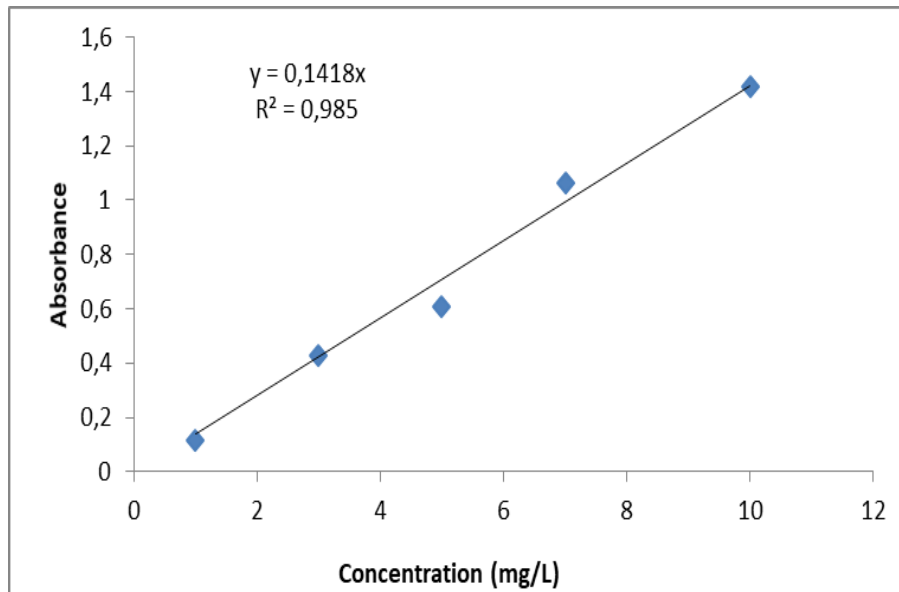
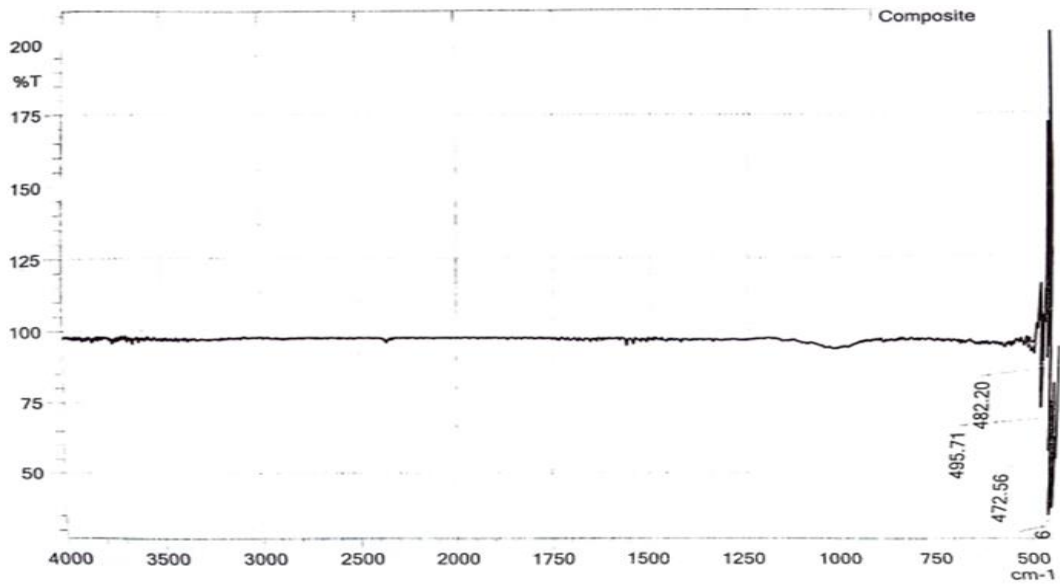


Figure III.1: Courbe d'étalonnage.

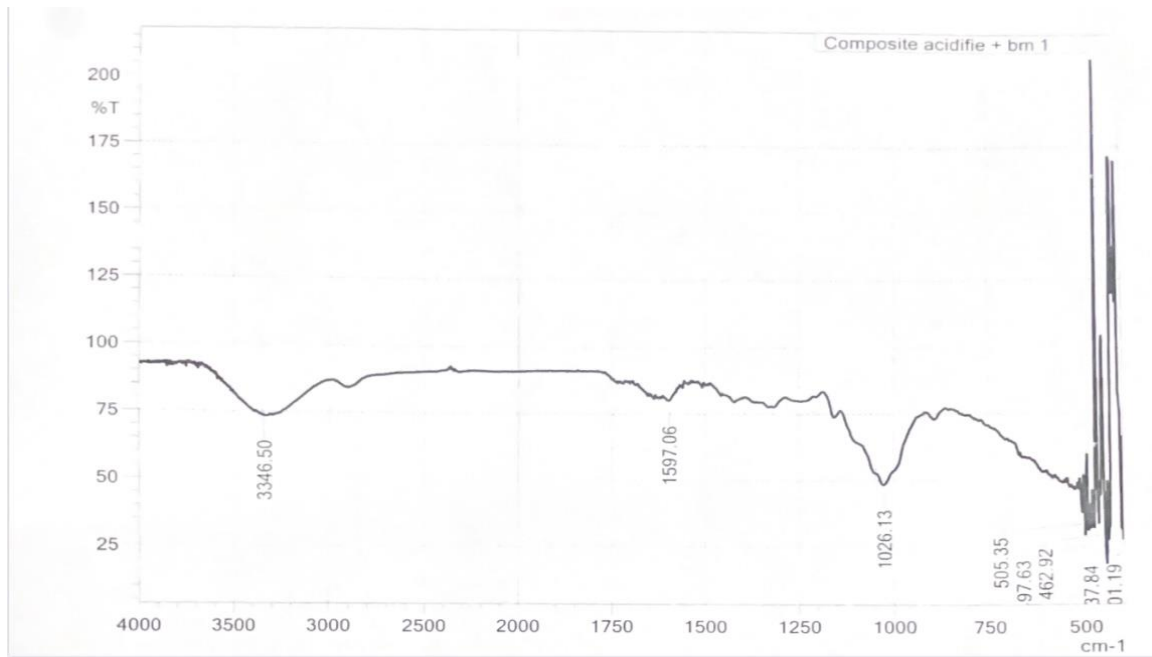
## III.2. Propriétés du matériau

### III.2.1. Analyse par l'IRTF

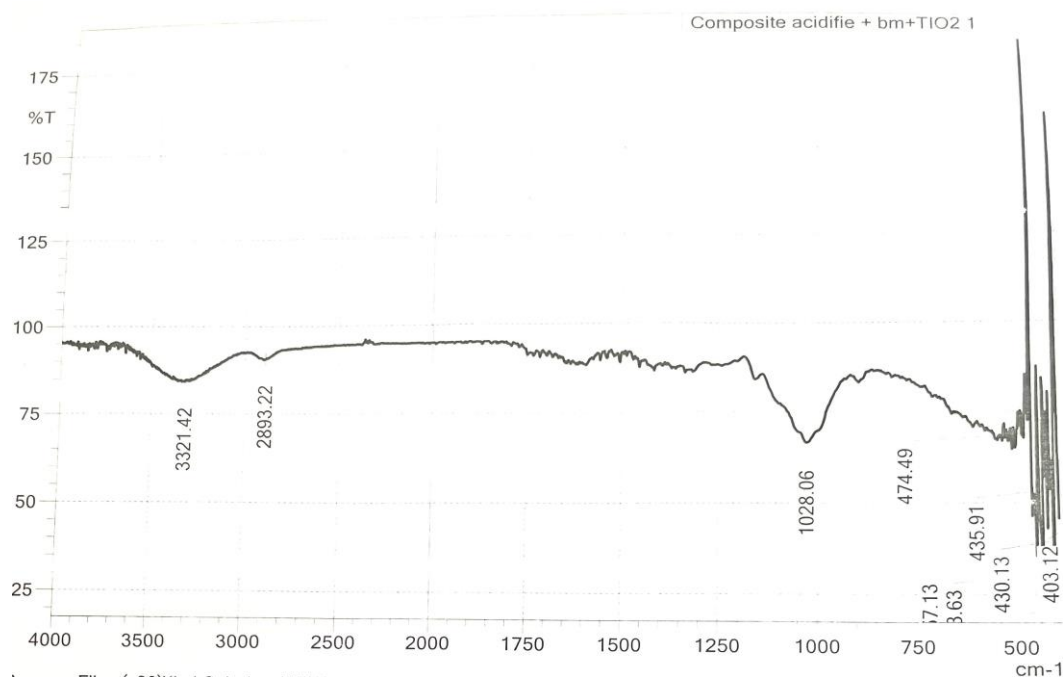
Les résultats d'enregistrement du spectre infra - Rouge appliqué à l'échantillon du matériau préparé et utilisé pour l'élimination du BM sont représentés sur la figure III.2a, 2b et 2c. De cette figure, on détermine la transmittance en fonction de la fréquence ( $\text{cm}^{-1}$ ), les valeurs de mesure sont regroupées dans le tableau III.1.



**Figure III.2a:** Spectre du rayonnement Infra - Rouge appliqué au CPCA/A seul avant Adsorption



**Figure III.2b:** Spectre du rayonnement Infra - Rouge appliqué au CPCA/A / BM après adsorption.



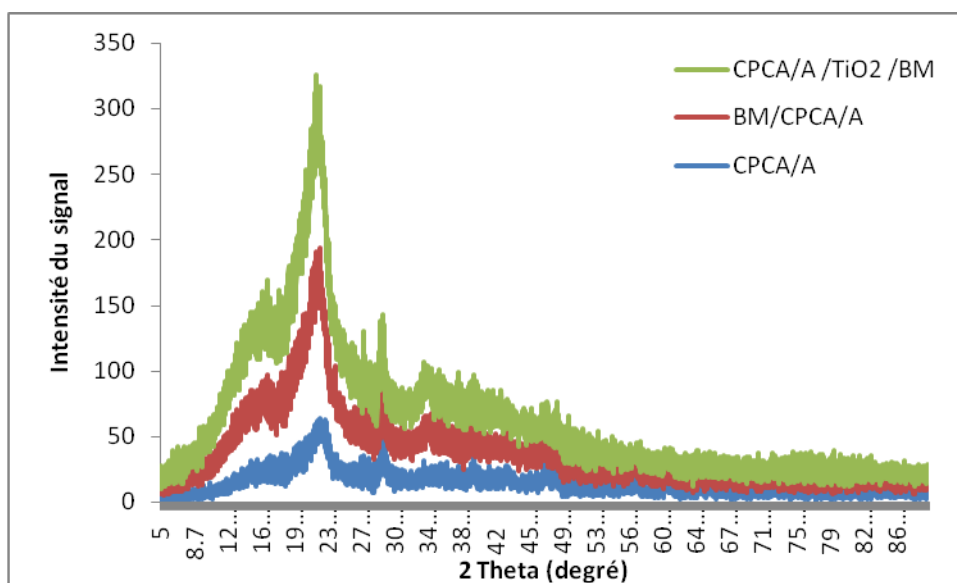
**Figure III.2c:** Spectre du rayonnement Infra - Rouge appliqué au couple CPCA/A /BM/ TiO<sub>2</sub> / UV<sub>254nm</sub> après l'adsorption du BM.

**Tableau III.1:** Bande d'absorption du rayonnement Infra - Rouge sur le CPCA/A seul, CPCA/A / BM et au couple CPCA/A / TiO<sub>2</sub> / UV<sub>254nm</sub> avant et après l'adsorption du BM.

	Transmittance (%)	Fréquences (cm <sup>-1</sup> )	Attributions
CPCA/A	57,11	472,56	C-H (déformation)
	88,82	482,20	C-H (déformation)
	71,84	495,71	C-H (déformation)
CPCA/A + BM	33,61	462,92	C-H (déformation)
	29,32	497,63	R-O-NO <sub>2</sub> (Nitrate covalente)
	37,82	505,35	S-S (Disulfure)
	48,43	1026,13	O-C (Acide carboxylique & dérivés)
	79,98	1597,06	N-H (Amide)
	73,57	3346,50	N-H (Amine secondaire)
CPCA/A / TiO <sub>2</sub> / UV <sub>254nm</sub> / BM	35,48	457,13	C-H (déformation)
	72,41	474,49	C-H (déformation)
	66,48	1028,06	O-C (Acide carboxylique & dérivés)
	90,69	2893,22	CH <sub>3</sub> (Alcanes)
	84,19	3321,42	N-H (Amine secondaire)

### III.2.2. Analyse par DRX

L'analyse par diffractométrie des rayons X, réalisée sur le prélèvement de notre matériau (CPCA/A) avant et après adsorption du Bleu Méthylène, révèle la présence de parties de cellulose cristalline (diffractogramme caractéristique de la cellulose I) et amorphe (figure III.3) ainsi tableau (III.2).



**Figure III.3 :** Diffractogramme du CPCA/A seul, CPCA/A / BM et le couplage CPCA/A / BM /TiO<sub>2</sub> / UV<sub>254nm</sub> avant et après l'adsorption du Bleu Méthylène par DRX.

**Tableau III.2:** Présente les différentes paramètres du CPCA/A seul, CPCA/A / BM et le couplage CPCA/A / BM /TiO<sub>2</sub> avant et après l'adsorption du BM.

N° de pic	Matériau (CPCA/A)			CPCA/A /BM/UV <sub>254nm</sub>		CPCA/A /BM/TiO <sub>2</sub> /UV <sub>254nm</sub>	
	1	2	3	4	5	6	7
2θ	22,97	29,684	39,70	22,49	34,26	22,53	34,43
Intensité	124,2	17,1	2,4	389	18,7	422	32,8
d <sub>hkl</sub>	3,869	3,007	2,268	3,950	2,615	2,009	1,362
Formule Chimique	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			C <sub>23</sub> H <sub>48</sub> O <sub>2</sub>		C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	

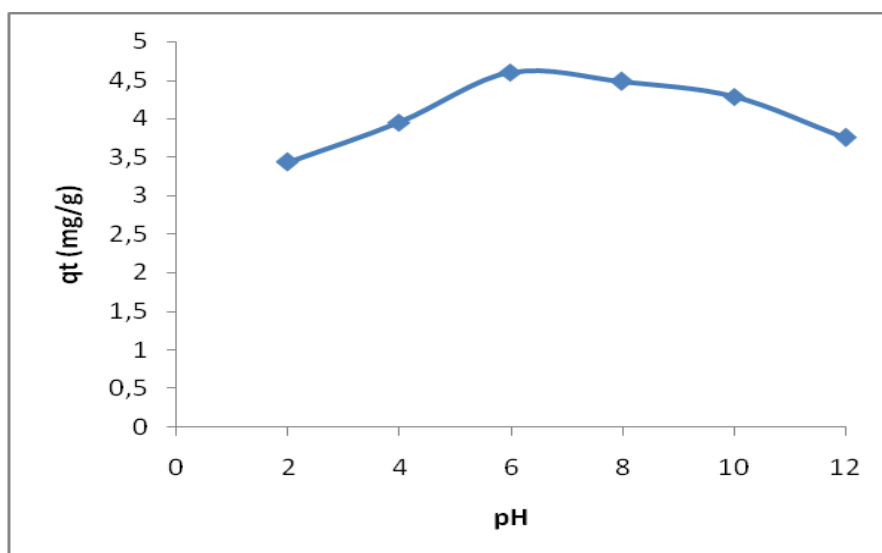
### III.3. Résultats et discussion

Durant toutes les expériences pour le phénomène d'adsorption du colorant textile (BM) sur le matériau en absence de la lumière, et le dioxyde de titane couplé avec le matériau sont effectués en présence de la lumière UV<sub>254nm</sub>.

#### III.3.1. Phénomène d'adsorption du Bleu Méthylène sur le composite (CPCA/A).

##### a/- Influence du pH

Le pH initial des solutions colorés est un paramètre très important pour contrôler le processus d'adsorption, il a un effet sur la quantité adsorbée. L'étude de l'influence du pH sur l'adsorption du colorant Bleu Méthylène sur le composite a été menée en utilisant des solutions des colorants (60 mg/L) mise en contact avec l'adsorbant. Les résultats obtenus sont montrés sur la figure III.4.



**Figure III.4:** Influence du pH sur l'adsorption du colorant BM sur le composite (CPCA/A):

$$T=308K, m=1g \text{ et } V=250mL.$$

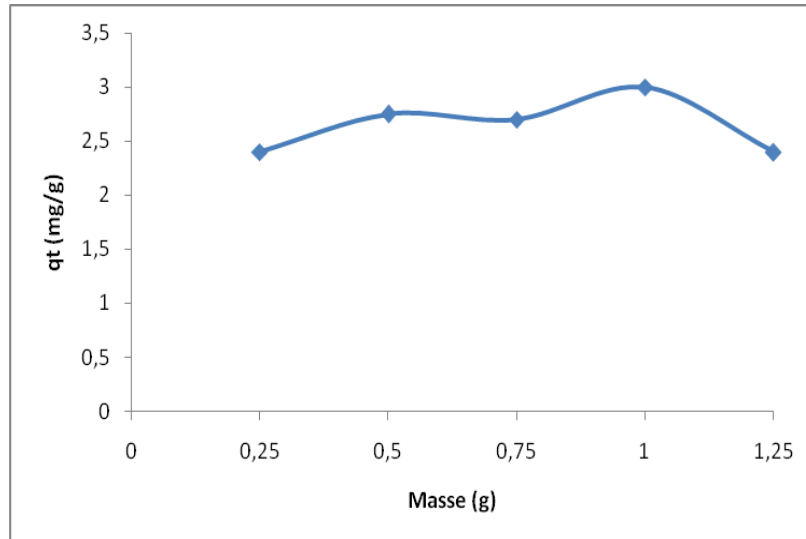
Nous notons une augmentation de la quantité adsorbée du Bleu Méthylène lorsque le pH de la solution augmente à pH = 6, puis se décroît. L'adsorption du Bleu Méthylène (Cationique) peut s'envisager par des interactions électrostatiques entre les charges différentes des matériaux et des colorants. La surface du composite est chargée négativement et les molécules de colorants cationiques (BM) en solution sont chargées positivement [49]. Ces interactions augmentent lorsque le pH augmente car la surface de composite devient plus en plus négative lorsque la solution devient de plus en plus basique.

Selon les résultats obtenus par Boukraa et al. [50] pour l'adsorption de Bleu Méthylène sur le charbon actif en poudre, dont la capacité d'adsorption ( $q_t=29,99$  mg/g,  $C_0= 0,0003$  mg/L et

pH=6) est 6,51 fois supérieur à la capacité d'adsorption ( $q_t= 4,60$  mg/g,  $C_0= 60$  mg/L et pH=6) calculée par notre système (CPCA/A / BM).

#### b/- Effet de masse

L'effet de la masse des CPCA/A sur l'adsorption du BM est représenté sur la figure (III.5), on fait varier la masse des CPCA/A (0,25; 0,5; 0,75; 1 et 1,25g), la concentration de BM qui est 60mg/L à pH=6, température 308K et le temps de contact vaut 60 min.



**Figure III.5:** Effet de la masse sur la quantité adsorbée par CPCA/A :  $V=250$  ml,  $t= 60$ min et  $C_0=60$ mg/L.

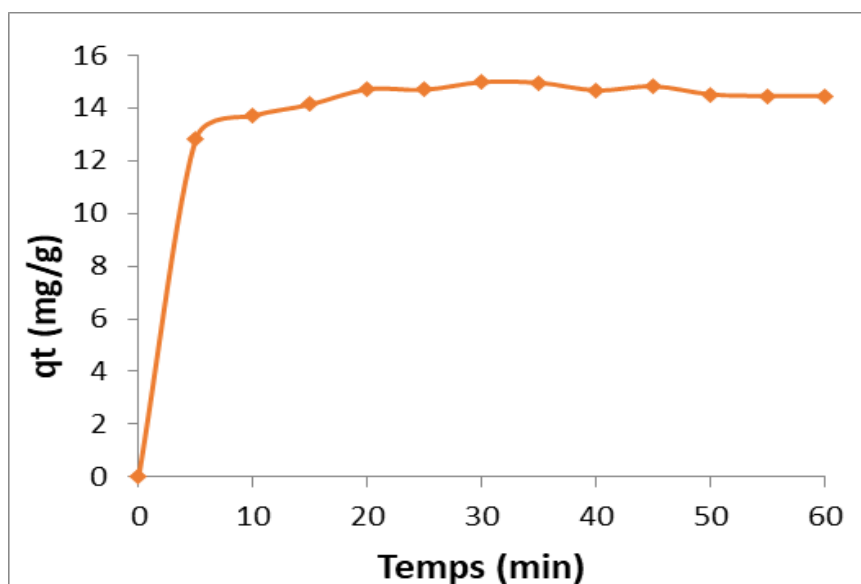
Cette figure (III.5) montre que la capacité d'adsorption augmente lorsque la masse de l'adsorbant augmente jusqu'à 1 g puis se diminue. Ceci est facilement compréhensible, car l'augmentation de la masse de l'adsorbant augmente la surface spécifique et donc le nombre des sites disponibles d'adsorption par conséquent l'augmentation de la quantité de BM adsorbé, puis il y a sursaturation pour une masse supérieure à 1 g.

#### c/- Effet du temps de contact

L'influence du temps, sur la quantité adsorbée est considérée comme un facteur important dans ce procédé d'adsorption solide - liquide. En effet, elle contribue à déterminer le temps d'équilibre de la réaction et la cinétique d'adsorption.

D'après la figure III.6, nous remarquons que l'adsorption est rapide au début du processus jusqu'à  $t=30$  min où elle devienne de plus en plus lente au cours du temps pour atteindre l'équilibre pour un rendement égal à 99,88%. Le temps de contact nécessaire à l'établissement de l'équilibre de l'adsorption du bleu méthylène sur le composite est de 60 min.

Des résultats sont reportés par Khelifi et al. [51] par utilisation du charbon actif à base de noyau de datte sur le bleu Méthylène dont la capacité d'adsorption ( $q_t=4,9$  mg/g,  $V=50$  ml,  $m=1$  g et  $C_0=100$  mg/L) est 3,05 fois inférieur à la capacité d'adsorption ( $q_t= 14,982$  mg/g) trouvé par notre système (CPCA/A / BM).



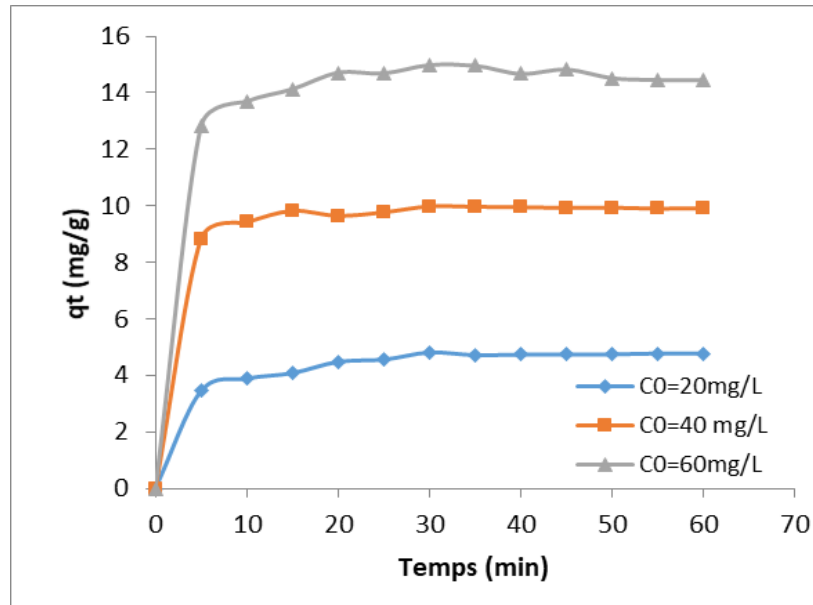
**Figure III.6:** Effet du temps de contact sur l'adsorption du BM sur le CPCA/A:  $T=308$  K,  $C_0=60$  mg/L,  $m=1$  g et  $V=250$  mL.

#### d/- Effet de concentrations initiales

Nous constatons que l'augmentation de la concentration initiale conduit à une augmentation de l'adsorption des colorants, une observation également rapportée par d'autres études. Nous remarquons que l'équilibre est atteint au bout de 30 min pour toutes les concentrations initiales (20, 40 et 60 mg/L) de BM pour des quantités adsorbées égales à 4,811; 9,982 et 14,982 mg/g, ceci indique que la vitesse d'adsorption est très rapide. D'après la figure III.7, nous remarquons que l'adsorption est rapide pendant les premières minutes de la réaction, ceci peut être interprété par le fait qu'en début d'adsorption, le nombre des sites actifs disponibles à la surface de l'adsorbant, sont beaucoup plus importants que celui des sites restant après un certain temps.

Pour les temps de contact élevés la molécule a besoin de temps pour diffuser à l'intérieur de pore de l'adsorbant pour le reste de la quantité non adsorbée est interprété par la saturation de la surface de l'adsorbant (tous les sites d'adsorption sont occupés).

Des résultats sont reportés par younsi.N et al. [52] dont la capacité d'adsorption ( $q_e=17,49$  mg/g,  $V=250$  ml,  $m=1$  g et  $C_0=70$  mg/L) est 1,16 fois supérieur à la capacité d'adsorption ( $q_e= 14,982$  mg/g) trouvé par notre système (CPCA/A / BM).

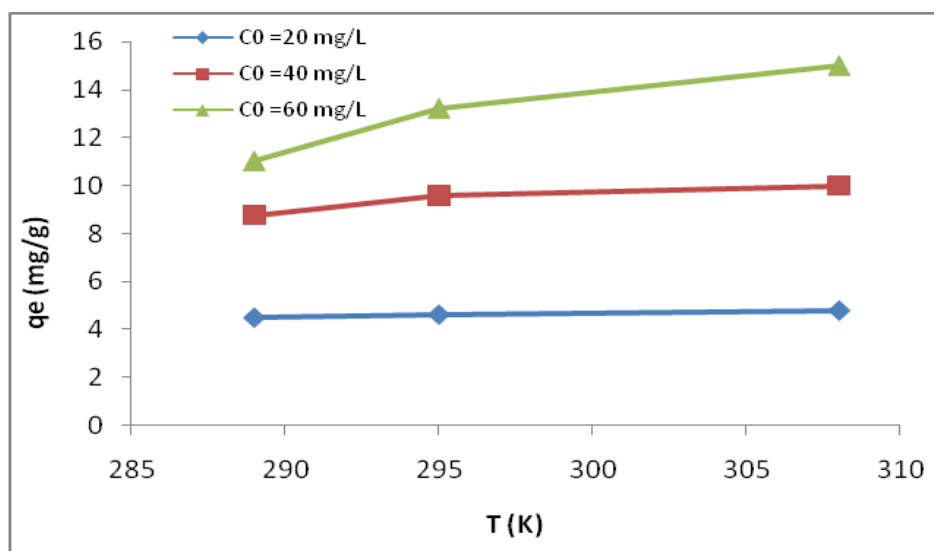


**Figure III.7 :** Effet de la concentration sur l'adsorption du Bleu Méthylène (BM) sur le CPCA/A : T=308K, m=1g et V=250mL.

#### e/- Influence de la température sur la capacité d'adsorption

Pour mettre en évidence l'influence de la température sur l'adsorption du système BM / CPCA/A, nous avons effectué une série d'expérience à différentes températures : 289, 295 et 308K. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure III.8, montre que la température a un effet considérable sur le taux d'adsorption. En effet, la température a un effet majeur sur le processus d'adsorption. D'une part, son augmentation favorise la diffusion des molécules à travers la couche limite externe et les pores internes des particules d'adsorbant, d'autre part, la température a un effet inverse sur l'adsorption car son élévation provoque la désorption.

Dans l'intervalle de température de 289 à 308K, nous constatons que l'adsorption est favorisée par l'augmentation de la température, il faut noter que l'augmentation de taux d'adsorption avec la température trouve son origine sur le plan thermodynamique [49]. La fixation du Bleu Méthylène sur les sites d'adsorption du solide (matériau) est un phénomène endothermique, l'augmentation de la température implique une augmentation de la quantité adsorbée.



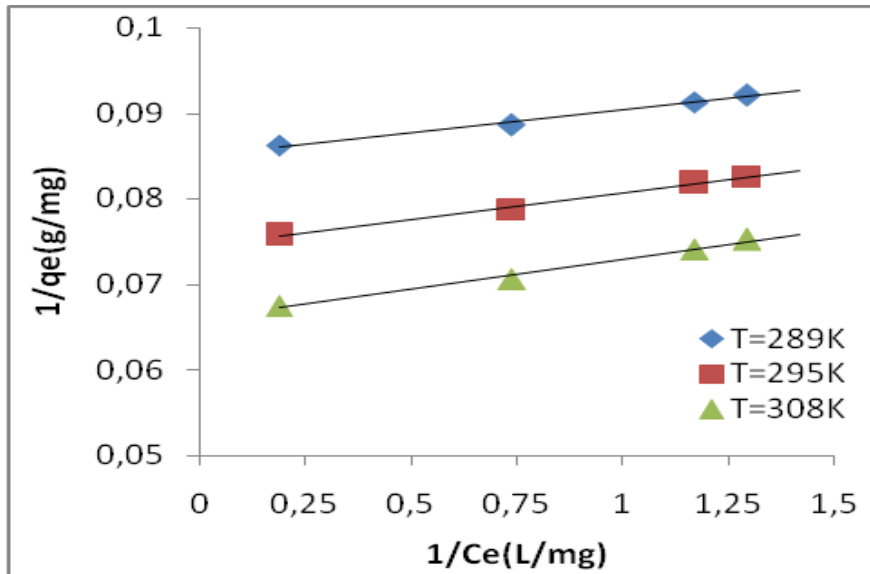
**Figures III.8 :** Effet de la température sur la capacité d'adsorption du BM sur le CPCA/A :  $m=1g$  et  $V=250mL$ .

D'après la figure III.8, nous constatons que l'adsorption du BM sur le composite est influencée par la température de la solution du Bleu Méthylène augmente avec l'élévation de la température de 295 à 308K. La meilleure élimination du colorant du Bleu Méthylène a été obtenu à une température de 308K ( $q_e = 14,982$  mg/L).

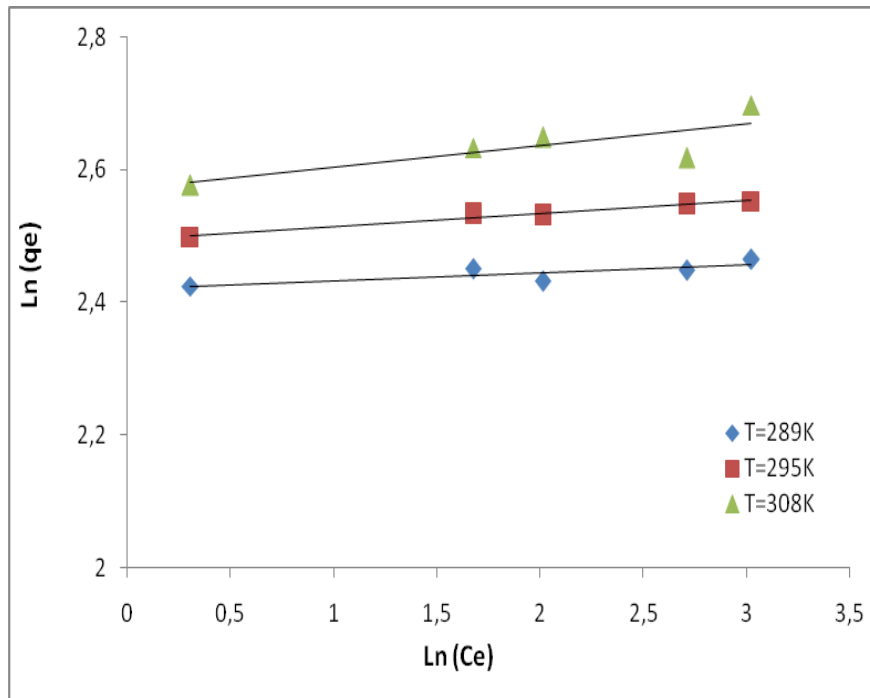
### III.3.2. Modélisation des isothermes d'adsorption

Les phénomènes d'adsorption se décrivent au moyen des isothermes reliant la concentration de la substance en solution (mg/L) et la quantité adsorbée sur la phase solide (mg/g) pour un couple adsorbant - adsorbé, la quantité adsorbée dépend de la température et de la concentration ; et les isothermes d'adsorption sont représentées en portant la quantité adsorbée à l'équilibre en fonction de la concentration à une température constante. Pour la modélisation de l'isotherme d'adsorption obtenue ; nous avons choisi trois modèles ; celui de Langmir ; Freundlich et Elovich, ces modèles d'équilibre sont obtenus par régression des données expérimentales. Les différents modèles mathématiques ont été testés pour le système Bleu Méthylène / CPCA/A.

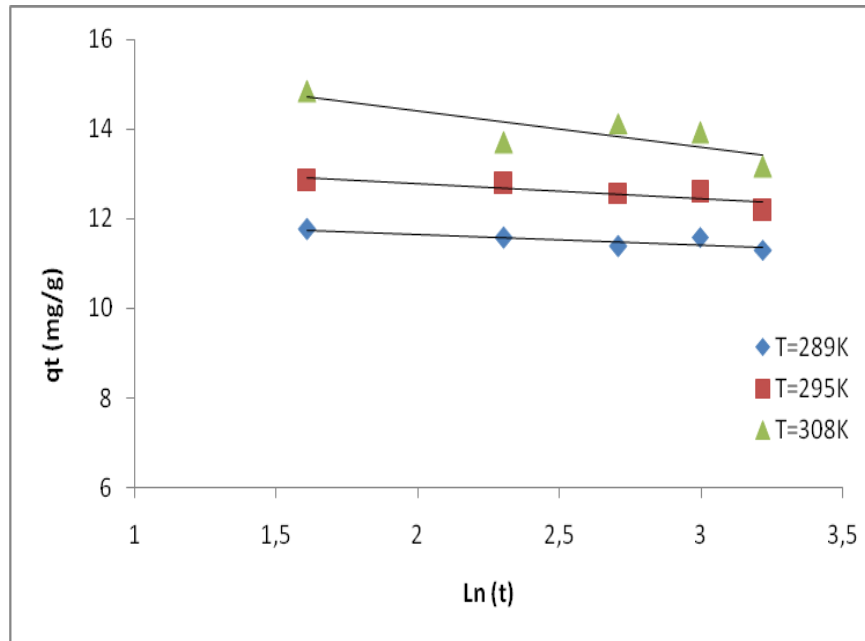
Les résultats obtenus sont représentés sur les figures (III.9), (III.10) et (III.11) et le tableau III.3.



**Figure III.9:** Linéarisation de l'isotherme de Langmuir pour le système Bleu Méthylène / Composite:  $m=1\text{g}$ ,  $V=250\text{ ml}$  et  $C_0=20\text{ mg/L}$ .



**Figure III.10:** Linéarisation de l'isotherme de Freundlich pour le système Bleu Méthylène / CPCA/A :  $m=1\text{g}$ ,  $V=250\text{ ml}$  et  $C_0=60\text{ mg/l}$ .



**Figure III.11** : Linéarisation de l'isotherme d'Elovich pour le système Bleu Méthylène / CPCA/A : m=1g, V=250 ml et C<sub>0</sub>=60 mg/l.

**Tableau III.3**: Paramètres des différents modèles d'adsorption pour les systèmes Bleu Méthylène / CPCA/A.

Paramètres du modèle	Résultats du système BM / CPCA/A			
	T (K)	289	295	308
C <sub>0</sub> (mg/L)	60			
Langmuir (Eq. I.6)	K <sub>L</sub> (L/g)	0,03	0,028	0,022
	q <sub>m</sub> (mg/g)	11,751	13,423	15,151
	R <sup>2</sup>	0,989	0,996	0,992
	R <sub>L</sub>	0,0021	0,0028	0,0035
Freundlich (Eq. I.10)	K <sub>F</sub> (mg/g.L/mg) <sup>1/n<sub>F</sub></sup>	11,251	12,119	13,063
	1/n <sub>F</sub>	0,012	0,020	0,033
	R <sup>2</sup>	0,661	0,977	0,646
Elovich (Eq. I.12)	β <sub>EI</sub> (g/mg)	-4,367	-2,849	1,250
	α <sub>EI</sub> (mg/g.min)	-2,585E-24	-7,146E-18	3,881E-8
	R <sup>2</sup>	0,645	0,727	0,681

A partir des résultats obtenus dans le tableau (III.3) nous observons une bonne représentation de la linéarisation des isothermes de modèle de Langmuir, se fait avec un bon coefficient de corrélation pour le colorant (Bleu Méthylène) pour les trois températures ( $R^2_{\text{Langmuir}/289\text{K}} = 0,989$  ;  $R^2_{\text{Langmuir}/295\text{K}} = 0,996$  ;  $R^2_{\text{Langmuir}/308\text{K}} = 0,992$ ), ce qui signifie que les sites d'adsorption présent à la surface sont énergétiquement homogènes. Le modèle de Freundlich et d'Elovich donne un faible coefficient de corrélation pour les trois températures.

Les valeurs de  $R_L$  sont respectivement 0,0021, 0,0028 et 0,0035 pour les trois températures. Ces valeurs de  $R_L$  sont comprises entre 0 et 1, ce qui indique que l'adsorption du Bleu Méthylène sur le matériau (CPCA/A) est favorable.

#### III.4. Modélisation des cinétiques d'adsorption

Plusieurs formalismes sont donnés dans la littérature pour décrire la cinétique d'adsorption. Nous avons utilisé dans cette étude, les lois cinétiques du premier et du second ordre.

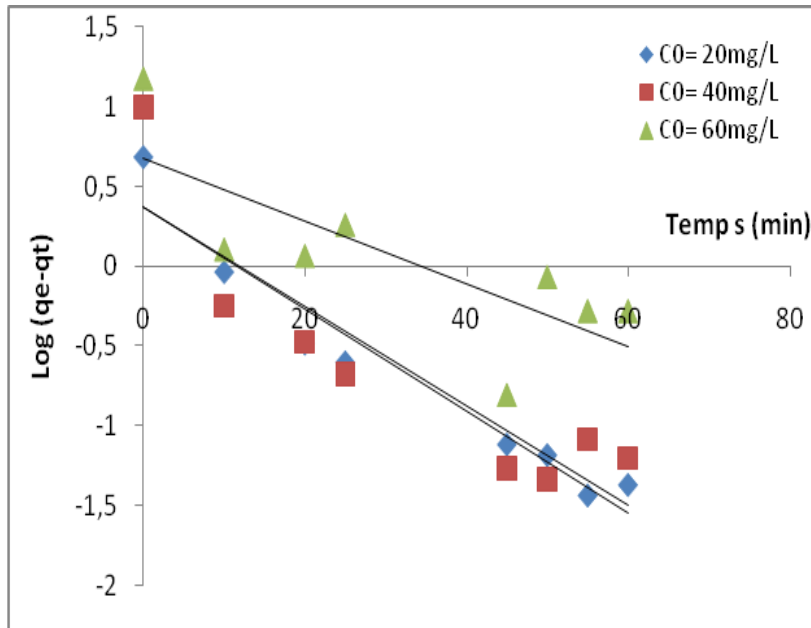
Le tracé de  $\log(q_e - q_t)$  en fonction du temps (équation (I.1) pour les trois concentrations initiales donne une forme linéaire (figures III.12). Les valeurs des constantes de vitesse  $k_1$  et les valeurs de  $q_{e, \text{cal}}$  sont données dans le tableau III.4. Dans l'intervalle de concentration de 20 à 60mg/L à  $T=308$  K, nous constatons que  $R^2$  varie de 0,802 à 0,942 alors  $0,045 < K_1 < 0,073$  pour le système BM / CPCA/A.

L'étude menée par Belkhir et *al.* (2023) Sur le système composite (déchets cellulosique)/Jaune Titane) [53] ont montré que le paramètre de la cinétique  $K_1$ , (Belkhir et *al.* (2023)) est 2,66 fois supérieur à  $K_1$ , (nos résultats) dans les conditions à  $C_0=60\text{mg/L}$  et  $m= 1\text{g}$  T variée entre 295-308K.

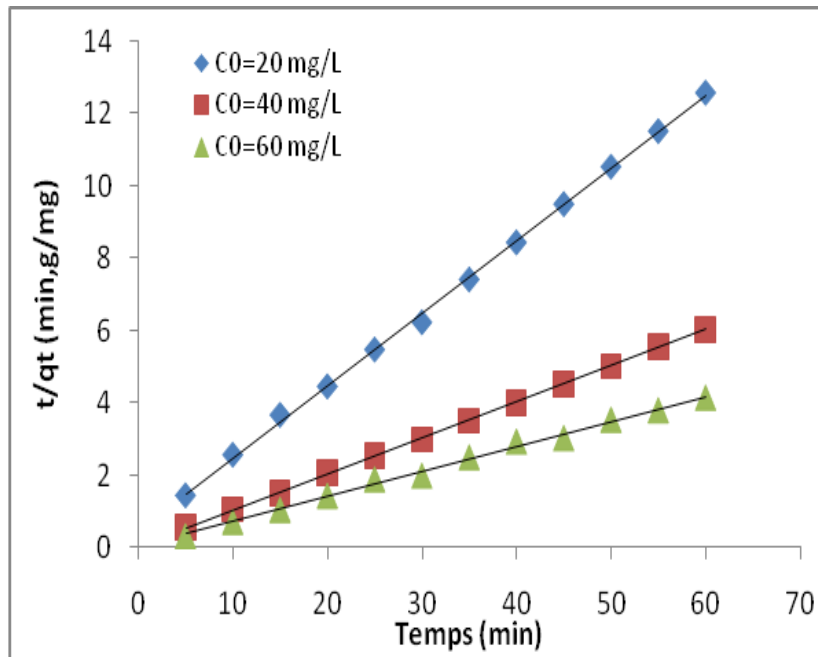
Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure III.13 (voir  $t/q_t$  en fonction de  $t$ ) et tableau (III.4), selon l'expression (I.3) du modèle du pseudo - second - d'ordre présente les meilleurs résultats en termes de coefficient de régression linéaire, nous remarquons que  $0,991 < R^2 < 0,999$  et que  $0,028 < K_2 < 1,163$ . Compte tenu des valeurs de  $R^2$ , ce modèle est mieux applicable.

Dans le but d'identifier le mécanisme de diffusion intra - particule, nous avons tracé l'évolution de  $q_t$  en fonction de la racine carrée du temps selon l'équation (I.5). D'après la figure (III.14), les courbes obtenues (linéaires) ne passent pas par l'origine pour le support composite. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau (III.4).

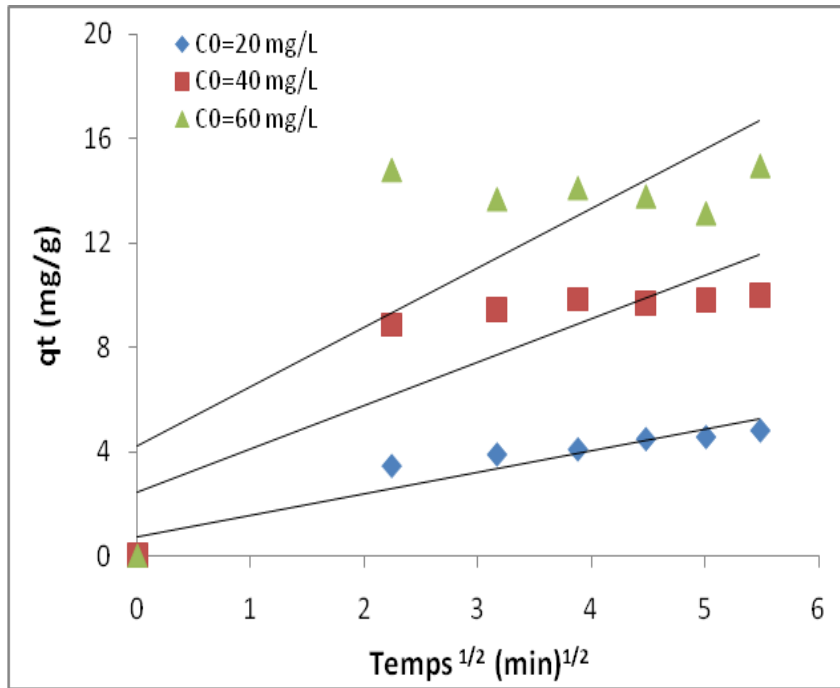
Nous avons observé que les constantes de vitesse de diffusion augmentent dans le même sens que la concentration initiale en Bleu Méthylène (Tableau III.4). En effet pour des concentrations initiales comprises entre 20 et 60 mg/L, les valeurs de  $k_{dif}$  varient de 0,823 à 2,268  $\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min}^{1/2})$  et  $0,742 < C < 4,238$  pour le système étudié.



**Figure III.12 :** Application du modèle pseudo - premier - ordre pour l'adsorption du système Bleu Méthylène/ CPCA/A : m=1g, V=250mL et T=308K.



**Figure III.13 :** Application du modèle pseudo - second - ordre pour l'adsorption du système Bleu Méthylène / CPCA/A : m=1g, V=250mL et T=308K.



**Figure III.14 :** Application du modèle simplifié diffusion intra-particulaire pour l’adsorption du BM/ CPCA/A : m=1g, V=250 ml et T=308K.

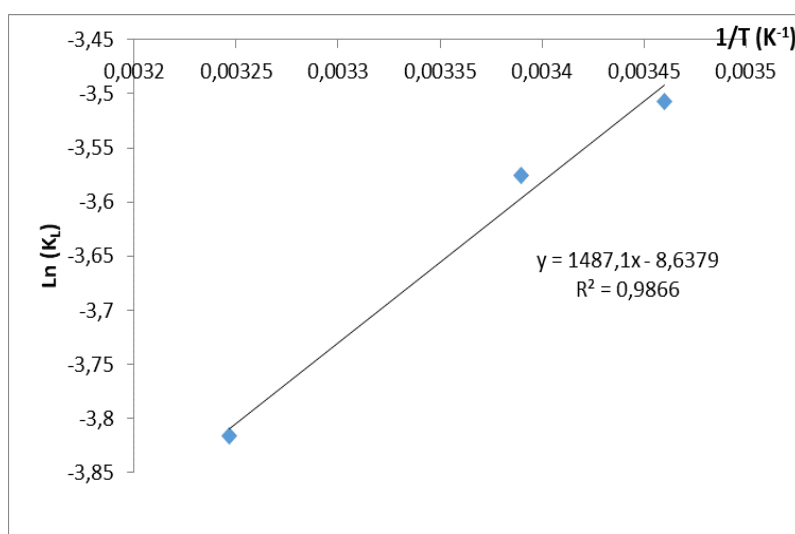
**Tableau III.4 :** Résultats d’application des modèles d’adsorption pour le système Bleu Méthylène / CPCA/A.

		Système Bleu Méthylène/ CPCA/A		
Pseudo - premier - ordre (Eq. I.2)	T(K)	308		
	C <sub>0</sub> (mg/L)	20	40	60
	q <sub>e, exp</sub> (mg/g)	4,811	9,982	14,982
	q <sub>e, cal</sub> (mg/g)	0,929	0,931	0,956
	K <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	0,073	0,071	0,045
	R <sup>2</sup>	0,942	0,802	0,594
Pseudo - second - ordre (Eq. I.3)	q <sub>e, cal</sub> (mg/g)	4,995	10,040	14,513
	K <sub>2</sub> (g/mg.min)	1,163	0,028	0,034
	R <sup>2</sup>	0,991	0,999	0,995
Diffusion intra particulaire (Eq. I.5)	K <sub>diff</sub>	0,823	1,67	2,268
	C	0,742	2,432	4,238
	R <sup>2</sup>	0,884	0,744	0,631

Au vu de ces résultats, il apparaît que, dans le cas de la cinétique du premier ordre, les valeurs de  $R^2$  ont été trouvées relativement faibles et comprises entre 0,594 et 0,942.

### III.5. Etude thermodynamique

Pour faire l'étude thermodynamique, nous avons tracé  $\ln(K_L)$  en fonction de  $(1/T)$ , (figure III.15), afin de déduire les valeurs de  $(\Delta G^0)$ ,  $(\Delta H^0)$  et  $(\Delta S^0)$ , (voir tableau III.5). L'analyse des résultats qui figure dans ce tableau, nous permet d'affirmer que Les valeurs négatives de  $\Delta H^0$ , montrent la nature exothermique de l'interaction d'adsorption pour le système Bleu Méthylène / CPCA/A.



**Figure III.15:** Application de l'équation de Van't Hoff pour la détermination de l'enthalpie de l'adsorption du BM / CPCA/A :  $C_0=60$  mg/L,  $m=1$ g et  $V=250$ ml.

**Tableau III.5:** Paramètres Thermodynamiques de l'adsorption du colorant (BM) par CPCA/A.

Température (K)	$\Delta H^0$ (KJ/mol)	$\Delta S^0$ (KJ/mol.K)	$\Delta G^0$ (KJ/mol)	$R^2$
288	-12,364	-0,072	8,444	0,986
295			8,876	
308			9,812	

A partir du tableau III.5, on peut conclure d'après la valeur négative  $\Delta H^0$  que le processus d'adsorption du BM sur le CPCA/A est de nature exothermique, et sa faible valeur ( $<40$  kJ/mol) indique qu'il s'agit d'une physisorption. La valeur négative de  $\Delta S^0$  suggère une diminution du désordre à l'interface adsorbant/solution pendant l'adsorption, pour donner en fin de compte, une distribution bien organisée des molécules du colorant au niveau des sites d'adsorption. Les valeurs de  $\Delta G^0$  sont positives et augmentent lorsque la température augmente suggère que l'adsorption de colorant est moins favorable avec l'augmentation de la température. La

biosorption de BM par CPCA/A est une réaction thermodynamiquement réversible, non spontanée ou défavorable.

### **III.6. Phénomène de la photocatalyse**

Comme nous l'avons rappelé tout au long de ce manuscrit, la dépollution de l'eau est devenue de nos jours un enjeu important. Parmi les procédés de dépollution, la photocatalyse apparaît comme une méthode de choix pour ce type d'application. Elle permet en effet de parvenir à l'oxydation complète de la plupart des polluants organiques.

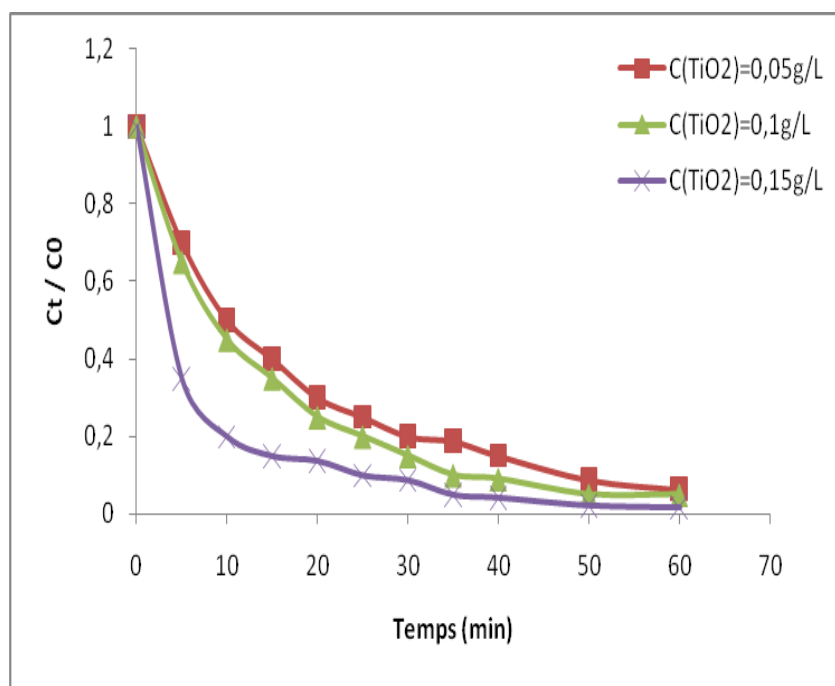
Cette technique présente l'avantage de s'effectuer dans des conditions douces, à température ambiante et sous pression atmosphérique. Par sa stabilité, son activité photocatalytique ainsi que son prix abordable, le  $\text{TiO}_2$  est pris comme solide photo actif de référence. Son utilisation sous forme de poudre dans le traitement des effluents liquides est un frein pour le développement de cette technique au niveau industriel.

#### **III.6.1. Influence de quelques paramètres sur la photocatalyse**

En s'inspirant de diverses études sur la photodégradation de polluants organiques présents dans l'eau, nous nous sommes penchés dans ce travail expérimental à examiner l'effet de certains paramètres opératoires (effet de la quantité de  $\text{TiO}_2$  (Evonik P25), effet de la concentration en colorant, effet du pH, ...) et étude de la modélisation cinétique sur la dégradation du colorant Bleu Méthylène par un procédé photocatalyse / adsorption sous irradiation  $\text{UV}_{254\text{nm}}$ . Vu le temps qui nous est imparti, nous nous sommes uniquement intéressés à certains paramètres qui, à notre avis peuvent être considérés comme suffisants à comprendre et expliquer le présent phénomène.

##### **a/- Effet de la masse $\text{TiO}_2$ en présence de BM / $\text{UV}_{254\text{nm}}$**

Dans le but de déterminer les meilleures conditions de dégradation du colorant, une étude de l'impact de la masse du semi-conducteur est indispensable. Pour une concentration initiale du substrat fixée à  $C_0 = 20 \text{ mg/L}$ , on fait varier la masse du  $\text{TiO}_2$  selon les valeurs : 0,05 g, 0,1 g et 0,15g. La figure III.16 représente les résultats de la photocatalyse du Bleu Méthylène à différentes masses de  $\text{TiO}_2$ .



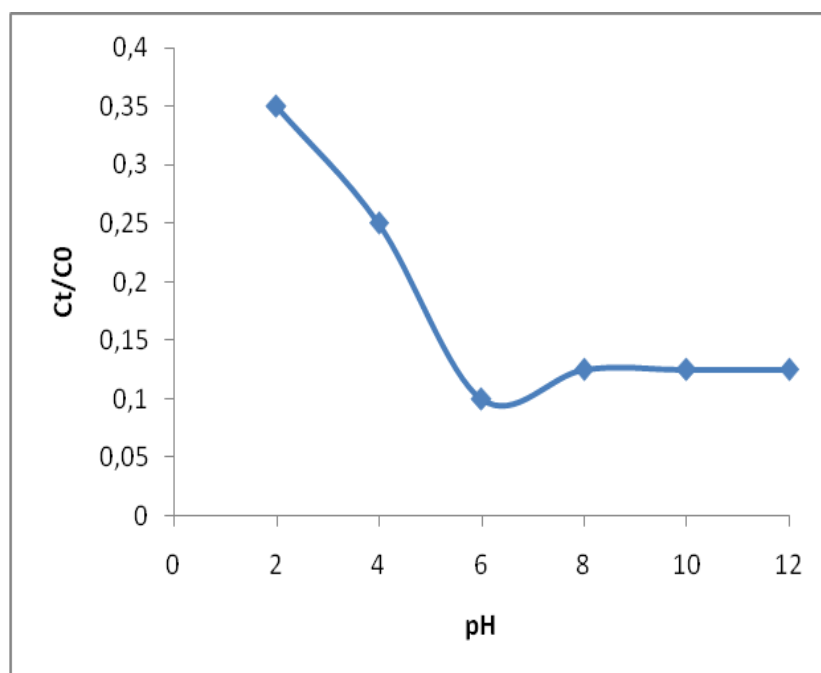
**Figure III.16** : Effet de la masse de  $\text{TiO}_2$  sur l'adsorption du Bleu Méthylène :  $T=295\text{ K}$  et  $V=250\text{ ml}$ .

On note aussi que la masse du semi-conducteur ajoutée à la solution et donc la concentration en ce dernier, joue un rôle important dans ce phénomène. Pour des masses de 0,05, 0,1 et 0,15g, le catalyseur se produit de la même manière donnant à peu près les mêmes résultats.

Il est donc clair que, pour obtenir un meilleur résultat de photocatalyse, il faut utiliser une quantité de  $\text{TiO}_2$  égale ou supérieure à 0,05 g et afin de ne pas gaspiller la masse de ce substrat.

#### **b/- Effet de pH par la photocatalyse hétérogène $\text{TiO}_2/ \text{UV}_{254\text{nm}}$**

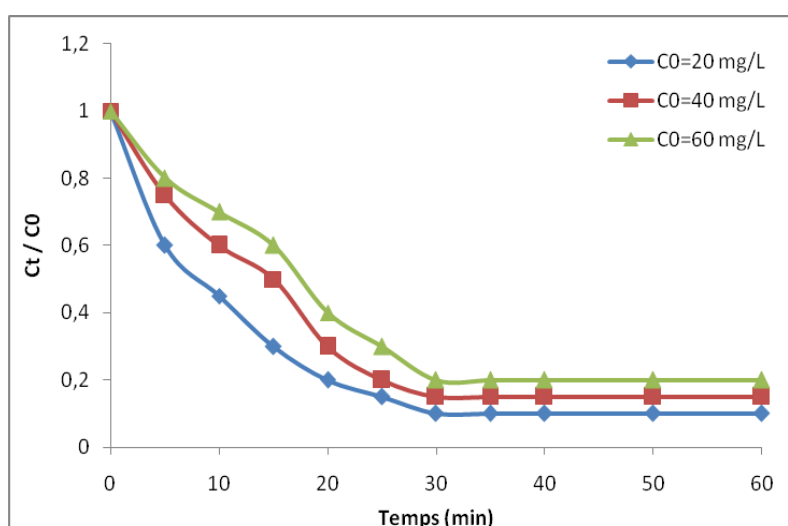
Dans les différentes études qu'on a pu passer en revue, les auteurs indiquent qu'il y a une forte dépendance entre le pH de la solution et le procédé de photocatalyse hétérogène. On rapporte qu'à des valeurs de pH acides, la surface des particules de catalyseur est chargée positivement alors qu'à des valeurs de pH basiques, elle est plutôt chargée négativement. Les résultats sont présentés dans la figure III.17.



**Figure III.17:** Effet de pH en  $\text{TiO}_2$  sur la dégradation du BM par le procédé  $\text{TiO}_2 / \text{UV}_{254\text{nm}}$ . D'après la figure III.17, nous avons remarqué que le pH favorable pour la dégradation du BM est  $\text{pH} = 6$ , avec un rendement de 96 %.

#### c/- Effet de concentration par la photocatalyse hétérogène $\text{TiO}_2 / \text{UV}_{254\text{nm}}$

L'étude de la cinétique de dégradation du Bleu Méthylène a été menée en faisant varier la concentration initiale en BM entre 20 et 60 mg/L dans les conditions optimales en pH, et masse de catalyseur déterminées précédemment. Les résultats sont présentés sur la figure III. 18.



**Figure III.18:** Effet de la concentration de  $\text{TiO}_2$  sur la dégradation du BM par le procédé  $\text{TiO}_2 / \text{UV}_{254\text{nm}}$ .

En présence de  $\text{TiO}_2$  la valeur de rapport  $C_t/C_0$  de Bleu Méthylène diminue après 5 min d'irradiation. La décoloration de la solution et donc la dégradation du substrat, augmentent

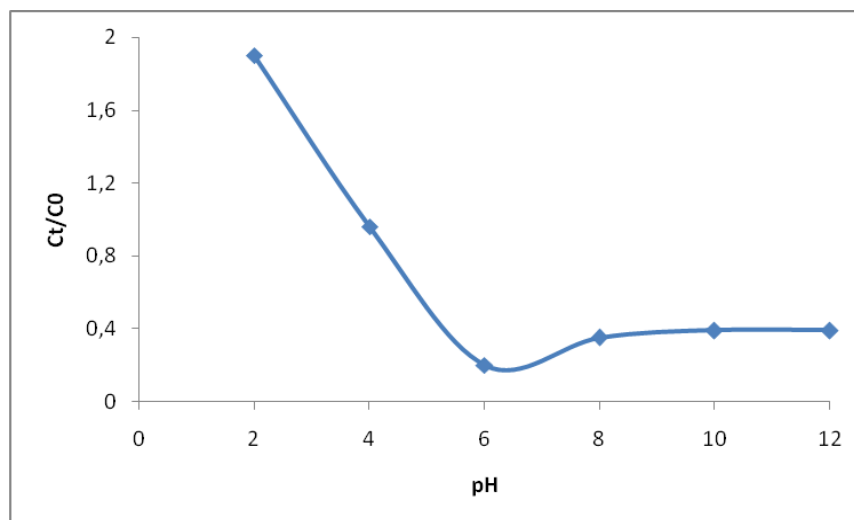
lorsque la concentration initiale de ce dernier diminue. Pour une concentration initiale de 20 mg/L, on a une meilleure dégradation du BM au bout de 30 min (90 %).

### III.7. Couplage adsorption - photocatalyse (CPCA/A / TiO<sub>2</sub> / BM)

Dans le but d'améliorer l'élimination du colorant, nous avons procédé à de couplage adsorption / photocatalyse. Pour ce procédé, nous avons utilisé le TiO<sub>2</sub> et pour l'adsorption, le composite a été utilisés comme adsorbant.

#### a/- Effet de pH

Le pH est un facteur chimique qui influe de façon générale divers procédés d'épuration. Dans le cas de l'activité photocatalytique, l'analyse de son effet est importante afin d'évaluer l'efficacité du traitement dans le cas d'une eau chargée en polluant organique. Pour ce faire, dans les mêmes conditions opératoires définies précédemment et pour une concentration initiale du colorant BM égale à 20 mg/L, une série d'expériences est menée dans laquelle le pH du milieu a été réglé à 2, 4, 6, 8 et 12. Le réglage du pH a été effectué par ajout de NaOH 1M et HCl 1M. Le procédé photocatalytique du polluant est étudié sous irradiation UV et agitation magnétique pendant 60 min avec la même dose de TiO<sub>2</sub> (0,05 mg/L). La température est maintenue constante à 22±1°C. Les résultats sont présentés dans la figure III.19 et le tableau III.6.



**Figure III.19:** Cinétique de photodégradation du colorant BM à différents pH pour le couplage CPCA/A / TiO<sub>2</sub> / UV<sub>254nm</sub>.

**Tableau III.6:** Rendements de dégradation du BM en fonction de pH pour le couplageCPCA/A /TiO<sub>2</sub>/UV<sub>254nm</sub>.

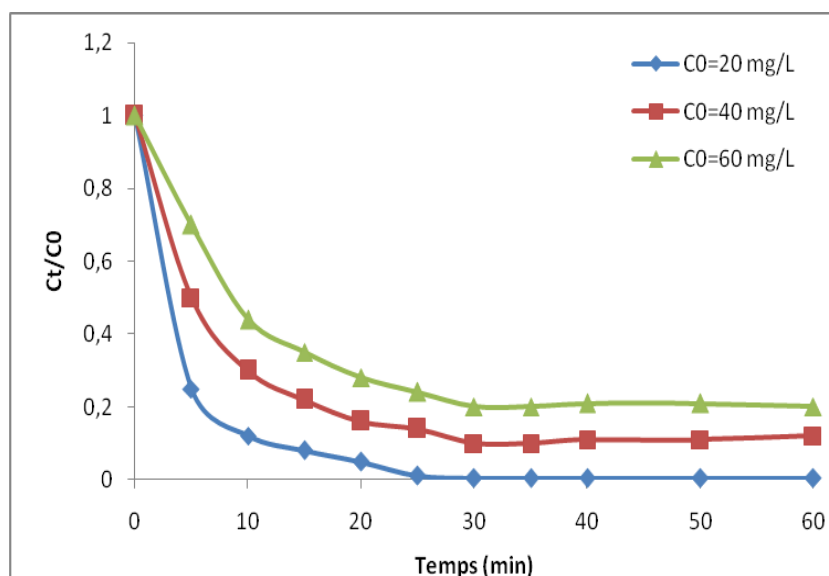
pH	Rendement (%)
2	90,5
4	95,2
6	99
8	98,25
10	98,25
12	98,25

D'après le tableau précédent, nous avons remarqué que le pH favorable pour la dégradation du BM est pH=6, avec un rendement de 99 pour C<sub>0</sub> =20 mg/L.

**b/- Effet de la concentration initiale (BM)**

La raison présumée est que pour les fortes concentrations en colorant, la génération de radicaux OH<sup>•</sup> à la surface du catalyseur est réduite puisque les sites actifs sont couverts par des ions de colorant. Une autre cause possible est l'effet d'écran UV du colorant lui-même (loi de Bêér Lambert). À une forte concentration en colorant, une quantité importante d'UV peut être absorbée par les molécules de colorant plutôt que par les particules de TiO<sub>2</sub> ce qui réduit l'efficacité de la réaction catalytique car les concentrations des espèces OH<sup>•</sup> et O<sub>2</sub><sup>•-</sup> diminuent [10].

La figure III.20 rapporte la cinétique de dégradation photocatalytique de BM (20 à 60 mg/L) en fonction du temps d'irradiation en présence de TiO<sub>2</sub> / CPCA/A / UV<sub>254nm</sub>. Les différentes courbes relatives montrent que plus la concentration initiale du colorant est importante plus le temps nécessaire à sa disparition est long. En effet, pour des concentrations en colorant de 20 à 60 mg/L, la disparition photocatalytique est observée à 30 minutes.



**Figure III.20 :** Effet de la concentration initiale BM par le procédé CPCA/A /  $TiO_2$  /  $UV_{254nm}$  :  
 $pH=6$ ,  $m_{TiO_2}=0,05g$ ,  $m_{CM}=1g$ .

**Tableau III.7:** Rendements de dégradation du BM par le procédé CPCA/A /  $TiO_2$  /  $UV_{254nm}$  en fonction des concentrations initiales.

[BM] mg/L	Rendement (%)
20	99,7
40	90
60	80

D'après le tableau III.7 obtenue, on remarque une diminution du rendement de dégradation avec augmentation de la concentration initiale du Bleu Méthylène. A partir de ces résultats, nous remarquons, que la meilleure dégradation est obtenue avec une concentration du colorant BM de 20 mg/L au bout d'un temps de 30 min.

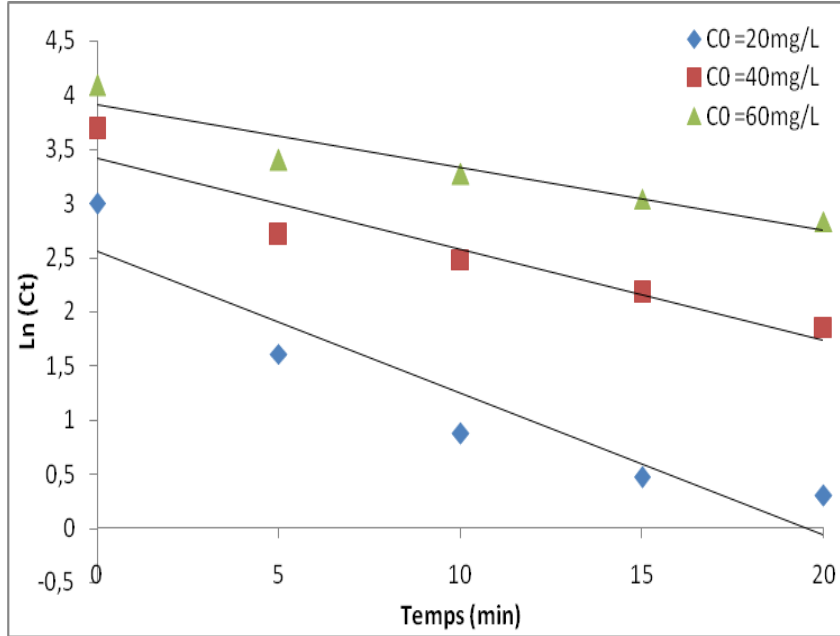
### c/- Modélisation cinétique de la photodégradation du colorant BM

D'après les courbes cinétiques d'adsorption, nous pouvons suggérer l'ordre de l'adsorption: pseudo - premier - ordre ou pseudo - second - ordre. Le tracé de  $\ln C_t$  en fonction de  $t$ , (figure III.21) pour les trois concentrations initiales donne une forme linéaire. Les valeurs des paramètres cinétiques sont regroupées dans le tableau III.8. Dans l'intervalle de concentration de 20 à 60 mg/L à  $T= 295K$ , nous constatons que  $R^2$  varie de 0,883 à 0,900 alors,  $0,050 < k_{app} \text{ (min}^{-1}\text{)} < 0,130$  pour le système BM / CM /  $TiO_2$  /  $UV_{254 nm}$ .

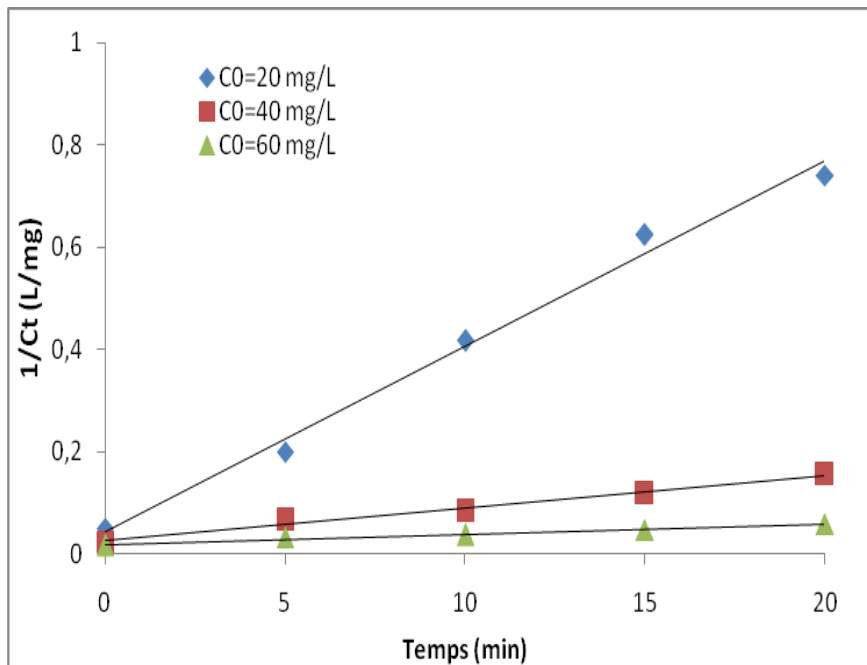
Pour le modèle cinétique du pseudo - second - ordre, le tracé de  $1/C_t$  en fonction de  $t$  nous a permis de calculer les constantes de vitesses d'adsorption du second - ordre,  $k_{app}$ . Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure (III.22) montrent que le modèle du pseudo- second - ordre présente les meilleurs résultats pour  $0,972 < R^2 < 0,991$  et  $0,002 < k_{app} < 0,036$  dans l'intervalle

de concentration de 20 à 60 mg/L à T= 295K en termes de coefficient de corrélation. Compte tenu des valeurs de  $R^2$ , ce modèle est applicable.

Le tableau (III.8) présente les valeurs obtenues pour le système CPCA/A /TiO<sub>2</sub> /UV<sub>254</sub> nm. / BM.



**Figure III.21 :** Tracé de la forme linéaire du modèle cinétique de pseudo- premier - ordre de dégradations du colorant BM par le couplage photocatalyse – adsorption.



**Figure III.22:** Tracé de la forme linéaire du modèle cinétique de pseudo - second - ordre.

**Tableau III.8:** Constantes cinétiques de dégradation du colorant BM par couplage photocatalyse - adsorption.

[C] (mg/L)	Modèle de pseudo - premier – ordre				Modèle de pseudo - deuxième – ordre			
	$k_{app}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$\text{Ln } C_{0, \text{calc}}$	$\text{Ln } C_{0, \text{Exp}}$	$R^2$	$k_{app}$ (L/mg.min)	$1/C_{0, \text{Calc}}$ (L/mg)	$1/C_{0, \text{Exp}}$ (L/mg)	$R^2$
20	0,130	1,958	2,556	0,883	0,036	0,046	0,045	0,991
40	0,084	2,794	3,433	0,907	0,006	0,029	0,027	0,985
60	0,050	3,249	3,905	0,900	0,002	0,019	0,019	0,972

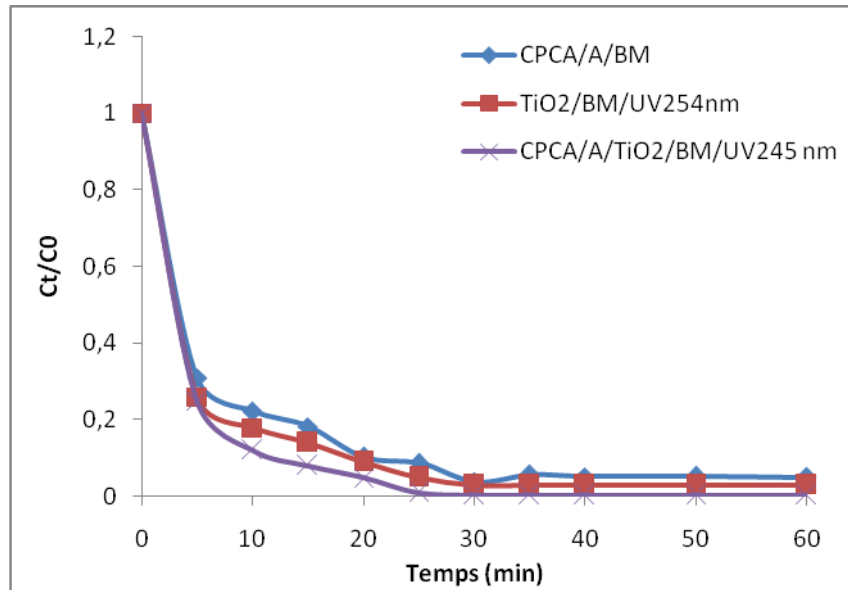
Pour appuyer ceci, on compare les concentrations initiales expérimentales et calculées à partir de ces modèles. Ainsi, on voit sur le tableau III.9, que les quantités expérimentales et théoriques sont peut proches les unes des autres. Ainsi, on peut conclure que les données expérimentales de l'élimination de BM par photocatalyse - adsorption dans les conditions de la présente étude sont bien décrites par le modèle cinétique de pseudo - second - ordre. Ces résultats concordent bien avec ceux rapportés dans diverses études, la recherche montre que le modèle de - second - ordre donne une meilleure description de la cinétique de la réaction par rapport au modèle du premier ordre [24] vu, aussi les quantités expérimentales et théoriques sont différentes les unes des autres.

**Tableau III.9:** Comparaison entre les grandeurs expérimentales et calculées.

Concentrations (mg/L)	Modèle du premier ordre		Modèle du deuxième ordre	
	$C_{0, \text{exp}}$ (mg/L)	$C_{0, \text{cal}}$ (mg/L)	$C_{0, \text{exp}}$ (mg/L)	$C_{0, \text{cal}}$ (mg/L)
20	12,884	7,088	22,222	21,514
40	30,969	16,330	37,037	33,580
60	49,650	25,776	52,632	53,010

### III.8. Etude comparative

Dans cette dernière partie, Nous avons tenté de comparer les résultats obtenus lors de chaque type de procédé de dégradation du polluant. En utilisant les conditions optimales pour chaque procédé et pour mieux voir le procédé qui a donné une meilleur dégradation du Bleu Méthylène. Les résultats sont représentés sur la même figure III.23 et le tableau III.10 la concentration initiale de la solution est de  $C_0 = 20 \text{ mg/L}$ .



**Figure. III.23 :** Comparaison entre les procédés: CPCA/A /BM, TiO<sub>2</sub>/BM/ UV<sub>254nm</sub>; et TiO<sub>2</sub> / CPCA/A / BM / UV<sub>254nm</sub> pour m<sub>CPCA/A</sub> = 1g ; m<sub>TiO<sub>2</sub></sub> = 0,05g et [C<sub>0</sub>] = 20 mg/L.

**Tableau III.10 :** Comparaison entre les différents procédés utilisés.

Procédés	Rendement (%)
CPCA/A / BM	96,23
TiO <sub>2</sub> / BM / UV <sub>254nm</sub>	97
TiO <sub>2</sub> / CPCA/A / BM/ UV <sub>254nm</sub>	99,7

La dégradation du Bleu Méthylène a donné un meilleur rendement avec le procédé TiO<sub>2</sub> / CPCA/A / BM/UV<sub>254nm</sub> dans un temps très court et pour un rendement de 99,7%.

### III.9. Conclusion

les résultats de cette étude montre que les essais d'adsorption du polluant (BM) en mode batch nous ont permis de constater que la capacité d'adsorption est influencée par divers paramètres liés au milieu et au couple adsorbat/adsorbant. Le procédé d'adsorption du colorant textile est plus efficace à pH=6, avec un rendement de 99,88 % au bout de 30 min. Le modèle de langmuir donne de meilleur résultat ( $R^2_{308K} = 0,992$ ) que Freundlich ( $R^2 = 0,761$ ) et Elovich ( $R^2_{308K} = 0,684$ ).

Les cinétiques de sorption du BM sur les biomatériaux (composites) sont bien représentées par une cinétique du pseudo-second-ordre pour les deux cas adsorption/Photocatalyse. La dégradation du Bleu Méthylène a donné un meilleur rendement avec le procédé TiO<sub>2</sub> / CPCA/A / BM/UV<sub>254nm</sub> dans un temps très court et pour rendement de 99,7%.



# Conclusion générale

## Conclusions et perspectives

L'objectif de notre étude est de valoriser un biomatériau pour la fabrication d'un matériau (CPCA/A) pour évaluer la performance d'élimination du Bleu Méthylène par adsorption et Photocatalyse :

Avant d'entamer l'étude d'adsorption des polluants toxiques et les effets des paramètres physico-chimiques sur les performances de l'adsorption, la caractérisation physico-chimique, structurale de ce composite a été effectuée :

- L'analyse par Infra - Rouge confirme la présence des groupements chimiques tel que : N-H (Amine secondaire), O-C (Acide carboxylique & dérivés), R-O-NO<sub>2</sub> (Nitrate covalente), CH<sub>3</sub> (Alcanes).

L'analyse par diffractométrie des rayons X, réalisée sur le couplage après adsorption du Bleu méthylène montrent que :

- Les distances réticulaires diminuent lorsque l'angle  $2\theta$  augmente.

### 1- Phénomène d'adsorption à l'obscurité

Les essais d'adsorption du polluant (BM) en mode batch nous ont permis de constater que la capacité d'adsorption est influencée par divers paramètres liés au milieu et au couple adsorbat/adsorbant. Les résultats obtenus nous permettent de tirer les informations suivantes :

- Le procédé d'adsorption du colorant textile est plus efficace à pH=6, avec un rendement de 99,88 % au bout de 30 min.

- La capacité d'adsorption maximale (14,982mg/g) est obtenue au temps égal à 30 min.

- La capacité d'adsorption du colorant (BM) croit avec l'augmentation de la concentration initiale ( $C_0 = 20, 40, 60\text{mg/L}$ ).

- Les cinétiques de sorption du BM sur les biomatériaux (composites) sont bien représentées par une cinétique du pseudo-second-ordre avec un coefficient de corrélation supérieure à 0.990.

- L'élaboration des modèles mathématiques capables de simuler la capacité d'adsorption en faisant appel aux différents modèles classiques de l'adsorption a montré que celui de Langmuir donne de meilleur résultat ( $R^2_{308K} = 0,992$ ) que Freundlich ( $R^2 = 0,761$ ) et Elovich ( $R^2_{308K} = 0,684$ ).

- Les constantes de vitesse de diffusion augmentent dans le même sens que la concentration initiale en Bleu Méthylène. Les valeurs de  $k_{dif}$  varient de 0,823 à 2,268 mg/(g.min<sup>1/2</sup>) pour le système étudié.

- L'examen de l'analyse thermodynamique montre que la réaction est exothermique ( $\Delta H^0 < 0$ ). Les valeurs négatives de l'entropie ( $\Delta S^0 < 0$ ) correspondent à une mauvaise affinité du CPCA/A aux molécules de Bleu Méthylène. Les valeurs positives des enthalpies libres ( $\Delta G^0 > 0$ ) pour le système étudié montrent que le processus d'adsorption est non spontané.

## 2- Phénomène de la Photocatalyse

### a)- DEGRADATION DU COLORANT (BM) PAR TiO<sub>2</sub>

L'étude de la dégradation du colorant Bleu Méthylène sur un semi - conducteur montre que :

- Le procédé de dégradation du colorant textile est plus efficace à pH= 6, avec un rendement de 96 % au bout de 30 min.

- La dégradation du colorant (BM) croit avec la diminution de la concentration initiale ( $C_0 = 20, 40, 60$ mg/L). Pour une concentration initiale de 20 mg/L, on a une meilleure dégradation du Bleu Méthylène au bout de 30 min (90 %).

### b)- DEGRADATION DU COLORANT (BM) PAR TiO<sub>2</sub> / CPCA/A

Dans le but d'améliorer l'élimination du colorant, nous avons procédé à de couplage adsorption / Photocatalyse. Pour ce procédé, nous avons utilisé le TiO<sub>2</sub> et pour l'adsorption, le composite a été utilisés comme adsorbant.

- Le procédé de photodégradation du colorant textile est plus efficace à pH 6 au bout de 60 min avec un rendement de 99 pour  $C_0 = 20$  mg/L.

- L'augmentation du rendement de dégradation se fait avec diminution de la concentration initiale du Bleu méthylène.

- La meilleure dégradation est obtenue avec une concentration de BM de 20 mg/L au bout de 30 min.

- La cinétique d'adsorption est mieux décrite par le pseudo - second - ordre ( $0,972 < R^2 < 0,991$ ) pour ce système étudié.

Nous avons tenté de comparer les résultats obtenus lors de chaque type de procédé d'adsorption et de dégradation du polluant nous montre que :

- La dégradation du Bleu Méthylène a donné un meilleur rendement avec le procédé  $\text{TiO}_2$  / CPCA/A / BM/UV<sub>254nm</sub> dans un temps très court et pour rendement de 99,7%.

La suite à cette étude envisagée *en perspectives*, sera axée essentiellement sur:

- L'orientation vers une utilisation répétée du catalyseur afin d'assurer un rendement économique optimale du procédé en question ;

- L'utilisation d'autres semi - conducteur comme supports ;

- L'utilisation d'autres lampes et configurations de source lumineuse qui pourrait conduire à l'augmentation du rendement de dégradation.

# Références

*Références bibliographiques*

- [1] S. Colombani-Bosinco, « Elimination du chrome hexa valent par adsorption et adsorption réduction sur biomatériaux. Applications au traitement des eaux ». Thèse de Doctorat. Université de Pau et des pays de l'Adour, (1997).
- [2] H. Zoughuir, H. Khalef, O. Bouras, N. Chenouf, D. Belkaiss, « Traitement des eaux résiduelles colorées de l'unité de SOITEX de Boufarik par adsorption sur argiles modifiées ». Proceeding de la 3<sup>ème</sup> conférence Maghrébine de Génie des Procédés, Tome 3, p. 296-299 (1998).
- [3] S. Wong, N. Ngadi, I.M. Inuwa, O. Hassan. « Recent advances in applications of activated carbon from biowaste for wastewater treatment ». A short review. Journal of Cleaner Product 175, 361 – 375, (2018).
- [4] H.B. Mansour, O. Boughzala, D. Dridi, D. Barillier, L. Chekir-Ghedira, R. Mosrati, « Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement ». Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science, 24(3), 209–238, (2011). <https://doi.org/10.7202/1006453a>.
- [5] R. Alinker, E. Clarke, « The Ecology and Toxicology of Synthetic Organic Pigments ». Pergamon Press Ltd, 9, 595–609, (1980).
- [6] Z. Carmen, S. Daniela, « Textile Organic Dyes-Characteristics, Polluting Effects and Separation / Elimination Procedures from Industrial Effluents-A Critical Overview, Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention-Environmental and Analytical Update, Edition Dr. TomaszPuzyn », 55-87, (2012).
- [7] E. Guivarch, « Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par le procédé électrochimique d'oxydation avancée Electro-Fenton ». Application à la minéralisation des colorants synthétiques, Thèse de doctorat de l'université de Marne-la-Vallée, (2004).
- [8] F.Z. Saidi, « Elimination du bleu de méthylène par des procédés d'oxydation avancée », Mémoire de magister, Chimie inorganique et environnement. Université Abou Bakr Belkaid - Tlemcen, p. 88, (2013).
- [9] N. Merzoug, « Application des tiges de dattes dans l'adsorption des polluants », Mémoire de Magister en Chimie Physique et Analytique. Université Mohamed Cherif Massaadia Souk-Ahras, (2014).
- [10] S. Hammami, « Etude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée ». Application à la dépollution des rejets industriels. Thèse de Doctorat en Géomatériaux. Université Paris-Est et Tunis El Manar, (2008).

- [11] S. Chetioui, « Structures et propriétés physico-chimiques de substances colorantes de synthèse ». Mémoire de Magister en Chimie. Université Mentouri Constantine, (2010).
- [12] F. Messemeche, « Etude qualitative et quantitative de l'adsorption d'un colorant organique sur le charbon actif ». Mémoire de Master en Chimie Fondamentale et Appliquée. Université Med Khider Biskra, (2014).
- [13] F. Mehdi, « Modification de la bentonite par un sel de diphosphonim, Applications à l'adsorption des colorants textiles (rouge, bleu et jaune Bemacide)». Mémoire de Master en Chimie. Université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen, (2014).
- [14] L. Naidja, « Elimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption ». Magister en chimie. Université Mentouri de constantine, (2010).
- [15] A. Boulal, M. Bouachema, « Etude cinétique de la dégradation d'un colorant par oxydation Mémoire de Master en Génie chimique ». Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf, (2014).
- [16] B. Gouarir, « Elimination d'un colorant par adsorption sur support solide et par procédés photochimiques, en milieu aqueux ». Mémoire de magister. Université Constantine 1, (2010).
- [17] S. Barclay, C. Buckley. Waste « minimization guide for the textile industry, a step towards cleaner production. 1<sup>ère</sup> Ed: The pollution research group ». University of Natal Durban, South Africa, for the South African. Water Research Commission, (2000).
- [18] B.H.Z Oula., « Biosorption d'un colorant en milieu aqueux sur différents déchet Organiques ». Université Kasdi Marbah Ouargla, Faculté des Sciences Appliquées Département de Génie des Procèdes. Mémoire Master (2017).
- [19] N. SID, « Valorisation des déchets agroalimentaires (Coquilles de noix et grains d'olives) ». Mémoire de Master, Université Kasdi Merbah Ouargla, (2019).
- [20] N. Oubagha, « Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique », Mémoire de Magister Chimie de l'environnement Tizi Ouzou. Université Mouloud Mammeri, p 151, (2011).
- [21] M. C. Carmen, « Procédé Ad-Ox d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique) », Thèse de Doctorat, Génie des Procédés et de l'Environnement : Toulouse, Institut National Polytechnique, (2007), <http://ethesis.inp-toulouse.fr/archive/00000561/01/manole.pdf>
- [22] K. Gharbi, K. Guentrah, « Isothermes d'adsorption d'un polluant de l'industrie textile », Mémoire de master en génie chimique, Université Abdel Hamid Ibn Badis Mostaganem, (2021).
- [23] S. Bouacherine, « Eliminations des polluants spécifiques par adsorption sur charbon actif

et argile traitée et non traitée », Mémoire de Magister, traitement des eaux et Environnement, Souk-Ahras. Université Mohamed Chérif Messaadia, p. 137, (2013).

[24] F. ZHaf, « Etude structurale des argiles modifiées appliquées à l'adsorption des polluants ». Thèse de doctorat. Université de Mustapha Stanbouli de Mascara, (2017).

[25] N. Yahiaoui, « Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif ». Mémoire de Magister en chimie de l'environnement. Université Mouloud Mammeri Tizi Ouzou, (2012).

[26] E. Gauthier, « Etude du couplage adsorption – photocatalyse au sein d'une même opération unitaire pour la dégradation de composés volatils olfactifs ». Habilitation. Université de Joseph Fourier – Grenoble I, (2007).

[27] G. Henini, Y. Laidani, S. Hanini, A. Fekaouni, K. Djellouli Della, «Equilibrium, thermodynamic and kinetic modeling for the adsorption of textile dye (bemacid blue) onto activated carbon synthesized from olive cores ». Scientific Study & Research Chemistry & Chemical Engineering, Biotechnology, Food Industry. 22 (3), pp. 271 – 288 (2021).

[28] Y. Laidani, « Contribution à la valorisation de *Luffa Cylindrica* ». Thèse de Doctorat Science, Yahia Feres Algérie, (2013).

[29] D. Chebli, « 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, (2012).

[30] S. Kahoul, et N. Belhachani, « utilisation d'un procédé d'oxydation avancée dans le traitement des eaux industrielles ». Mémoire master. Université Kasdi Merbah Ouargla, (2016).

[31] S. Helali, « Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle ». Thèse de doctorat. Université Claude Bernard Lyon 1, (2012).

[32] D. Gumuchian, « Développement et étude d'un procédé d'oxydation avancée de traitement de l'eau Pour composés organiques résistants par couplage plasma/catalyse ». Thèse de doctorat. Université Pierre et Marie Curie, (2014).

[33] A. Atef, « Elaboration de  $TiO_2$  sous forme de couche mince dopée et nanotubulaire : caractérisation électrochimique et performance photocatalytique ». Thèse de Doctorat. Université El Manar, Tunisie, (2013).

[34] I. Rouibah, « Dégradation photocatalytique du colorant textile Ecarlate Solophényl BNLE- Utilisation du  $TiO_2$  supporté sur papier cellulosique ». Mémoire de master. Université Badji Mokhtar-Annaba, (2017).

- [35] L. Djafer, « Etude d'un système autonome pour le traitement des eaux usées par les techniques membranaires, membranes à effet photocatalytique à base de TiO<sub>2</sub> ». Habilitation. Université UHBC, (2011).
- [36] Y. Bentahar, « Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse ». Thèse de doctorat. Université de NICE-SOPHIA ANTIPOLIS-UFR Sciences Ecole Doctorale de sciences Fondamentales et appliquées, (2016).
- [37] F. Guitouni, « Oxydation des colorants par les procédés d'oxydation avancée sur des catalyseurs à base de la montmorillonite modifiée ». Mémoire de master. Université de Tlemcen, (2017).
- [38] B. Benkikaia, I. CHEbira, « Production de substances bioactives par *Aspergillus repens* sur milieu à base d'extrait de Figues de Barbarie (*Opuntia ficus-indica*) ». Mémoire de master. Université des frères Mentouri Constantine, (2015).
- [39] H. Johnson, « luffa sponge gourd, chinese okra, speciality and minor handbook series, Small farm center ». university of california, Davis, CA 95616, california, USA, (1991).
- [40] Y. Laidani, S. Hanini, G. Mortha, G. Henini, « Study of a fibrous Annual plant : *Luffa cylindrica* of paper Application part I : Characterization of the vegetal ». Iranian journal of chemistry & chemical engineering 119-129 vol. 32, 4(2012).
- [41] B. Taisir, « synthèse et caractérisation de silice mésoporeuses ». Université de haute Alsace. Thèse de Doctorat, Toulouse (2011).
- [42] Q. Zongyi, « Facile extraction of thermally stable cellulose nanocrystals with a high yield of 93% through hydrochloric acidhydrolysis Under hydrothermal condition ». 12, (2013).
- [43] L. Chabane, « Etude physico-mécanique des billes gélifiées composites à base de montmorillonites pontées, d'alginate et de polyvinyle alcool : Application à l'adsorption dynamiques sur lit fixe », (2017).
- [44] S. Dalhatou, « Application des techniques d'oxydation avancée pour la dépollution des effluents organiques dans les eaux de rejets industriels : cas des savonneries submitted ». (2016).
- [45] M. Dubernet et al., « Utilisation de l'analyse infrarouge à transformée de Fourier pour l'analyse œnologique de routine ». (2000).
- [46] JP. Eberhat, « Analyse structurale et chimique des matériaux ». (2010).
- [47] R. Albrecht, « Co-compostage de boues de station d'épuration et de déchets verts : Nouvelle méthodologie du suivi des transformations de la matière organique ». Université Paul Cezane Aix-Marseille III, (2007).

- [48] A. Rivière, « Expression analytique générale de la granulométrie des sédiments meubles ; notion de facies granulométriques ». France (2012).
- [49] S. Zrarka, « Dégradation d'un colorant textile par procédés photochimiques et par adsorption sur support solide, en milieu aqueux»,. Mémoire de Master en Chimie. Université Hassiba Benbouali Chlef (2022).
- [50] A. Boukraa, F. Messemmeche, « Etude qualitative et quantitative de l'adsorption de bleu de méthylène sur le charbon actif en poudre». Revue science des matériaux, Laboratoire Larhyss N°07, pp.25-41 (2016).
- [51] O. Khelifi, M. Labed, « Etude de l'adsorption du bleu de méthylène à partir des solutions aqueuses sur un biosorbant préparé à partir des noyaux de datte»,1112-3680, n°28, Dec (2016).
- [52] N. Yousni, A. Bettayeb, «Etude de la faisabilité photo-catalytique d'un matériau naturel dans la dégradation d'un colorant des effluents de l'industrie textile»,. Mémoire de Master en chimie. Université Hassiba Benbouali Chlef (2021).
- [53] N. Belkhir, R. Kadoun, «Sorpton compétitive de couples d'adsorbats par un nouveau biosorbant à base de fibre cellulosique». Mémoire de Master en Génie des Procédés. Université Blida 1 (2023).