

N° d'ordre: 04/2021-D/GP

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene**

**Faculté de Génie Mécanique et de Génie des Procédés**



**THESE**

**De Doctorat En Sciences**

**Présentée pour l'obtention du grade de Docteur**

**En : Génie des Procédés**

**Spécialité : Energétique des procédés**

**Par : AKHRIB Kenza**

**THEME**

**Elimination des colorants contenus dans des effluents  
industriels par divers procédés en batch et en continu**

**Soutenue publiquement, le 15 Juillet 2021, devant le jury composé de:**

<b>Mme RIHANI Rachida</b>	<b>Professeur à l'USTHB</b>	<b>Présidente</b>
<b>Mme BENMAILI Aicha</b>	<b>Professeur à l'USTHB</b>	<b>Directrice de thèse</b>
<b>M. NASRALLAH Noureddine</b>	<b>Professeur à l'USTHB</b>	<b>Examineur</b>
<b>M. HANINI Salah</b>	<b>Professeur à l'UYFM /Médéa</b>	<b>Examineur</b>
<b>M. NACEUR Wahib</b>	<b>Professeur à l'U.S.D BLIDA</b>	<b>Examineur</b>
<b>M. BENYOUSSEF El-Hadi</b>	<b>Professeur à l'ENP/Alger</b>	<b>Examineur</b>
<b>Mme BOUAFIA-CHERGUI Souad</b>	<b>MC/A à USTHB</b>	<b>Invitée</b>

# **Table des matières**

**INTRODUCTION GENERALE ..... 1**

**Chapitre I :**

**Synthèse bibliographique sur les colorants et les procédés d'adsorption et de photocatalyse**

**I.1 INTRODUCTION..... 5**

**I.2 LES COLORANTS SYNTHETIQUES ..... 5**

**I.2.1 Généralités sur les colorants ..... 5**

**I.2.2 Classification des colorants ..... 7**

**I.2.2.1 Classification chimique ..... 7**

**I.2.2.2 Classification tinctoriale..... 9**

**I.3 TOXICITE DES COLORANTS..... 9**

**I.4 PROCEDES D'ELIMINATION DES REJETS TEXTILES..... 11**

**I.4.1 Procédés physico-chimiques ..... 12**

**I.4.1.1 Adsorption..... 12**

**I.4.1.2 Echange d'ion..... 12**

**I.4.1.3 Coagulation, floculation ..... 12**

**I.4.1.4 Electrocoagulation ..... 13**

**I.4.1.5 Photocatalyse..... 13**

**I.4.2 Procédés biologiques..... 13**

**I.5 Conclusion..... 14**

**I.6 ASPECTS GENERAUX DE L'ADSORPTION ET LA PHOTOCATALYSE  
HETEROGENE ..... 15**

**I.6.1 Introduction ..... 15**

<b>I.6.2 Généralités sur l'adsorption sur charbon actif</b> .....	<b>16</b>
<b>I.6.2.1 Type d'isotherme d'adsorption</b> .....	<b>17</b>
<b>I.6.2.2 Modélisation des d'isothermes d'adsorption</b> .....	<b>19</b>
<b>I.6.2.2.1 Modèle de Langmuir</b> .....	<b>19</b>
<b>I.6.2.2.2 Modèle de Freundlich</b> .....	<b>20</b>
<b>I.6.3 Cinétique d'adsorption</b> .....	<b>20</b>
<b>I.6.3.1 Réaction d'adsorption</b> .....	<b>21</b>
<b>I.6.3.2 Transfert de matière interne</b> .....	<b>22</b>
<b>I.6.3.2.1 La constante de vitesse de diffusion <math>K_d</math></b> .....	<b>22</b>
<b>I.6.3.2.2 Coefficient de diffusion intra granulaire <math>D</math></b> .....	<b>22</b>
<b>I.7 LES ADSORBANTS</b> .....	<b>24</b>
<b>I.7.1 Préparation du charbon actif</b> .....	<b>25</b>
<b>I.7.2 Caractéristiques des charbons actifs</b> .....	<b>28</b>
<b>I.7.2.1 Microstructure d'un charbon actif</b> .....	<b>28</b>
<b>I.7.2.2 Chimie de surface des charbons actifs</b> .....	<b>29</b>
<b>I.8 GENERALITES SUR LES PROCEDES D'OXYDATION AVANCEE</b> .....	<b>29</b>
<b>I.8.1 Procédés basés sur l'utilisation des semi-conducteurs : photocatalyse hétérogène</b> .....	<b>30</b>
<b>I.8.1.1 Principe de la photocatalyse</b> .....	<b>31</b>
<b>I.8.2 Facteurs influants la photocatalyse</b> .....	<b>32</b>
<b>I.8.3 Cinétique de la photo catalyse</b> .....	<b>33</b>
<b>I.8.4 Matériau semi-conducteur</b> .....	<b>34</b>
<b>I.8.5 Les hydroxydes doubles lamellaires</b> .....	<b>35</b>
<b>I.8.5.1 Description structurale des hydroxydes doubles lamellaires</b> .....	<b>35</b>
<b>I.8.5.2 Composition des feuillets</b> .....	<b>38</b>
<b>I.8.5.2.1 Composition chimique du feuillet : nature de <math>M^{II}</math> et <math>M^{III}</math></b> .....	<b>38</b>

I.8.5.2.2 Répartition des cations dans les feuillets HDL.....	39
I.8.5.3 Nature de l'espace interfeuillelet.....	39
I.8.5.4 Méthode de synthèse des HDL .....	40
A) Co-précipitation.....	40
B) L'échange anionique .....	41
C) Calcination-reconstruction.....	41
I.8.5.5 Application des HDL en catalyse hétérogène.....	41
I.8.6 Réacteurs photocatalytiques .....	42
I.8.7 La photocatalyse solaire .....	43
I.9 ÉTAT DE L'ART ET TRAVAUX ANTERIEURS .....	45
I.10 CONCLUSION .....	52

**Chapitre II :**  
**Matériel et Méthodes**

II.1 INTRODUCTION.....	53
II.2 PRODUITS CHIMIQUES UTILISES.....	53
II.3 SYNTHESSES DES MATERIAUX .....	53
II.3.1 Charbon actif.....	53
II.3.1.1 Principe d'élaboration du charbon actif .....	53
II.3.2 Matériaux Catalytiques .....	54
II.3.2.1 L'oxyde de zinc.....	55
II.3.2.2 Synthèse du semi-conducteur à partir de HDL Zn-Cu-CO <sub>3</sub> .....	55
II.3.2.3 Caractérisation des matériaux élaborés.....	58
II.3.2.3.1 Analyses physiques et physico-chimiques .....	58
II.3.2.3.2 Analyse structurale : .....	58

<b>II.4 DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX .....</b>	<b>58</b>
<b>II.4.1 Dispositif pour l'étude de l'adsorption et de la photocatalyse en batch.....</b>	<b>58</b>
<b>II.4.2 Dispositifs pour la photocatalyse solaire en continu .....</b>	<b>59</b>
<b>II.5 MODES OPERATOIRES .....</b>	<b>61</b>
<b>II.5.1 Adsorption .....</b>	<b>61</b>
<b>II.5.1.1 Cinétique d'adsorption .....</b>	<b>61</b>
<b>II.5.1.2 Isothermes d'adsorption.....</b>	<b>62</b>
<b>II.5.2 Cinétique de dégradation photocatalytique avec les catalyseurs en suspension .....</b>	<b>62</b>
<b>II.6 DETERMINATION EXPERIMENTALE DE LA DTS DANS LE REACTEUR SERPENTIN .....</b>	<b>62</b>
<b>II.7 TECHNIQUES ANALYTIQUES.....</b>	<b>63</b>
<b>II.7.1 Détermination de la concentration du colorant par spectrophotométrie UV/visible .</b>	<b>63</b>
<b>II.7.2 Mesure du Carbone Organique Total (COT).....</b>	<b>64</b>
<b>II.8 CONCLUSION.....</b>	<b>64</b>

### Chapitre III :

#### Elimination des colorants par Adsorption sur Charbon Actif

<b>III.1 INTRODUCTION .....</b>	<b>66</b>
<b>III.2 CARACTERISATIONS DU CHARBON ACTIF.....</b>	<b>66</b>
<b>III.2.1 Caractérisations physiques .....</b>	<b>66</b>
<b>III.2.1.1 Caractéristiques physico-chimiques du charbon.....</b>	<b>66</b>
<b>III.2.1.3 Spectroscopie infrarouge .....</b>	<b>66</b>
<b>III.2.1.3 Analyse par microscopie électronique à balayage.....</b>	<b>67</b>
<b>III.2.1.4 Analyse élémentaire.....</b>	<b>69</b>
<b>III.3 ÉLIMINATION DES COLORANTS PAR ADSORPTION SUR CHARBON ACTIF .....</b>	<b>70</b>

III.3.1 Adsorption en mode Batch.....	70
III.3.1.1 Essais préliminaires.....	70
III.3.1.2 Influence des paramètres opératoires.....	71
III.3.1.2.1 Influence de la concentration initiale en colorant .....	71
III.3.1.2.2 Influence de la concentration en adsorbant .....	72
III.3.1.2.3 Influence du pH .....	74
III.3.2 Équilibres d'adsorption .....	75
III.3.2.1 Modélisation des isothermes d'adsorption .....	77
III.3.3 Étude cinétique d'adsorption .....	80
III.3.3.1 Modélisation de la cinétique d'adsorption .....	84
III.3.3.2 Modèles de diffusion intra particulaire .....	89
III.3.3.2.1 Constante de vitesse de la diffusion intra particulaire.....	89
III.3.3.2.2 Coefficient de diffusion intra particulaire.....	92
III.4 CONCLUSION.....	96

## Chapitre IV :

### Application de la Photocatalyse à l'élimination des colorants

IV.1 INTRODUCTION .....	98
IV.1.1 Caractérisation du catalyseur élaboré .....	98
IV.1.1.1 Diffraction rayon X.....	98
IV.1.1.2 Identification par spectroscopie infrarouge .....	99
IV.1.1.3 Microscopie électronique à balayage (MEB).....	100
IV.1.2 Photodégradation du BB41 et du BY28 en batch .....	102
IV.1.2.1 Études préliminaires.....	102
IV.1.2.2 Étude paramétrique de la photo dégradation du BY28 et du BB41 en batch.....	105

IV.1.2.2.1 Effet de la concentration initiale en colorant .....	105
IV.1.2.2.2 Effet de la concentration du catalyseur .....	109
IV.1.2.2.3 Effet du pH .....	112
IV.1.3 Photodégradation du BB41 et du BY28 en continu .....	113
IV.1.3.1 Étude hydrodynamique du réacteur .....	113
IV.1.3.2 Modélisation de l'écoulement.....	115
IV.1.3.3 Étude paramétrique de la photo dégradation du BY28 et du BB41 dans le réacteur tubulaire .....	117
IV.1.3.3.1 Effet du débit de recirculation de la solution .....	117
IV.1.3.3.2 Effet de la concentration du catalyseur .....	119
IV.1.3.3.4 Effet du pH .....	121
IV.1.3.3.4 Effet de la concentration initiale en polluant .....	123
IV.1.4 Étude de la minéralisation du BB41 et BY28 .....	125
IV.1.5 Application de l'adsorption et la photo- catalyse solaire à un effluent réel de l'industrie de textile.....	126
<b>Conclusion Générale .....</b>	<b>128</b>
<b>Références Bibliographiques .....</b>	
<b>ANNEXES .....</b>	

# Liste des figures

## Chapitre I :

### Synthèse bibliographique sur les colorants et les procédés d'adsorption et de photocatalyse

Figure I.1 : Classification des isothermes d'adsorption (Sing et al., 1985). .....	19
Figure I.2 : Processus de préparation d'un charbon actif.....	26
Figure I.3 : Représentation schématique de la microstructure d'un charbon actif ( Bansal et al., 1988). .	28
Figure I.4 : Principe général de la photocatalyse sur un semi-conducteur. ....	32
Figure I.5 : Bandes électroniques d'un matériau semi-conducteur (Huchon., 2006).....	35
Figure I.6 : Représentation schématique de la structure d'une phase HDL (Djebbi.,2017).....	37
Figure I.7 : Schéma représentatif des polytypes possibles pour les HDL (Crepaldi et al.,1998). ....	37
Figure I.8 : Ordre local idéal pour les rapports $M^{II}/M^{III} = 2$ (a) et $M^{II}/M^{III} = 3$ (b), les cercles représentent les sphères de coordination autour de chaque cation $M^{II}$ et $M^{III}$ de $P_1$ à $P_5$ .....	39
Figure I.9 : Spectre solaire.....	45

## Chapitre II :

### Matériel et Méthodes

Figure II. 1 : Protocole expérimental de synthèse du photocatalyseur. ....	57
Figure II. 2 : Dispositif expérimental pour l'adsorption et la photocatalyse en mode batch, (1) Réacteur à double paroi, (2) Agitateur, (3) Système de refroidissement, (4) Support de l'installation. ....	59
Figure II. 3 : Réacteur photocatalytique de forme serpentin. (1) Réacteur catalytique, (2) Pompe (3) Agitateur, (4) Réservoir. ....	61
Figure II. 4 : Spectre d'absorption de BB41 (a) et BY 28 (b). ....	64

## Chapitre III :

### Élimination des colorants par Adsorption sur Charbon Actif

Figure III. 1 : Spectres IR des charbons : (a) traités avant adsorption ;(b) non traités ; (c) traités après adsorption. ....	68
Figure III. 2 : Visualisation des pores des charbons actifs par MEB. (a) Charbon non activé et (b) charbon traité à l'acide ortho phosphorique. ....	69
Figure III. 3 : Spectres d'énergie des charbons : (a) non traité à l'acide et (b) traité à l'acide. ....	69
Figure III. 4 : Rendement d'élimination du BB41 et BY 28 par adsorption sur charbon actif ( $C_o=100$ mg/L, pH libre et $C_{ad}=1g/L$ ). ....	71
Figure III. 5 : Effet de la concentration initiale sur l'adsorption du BY28 et du BB41 par le charbon actif. (Concentration du charbon actif = 1 g / L ; Température $20 \pm 2$ °C ; $V_{ag} = 300$ tr $min^{-1}$ ; temps de contact : 90 min ; $pH_{libre} = 5,4$ .....	72
Figure III. 6 : Effet de la concentration en charbon actif sur l'adsorption BY28 par le CA ( $C_o= 100$ mg/ L ; Température $20 \pm 2$ °C ; $V_{ag}= 300$ tr $min^{-1}$ ; temps de contact : 90 min et $pH= 5,6$ ).....	73
Figure III. 7 : Effet de la concentration en charbon actif sur l'adsorption BB 41 par le CA ( $C_o= 100$ mg / L ; Température $20 \pm 2$ °C ; $V_{ag}= 300$ tr $min^{-1}$ ; temps de contact: 90 min et $pH= 5,4$ ).....	74
Figure III. 8 : Effet du pH sur l'adsorption du BY28 par le charbon actif.....	75
Figure III. 9 : Effet du pH sur l'adsorption du BB41 par le charbon actif.....	75

Figure III. 10 : Isothermes d'adsorption du BY 28 et du BB41. ....	77
Figure III. 11 : Linéarisation du modèle de Langmuir du BY28 et du BB41. ....	78
Figure III. 12 : Linéarisation du modèle de Freundlich du BY28 et du BB41. ....	78
Figure III. 13 : Évolution du facteur de séparation en fonction de la concentration initiale pour le BY28 et BB41. ....	80
Figure III. 14 : Évolution de la quantité adsorbée des colorants cibles en fonction du temps sur le charbon actif pour les différentes concentrations de BY28 et BB41 ( $C_{ad}= 1g / L$ ; Température $20 \pm 2 ^\circ C$ ; $V_{ag}= 300 tr min^{-1}$ ; temps de contact= 90 min et pH= 5,4). ....	81
Figure III. 15 : Évolution de la quantité adsorbée des colorants cibles en fonction du temps sur le charbon actif pour les différentes concentrations de charbon actif ( $C_o= 100 mg / L$ ; Température $20 \pm 2 ^\circ C$ ; $V_{ag}= 300 tr min^{-1}$ ; temps de contact= 90 min et pH= 5,4). ....	82
Figure III. 16 : Évolution de la quantité adsorbée des colorants cibles en fonction du temps sur le charbon actif pour les différents pH ( $C_o= 100 mg / L$ ; Température $20 \pm 2 ^\circ C$ ; $V_{ag}= 300 tr min^{-1}$ ; temps de contact= 90 min et $C_{ad}= 1 g/L$ ). ....	83
Figure III. 17 : Évolution de $t/q_t$ en fonction de $t$ du BY28 pour les différents paramètres opératoires. ....	85
Figure III. 18 : Évolution de $t/q_t$ en fonction de $t$ du BB41 pour les différents paramètres opératoires. ....	87
Figure III. 19 : Modèle de diffusion intra particulaire de l'adsorption du BB41 pour la concentration initiale, masse de l'adsorbant et le pH. ....	93
Figure III. 20 : Modèle de diffusion intra particulaire de l'adsorption du BY28 pour la concentration initiale, masse de l'adsorbant et le pH. ....	94

## Chapitre IV :

### Application de la Photocatalyse à l'élimination des colorants

Figure IV. 1 : Diffractogramme des rayons X du catalyseur $ZnCr_2O_4$ . ....	99
Figure IV. 2 : Spectres IR du catalyseur $ZnCr_2O_4$ . ....	100
Figure IV. 3 : Microscopie électronique à balayage du catalyseur élaboré. ....	101
Figure IV. 4 : Spectres d'énergie du $ZnCr_2O_4$ . ....	101
Figure IV. 5 : Photolyse du BB41 et BY28 sous irradiation solaire et UV. ....	103
Figure IV. 6 : Adsorption du BB41 et BY28 sur ZnO et $ZnCr_2O_4$ . ....	103
Figure IV. 7 : Photocatalyse du BB41 et BY28 sur ZnO et $ZnCr_2O_4$ utilisant l'énergie solaire comme source d'irradiation. ....	104
Figure IV. 8 : Photocatalyse du BB41 et BY28 sur ZnO et $ZnCr_2O_4$ utilisant une lampe UV comme source d'irradiation. ....	104
Figure IV. 9 : Effet de la concentration du BB41 sur la cinétique de dégradation en batch utilisant la lampe UV. ....	106
Figure IV. 10 : Effet de la concentration du BB41 sur la cinétique de dégradation en batch utilisant l'énergie solaire. ....	107
Figure IV. 11 : Effet de la concentration du BY28 sur la cinétique de dégradation en batch utilisant la lampe UV. ....	107
Figure IV. 12 : Effet de la concentration du BY28 sur la cinétique de dégradation en batch utilisant l'énergie solaire. ....	108
Figure IV. 13 : Effet de la concentration du catalyseur sur la cinétique de dégradation du BY28 en batch utilisant l'énergie solaire. ....	110
Figure IV. 14 : Effet de la concentration du catalyseur sur la cinétique de dégradation du BY28 en batch utilisant la lampe UV. ....	110
Figure IV. 15 : Effet de la concentration du catalyseur sur la cinétique de dégradation du BB41 en batch utilisant l'énergie solaire. ....	111

Figure IV. 16 : Effet de la concentration du catalyseur sur la cinétique de dégradation du BB41 en batch utilisant la lampe UV. ....	111
Figure IV. 17 : Effet du pH sur la photodégradation du BB41. ....	112
Figure IV. 18 : Effet du pH sur la photodégradation du BY28 ....	113
Figure IV. 19 : Fonction de distribution du temps de séjour pour les différents débits. ....	115
Figure IV. 20 : Résultats de la DTS, expérimentaux et simulés par les modèles hydrodynamiques testés (mod <sub>1</sub> : piston avec dispersion axiale et mod <sub>2</sub> : N réacteurs parfaitement agités). ....	116
Figure IV. 21 : Effet du débit de recirculation sur la cinétique de dégradation du BB41 (C <sub>0</sub> =20mg/L, C <sub>cat</sub> =1 g/L et pH libre=5.45). ....	118
Figure IV. 22 : Effet du débit de recirculation sur la cinétique de dégradation du BY28 (C <sub>0</sub> =20mg/L, C <sub>cat</sub> =1 g/L et pH libre=5,6 ). ....	118
Figure IV. 23 : Évolution de la constante apparente de vitesse suivant le débit de recirculation (C <sub>0</sub> =20mg/L, C <sub>cat</sub> =1 g/L et pH libre). ....	119
Figure IV. 24 : Effet de la concentration du catalyseur sur la cinétique de dégradation du BY28(C <sub>0</sub> =20mg/L, Q= 2,4 L/min et pH libre). ....	120
Figure IV. 25 : Effet de la concentration du catalyseur sur la cinétique de dégradation du BB41(C <sub>0</sub> =20mg/L, Q= 2,4 L/min et pH libre). ....	120
Figure IV. 26 : Dégradation du BB41 et BY28 suivant le pH initial de la solution. ....	122
Figure IV. 27 : Effet de la concentration du BB41 sur la cinétique de dégradation ....	124
Figure IV. 28 : Effet de la concentration du BY28 sur la cinétique de dégradation (C <sub>cat</sub> =1g/L, Q= 2,4 L/min et pH libre). ....	124
Figure IV. 29 : Taux du COT au cours du temps pour le BB41 et le BY28. ....	125

# Liste des tableaux

## **Chapitre I :** **Synthèse bibliographique sur les colorants et les procédés d'adsorption et de photocatalyse**

Tableau I.1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante (Capon.,1999).....	6
Tableau I.2 : Classification chimique des colorants (Zeghache., 2019).....	7
Tableau I.3 : Classification tinctoriale des colorants (Zeghache.,2019).....	9
Tableau I.4 : Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents textiles.....	11
Tableau I.5 : Comparaison entre les procédés classiques de traitement des eaux (Abbas,2015).....	15
Tableau I.6 : Comparaison des deux types d'adsorption (Rouquerol et al., 2014). ....	17
Tableau I.7 : Classification des procédés d'oxydations avancées (Zaviska et al.,2009).....	31
Tableau I.8 : Exemples de photo-réacteurs solaire .....	44

## **Chapitre II :** **Matériel et Méthodes**

Tableau II. 1 : Caractéristiques des colorants textiles utilisés. ....	54
Tableau II. 2 : Propriétés physico-chimiques de (ZnO). ....	55
Tableau II. 3 : Produits chimiques utilisés pour la synthèse du catalyseur. ....	56
Tableau II. 4 : Propriétés physico-chimiques de (ZnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ). ....	56

## **Chapitre III :** **Élimination des colorants par Adsorption sur Charbon Actif**

Tableau III. 1 : Caractéristiques physico-chimiques des charbons.....	66
Tableau III. 2 : Identification des spectres IR des deux charbons. ....	67
Tableau III. 3 : Analyse élémentaire des charbons. ....	69
Tableau III. 4 : Condition opératoires pour l'étude de l'équilibre isotherme d'adsorption.....	75
Tableau III. 5 : Paramètres des modèles d'adsorption du BY28 et BB41.....	78
Tableau III. 6 : Évolution des constantes de la réaction de pseudo second ordre du BY28 en fonction des paramètres étudiés.....	87
Tableau III. 7 : Évolution des constantes de la réaction de pseudo second ordre du BB41 en fonction des paramètres étudiés.....	88
Tableau III. 8 : Valeurs des constantes de vitesse de diffusion intra particulaire et des coefficients de corrélation (R <sup>2</sup> ) pour l'adsorption du BY28 et BB41 pour les trois paramètres opératoires étudiés. ....	90
Tableau III. 9 : Valeurs de la constante de diffusion intra granulaire D. ....	95

## **Chapitre IV :**

### **Application de la Photocatalyse à l'élimination des colorants**

<b>Tableau IV. 1 : Condition opératoires pour l'étude préliminaire de la photocatalyse en batch.....</b>	<b>102</b>
<b>Tableau IV. 2 : Conditions opératoires pour l'étude de l'effet de la concentration des colorants sur la cinétique de dégradation.....</b>	<b>105</b>
<b>Tableau IV. 3 : <math>K_{app}</math> pour la photodégradation BB41 et BY28 à différents <math>C_0</math> en présence de <math>ZnCr_2O_4</math> .</b>	<b>109</b>
<b>Tableau IV. 4 : Tableau récapitulatif des paramètres de la DTS relatifs à la variation du débit.....</b>	<b>114</b>
<b>Tableau IV. 5 : Comparaison des deux modèles piston (mod<sub>1</sub>) et cascades de réacteurs (mod<sub>2</sub>). .....</b>	<b>117</b>
<b>Tableau IV. 6 : Paramètres de Langmuir-Hinshelwood pour le BB41 et BY 28. ....</b>	<b>123</b>
<b>Tableau IV. 7 : Caractéristiques physico-chimiques des rejets avant et après traitement. ....</b>	<b>126</b>

N° d'ordre:

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR**  
**ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

# *Remerciements*

*Avant tout, je dois remercier DIEU le tout puissant qui m'a donné l'envie, la force et la patience pour mener à terme le présent travail.*

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Génie de la Réaction, LGR de l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumedienne Alger. Au terme de ce travail, je tiens, d'abord, à remercier mon encadreur Madame BENSMAILI Aicha, Professeur à l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumedienne, de m'avoir accueillie au sein de son équipe. Je souhaite lui exprimer mes sincères et respectueuses reconnaissances et remerciements d'avoir bien voulu accepter l'encadrement de cette thèse et de m'avoir suivie et si bien orientée tout au long de ce travail. J'ai énormément appris à travers ses remarques bénéfiques de sa compétence et de son expérience pour accomplir cette thèse.

Je suis très reconnaissante à Madame RIHANI Rachida, Professeur à l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumedienne, qui a bien voulu me faire l'honneur de juger ce travail.

Je voudrais remercier sincèrement Messieurs HANINI Salah, Professeur à l'Université de Médéa , NACEUR Wahib Professeur à l'Université Saad Dahleb de Blida , BENYOUSSEF El-Hadi, Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique et à NASRALLAH Noureddine, Professeur à l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumedienne , pour l'intérêt et le temps qu'il ont consacré à l'examen de ce travail ; qu'ils trouvent ici le témoignage de ma profonde gratitude.

Que Madame BOUAFIA CHERGUI Souad, Maître de Conférences A, à l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumedienne, trouve ici l'expression de ma profonde et sincère reconnaissance pour avoir accepté de participer à ce jury.

Un grand merci à Mme HAMCHACHE Wahiba Ingénieur du laboratoire Génie de la Réaction (LGR) pour m'avoir supporté tout au long de ces années ainsi que pour sa précieuse aide et son soutien indéfectible.

J'exprime ma profonde reconnaissance envers tous ceux et celles qui ont participé à la réalisation de ce travail, en particulier Madame Professeur DIDAOUI Saéda, Monsieur Docteur BENZIANE Mokhtar, Monsieur Docteur KADMI Yacine, Monsieur Professeur TEGUAR Madjid et Monsieur Docteur MEKATEL Hadj.

Je n'oublie pas mes amies Chafia, Souad, Rachida et Hassiba, qui m'ont continuellement encouragée, aidée, conseillée et soutenue...ils (elles) se reconnaîtront certainement ! Sans oublier Rania, Rabie et mon petit Aymen. Je voudrais tout autant exprimer ma gratitude et reconnaissance à tous ceux qui m'ont accompagné et permis de mener à bien ce travail et à ceux qui ont contribué de près ou de loin à sa réalisation.

Enfin, je tiens à remercier du fond du cœur les membres de ma famille, qu'ils trouvent ici mes remerciements les plus chaleureux pour leurs soutiens et leurs présences. Un grand merci à mes parents Menana, Houria et Abd El Aziz de m'avoir encouragée et soutenue grand merci à mes frères Faical, Amine et Zine Eddinne mes sœurs Lamia, Hassiba et Ikram, ma belle-sœur Amina, Mon beau-frère Rachid ainsi que mes neveux Aberrahmane et Mohamed Samy, et toutes la famille AKHRIB, à qui je dédie ce travail en témoignage de ma profonde affection.

Les mots me manquent pour remercier, mon conjoint, AKHRIB Abdelhadi, qui par sa présence, sa patience, son soutien et sa compréhension qui m'ont permis d'accomplir ce travail.

Mention spéciale pour mes enfants, mes petits cœurs qui m'apportent tant de bonheurs, Nourhane, Maria et Mohamed Anis.

# *Nomenclature*

## NOMENCLATURE

### LETTRES LATINES :

- $C_i$  : Concentration initiale du polluant (mg /L)  
 $C_{ad}$  : Concentration de l'adsorbant (g /L)  
 $C_e$  : Concentration du polluant dans la phase liquide à l'équilibre (mg /L)  
 $C_s$  : Concentration de la solution à l'interface liquide-solide (mg/L)  
 $C_t$  : Concentration du polluant dans la solution à l'instant t (mg /L)  
 $C_{cat}$  : Concentration du catalyseur ( g/L)  
 $d_p$  : Diamètre moyen des particules adsorbantes (m)  
 $D$  : Coefficient de diffusion intragranulaire ( $m^2 s^{-1}$ )  
 $k_{app}$  : Constante de vitesse apparente ( $min^{-1}$ )  
 $k_r$  : Constante de vitesse de la réaction ( $min^{-1} g L^{-1}$ )  
 $K_1$  : Constante de vitesse selon le modèle pseudo-premier ordre ( $s^{-1}$ )  
 $K_2$  : Constante de vitesse selon le modèle pseudo-second ordre ( $g.mg^{-1} min^{-1}$ )  
 $K$  : Constante cinétique d'adsorption ( $L mg^{-1} min^{-1}$ )  
 $K_{ads}$  : Constante d'adsorption ( $L mg^{-1}$ )  
 $K_d$  : Constante de vitesse de diffusion intragranulaire ( $mg g^{-1} min^{-1/2}$ )  
 $K_f$  : Constante de Freundlich ( $mg^{1-1/n} g^{-1} L^{1/n}$ )  
 $K_L$  : Constante de Langmuir ( $L mg^{-1}$ )  
 $m$  : Masse de l'adsorbant (g)  
 $q_e$  : Quantité de polluant adsorbé par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre ( $mg g^{-1}$ )  
 $q_{e\ exp}$  : Quantité de polluant adsorbé par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre expérimentale ( $mg g^{-1}$ ).  
 $q_{e\ théo}$  : Quantité de polluant adsorbé par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre théorique ( $mg g^{-1}$ ).  
 $Q_{max}$  : Capacité ultime d'adsorption ( $mg g^{-1}$ )  
 $q_t$  : Quantité de polluant adsorbé par unité de masse d'absorbant à l'instant t ( $mg g^{-1}$ )  
 $Q_L$  : Débit volumique d'alimentation de l'effluent ( $L min^{-1}$ )  
 $t$  : Temps (min)  
 $\bar{t}_m$  : Temps de séjour moyen (min)  
 $V$  : Volume de la solution à traiter (L)  
 $E_{exp}(t)$  : Fonction de distribution des temps de séjour ( $s^{-1}$ )

### LETTRES GRECQUES :

- $\tau$  : Temps de passage (min )  
 $\sigma^2$  : Variance ( $min^2$ )

### ABREVIATION :

- BB41 : Bleu basique 41  
BY28 : Bleu basique 28  
CA : Charbon actif  
COT : Carbone organique total  
DCO : Demande chimique en oxygène  
DTS : Distribution des temps de séjour

## **Nomenclature**

---

MEB : Microscope électronique à balayage

POA : Procédés d'oxydation avancée

RSM : Erreur quadratique moyenne

# ***INTRODUCTION GENERALE***

### INTRODUCTION GENERALE

L'eau est une ressource précieuse et indispensable à la vie. La consommation de cette ressource a connu un accroissement considérable au cours de ces dernières décennies en raison de la croissance démographique, de l'industrialisation, de l'intensification de l'agriculture et de l'évolution des modes de consommation (ONU., 2010).

En effet, les effluents d'origine industrielle et agricole sont souvent chargés de polluants peu ou non biodégradables. Leur impact sur la faune et la flore est très néfaste. Une sensibilisation des acteurs socio-économiques et du public, accompagnée d'une sévère réglementation en rapport avec les rejets, contribueraient à lutter contre cette dérive et permettraient ainsi de sauvegarder ce qui peut encore l'être.

Parmi la charge polluante des effluents avant leur déversement dans les milieux naturels, l'industrie textile génère des rejets fortement chargés en colorants dans le milieu récepteur sans aucun traitement préalable engendrant une détérioration environnementale sans équivoque, ce qui explique les multiples efforts déployés par les chercheurs et les scientifiques à travers le monde pour mettre fin à ce danger qui menace notre environnement (Melo et al., 2018).

A l'instar des autres pays bien avancés au niveau de la protection de l'environnement, l'Algérie promulgue des lois qui contraindraient les industriels en fonction de leur activité à s'équiper d'unités de traitement des eaux usées pour diminuer la charge polluante des effluents avant leur déversement dans les cours d'eau ou dans la mer via les réseaux d'assainissement.

De ce fait, plusieurs méthodes biologiques, physiques et chimiques telles que la filtration sur des membranes, la biodégradation microbienne, l'ozonisation et l'oxydation ont été utilisées pour le traitement des effluents industriels (Grini.,2006). Néanmoins, beaucoup de ces techniques sont coûteuses, particulièrement lorsqu'elles sont appliquées aux effluents à haut débit (Rozada et al., 2003).

Dans ce contexte, les procédés d'adsorption et d'oxydation avancée s'avèrent être des techniques prometteuses pour l'élimination des polluants organiques (Benguella et al.,2009).

L'adsorption sur charbon actif est un procédé classique et bien connu, il est utilisé pour le traitement et la potabilisation de l'eau qui nécessite parfois une filtration en vue d'éliminer les micropolluants.

L'adsorption sur charbon actif est une technique de séparation clé dans l'industrie. L'adsorption est liée en premier lieu, à la mise au point d'adsorbants présentant des sélectivités très spécifiques, en particulier, les charbons actifs.

Ces derniers ont une structure microporeuse permettant une assez bonne sélectivité, une surface spécifique élevée et une stabilité chimique et thermique appréciables. Toutes ces caractéristiques confèrent aux charbons actifs le pouvoir d'adsorber des molécules organiques et inorganiques (Saygılı et al., 2018).

Dans le but d'obtenir un support adsorbant efficace et peu coûteux, nous avons été amenés à préparer un charbon actif à base d'une plante pharmaceutique après extraction de ces huiles essentielles (CHIH ou ARMOISE).

Les procédés d'oxydation avancée (POAs) sont des procédés de traitement d'eau ayant connus une évolution rapide au cours des vingt dernières années. Elles appartiennent à la dernière génération de techniques mises au point dans ce domaine. Elles ont pour but la minéralisation totale de polluants en CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O et composés inorganiques.

Si la charge polluante est trop élevée ou le débit trop important pour une minéralisation totale, elles visent au moins la dégradation des polluants en composés moins toxiques et si possible moins concentrés.

Ce sont des méthodes d'oxydation physico-chimique qui permettent la destruction des polluants cibles et non la séparation ou le changement de phase comme les procédés de séparation classique ou de transfert de matière.

Les méthodes fournissent une solution complète à l'abattement de pollution aqueuse et ne sont pas concernées par des problèmes d'élimination de déchets secondaires ou concentrés (filtrats, adsorbats, boues biologiques, etc....) (Melo et al., 2018). De plus, elles fonctionnent à température et pression ambiantes.

La photocatalyse comme procédé d'oxydation avancée, a été mise en œuvre pour traiter une variété de polluants organiques toxiques pour l'homme et l'environnement.

Ce procédé offre la possibilité d'une minéralisation plus ou moins complète du polluant, en mettant en jeu un catalyseur activé par un rayonnement ultraviolet.

Ses principaux avantages sont : un faible coût, une facilité d'initiation et d'arrêt de la réaction, une faible consommation en énergie, une large variété de polluants dégradables et une forte efficacité de minéralisation des polluants.

En revanche, son application reste encore limitée à des concentrations d'effluents faibles.

Les oxydes mixtes à base d'hydroxydes double laminaires ont attiré un grand intérêt durant les deux décennies passées en raison des applications potentielles dues à leurs propriétés uniques.

Il existe différentes méthodes de synthèse des HDL (co-précipitation, l'échange anionique et la calcination-reconstruction).

La méthode la plus utilisée est la co-précipitation des cations métalliques divalents et trivalents par ajout d'une espèce basique à une solution de sels correspondants (Feitknecht et al., 1942 ; Sato et al., 1988).

Dans ce présent travail, notre choix s'est fixé sur un hydroxyde double lamellaire (HDL) à base de Zn-Cr intercalé par des anions carbonates ( $\text{Zn-Cr-CO}_3$ ) et préparé par la méthode de co-précipitation, la phase HDL a été synthétisée avec un rapport molaire Zn/Cr ( $r=3$ ). Le photocatalyseur  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  a été préparé par calcination du précurseur ( $\text{Zn-Cr-CO}_3$ , Zn/Cr :  $r=3$ ).

Notre objectif est d'étudier les paramètres clés qui régissent les procédés d'adsorption sur charbon actif et de photocatalyse hétérogène pour le traitement d'une eau contaminée par des colorants (colorants azoïques) ayant une grande stabilité chimique et très utilisés dans l'industrie textile en Algérie.

Les composés cibles choisis sont : le jaune basique 28 (BY28) et le bleu basique 41 (BB41). Ce travail consiste à la préparation et à la caractérisation charbon d'un actif ainsi que l'étude de son application pour l'élimination des colorants textiles.

Différents paramètres réactionnels ont été considérés et variés. Ainsi, l'influence de la concentration initiale des colorants, la masse du charbon actif et le pH ont été observées sur les rendements d'élimination par adsorption.

Ce manuscrit s'organise autour de quatre chapitres, incluant une introduction et une conclusion générales ainsi que quelques perspectives pour la poursuite de ce travail de recherche.

- Le chapitre I est consacré à une étude bibliographique sur les colorants, leurs propriétés physico-chimiques et les impacts environnementaux. Les aspects généraux sur l'adsorption sur charbon actif et la photocatalyse hétérogène ont été abordés dans ce chapitre.
- Le chapitre II, porte sur une description ,des protocoles expérimentaux et des méthodes de caractérisation utilisées.
- Le chapitre III est réservé à la présentation et discussion des différents résultats obtenus par adsorption des colorants sur le charbon actif élaboré. Le protocole suivant a été adopté :
  - Elaboration des charbons actifs par voie chimique à partir d'une plante pharmaceutique.
  - Caractérisation des charbons élaborées par les techniques suivantes : la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage, la spectroscopie d'énergie dispersive (EDS) et la spectroscopie infrarouge.
  - Etude des cinétiques d'adsorption des colorants sur le charbon actif en modes batch.
- Le chapitre IV porte sur la dégradation des colorants par photocatalyse hétérogène :
  - La caractérisation du catalyseur élaboré par les différentes techniques citées ci-dessus a été effectuée.
  - La conception et la caractérisation hydrodynamique d'un nouveau type de réacteur photo-catalytique pour la dégradation solaire du BB41 et BY 28 utilisant un catalyseur à base d'HDL.
  - Les résultats et les tests préliminaires relatifs à la photodégradation des colorants dans le nouveau réacteur conçu sont présentés dans ce chapitre.

# **CHAPITRE I :**

**Synthèse bibliographique sur :**

- les colorants**
- les procédés d'adsorption**
- la photocatalyse**

## **I.1 INTRODUCTION**

L'industrie des colorants constitue aujourd'hui un domaine important 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. Ils servent aussi à préparer des peintures, des encres d'imprimerie, des vernis et, comme additifs, à colorer des produits alimentaires et pharmaceutiques. Ils sont utilisés dans l'industrie des cosmétiques, la coloration des métaux (aluminium anodisé), la photographie (sensibilisateurs), la biologie (coloration des préparations microscopiques), les indicateurs colorés, et certains d'entre eux sont employés en thérapeutique (antiseptiques, antimalariques, etc.).

Annuellement, plus de 100.000 colorants différents et des pigments comportant 700.000 tonnes du colorant sont produits dans le monde entier et 8 à 2% des colorants inutilisés sont directement déchargés dans les jets et les fleuves (Zhang., 2012 ; Kouhail et al.,2020). Ces décharges colorées sont connues pour être à l'origine de divers problèmes écologiques et, par conséquent, sanitaires par leurs effets toxiques et/ou cancérogènes. De ce fait, le traitement de ces effluents colorés est un impératif incontournable pour la protection de l'environnement.

Dans ce chapitre, une première partie est consacrée aux grandes familles chimiques de colorants qui constituent la grande part du marché des colorants industriels. Dans la deuxième partie les techniques de dépollution des rejets textiles les plus répandues, sont détaillées.

## **I.2 LES COLORANTS SYNTHETIQUES**

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Il possède des groupements, qui lui confèrent la couleur, appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation appelés auxochromes.

### **I.2.1 Généralités sur les colorants**

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (380- 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores (Bansal et Sud., 2012); la molécule colorante étant le chromogène. Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande plus la couleur sera intense (groupes chromophores classés par intensité décroissante dans le tableau I.1). D'autres groupes

d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore : ce sont les groupes auxochromes. (Turner,1988 ; Capon, 1999).

**Tableau I.1** : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante (Capon.,1999).

<b>Groupe chromophore</b>	<b>Groupe auxochrome</b>
N =N : Groupe azoïque	NH <sub>2</sub> : Amino
N =O : Groupe nitroso	NHCH <sub>3</sub> : Méthylamino
C = O : Groupe cétonique ou carbonyle	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> : Diméthylamino
C=C : Groupe vinyl(e)	OH: Hydroxyle
C =S: Groupe thiocarbonyle	OR: Alkoxy

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués : résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes. L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation (Pagga et al., 1986).

De manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, pérylène, etc.). Lorsque le nombre de noyaux aromatiques augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît et le système conjugué s'élargit. L'énergie des liaisons  $\pi$  diminue tandis que l'activité des électrons  $\pi$  ou n augmente et produit un

déplacement vers les grandes longueurs d'onde. De même, lorsqu'un groupe auxochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy, etc.) est placé sur un système aromatique conjugué il se joint à la conjugaison du système  $\pi$ , la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées (Welham.,2000 ; Duran et Monteagudo., 2007).

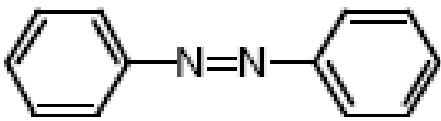
## **I.2.2 Classification des colorants**

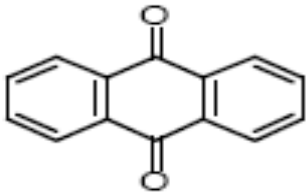
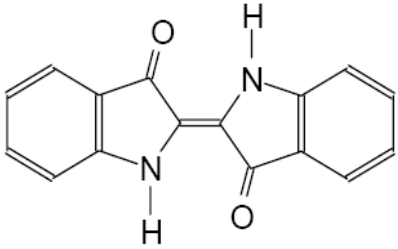
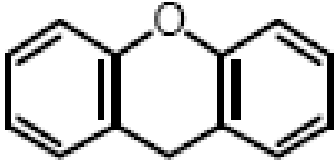
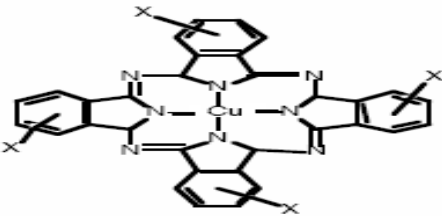
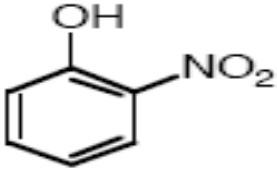
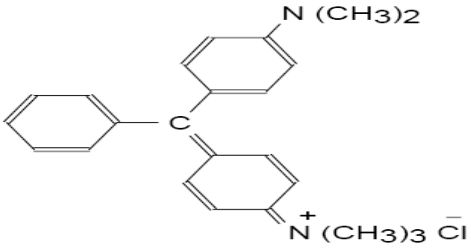
Contrairement à l'usage établi en chimie organique, la terminologie employée dans le domaine des colorants n'obéit à aucune règle absolue. Une classification rationnelle des matières colorantes organiques présente de grandes difficultés. Certains auteurs regroupent ces colorants d'après leur constitution chimique, en tenant compte de la nature des chromophores qui les composent : groupement azoïque, anthraquinone, triarylméthane et phtalocyanine (Seyewetz et Sisley., 1896) ; d'autres les regroupent d'après les diversités des technologies d'application : colorants anioniques (acides, à mordant-acide, directs, réactifs, de cuve, colorants au soufre) ou cationiques (basiques) (Colour Index.,1975). Les noms commerciaux rappellent les nuances, leur emploi principal ou le nom de leur inventeur. Les chiffres et les lettres qui suivent parfois le nom précisent la nuance ou certaines propriétés, comme la résistance à la lumière, ou, à divers agents.

### **I.2.2.1 Classification chimique**

La classification des colorants, selon leurs structures chimiques, repose sur la nature du groupe chromophore le tableau I.2 regroupe les caractéristiques des colorants.

**Tableau I.2 :** Classification chimique des colorants (Zeghache., 2019).

<b>Colorant</b>	<b>Caractéristique(s) et propriétés générales</b>
<p>Azoïque</p>  <chem>c1ccccc1N=Nc2ccccc2</chem>	<p>Présence d'un groupement fonctionnel azo (-N=N-) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Ces structures reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène et sont des systèmes aromatiques ou pseudo-aromatiques liés par un groupe chromophore azo.</p>

<p>Anthraquinonique</p> 	<p>D'un point de vue commercial, ces colorants sont les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale, dérivée de l'anthracène, montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines.</p>
<p>Indigoïde</p> 	<p>Appellation tirée de l'Indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du Bleu Indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise.</p>
<p>Xanthène</p> 	<p>Doté d'une intense fluorescence. Le composé le plus connu est la fluorescéine. Peu utilisé en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accidents maritimes ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie.</p>
<p>Phtalocyanine</p> 	<p>D'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.).</p>
<p>Nitré et nitrosé</p> 	<p>Relativement ancienne, ces colorants forment une classe très limitée en nombre, néanmoins, ils sont encore utilisés du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO<sub>2</sub>) en position ortho d'un groupement électro-donneur (hydroxyle ou groupes aminés).</p>
<p>Triphénylméthane</p> 	<p>Molécule dérivée du méthane dont les atomes d'hydrogène sont substitués par des groupes phényles substitués avec au moins un porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en para vis-à-vis du carbone méthanique. Le triphénylméthane et ses homologues constituent les hydrocarbures fondamentaux d'où dérivent toute une série de matières colorantes.</p>

### **I.2.2.2 Classification tinctoriale**

Les différentes catégories tinctoriales définies par les auxochromes sont données dans le tableau I.3.

**Tableau I.3** : Classification tinctoriale des colorants (Zeghache.,2019).

<b>Colorant</b>	<b>Caractéristiques et propriétés générales</b>
Acide	-Soluble dans l'eau grâce à ses groupes sulfonates ou carboxylates ; -Affinité élevée aux fibres textiles ; -Permet de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide).
Colorant à Mordant	-Caractérisé par la présence d'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.
Direct	-Capable de former des charges positives ou négatives électro statiquement attirées par les charges des fibres; -Affinité élevée pour les fibres cellulosiques sans application de mordant (teindre directement le coton); -Prix modéré, facilité d'application et faible solidité aux traitements de lavage.
Basique (cationique)	-Soluble dans l'eau (car c'est un sel d'amines organiques) ; -Forme des liaisons entre son site cationique et le site anionique de la fibre. -Faible résistance à la lumière.
De Cuve	-Insoluble dans l'eau ; -Utilisé pour l'application de l'indigo qui nécessite la préparation d'une cuve de bonne résistance aux agents de dégradation.
Dispersé	-Très peu soluble dans l'eau ; -Application sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture.
Réactif	-Caractérisé par la présence de groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanines; et/ou d'une fonction chimique réactive de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres; -Bonne solubilité dans l'eau.

## **I.3 TOXICITE DES COLORANTS**

Les colorants synthétiques représentent aujourd'hui un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne. Les colorants sont largement utilisés dans les imprimeries, les produits

alimentaires, cosmétiques et cliniques, mais en particulier dans les industries textiles pour leur stabilité chimique et la facilité de la synthèse et leur variété de couleurs. Cependant, ces colorants sont à l'origine de la pollution une fois évacués dans l'environnement (Franco et al., 2018). La production mondiale des colorants est estimée à plus de 800 000 tonnes/an et les colorants azoïques sont majoritaires et représentent 60-70 % de cette masse produite, près de 140.000 sont rejetés dans les effluents au cours des différentes étapes d'application et de confection (Mansour.,2011 ; Zollinger.,1987 ; Cooper., 1995).

Ces rejets, composés de surfactants, de composés biocides, de suspensions solides, d'agents de dispersion et de mouillage, de colorants et traces de métaux sont toxiques pour la plupart des organismes vivants.

L'effet d'exposition des ouvriers dans l'industrie de textile aux colorants a suscité un intérêt et une attention particulière à tous les niveaux, et ce, en vue du constat fait sur l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez les dits ouvriers. Malgré le fait que la plupart des colorants azoïques ne soient pas initialement toxiques, l'étude des cas a montré qu'une exposition prolongée aux colorants azoïques, notamment ceux à groupement amine libre est plutôt favorable à la maladie (Brown et al., 1993).

Selon l'EPA (Hernandez-Moreno et al.,1985), l'estimation des risques de cancer impose de fixer une concentration limite de 3,1 µg/L en colorant azoïque dans l'eau potable.

L'hétérogénéité de leur composition rend difficile voire quasiment impossible l'obtention de seuils de dépollution inférieurs ou égaux à ceux imposés par les normes environnementales, après traitement par les techniques traditionnelles. La législation sur les rejets d'eaux résiduaires devient de plus en plus stricte. L'Algérie est dotée d'une réglementation 06-141 du 19 Avril 2006 sur les rejets d'effluents textiles dans le milieu hydrique. Le tableau I.4 précise les limites réglementaires de rejets d'effluents textiles.

**Tableau I.4 :** Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents textiles

(Journal officiel de la république Algérienne N° 26 décret exécutif n° 06-141 du 20 Rabie El  
Aouel 1427 correspondant au 19 avril 2006 définissant les valeurs limites des rejets  
d'effluents liquides industriels).

<b>Paramètre</b>	<b>Unité</b>	<b>Valeur limite</b>	<b>Tolérance aux valeurs limites anciennes installations</b>
Température	°C	30	35
pH	-	6,5-8,5	6-9
DBO <sub>5</sub>	mg O <sub>2</sub> /L	150	200
DCO	mg O <sub>2</sub> /L	250	300
Matière décantable	mg /L	0,4	0,5
Matière non dissoute	mg/L	30	40
Oxydabilité	mg /L	100	120
Permanganate	mg /L	20	25

#### **I.4 PROCÉDES D'ÉLIMINATION DES REJETS TEXTILES**

Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduit à la conception d'une chaîne de traitement qui assurent l'élimination des différents polluants par étapes successives.

La première étape 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 deuxième étape dans les industries textiles, se divisent en trois catégories : physique, chimique et biologique (Barclay et al ., 2000 ;Kurbus et al .,2002 ; Ayed et al., 2020 ; Roy Sengupta et al., 2018).

#### **I.4.1 Procédés physico-chimiques**

Il s'agit des procédés qui regroupent les technologies membranaires, les techniques d'adsorption, d'échange d'ions ainsi que les procédés de séparation solide-liquide (précipitation, coagulation, floculation et décantation).

##### **I.4.1.1 Adsorption**

L'adsorption constitue aujourd'hui une des techniques de séparation les plus importantes, en particulier parmi les techniques qui ne sont pas basées sur l'équilibre liquide vapeur. Elle est largement utilisée pour la séparation et la purification des gaz et des liquides dans des domaines très variés, allant des industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques.

L'adsorption est définie comme étant la fixation des molécules de solutés (contenues dans une phase liquide ou gazeuse) à la surface d'un solide par l'intermédiaire de liaisons de type Van der Waals ou chimique. Le processus d'adsorption se produit jusqu'à l'obtention d'un état d'équilibre auquel correspond une concentration bien déterminée du soluté.

L'adsorbant le plus fréquemment utilisée dans le traitement des effluents industriels reste le charbon actif. Celui-ci présente une bonne capacité de fixation des colorants (Wekoyeet al.,2020).

##### **I.4.1.2 Echange d'ion**

Les échangeurs d'ions sont des substances insolubles possédant dans leur structure moléculaire des groupements acides ou basiques capables de permuter, sans modification de leur structure physique, les ions positifs ou négatifs fixés à ces groupements. Les premiers échangeurs d'ions utilisés étaient des substances naturelles à base de silico-aluminates (zéolithes, argiles, etc.).

##### **I.4.1.3 Coagulation, Floculation-Electrocoagulation**

Sous le terme de coagulation - floculation, on entend tous les processus physico-chimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en suspension fines sont transformés par des flocculants chimiques en espèces plus visibles et séparables (les floccs). Les floccs formés sont séparés par décantation et filtration puis évacués. Les coagulants inorganiques tels que l'alun sont les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants de cuve et au soufre, mais sont totalement inefficaces pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques (Hao et al., 2000 ; Robinson et al., 2001 ;

Vendevivere et al., 1998). Par ailleurs, la coagulation - floculation ne peut pas être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau. Enfin, d'importantes quantités de boue sont formées avec ce procédé, leur réutilisation reste la seule issue mais demande des investissements supplémentaires pour les régénérer.

#### **I.4.1.4 Electrocoagulation**

L'électrocoagulation est une technique de traitement de l'eau polluée qui a montré son efficacité pour le traitement de certains polluants solubles ou colloïdaux, tels que ceux rencontrés dans des rejets contenant des métaux lourds, des composés organiques, des huiles et des suspensions.

Le principe du procédé d'électrocoagulation est basé sur le principe des anodes solubles. Il s'agit d'imposer un courant (ou potentiel) entre deux électrodes (généralement en fer ou en aluminium) immergées dans un électrolyte contenu dans un réacteur pour générer, in situ, des ions ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ), susceptibles de produire un coagulant en solution et de provoquer une coagulation floculation des polluants que l'on souhaite éliminer (Hakizimana et al., 2016).

#### **I.4.1.5 Photocatalyse**

La photocatalyse hétérogène est un procédé qui se développe rapidement dans l'ingénierie environnementale. Cette technique de dépollution sort des laboratoires et fait son entrée dans plusieurs secteurs d'activité industrielle, y compris les systèmes de purification de l'air. Ses avantages principaux sont : faible coût, facilité d'initiation et d'arrêt de la réaction, la faible consommation en énergie, variété de polluants dégradables et efficacité de la minéralisation des polluants. En revanche, son application reste encore limitée à des débits et des concentrations d'effluents faibles (Simon et al., 2008).

#### **I.4.2 Procédés biologiques**

Les procédés de traitement des effluents par voie biologique sont utilisés pour le traitement des eaux résiduaires urbaines. Le traitement des contaminants repose sur l'utilisation de microorganismes qui dégradent les polluants organiques en composés moins toxiques ou les minéralisent en dioxyde de carbone, eau et sels inorganiques. Ces procédés ne sont pas toujours applicables sur les effluents industriels en raison des fortes concentrations de polluants, de la toxicité ou de la très faible biodégradabilité. Dans ce cas, la meilleure approche est de prétraiter partiellement ces effluents réfractaires par des technologies

d'oxydation afin de produire des intermédiaires biodégradables qui incluent les procédés de dégradation photochimique (UV/O<sub>3</sub>, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) et oxydation chimique (O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>) (Abdulbasit et al.,2015 ; Oh et al.,2014).

Une comparaison entre l'ensemble des procédés classiques de traitements des eaux est présentée dans le tableau I.5.

## **I.5 CONCLUSION**

Cette étude bibliographique succincte montre que les colorants synthétiques organiques sont des composés utilisés dans de nombreux secteurs industriels. On les retrouve ainsi dans le domaine automobile, chimique, papeterie et plus particulièrement le secteur du textile, où toutes les gammes de nuances et de familles chimiques existent. Les affinités entre le textile et les colorants varient selon la structure chimique des colorants et le type de fibres sur lesquelles ils sont appliqués. Il n'est pas rare de constater qu'au cours des processus de teinture, 15 à 20% des colorants, et parfois jusqu'à 40% pour les colorants soufrés et réactifs, sont évacués avec les effluents qui sont dans la plupart du temps directement rejetés vers les cours d'eau sans traitement préalable.

Ces rejets colorés posent un problème esthétique mais également sanitaire car un grand nombre de ces colorants ou leurs produits de transformation environnementale sont toxiques. Comme tous les composés organiques dangereux pour l'homme, les colorants synthétiques requièrent des traitements spécifiques.

La mise en œuvre de procédés capables d'éliminer ces colorants s'avère nécessaire. Les techniques de l'adsorption et la photocatalyse hétérogène semblent être bien adaptées à l'industrie textile à cause de leur efficacité prouvée dans l'élimination de polluants organiques et également pour des considérations économiques.

Une technique de traitement adaptée aux colorants doit avant tout, dégrader les molécules jusqu'à complète minéralisation afin d'éviter la formation de sous-produits plus dangereux que les composés initiaux.

**Tableau I.5 :** Comparaison entre les procédés classiques de traitement des eaux  
(Abbas,2015).

<b>Procédés</b>	<b>Caractéristiques</b>	<b>Avantages</b>	<b>Inconvénients</b>
Physiques	-Non dégradatifs	-Séparation des polluants particuliers ou dissous	-Coût d'investissement et énergétique élevé. -Génération des concentrât
Biologiques	-Utilisation de cultures bactériennes	-Peu onéreux. - Élimination de $\text{NH}_3, \text{NH}_4^+$ , du fer et de la matière organique biodégradable.	-Production importante de boue. Inefficaces en présence de polluants toxiques et non biodégradables.
Physico-chimiques	-Fixation des polluants par coagulation et séparation des floccs formés -Utilisation d'un oxydant ( $\text{Cl}_2, \text{ClO}_2, \text{O}_3$ )	-Séparation des polluants en suspension et des particules colloïdales - Oxydation chimique des polluants -Peu ou pas de déchets	-Utilisation de produits chimiques. -Formation de boues. -Oxydation partielle (formation d'intermédiaires). -Gestion des oxydants.

## **I.6 ASPECTS GÉNÉRAUX DE L'ADSORPTION ET LA PHOTOCATALYSE HÉTÉROGÈNE**

### **I.6.1 Introduction**

Dans ce chapitre, nous nous limiterons en premier lieu à la description des deux techniques de traitement intervenant dans le procédé appliqué pour décontaminer une eau chargée en colorants dans le cadre de notre étude, il s'agit des procédés de séparation physique (Adsorption) et chimique (photocatalyse).

La seconde partie porte sur les données de l'adsorption, des adsorbants et plus particulièrement des charbons actifs et des concepts de base de la photocatalyse à prendre en considération.

Enfin, les derniers paragraphes du chapitre expliquent le choix des matériaux sélectionnés pour cette étude.

Comme il est connu, le phénomène d'adsorption regroupe plusieurs mécanismes tels que la complexation à la surface, la diffusion, l'échange ionique et l'adsorption,.. etc. Nous nous intéressons seulement aux travaux réalisés sur des charbons avec différents adsorbats, en particulier les colorants. La valorisation de différents déchets, tels que ceux issus de l'industrie du pétrole et des huiles lubrifiantes, connaît actuellement un départ important. Les charbons actifs sont de loin les adsorbants les plus fabriqués et les plus utilisés industriellement. Ils sont préparés à partir de matériaux carbonés de nature minérale ou organique, carbonisés puis activés par des méthodes physiques ou chimiques.

### **I.6.2 Généralités sur l'adsorption sur charbon actif**

L'adsorption est un phénomène d'interface, pouvant se manifester entre un solide et un gaz, ou entre un solide et un liquide. Il ne faut pas le confondre avec l'absorption phénomène de profondeur dans lequel la molécule pénètre à l'intérieur du complexe moléculaire. Le terme surface doit s'étendre à la totalité de la surface externe géométrique et de la surface interne, engendrée par les fissures, cavernes ou capillaires. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physicochimiques de l'adsorbât (Robert., (1996) ; Rouquerol et al.,2014). Ce phénomène spontané provient de l'existence, à la surface du solide et de forces non compensées, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption : la chimisorption et la physisorption.

On utilise couramment le procédé d'adsorption pour éliminer les substances humides (responsable de la couleur), les goûts, les odeurs, les phénols et les crésols, ainsi que plusieurs substances non biodégradables.

Les adsorbants sont caractérisés par leurs aspects extérieurs telles que la surface spécifique et/ou la polarité. Une importante surface spécifique est préférable pour avoir une grande capacité d'adsorption

Le tableau I.6 résume une comparaison entre les deux types d'adsorption.

**Tableau I.6 :** Comparaison des deux types d'adsorption (Rouquerol et al., 2014).

<b>Propriétés</b>	<b>Physisorption</b>	<b>Chimisorption</b>
Liaisons	Van Der Waals	Chimique
Température du processus	Relativement basse	Plus élevée
Chaleur d'adsorption	1 à 10 kcal.mol <sup>-1</sup>	>10 kcal.mol <sup>-1</sup>
Processus de désorption	Difficile	Difficile
Cinétique	Très rapide	Lente
Formation des couches	Multicouches	Monocouche
Réversibilité	Réversible	Irréversible

On distingue deux sortes d'adsorbants :

- Les adsorbants polaires tels que les charbons actifs, les zéolithes, les alumines, les gels de silice et les argiles activées qui ont plus d'affinité avec les substances polaires.
- Les adsorbants non polaires tels que les adsorbants carbonés, ont plus d'affinité avec les substances hydrophobes.

Dans le cadre de notre travail, nous nous focalisons sur l'adsorption liquide/solide. Le support solide est l'adsorbant, tandis que le composé fixé est appelé adsorbât.

### **I.6.2.1 Type d'isotherme d'adsorption**

Les isothermes d'adsorption sont les plus souvent utilisées pour présenter les phénomènes d'adsorption, ce sont des courbes représentant la quantité d'adsorbât ( $q_e$ ) retenue à température constante par unité de masse ou de volume d'adsorbant en fonction de la concentration de l'adsorbât à l'équilibre ( $C_e$ ). L'examen d'un grand nombre de résultats publiés par différents auteurs a permis à BRUNAUER, EMMET et TELLER (Giles et Smith., 1974) de proposer cinq types d'isothermes différents (Figure I.1) :

### **Isotherme type I**

Typique d'une adsorption en monocouche, l'isotherme type I correspond au remplissage de micropores avec saturation lorsque le volume est totalement rempli. Ce type d'isotherme est caractéristique pour l'adsorption sur les charbons microporeux et les zéolites.

### **Isotherme type II**

C'est la plus fréquemment rencontrée, elle s'obtient sur les solides non poreux ou à macro pores de diamètre supérieure à 500 Å. Les polycouches n'apparaissent que lorsque la surface est entièrement recouverte d'une couche mono moléculaire, le point d'inflexion indique le remplissage de la première mono couche adsorbée.

### **Isotherme type III**

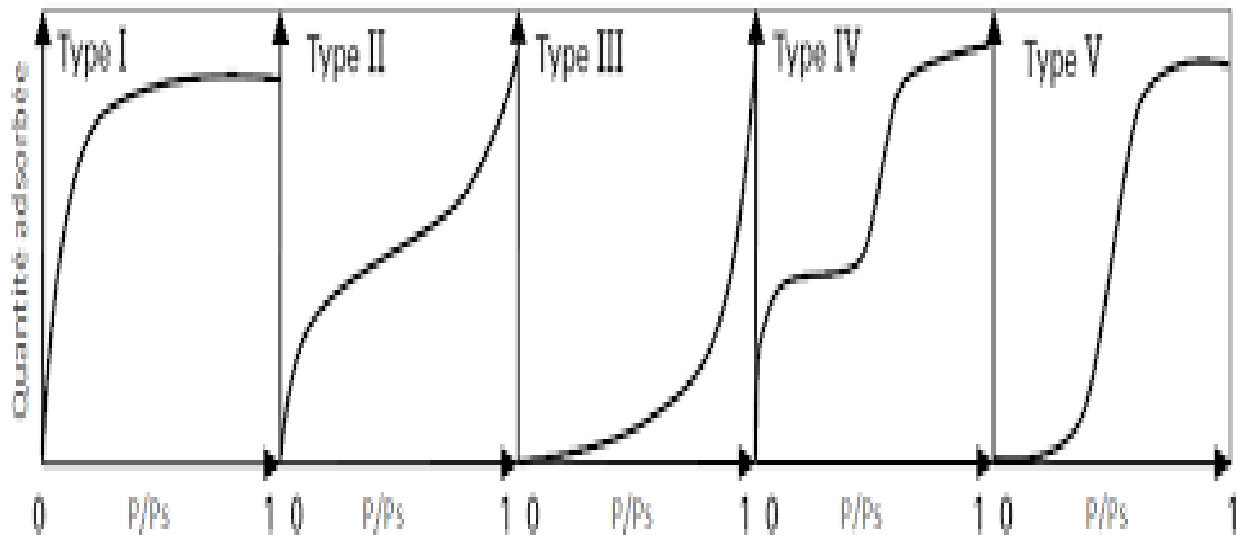
Cette isotherme est relativement rare et indique la formation de couches polymoléculaires, dès le début de l'adsorption et avant que la surface ne soit recouverte complètement d'une couche mono-moléculaire. Un tel comportement suggère que la surface ne soit pas homogène et que l'adsorption se fait sur des sites préférentiels où les forces d'attraction sont les plus intenses.

### **Isotherme type IV**

Cette isotherme se produit sur des solides ayant des pores de diamètre compris entre 15 et 1000 Å. Par augmentation de la pression, il y'a formation de couches polymoléculaires à l'intérieur des pores et donc un remplissage préférentiel de ces pores. Lors de la désorption, on observe un phénomène appelé hystérésis, la courbe de désorption ne coïncide pas avec la courbe d'adsorption.

### **Isotherme de type V**

Ce type d'isotherme est aussi caractéristique des solides poreux, ayant des diamètres de pores du même ordre que ceux des solides donnant des isothermes de type IV, cette isotherme est similaire à l'isotherme type III aux faibles pressions, c'est-à-dire que la polycouche démarre bien que la monocouche ne soit totalement formée.



**Figure I.1** : Classification des isothermes d'adsorption (Sing et al., 1985).

### **I.6.2.2 Modélisation des isothermes d'adsorption**

Plusieurs modèles caractéristiques pour décrire les isothermes d'adsorption de gaz sur des solides ont été proposés et leurs validités ont été vérifiées dans le cas du système solide liquide décrivant ainsi la relation entre la masse de l'adsorbât fixé à l'équilibre et la concentration sous laquelle elle a eu lieu.

Les équations les plus utilisées pour décrire l'adsorption des substances organiques sont celles de Langmuir et Freundlich.

#### **I.6.2.2.1 Modèle de Langmuir**

Le modèle théorique proposé par Langmuir, décrit une isotherme d'adsorption en couche mono moléculaire basée sur les hypothèses suivantes (Tofan et al.,2013) :

- Existence de plusieurs sites d'adsorption à la surface de l'adsorbant ;
- Absorption d'une seule molécule par chacun des sites ;
- Possession pour chacun de ces sites de la même affinité pour les impuretés en solution (énergie d'adsorption constante) ;
- Absence d'interaction entre molécules adsorbées (l'activité à un site donné n'affecte pas l'activité aux sites adjacents).

Le modèle est défini par la relation (I.1) suivante :

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

Avec :

$q_e$  : quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbat à l'équilibre ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )

$q_m$  : capacité maximale d'adsorption ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )

$C_e$  : concentration résiduelle de la solution à l'équilibre ( $\text{mg/L}$ )

La linéarisation de cette équation permet de déduire graphiquement  $q_m$ ,  $b$ .

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot b \cdot C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (I.2)$$

#### **I.6.2.2.2 Modèle de Freundlich**

L'équation de Freundlich strictement empirique, représente la plupart des phénomènes d'adsorption mono couche à l'équilibre ; la relation de Freundlich est définie par (Ho.,2000 ; Liu.,2007) selon l'équation ci-dessous :

$$q_e = K(C_e)^{1/n} \quad (I.3)$$

Où :

$K$  ( $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) et  $n$  sont des constantes caractéristiques, associées respectivement à la capacité d'adsorption et à l'affinité d'adsorption.

La linéarisation de cette équation conduit à l'équation suivante :

$$\ln(q_e) = \ln(K) + \frac{1}{n} \ln(C_e) \quad (I.4)$$

### **I.6.3 Cinétique d'adsorption**

En général, on admet que le processus dynamique de l'adsorption aussi bien en phase liquide qu'en phase gazeuse comporte trois étapes :

- Transfert de masse externe de la phase liquide à la surface du solide ;
- Transfert de masse interne dans le système poreux de l'adsorbant ;

- Réaction d'adsorption.

Pour chacune des trois étapes, les paramètres liés à la cinétique d'adsorption et au transfert de matière sont évalués à l'aide de modèles classiques, basés sur les lois de Fick.

### **I.6.3.1 Réaction d'adsorption**

La dernière étape est la réaction d'adsorption, elle implique la fixation du soluté sur les sites actifs de la particule solide. Cette étape étant considérée extrêmement rapide, la vitesse globale d'adsorption dépend donc essentiellement des phénomènes de transfert (Ho et al.,1999). Par ailleurs elle est régie par le régime de turbulence, la concentration de la solution, la quantité et les caractéristiques de l'adsorbant (porosité et surface spécifique) et le nombre de sites actifs disponibles.

Lagergren (1898) a proposé pour une cinétique de pseudo premier ordre, sous forme de l'équation suivante :

$$\log\left(\frac{q_e - q_t}{q_e}\right) = - \frac{K_1}{2,3} t$$

(I.5)

Avec

$q_e$  : quantité de soluté adsorbée par unité de masse à l'équilibre ( $\text{mg.g}^{-1}$ )

$q_t$  : quantité de soluté adsorbée par unité de masse à l'instant  $t$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ )

$K_1$  : constante de vitesse d'adsorption ( $\text{s}^{-1}$ )

La constante de vitesse d'adsorption  $K_1$  est déduite de la pente de la droite représentant  $\log [(q_e - q_t) / q_e]$  en fonction du temps.

Pour les réactions du second ordre, l'équation (I.6) ci-après, décrit un large ensemble de résultats d'adsorption dans des matériaux (Ho.,1999 ; Wekoye.,2020) :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \tag{I.6}$$

La constante de vitesse d'adsorption  $K_2$  en ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ) est déterminée à partir de l'ordonnée à l'origine de la droite représentant  $t/q_t$  en fonction de  $t$ .

### **I.6.3.2 Transfert de matière interne**

#### **I.6.3.2.1 La constante de vitesse de diffusion $K_d$**

L'adsorption est un phénomène complexe, qui suit généralement un chemin faisant intervenir la combinaison d'adsorption de surface et la diffusion dans les pores. L'extension d'une diffusion particulière au procédé total peut être évaluée par le modèle de Weber et Morris (Wu et al, 2009) suivant l'expression :

$$\frac{C_t}{C_0} = K_d t^{1/2} + b \quad (\text{I.7})$$

Où :

$C_t$  : représente la concentration du soluté au temps  $t$  (mg/L)

$C_0$  : la concentration initiale du soluté ( $\text{mg.g}^{-1}$ )

$K_d$  : la constante de vitesse de diffusion ( $\text{min}^{-1/2}$ )

$b$  : constante due à la présence d'une résistance dans le film liquide.

La pente de la droite, représentant l'évolution de  $C_t/C_0$  en fonction de  $\sqrt{t}$  est égale à la constante de vitesse de diffusion intra particulaire  $K_d$ .

#### **I.6.3.2.2 Coefficient de diffusion intra granulaire $D$**

La cinétique de pénétration d'un liquide ou d'un gaz dans un milieu poreux a fait l'objet d'un grand nombre d'étude (Al-Ghouti et al., 2005) où divers modèles phénoménologiques sont proposés sans qu'aucune théorie définitive n'en ressorte.

Une solution simplifiée du problème consiste à considérer les particules de l'adsorbant comme des sphères dans lesquelles le liquide (ou le gaz) diffuse selon les lois classiques de Fick :

$$J = -D \text{ grad } C \quad (\text{I.8})$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\text{div}(J) \quad (\text{I.9})$$

Avec :

J : flux de diffusion de la substance considérée

D : coefficient de diffusion en (cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>)

C : concentration de la substance en (g.cm<sup>-3</sup>)

Pour une particule sphérique de rayon r<sub>0</sub> traitée en coordonnées polaire, conduit à l'expression suivante :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \left( \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (\text{I.10})$$

Moyennant les conditions aux limites :

$$r > r_0 \quad \text{à } t = 0 \quad C(r) = C_0$$

$$0 < r < r_0 \quad \text{à } t = 0 \quad C(r) = 0$$

$$r = r_0 \quad \text{à } t \rightarrow \infty \quad C(r) = C_e$$

La solution de l'équation (I.10) donne la fonction C (r, t) dont l'intégration entre les bornes r=0 et r=r<sub>0</sub> conduit à l'expression suivante :

$$F(t) = \frac{C_0 - C_t}{C_0 - C_\infty} = 1 - \left[ \frac{6}{\pi^2} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \left( \frac{1}{n^2} \right) \cdot \left( \exp \left( \frac{-D \cdot \pi^2 \cdot n^2 \cdot t}{r_0^2} \right) \right) \right] \quad (\text{I.11})$$

F (t) : représente la fraction de polluant adsorbé au temps t

$$F(t)=0 \text{ pour } t=0$$

$$F(t)=1 \text{ pour } t \rightarrow \infty$$

L'équation (I.11) est en général utilisée sous sa forme simplifiée (équation II.12) (Al-Ghouti et al., 2005).

$$F(t) = \left[ 1 - \exp \left( \frac{-D \cdot \pi^2 \cdot t}{r_0^2} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{I.12})$$

En portant  $\ln [1 - F^2 (t)]$  en fonction de  $t$ , la pente de la droite obtenue conduit à la valeur du coefficient de diffusion  $D$ .

## **I.7 LES ADSORBANTS**

Le choix d'un adsorbant adéquat pour effectuer une séparation des polluants en milieu aqueux dépend de plusieurs critères à savoir la capacité d'adsorption, la cinétique d'adsorption, le degré de sélectivité, la composition chimique à sa surface, les propriétés mécanique et thermique de l'adsorbant (résistance mécanique, chaleur d'adsorption, résistance thermique, conductivité thermique), ainsi que le coût de l'adsorbant (Yousef et al.,2019). Ce choix est souvent limité à des matériaux poreux dont les plus traditionnels sont les charbons actifs, les alumines activées, les gels de silice, les argiles activées et les zéolites. Parmi ces derniers, le charbon actif occupe une place de choix, en raison de son faible coût de production et de sa capacité d'adsorption élevée vis à vis de nombreux polluants chimiques.

La production mondiale en charbon actif est estimée à environ 100 000 tonnes/an (Samsuri et al., 2014). Le charbon actif est l'un des plus anciens adsorbants industriels, il est obtenu à partir d'un grand nombre de matériaux contenant du carbone organique. On distingue trois origines de charbon actif : minérale, animale et végétale (Sun et Meunier 2007) :

### **- Charbons actifs d'origine minérale**

Les charbons actifs minéraux ou charbons fossiles qui se sont formés par décomposition de débris végétaux en milieu anaérobiques sous l'action prolongée de divers agents de natures biologique, chimique ou physique.

### **- Charbons actifs d'origine animale**

Ils sont obtenus par la carbonisation d'os en l'absence d'air, après avoir extrait les matières grasses par des solvants. Le produit obtenu après carbonisation contient 9 à 10% de carbone et 75 à 82% de phosphate tricalcique, sa surface spécifique est de l'ordre de  $120\text{m}^2/\text{g}$ .

## **- Charbons actifs d'origine végétale**

Ce sont des charbons obtenus par pyrolyse sous atmosphère inerte, jusqu'à 800°C (Kosheleva et al, 2019 ; Samsuri et al.,2014 ; Yousef et al.,2019). Pour des raisons économiques, les matières premières principalement utilisées pour l'obtention de ce type de charbon sont le bois, la houille, le lignite des résidus pétroliers et la coque de noix de coco.

### **I.7.1 Préparation du charbon actif**

Le charbon actif est un squelette carboné qui, par oxydation ménagée, a acquis une intense porosité. Sa structure est voisine de celle du graphite. Elle se présente sous la forme d'un empilement de couches successives planes d'atomes de carbone ordonnés en hexagones réguliers.

Le charbon actif se produit à partir de toute matière organique végétale riche en carbone :(bois, écorce, pâte de bois, coques de noix de coco, coques de cacahuètes, noyaux d'olives, ou bien de houille, tourbe, lignite et résidus pétroliers). Ces matières premières sont transformées en CA en deux étapes :

- 1- Pyrolyse du précurseur afin de produire un résidu carboné ;
- 2- Activation réalisée par voies physique et /ou chimique.

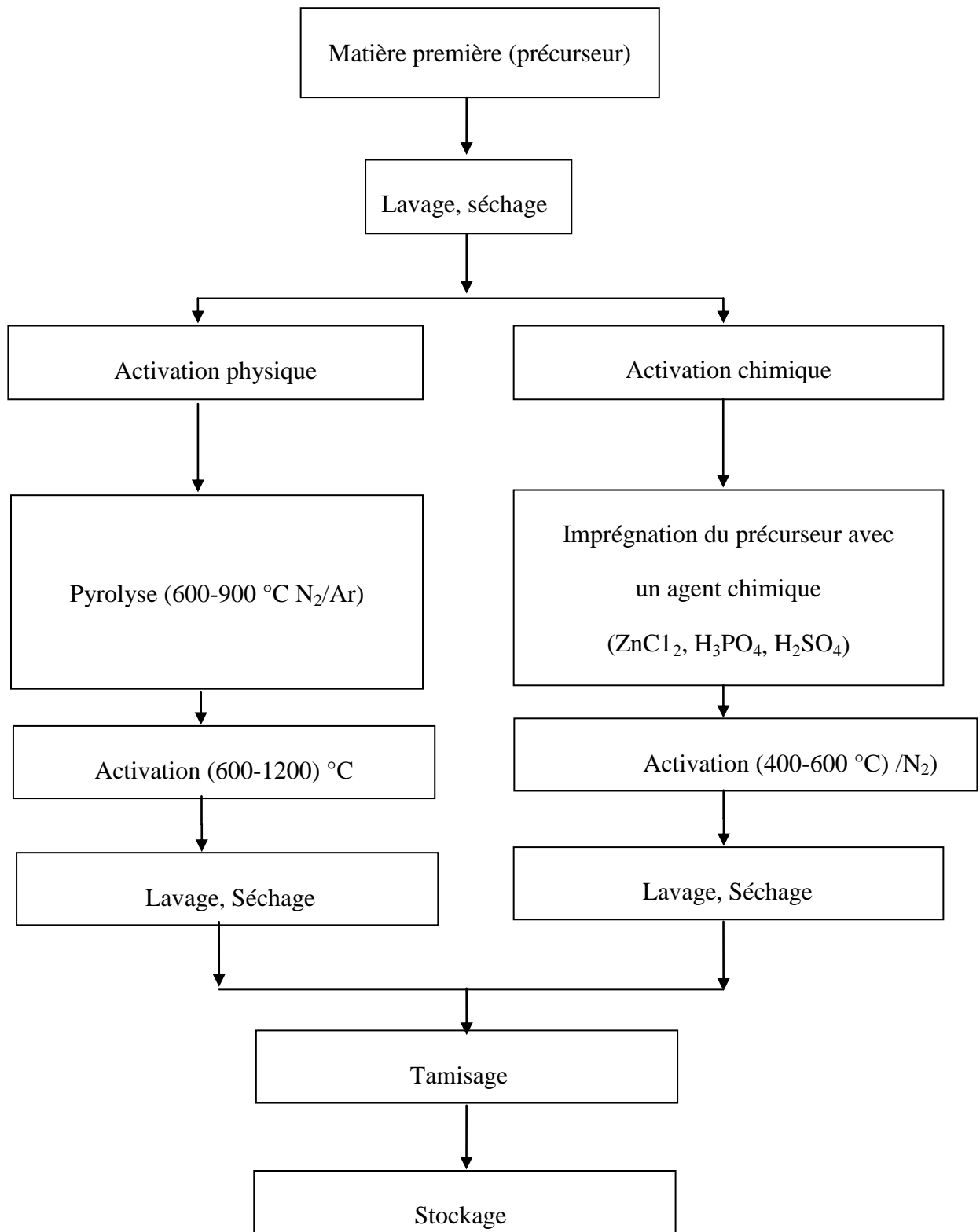
La figure I.2 illustre le processus général de préparation d'un charbon actif.

## **- Pyrolyse**

La pyrolyse est le processus dans lequel un échantillon est soumis à des températures élevées comprises entre 400 et 1100°C sous atmosphère inerte, de manière à obtenir un produit carboné solide, ainsi que des composés volatils (liquides et gazeux). Le but de la pyrolyse est d'obtenir un produit fortement carboné, avec une microporosité rudimentaire qui peut être ensuite développée dans le processus d'activation (Bouchelta et al.,2012 ; Rios et al., 2006).

Le produit d'une pyrolyse est fortement influencé par la vitesse de chauffage et par la température finale. Pour des vitesses de chauffage douces on obtient, en général, peu de composés volatils et on retient, dans une certaine mesure, la structure originale. Le contraire

est observé au fur et à mesure que la vitesse de chauffage augmente. La température finale détermine la perte de masse et l'aspect de la surface du charbon.



**Figure I.2 : Processus de préparation d'un charbon actif.**

Selon la littérature nous distinguons généralement deux types de pyrolyse :

1) La pyrolyse conventionnelle (ou lente), généralement réalisée à des vitesses de températures comprises entre 277 et 677 °C avec des vitesses de chauffage comprises entre 0,1 et 1K/s.

2) La pyrolyse rapide (ou flash), généralement réalisée à des températures comprises entre 777 et 977 °C avec des vitesses de chauffage supérieures à 1000K/s.

La pyrolyse est une étape nécessaire pour transformer la matière première en carbone. Le charbon issu de la matière organique d'origine végétale est très caractéristique. Cette matière est fibreuse et présente une infinité de pores (quelques Angströms) obstrués par la matière organique. Pour être transformée en charbon activé, la matière organique d'origine végétale doit être débarrassée de tous ces pores. Pour cela, on chauffe à de très hautes températures entre 400 et 1000 °C. La matière organique est détruite et on obtient un squelette carboné qui lui, possède des propriétés particulières.

- **Activation**

L'étape d'activation permet de générer une microstructure poreuse, et d'augmenter l'accessibilité à la structure interne, ainsi que de créer de nouveaux pores et d'élargir le diamètre de ceux déjà créés lors de la carbonisation. Elle peut être physique ou chimique

L'activation physique permet de développer les pores existants et d'en créer d'autres. Elle est réalisée entre 800°C et 1000°C (Bansal et al., 1988) en présence d'un gaz faiblement oxydant (air), de vapeur d'eau, de CO<sub>2</sub>, ou encore d'un mélange de ces gaz.

L'activation chimique consiste à imprégner le matériau de départ avec une solution concentrée d'agent très oxydant et/ou déshydratant (acide phosphorique, chlorure de zinc...). Le matériau subit ensuite une pyrolyse entre 400°C et 800°C à l'abri de l'air, puis est lavé et séché.

Le charbon actif est ainsi obtenu en une seule étape. C'est le degré d'imprégnation du matériau en matière oxydante qui définit la structure poreuse finale. Les agents chimiques

couramment utilisés sont les acides : ortho-phosphorique, sulfurique, nitrique, chlorhydrique, les sels métalliques, l'hydroxyde de potassium (Heidarinejad et al, 2020).

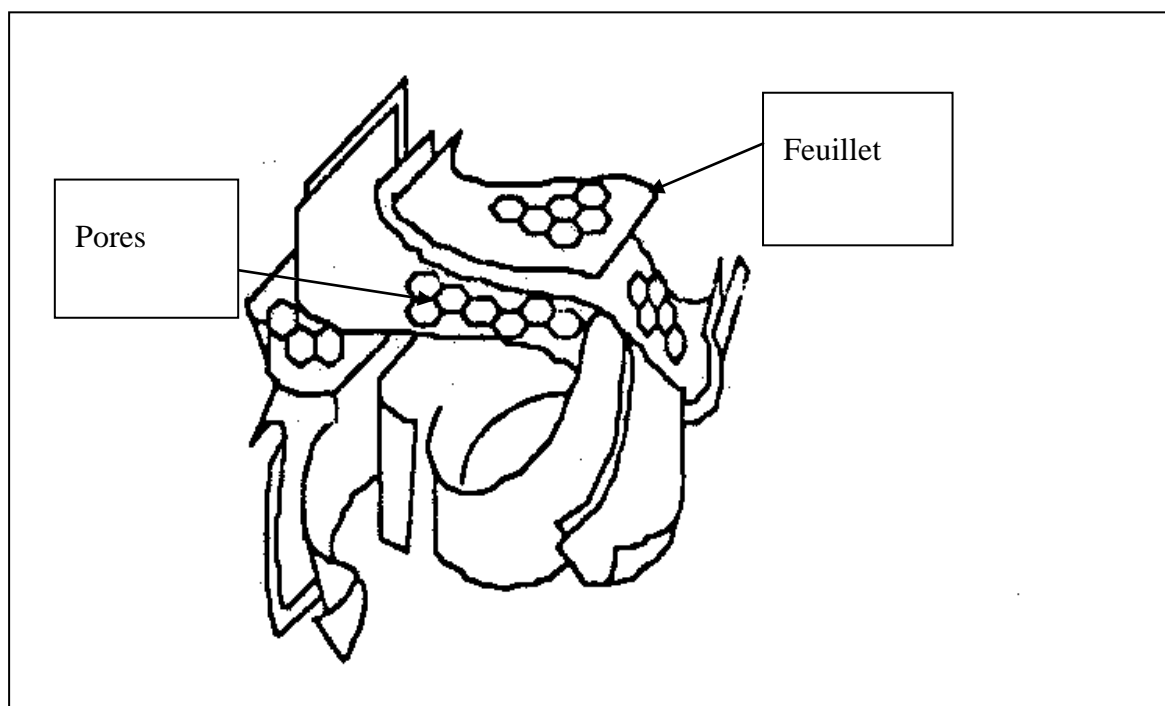
## **I.7.2 Caractéristiques des charbons actifs**

De part ses origines variées, ses procédés de fabrication divers, le charbon actif est connu pour être un matériau de structure et de composition hétérogènes. Afin de mieux définir ses propriétés, différentes techniques analytiques ont été développées.

### **I.7.2.1 Microstructure d'un charbon actif**

La structure d'un charbon actif contient des feuillets polyaromatiques (appelés plans basaux) croisés qui contiennent différents groupes fonctionnels. Constitué essentiellement de réseau carboné, le charbon actif a une structure voisine de celle du carbone graphite (Bansal et al., 1988). Néanmoins, deux modèles permettent la description de la structure du charbon actif. La première stipule qu'il s'agit de couches parallèles d'atomes de carbone organisés de façon hexagonale selon deux dimensions. Le second définit le charbon actif comme une matrice d'anneaux croisés d'hexagones de carbone dans l'espace.

La figure I.3 représente un schéma de la microstructure d'un charbon actif.



**Figure I.3** : Représentation schématique de la microstructure d'un charbon actif ( Bansal et al., 1988).

La structure d'un solide est définie par deux principaux paramètres : la porosité et la surface spécifique qui dépend directement du volume poreux.

La surface spécifique d'un adsorbant est une surface par unité de masse. Elle est généralement exprimée en  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ . Son estimation est conventionnellement fondée sur des mesures de la capacité d'adsorption de l'adsorbant en question, correspondant à un adsorbat donné.

Il est nécessaire de distinguer la surface interne de la surface externe d'un adsorbant. La première est la surface microporeuse représentée par les parois des micropores ; elle peut atteindre plusieurs mètres carrés par gramme. La deuxième est la surface non microporeuse qui comprend les parois des mésopores et des macropores, ainsi que la surface des feuillets aromatiques. La classification des pores adoptée par l'union internationale de chimie pure et appliquée est fondée sur leurs tailles : micropores, mésopores et macropores.

### **I.7.2.2 Chimie de surface des charbons actifs**

Les propriétés d'adsorption d'un matériau poreux sont non seulement gouvernées par la structure poreuse mais elles sont aussi influencées par la chimie de surface du matériau qui joue un rôle important lors de l'adsorption.

Les propriétés chimiques superficielles d'un charbon actif dépendent fortement de la présence et de la nature des complexes oxygénés. Ceux-ci sont responsables en grande partie de ses propriétés acido-basiques superficielles lesquelles jouent un rôle important dans le phénomène d'adsorption ( Boehm.,1994 ; Huang et al .,2020).

Les charbons actifs sont classés en deux types, selon leur caractère acido-basique :

- Les charbons de type L présentent un caractère acide, et possèdent des caractéristiques de nature hydrophile
- Les charbons de type H au caractère basique possèdent une surface de nature hydrophobe.

## **I.8 GENERALITES SUR LES PROCEDES D'OXYDATION AVANCEE**

L'effet des polluants sur la santé humaine et leur impact écologique ainsi que les législations sur la qualité de l'eau, devenues de plus en plus strictes ces dernières années, ont conduit au développement de nouvelles techniques de traitement des eaux tels que, les Procédés d'Oxydation Avancées (POAs).

Ces procédés reposent sur la production d'espèces oxydantes hautement réactives, principalement les radicaux hydroxyles  $\text{HO}^\bullet$ . Le radical hydroxyle présente de nombreux avantages par rapport aux autres oxydants puissants susceptibles d'être appliqués à la dépollution des eaux car il répond à un ensemble de critères d'exigence en particulier de par sa non sélectivité (Andreozzi.,1999).

Les molécules organiques sont transformées en sous-produits d'état d'oxydation plus avancé que les composés en  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ . Compte tenu de la forte réactivité du radical  $\text{OH}^\bullet$  sur de nombreuses classes de composés organiques, celui-ci se comporte comme un réactif oxydant très peu, voir non sélectif. Cette propriété est intéressante dans le cas du traitement des eaux usées, car elles ont la plupart du temps une composition très hétérogène.

Une classification des différents procédés d'oxydation est donnée dans le tableau I.7.

Selon la phase de la réaction (homogène ou hétérogène) et de la méthode employée pour la production des radicaux  $\text{HO}^\bullet$ .

Dans cette étude, notre choix s'est porté sur l'application de la photocatalyse hétérogène en vue d'éliminer les polluants choisis. Ainsi, nous développerons dans ce qui suit cette technique où nous détaillerons, le principe, les mécanismes mis en jeu ainsi que la modélisation du processus.

### **I.8.1 Procédés basés sur l'utilisation des semi-conducteurs : photocatalyse hétérogène**

Cette technique compte parmi les procédés étudiés ces vingt dernières années. Son application à grande échelle n'a cessé de se développer. Une importante revue bibliographique est d'ailleurs parue concernant les applications des semi-conducteurs en photocatalyse (Sathishkumar et al., 2013).

La photocatalyse hétérogène est un processus catalytique qui repose sur l'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement lumineux conduisant à l'accélération de la photo-

réaction en faisant intervenir des réactions entre les paires électron/trou et les produits organiques adsorbés à la surface du semi-conducteur.

**Tableau I.7 :** Classification des procédés d'oxydations avancées (Zaviska et al.,2009).

<b>Procédés</b>	<b>Principe</b>
Oxydation homogène	Les radicaux sont générés par une réaction chimique, fenton, ozonation à pH élevé ou O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Photolyse homogène UV	Emploie de la photolyse UV de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> et/ou O <sub>3</sub> en solution homogène pour générer les radicaux HO
Photocatalyse hétérogène	Une source lumineuse induit des réactions photoélectrochimiques à la surface d'un photocatalyseur semi-conducteur tels que TiO <sub>2</sub> , ZnO...
Radiolyse	Des espèces OH•, H•, sont produites par irradiation de forte énergie (rayon-γ) des solutions à traiter.
Electrochimiques d'oxydation	Les radicaux sont générés dans le milieu à partir de réactifs formés par électrochimie (Electro Fenton), à partir du solvant aqueux (oxydation anodique de l'eau).
Electriques et sono chimiques	Electrochimie, irradiation sous vide et sono-chimie (ultrasons)

### **I.8.1.1 Principe de la photocatalyse**

Le principe de la photocatalyse hétérogène repose sur l'absorption, par un semi-conducteur, d'une radiation lumineuse d'énergie supérieur à la bande interdite du semi-conducteur tels que TiO<sub>2</sub>, ZnO, ZnS, CdS, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>...que l'on introduit sous la forme de grains solides de faibles dimensions. L'excitation photonique de semi-conducteur revient à créer des paires d'électron-trou positives, c'est-à-dire un système oxydoréduction, en faisant



Mboula.,2012). L'influence de chaque paramètre diffère selon la molécule à dégrader, la nature du catalyseur, la matrice, le réacteur utilisé et les conditions opératoires choisies.

### **I.8.3 Cinétique de la photo catalyse**

La photocatalyse est une des formes de catalyse hétérogène mettant en jeu un processus de transfert électronique, couramment décrit par le modèle de Langmuir-Hinshelwood (L-H) dont les hypothèses fondamentales sont les suivantes :

- L'adsorption des molécules organiques obéit au modèle d'adsorption de Langmuir : monocouche, surface homogène, aucune interaction entre les molécules adsorbées ;
- Les étapes d'adsorption et de désorption sont rapides par rapport à la réaction chimique, celle-ci est donc limitante ;
- La transformation chimique n'implique que des espèces adsorbées et des sites libres.

Le modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood est largement admis pour décrire la cinétique de réaction de l'oxydation photocatalytique des polluants organiques. Le modèle permet d'évaluer la vitesse de dégradation d'un polluant organique à différentes concentrations. La vitesse de la réaction s'écrit (Herrmann.,1999) :

$$r_0 = \frac{k_c k_{ads} C_0}{1 + k_{ads} C_0} \quad (I.13)$$

$r_0$  : Vitesse initiale de dégradation (mg. L<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>)

$C_0$  : Concentration initiale du composé organique (mg/L)

$K_{ads}$  : Constante d'équilibre d'adsorption (L. mg<sup>-1</sup>)

Pour les grandes concentrations en polluants ( $C_0 > 5 \cdot 10^{-3}$  mol. L<sup>-1</sup>),  $k_{ads} \gg 1$ , la vitesse atteint un maximum et la cinétique est d'ordre zéro (Antonopoulou et al.,2016). Pour des solutions diluées ( $C_0 < 10^{-3}$  mol. L<sup>-1</sup>),  $k_{ads} C_0$  devient négligeable devant 1 ( $K_{ads} C_0 \ll 1$ ) et la réaction présente un ordre apparent de 1 (Baran et al .,2008 ; Chen et al .,2004) l'équation I.14 peut alors être simplifiée et transformée pour avoir une équation d'ordre apparent 1 de la forme :

$$r = -\frac{dC}{dt} = K_{ap} C \quad (I.14)$$

Où :

$r$  : vitesse de dégradation catalytique (mg L<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>).

$K_{ap}$  : constante apparente de dégradation ( $\text{min}^{-1}$ ).

$C$  : Concentration en solution du polluant ( $\text{mg/L}$ ).

$t$  : temps d'irradiation ( $\text{min}$ ).

L'intégration de l'équation II.14 (avec la limitation :  $C=C_0$  quand  $t=0$ ) aboutit à l'équation suivante :

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = K_{ap}t \quad (\text{I.15})$$

La variation de  $\ln(C/C_0)$  en fonction du temps est donc une droite de pente  $k_{ap}$ .

#### **I.8.4 Matériau semi-conducteur**

Un semi-conducteur est un solide dont la conductivité électrique  $\sigma$  varie exponentiellement avec la température  $T$  selon l'équation I.16 :

$$\sigma = \sigma_0 e^{\left(\frac{\Delta H_C}{RT}\right)} \quad (\text{I.16})$$

Où  $\sigma_0$  désigne un facteur pré-exponentiel ( $\Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ ) et  $\Delta H_C$  correspond à l'enthalpie de conduction ( $\text{kJ/mol}$ ).

Les propriétés électriques d'un semi-conducteur se situent à la limite entre celles des isolants et celles des conducteurs. La valeur de résistivité électrique à température ambiante des matériaux semi-conducteurs est comprise entre  $10^{-2}$  et  $10^9 \Omega \text{ cm}$ . De ce fait, ils se situent entre les bons conducteurs ( $10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ ) et les isolants ( $10^{14}$  à  $10^{22} \Omega \text{ cm}$ ) (Kittel., 1988 ; Ângelo et al., 2013).

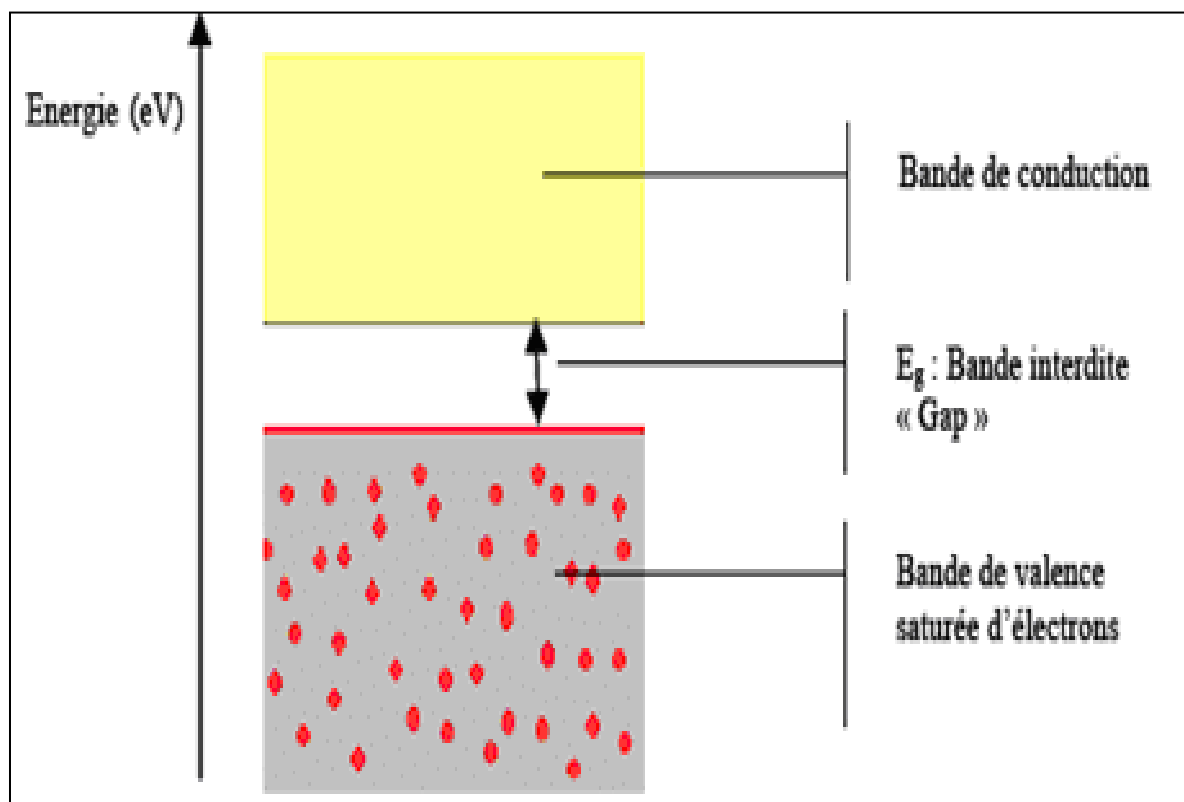
Un matériau conducteur se caractérise soit par le chevauchement des niveaux énergétiques des bandes de valence et de conduction soit par la présence des électrons libres en permanence sur sa bande de conduction (figure I.5), de sorte que les électrons peuvent se déplacer facilement. C'est le cas de métaux qui sont de bons conducteurs électriques.

Le site laissé vacant dans la bande de valence est appelé lacune électronique ou « trou ». Il en résulte la formation d'une paire électron/trou. Si, au cours de son déplacement, l'électron de conduction ainsi formé reprend sa place originale dans la bande de valence, on parle de recombinaison directe électron/trou. La longueur d'onde d'un rayonnement lumineux (donc l'énergie lumineuse ( $h\nu$ )) qu'un semi-conducteur doit absorber pour promouvoir la transition

électronique est déterminée par la largeur du gap énergétique entre ses bandes de valence et de conduction.

Jusqu'à présent différents matériaux semi-conducteurs, tels que TiO<sub>2</sub> (Shen et al.,2012), ZnO (Khan et al.,2014), ZnS (Ma et al.,2016), Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Sanchez-Martinez et al.,2016), etc, ont été synthétisés et testés pour la dégradation des polluants persistants.

L'oxyde de zinc (ZnO) est le photocatalyseur le plus utilisé ces dernières années, grâce à son activité photocatalytique élevé (He et al.,2018).



**Figure I.5 :** Bandes électroniques d'un matériau semi-conducteur (Huchon., 2006).

## **I.8.5 Les hydroxydes doubles lamellaires**

### **I.8.5.1 Description structurale des hydroxydes doubles lamellaires**

Les hydroxydes doubles lamellaires, HDL, appelés également argiles anioniques par analogie avec les argiles cationiques plus connues, sont des composés bidimensionnels dont la structure se réduit à un empilement de feuilletts (Figure I.6). La formule générale des HDL peut être donnée comme suit (Cavani et al., 1991 ; Benício et al.,2017) :



Où  $M^{II}$  et  $M^{III}$  désignent respectivement les cations divalents et trivalents,  $A^{n-}$  l'anion interlamellaire,  $x$  la densité de charge (comprise entre 0,2 et 0,33) proportionnelle au rapport molaire  $M^{III}$  ( $x = M^{III} / M^{III} + M^{II}$ ),

$R$  le rapport métallique  $M^{II}/M^{III}$  et  $m$  le taux d'hydratation par mole de métal ( $M^{II} + M^{III}$ ).

Les matériaux HDL forme une structure tridimensionnelle et la cohésion de cette dernière résulte, d'une part, des interactions électrostatiques entre les feuillets métalliques, oxygène et anions et d'autre part, d'un réseau de liaisons hydrogénées s'établissant entre les molécules d'eau, les anions interlamellaires et les groupements hydroxyles des feuillets.

La structure des feuillets est décrite comme une association coplanaire d'octaèdres  $M(OH)_6$  mettant en commun des arêtes. Les hydroxydes de cations divalents développent une structure de feuillet de type  $M(OH)_2$ , isotype de la brucite  $Mg(OH)_2$  (Figure I.6).

D'après plusieurs chercheurs, les HDL cristallisent en deux types de système cristallin qui diffèrent par la séquence d'empilement des feuillets : symétrie rhomboédrique  $R$  ou hexagonale  $H$ , décrit dans une maille hexagonale de paramètres  $c$  (périodicité dans le plan des feuillets) et  $a$  (périodicité de l'empilement de ces mêmes feuillets) (Crepaldi et Valim., 1998). Ils dépendent de la nature des cations divalents, trivalents et de l'anion interfoliaire. Le paramètre, de maille  $a$ , va être ainsi directement lié à la distance intermétallique et le paramètre, de maille  $c$ , va être lié à l'empilement des feuillets et donc à la nature de l'anion intercalé.

De façon générale, les phases HDL synthétiques sont des polytypes de trois couches de symétrie rhomboédrique avec une séquence d'empilement de type  $BC-CA-AB-BC$ , ou  $A$ ,  $B$  et  $C$  représentent les plans des groupements hydroxyles. Le polytype deux couches de symétrie hexagonale avec un empilement de type  $BC-CB-BC$ , impliquant alors seulement deux feuillets dans la maille élémentaire. On le note  $2H$  et le groupe d'espace devient  $P6_3mmc$  (Allmann., 1968 ; Crepaldi et Valim., 1998 ; Depège et al., 1994).

Une troisième séquence d'empilement ( $AB-AB$ ) décrite dans la littérature (Crepaldi et Valim., 1998), appartient au système hexagonal noté  $1H$  (Figure I.7) liée essentiellement à une variété d'hydroxyde double lamellaire hautement hydraté.

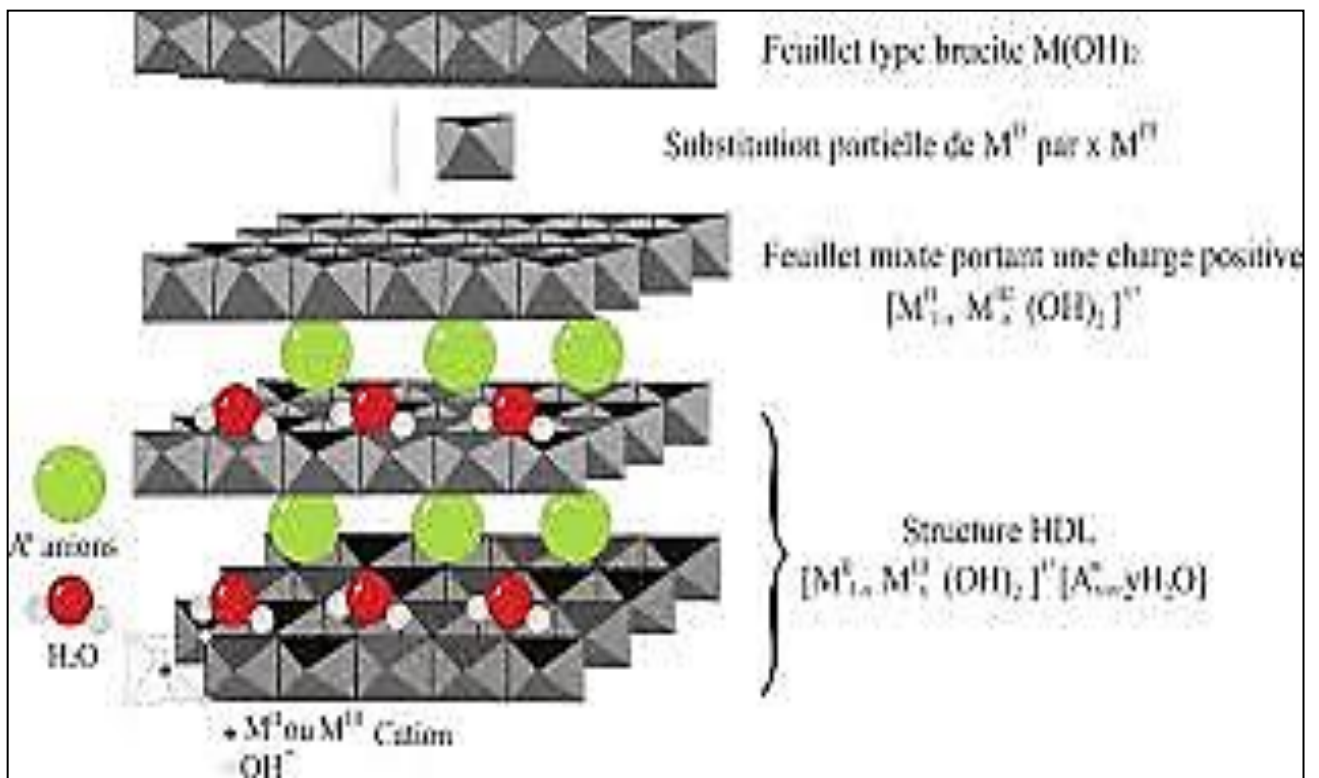


Figure I.6 : Représentation schématique de la structure d'une phase HDL (Djebbi.,2017)

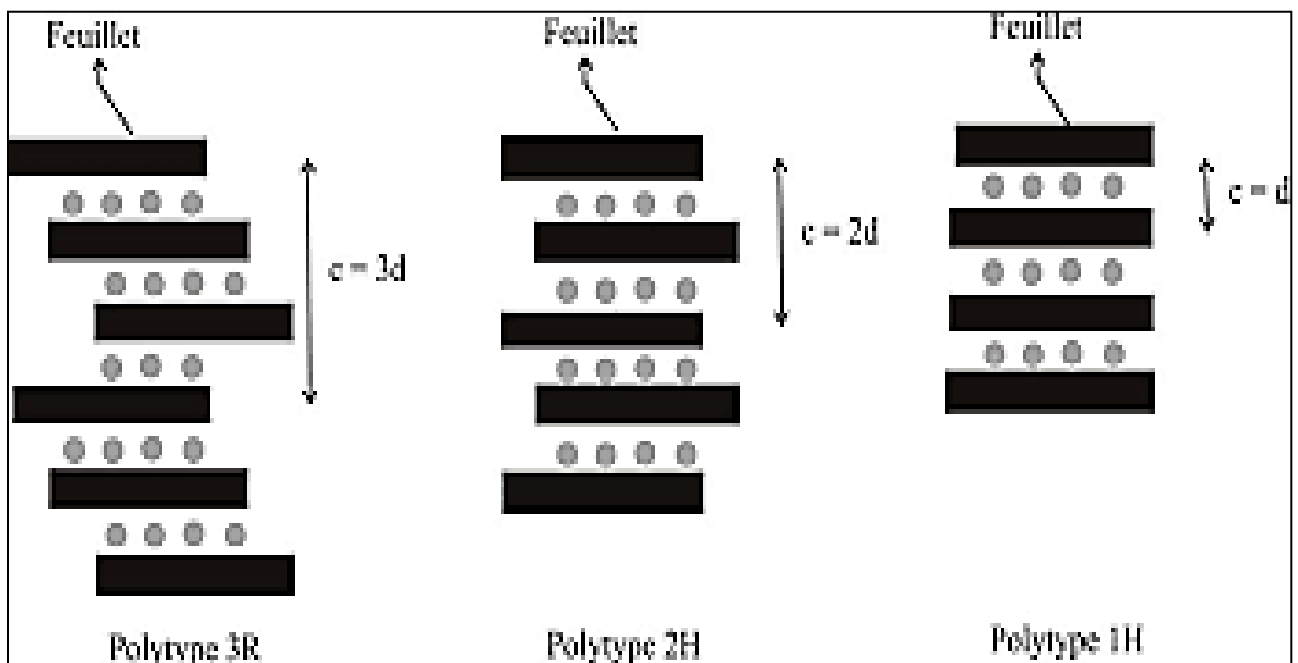


Figure I.7 : Schéma représentatif des polytypes possibles pour les HDL (Crepaldi et al.,1998).

Une grande diversité de composés HDL, peut être synthétisée en faisant varier la composition chimique du feuillet et la nature de l'espace interfeuillet.

### **I.8.5.2 Composition des feuillets**

#### **I.8.5.2.1 Composition chimique du feuillet : nature de $M^{II}$ et $M^{III}$**

La composition chimique du feuillet est représentée par rapport à la formule abrégée par  $[M^{II}_R M^{III}]$ . Il est donc possible de jouer sur la nature des cations métalliques, ainsi que sur le taux de substitution en fixant le rapport molaire  $R = M^{II}/M^{III}$ .

Les HDL diffèrent par leur composition chimique d'où, on trouve un nombre important de composés en raison des différentes associations possibles entre les cations di-et trivalents occupant d'une façon aléatoire les centres d'octaèdres  $M(OH)_6$  qui sont liés par des arêtes et formant ainsi une chaîne de feuillet infinie.

Pour la majorité des structures HDL, la cohésion structurale au sein des feuillets est assurée par des liaisons entre les atomes de type covalent ou iono-covalent, alors que les plans attenants sont en interaction faible, de type électrostatique, Van der Waals ou hydrogène.

Selon la nature chimique des groupements de surface, de nombreux cations di-et trivalents peuvent être utilisés pour former les feuillets de la phase HDL :

-Métaux divalents :  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  ...

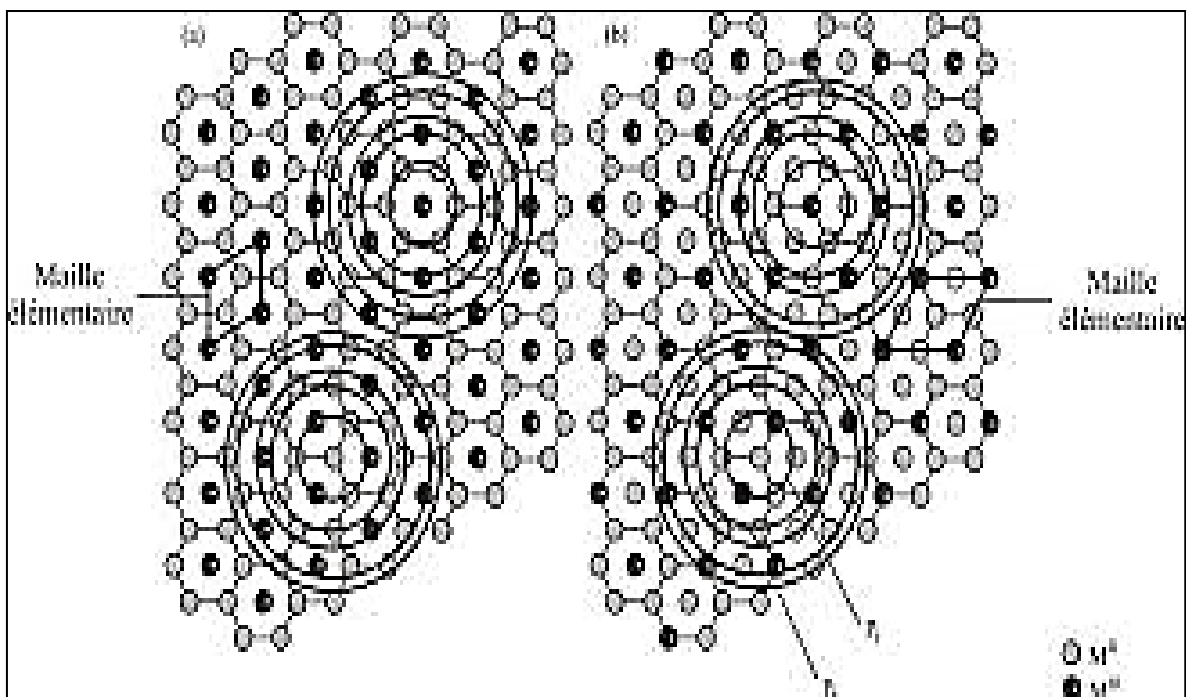
-Métaux trivalents :  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $V^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$  ...

Dans la littérature, un nombre important d'HDL avec diverses combinaisons des cations divalents et trivalents ont été synthétisés et étudiés (Mohapatra et Parida.,2016 ; Thao et al.,2017 ; Mahjoubi et al.,2017 ; Elhalil et al.,2018). Il est à noter aussi que la synthèse des HDL peut être obtenue avec un mélange de plusieurs cations divalents et /ou trivalents. A titre d'exemple, Li et al, (Li et al., 2013) ont synthétisé un HDL contenant comme cations divalents un mélange de magnésium et zinc et comme cation trivalent l'aluminium (Abdou-el-Sherbini et al. ;2015), ont synthétisé divers HDL formes par des cations divalents (magnésium et zinc) et (aluminium et fer) trivalents.

### I.8.5.2.2 Répartition des cations dans les feuillets HDL

La répartition des cations divalents et trivalents dans les feuillets brucitiques des HDL est généralement désordonnée. Cela n'empêche pas un certain ordre local prévu par la règle d'exclusion cationique (Radoslovich.,1963) qui interdit le contact  $M^{III} - M^{III}$  et chaque cation  $M^{III}$  est entouré par six cations  $M^{II}$ .

Cette répartition conduit à un ordre à longue distance pour un rapport  $M^{II}/M^{III} = 2$  et à un ordre local pour les autres rapports. La figure I.8 représente l'environnement local des cations pour un rapport  $M^{II}/M^{III} = 2$  et 3, des plans idéalement ordonnés.



**Figure I.8 :** Ordre local idéal pour les rapports  $M^{II}/M^{III} = 2$  (a) et  $M^{II}/M^{III} = 3$  (b), les cercles représentent les sphères de coordination autour de chaque cation  $M^{II}$  et  $M^{III}$  de  $P_1$  à  $P_5$ .

### I.8.5.3 Nature de l'espace interfeuillelet

La description des feuillets a montré qu'ils sont chargés positivement. Cette charge est compensée par l'existence d'espèces anioniques en proportion adéquate, avec des molécules d'eau, dans l'espace interfeuillelet. Ces anions assurent la cohésion structurale de l'empilement des feuillets par l'intermédiaire de liaisons de type électrostatique (liaison de Van Der Waals ou liaison hydrogène). Le taux d'intercalation dépend à la fois du taux de substitution (x) et de la charge de l'anion.

L'anion carbonate est celui qui présente la plus grande affinité pour les matrices HDL. C'est d'ailleurs cet anion qui est présent dans les composés naturels tels que l'hydrotalcite, la manasséite ou la pyroaurite. Pour les phases de synthèse, on peut considérer que tout anion est intercalable. Cependant, il faut que celui-ci soit stable dans l'eau et au pH de synthèse de la matrice, et qu'il n'y ait pas de contrainte stérique ou géométrique. Une grande variété d'espèces anioniques peut s'intercaler dans l'espace interfeuille (Rives et al., 2014) :

- Anions inorganiques:  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $ClO_3^-$ ,  $OH^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $SO_3^{2-}$  .....
- Anions organiques: tartrate, malonate, benzoate, acétate, amino-acide, carboxylates, sulfonates, phosphates, dodécylsulfates, porphyrines...
- Complexes:  $[Fe(CN)_6]^{3-}$ ,  $[Co(CN)_6]^{4-}$ ,  $[Mo(CN)_8]^{4-}$  .....
- Polymères : polyacrylate, polystyrène sulfonate, polyaniline.....

#### **I.8.5.4 Méthode de synthèse des HDL**

Il existe différentes méthodes de synthèse des HDL (co-précipitation, l'échange anionique et la calcination-reconstruction). La méthode la plus utilisée est la co-précipitation des cations métalliques divalents et trivalents par ajout d'une espèce basique à une solution de sels correspondants.

##### **A) Co-précipitation**

Historiquement cette méthode fut la première utilisée pour la synthèse des HDL (Feitknecht et al., 1942). C'est la méthode la plus utilisée pour la synthèse des HDL avec une grande variété de cations et d'anions dans les feuillets et les espaces interfoliaires. Cette méthode est développée par Miyata (Miyata et al., 1975). Elle consiste à provoquer la précipitation simultanée des cations métalliques par ajout d'une espèce basique (base de Bronsted : NaOH, KCl, LiOH) à une solution de sels correspondants pris en proportions adéquates (Sato et al., 1988). Le choix du pH de précipitation est primordial, il doit être supérieur ou égal au pH pour lequel l'hydroxyde le plus soluble précipite.

La réaction s'effectue, sous agitation pour assurer l'homogénéité du milieu. Une amélioration de la cristallinité de la phase HDL est possible par addition lente des réactifs, ainsi par un traitement hydrothermal du produit obtenu après précipitation. Afin d'éliminer les résidus de synthèse le produit finale est filtré puis lavé par l'eau bi-distillée. Le solide est finalement séché à l'étuve.

## **B) L'échange anionique**

Cette méthode utilise l'une des principales caractéristiques des HDL qui réside dans leur grande capacité d'échange anionique. Cette possibilité d'échange, lors de réactions réalisées souvent à température ambiante, montre la nature très faible de liaisons retenant les anions dans la structure hôte et par conséquent la mobilité de ces espèces dans le domaine interlamellaire.

C'est une réaction topotactique qui permet de conserver la structure des feuillets en substituant simplement l'espèce anionique intercalée par une autre. Typiquement, la phase HDL de départ contenant généralement des ions carbonate, chlorure ou nitrate est dispersée dans une solution aqueuse contenant l'anion à échanger. Le pH est ensuite ajusté, tout en maintenant l'ensemble sous agitation.

Il est à noter que les échanges s'effectuent plus facilement à partir de phases contenant des anions nitrate intercalés qu'à partir des phases contenant des anions carbonate ou chlorure, car l'affinité des ions  $\text{NO}_3^-$  pour la matrice est moindre que celle des ions  $\text{Cl}^-$  ou  $\text{CO}_3^{2-}$ . Cette affinité diminue dans l'ordre suivant vis-à-vis de la matrice HDL (Carlino., 1997) :  $\text{CO}_3^{2-} \gg \text{Cl}^- \gg \text{NO}_3^-$ .

## **C) Calcination-reconstruction**

Les phases HDL ont la propriété de pouvoir se reconstruire après calcination. La méthode consiste à une calcination de la matrice HDL à des températures suffisantes de l'ordre de 450°C. Cette étape conduit à la formation d'une phase pré-spinelle amorphe. Cette phase pré-spinelle peut cristalliser en une solution au contact d'espèces anioniques à intercaler dans l'espace interfoliaire. Cette méthode est utilisée quand l'anion est difficile à intercaler par échange anionique (Boehn et al. 1977).

Un des avantages de cette méthode, par rapport à l'échange anionique, est qu'elle permette d'utiliser des précurseurs carbonés. Ces matrices sont d'ailleurs préférables dans ce processus car l'anion carbonate se décompose totalement à faible température sans former de composition stable avec les métaux présents.

### **I.8.5.5 Application des HDL en catalyse hétérogène**

Les oxydes mixtes issus de la calcination des phases HDL ont trouvés de nombreuses applications en catalyse hétérogène. Ils sont ainsi utilisés comme :

- Précurseurs de catalyseurs pour la synthèse de méthanol à basse température, constitués d'oxydes mixtes à base de Cu, Co, Zn et Al obtenus à partir de phases calcinées (Reichle.,1986)
- Précurseurs de catalyseurs pour la polymérisation du butyrolactone et des oxydes d'alcènes, et pour l'oligomérisation de cétones et d'aldéhydes (Reichle et al.,1986 ; Nakatsuka et al.,1979 ; Kohjiya et al.,1981). La pyrolyse des HDL fait augmenter la surface spécifique et fait apparaître des sites basiques permettant d'acquérir de hautes performances catalytiques.
- Catalyseurs préparés pour la déhydrogénation oxydante du n-butane (Nieto et al.,1995).
- Catalyseurs, préparés à partir de [Ni-Al-X], pour la méthanation de CO car ils sont moins chers, plus sélectifs et actifs par rapport à ceux contenant d'autres métaux (BASF.,1973).
- Utilisation des oxydes mixtes issus des matériaux HDL comme photo-catalyseurs pour la photodégradation catalytiques des polluants chimiques (Mohapatra et Parida.,2016).

### **I.8.6 Réacteurs photocatalytiques**

La conception de réacteurs photochimique est un problème assez complexe. Leurs géométries spécialement conçues pour tenir compte des exigences d'une réaction photochimique donnée. La nature hétérogène du phénomène et la nécessité d'éclairer le catalyseur ajoutent des contraintes supplémentaires aux problématiques habituelles du génie chimique : transfert de matière et turbulence, vitesse de réaction, homogénéité de l'effluent à traiter, minimisation des volumes morts, etc. Un réacteur efficace devra être capable de fournir, en plus de tous les requis d'un réacteur chimique classique, une quantité suffisante de catalyseur activé, c'est-à-dire irradié par la lumière.

L'objectif d'un photo-réacteur est avant tout de mettre en contact les réactifs avec la source lumineuse tout en assurant un mélange efficace des réactifs. Les chercheurs ont mis en évidence la possibilité de dégrader jusqu'à minéralisation complète de nombreux polluants. Il a aussi été prouvé que, certains effluents industriels, colorants, lixiviats ou effluents agricoles, pouvaient être traités dans une certaine mesure (réduction du carbone organique total, réduction de la toxicité, augmentation de la biodégradabilité), en laboratoire (Robert et al.,2003 ; Malinowska et al.,2003 ; Piscopo et al.,2001). Un réacteur photocatalytique efficace doit remplir trois conditions majeures :

- Une bonne irradiation du catalyseur pour assurer une génération optimale d'espèces radicalaires très réactives ;

- Une surface de catalyseur accessible à l'effluent pollué la plus importante possible par unité de volume du réacteur ;

- L'emploi d'un catalyseur supporté supprimant l'étape de séparation finale, coûteuse en temps et en énergie.

Les différents types de photo-réacteurs sont regroupés en plusieurs catégories :

- Selon le type de la lumière utilisée : avec l'utilisation lumière artificielle (UV ou visible) ou bien la lumière solaire ;

- Selon le placement de la lampe UV : Certains réacteurs, dits annulaires, possèdent une ou des lampes plongeantes à l'intérieur du réacteur. La solution irradiée circule autour de la source lumineuse. Les parois du réacteur sont généralement réfléchissantes ou recouvertes d'un média photocatalytique. Les réacteurs à irradiation externe utilisent des sources lumineuses situées à l'extérieur du fluide à traiter, autour du corps du réacteur. Les parois doivent alors être le plus transparent possible à la lumière et ne pas absorber le rayonnement à la longueur d'onde émise par les lampes ;

- Selon la disposition du catalyseur : le catalyseur peut être utilisé en suspension ou fixé sur un support.

Des exemples de photo-réacteurs solaires déjà étudiés sont regroupés dans le tableau I.8.

### **I.8.7 La photocatalyse solaire**

L'énergie est aussi bien considérée comme agent essentiel pour le développement économique et un facteur significatif de création et d'appréciation. D'une part, l'utilisation non restreinte de cette ressource, principalement ces deux dernières décennies.

L'évidence croissante des problèmes écologiques est due à une combinaison de plusieurs facteurs, depuis les incidences sur l'environnement des activités humaines accrues considérablement en raison de la croissance de la population du monde, de la consommation énergétique et des activités industrielles. Le recours à l'utilisation des énergies renouvelables résoudrait ces problèmes.

En effet, il serait utile de rappeler que l'utilisation des énergies renouvelables, en particulier énergie solaire, dans les divers domaines du développement connaît une augmentation importante au niveau du monde même dans le domaine de traitement des eaux pour dégrader un grand nombre de polluants des eaux (Hermann.,2000 ; Kong et al.,2020 ; EL-Mekkawi et al.,2020). La lumière solaire naturelle a été décrite comme agent désinfectant agissant sur les micro-organismes.

**Tableau I.8 : Exemples de photo-réacteurs solaire**

Type de réacteur	Catalyseur utilisé	Polluants traités	Références
Réacteur à film tombant	ZnO	Effluents textiles	Dhatshanamurthi et al.,2017
Réacteur tubulaire	TiO <sub>2</sub>	Méthyle orange	Khalilian et al.,2015
Réacteur tubulaire	TiO <sub>2</sub> ZnO	Bleu de méthylène	Chekir et al.,2016
Réacteur parabolique	ZnO	Rouge réactive 120	Ghaly et al.,2017
réacteur circulaire continu	TiO <sub>2</sub>	Photo-réduction de CO <sub>2</sub>	Nguyen et al.,2008
Photoréacteur en cascade	TiO <sub>2</sub> nanoparticules	Lixiviats	Azadi et al.,2020

L'utilisation des énergies renouvelables serait salubre en Algérie qui est exposée au soleil durant une bonne partie de l'année et doit tirer bénéfice de cette énergie qui a l'avantage d'être une ressource inépuisable.

En effet, ce secteur emploie des processus tels que les traitements physico-chimiques, la boue activée, qui sont chers et consomment beaucoup d'énergie. La photocatalyse solaire, ce processus emploie des rayonnements solaires lumineux pour activer des réactions chimiques qui résistent à des attaques et à la destruction des polluants organiques et des agents pathogènes.

Le spectre solaire est la décomposition de la lumière solaire en ondes ou en couleurs. La lumière solaire est en effet composée de toutes sortes de rayonnements de couleurs

différentes, caractérisés par leur gamme de longueur d'ondes (figure II.9). Les photons, grains de lumière qui composent ce rayonnement électromagnétique, sont porteurs d'une énergie qui est reliée à leur longueur d'onde par la relation :

$$E = h\gamma = \frac{hC}{\lambda} \quad (I.17)$$

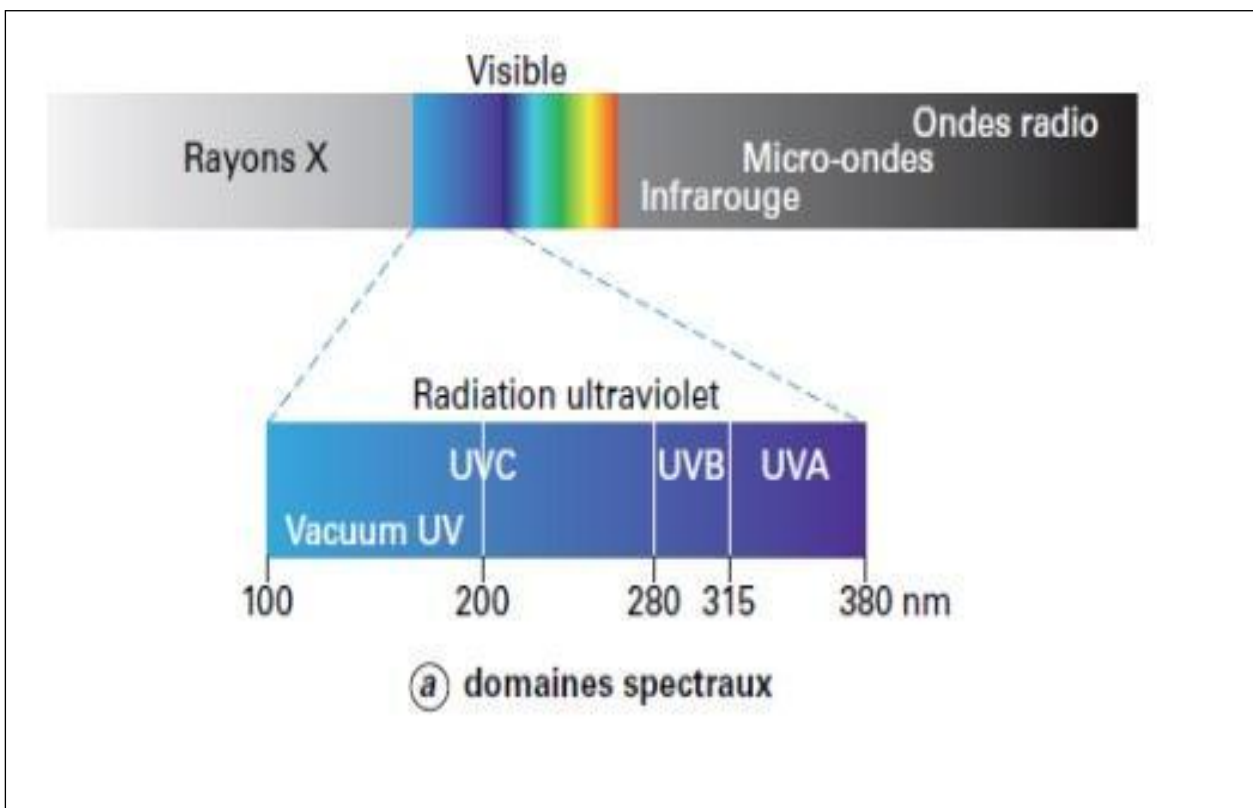
Où :

$h$  : est la constante de Planck ;

$\gamma$  : la fréquence ;

$C$  : la vitesse de lumière ;

$\lambda$  : la longueur d'onde.



**Figure I.9 :** Spectre solaire.

## **I.9 ÉTAT DE L'ART ET TRAVAUX ANTERIEURS**

Après avoir détaillé l'adsorption sur charbon actif et la photocatalyse, nous allons à présent nous intéresser à leurs utilisations pour le traitement des colorants. En effet, le nombre

de travaux parus sur son application est en constante progression. Nous donnerons dans ce qui suit une liste des travaux montrant les efforts fournis dans ce domaine.

De leur part Kavitha et al., (2007) ont préparé un charbon actif à base de moelle de fibres de coco et suggèrent que c'est un adsorbant adéquat pour l'élimination d'un colorant (bleu de méthylène) en solution aqueuse, ils constatent que la cinétique est d'ordre 2 et que la capacité d'adsorption maximale est de  $5,87 \text{ mg g}^{-1}$ . Ils ont montré que l'équilibre d'adsorption est bien décrit par les équations de Langmuir et de Temkin.

Kansal et al., (2007) ont étudié la photodégradation de deux colorants orange de méthylène (OM) et la rhodamine 6G (Rh6G), en utilisant divers catalyseurs :  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnS}$  et  $\text{CdS}$  sous irradiation U.V et solaire. L'influence de différents paramètres expérimentaux (la dose du catalyseur, la concentration initiale du colorant et le pH) sur la dégradation des deux colorants a été étudiée. Les résultats expérimentaux ont indiqué que la décoloration maximale (plus de 90%) des colorants s'est produite avec le catalyseur  $\text{ZnO}$  et à pH basique, il a été constaté aussi que la réduction de la DCO a lieu à un rythme plus rapide sous la lumière solaire par rapport à la lumière UV. Dans le cas de Rh6G, l'efficacité de décoloration la plus élevée a été obtenue avec une dose de catalyseur ( $0,5 \text{ g / L}$ ) et ( $1 \text{ g / L}$ ) pour le OM dans des conditions similaires. Ils ont constaté que le système photocatalytique utilisant le  $\text{ZnO}$  / solaire était meilleur que le système  $\text{ZnO}$  / UV.

Parida et al., (2012) ont examiné la photodégradation d'un colorant (vert de malachite (VM)) sur une série de HDL ternaire Cu-Co / Cr intercalé par du  $\text{CO}_3^{2-}$  ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (2M)) par la méthode de co-précipitation. Pour étudier l'effet des ions métalliques divalent sur l'activité catalytique, ils ont choisi le rapport Cu / Co ( $\text{Cu}^{2+} / \text{Co}^{2+} = 0,133 + 0/0,067$  (LDH1),  $0,1 + 0,033/0,067$  (LDH2),  $0,067 + 0,067/0,067$  (LDH3),  $0,033 + 0,1/0,067$  (LDH4) et  $0 + 0,133/0,067$  (LDH5)), en maintenant le rapport Cu + Co / Cr (2 : 1) constant. Pour évaluer la capacité photocatalytique de tous les catalyseurs, ils ont réalisé la dégradation du colorant sous irradiation directe au soleil. Avant d'étudier la photocatalyse des HDLs préparés, l'adsorption du vert de malachite (VM) a été examinée à l'abri de la lumière. L'équilibre d'adsorption de VM sur l'ensemble des matériaux synthétisés est atteint au bout de 30 min, et la quantité de VM adsorbé était de 20% pour tous les échantillons et ceci pour une concentration de 100 mg/L de colorant et 1g/L en catalyseurs.

L'étude réalisée par Belaid et al., (2013) a montré que le charbon actif commercial possède plus d'affinité pour les colorants anioniques, que les colorants cationiques avec une

capacité d'adsorption de 64,8 et de 117,9 mg g<sup>-1</sup> pour le bleu Acide 113 et le jaune Réactif 81 respectivement. Par contre, elle n'est que de 29,7 mg g<sup>-1</sup> pour le colorant rouge Basique5.

La dégradation photocatalytique de VM en solution aqueuse sur LDHs comparé au TiO<sub>2</sub> (DegussaP25 comme référence) dans les mêmes conditions suit l'ordre suivant : LDH4> LDH3> LDH2> LDH1> LDH5> P25. La vitesse de réduction du colorant obéit au modèle de Langmuir-Hinshelwood.

Kaouah et al., (2013) ont axé leurs travaux sur l'élimination d'un colorant cationique le rouge basique 46 par adsorption sur un charbon actif préparé à base de noyaux d'olive sauvage. Ils ont montré que le temps d'équilibre est atteint au bout de 1h avec un rendement d'élimination du colorant supérieur à 94%. En outre l'étude thermodynamique, leur a permis de montrer que le processus d'adsorption est de nature physique.

Les travaux effectués par Auta et Hameed., (2013) montrent que la capacité d'adsorption des colorants basiques sur charbon actif (thé-chitosane) est nettement moins importante que celle des colorants acides. L'étude menée sur l'adsorption du Bleu méthylène (BM) et de l'Acide bleu 29 (AB29) par le même charbon a montré que la cinétique d'adsorption est d'ordre 2 et que la capacité maximale d'adsorption obtenue est de 103.64 mg g<sup>-1</sup> pour (BM) et 193,4 mg g<sup>-1</sup> pour (AB29) à une température de 30°C.

Hajati et al., (2014) ont mené une étude sur l'adsorption d'un colorant vert de malachite et l'ion cadmium sur un charbon actif préparé à base de bois de chêne activé par HNO<sub>3</sub>. En présence de 0,3 g d'adsorbant dans 50 mL de solution, à une température de 25 °C, la capacité maximale est de 4,34 mg g<sup>-1</sup> pour le colorant et 3,131 mg g<sup>-1</sup> pour le cadmium.

Wang et al., (2014) ont préparé un catalyseur à partir d'un HDL Ni Zn Al calciné à 600 °C pour obtenir un oxyde métallique mixte avec une grande activité photocatalytique. La structure, les propriétés thermiques et la morphologie du matériau préparé ont été caractérisées par DRX, ATG, MET et MEB. Plusieurs facteurs influençant l'activité photocatalytique comme le rapport molaire Zn<sup>2+</sup> / Ni<sup>2+</sup> du catalyseur, la dose du catalyseur, la concentration initiale de colorant et le pH initial ont été étudiés et optimisés. La photo-activité du catalyseur a été évaluée par la décoloration des solutions aqueuses de l'orange de gongo sous irradiation solaire. Après 100 min d'irradiation solaire simulée, 99% de la solution de l'orange de gongo (50 mg/L) a été décolorée avec une dose du catalyseur de 0,3 g/L, pH neutre et un rapport Zn<sup>2+</sup> / Ni<sup>2+</sup> = 3.

Shibin et al., (2014) ont étudié la photodégradation de trois polluants dans l'eau : l'alpha méthyl styrène, diquat (herbicide) et carmin indigo (colorant) sur ZnO. L'influence du pH de la solution, la dose du catalyseur et la concentration initiale des polluants a été étudiée. Ils ont remarqué que l'optimum de la dose est différent pour les trois polluants, comme suit 0,4, 0,6 et 2,0 g / L pour méthyl styrène, herbicide et le colorant respectivement dans des conditions opératoires identiques. La réaction suit une cinétique de pseudo premier ordre pour les faibles concentrations et à l'ordre zéro pour des concentrations plus élevées.

L'étude réalisée par Heibati et al., (2015) montre que la capacité d'adsorption du colorant l'acide rouge 18 par deux charbons préparés à base de bois de noyer et bois de peuplier activé par voie chimique utilisant le H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> donnent des capacités de 30,3 et 3,91 mgg<sup>-1</sup> respectivement à pH=2.

Pausová et al., (2015) ont préparé un HDL ZnCr-CO<sub>3</sub> par deux procédés combinant la co-précipitation et l'échange anionique. Avant d'étudier la photodégradation de l'Orange II (OII), le comportement d'adsorption des HDL ZnCr - CO<sub>3</sub> non calciné et calciné (300,400,500,600 et 800 °C) ont été étudiés démontrant que la calcination des HDLs conduit à une nette diminution de la capacité d'adsorption. Les matériaux obtenus après calcination au-dessus de 600°C affichent une activité photocatalytique la plus élevée attribuée à la formation de spinelles de ZnO et ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> bien cristallisés conduisant à une minéralisation complète de l'OII. Les conditions photocatalytiques optimales ont été définies comme 0,5 g /L de photocatalyseur et à des pH basiques. Le HDL carbonisé à 600°C donne la meilleure dégradation avec un taux d'élimination de 62% pour un temps d'irradiation UV de 4h00.

Les travaux effectués par Ghaedi et al., (2016) ont montré que le charbon actif préparé à partir de bois de l'atlas possède une bonne aptitude à dépolluer les eaux chargées en matières colorantes. En effet, la capacité maximale d'adsorption de l'orange de méthyle sur ce matériau est de 125 mg g<sup>-1</sup> à pH=2.

Khan et al., (2016) ont étudié le traitement photocatalytique de rejet de l'industrie textile en utilisant TiO<sub>2</sub> et ZnO en présence et en absence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sous rayonnement artificielle et à différentes valeurs de pH. Les deux catalyseurs se sont révélés être très efficace pour le traitement des effluents textiles. Le rendement de la décoloration maximale obtenu était de 95% sur TiO<sub>2</sub> et 64% sur ZnO à 37°C et à pH=9 au bout de 150 min d'irradiation solaire. Cette étude prouve que les eaux de rejet textiles réagissent différemment aux catalyseurs comparativement aux solutions synthétiques de colorants.

Spagnoli et al., (2017) ont étudié une série de charbons actifs préparés à partir de coques de noix de cajou (après avoir extrait l'huile de noix de cajou des coquilles) par activation chimique avec du chlorure de zinc à divers rations d'imprégnation (1,5:1 (chlorure de zinc /précurseur)) à 500 ° C. Cette série de charbons a été testé pour l'adsorption d'un colorant bleu de méthylène. La meilleure élimination était donnée par le charbon préparé avec un ration égale à 1,5 avec une capacité d'adsorption de 476 mg. g<sup>-1</sup> .

Luana et al., (2017) ont préparé un charbon actif à partir des résidus fibreux de la canne à sucre (la bagasse), l'activation du précurseur a été réalisé à trois températures différentes (800, 850 et 900 ° C), en utilisant le CO<sub>2</sub> comme agent activant. Les capacités d'adsorption des charbons élaborés ont été étudiées en utilisant un colorant organique bleu de méthylène. Les résultats obtenus ont montré que le taux d'adsorption du colorant (99%) est obtenu avec le matériau carbonisé à 900°C. Par ailleurs, l'exploitation des isothermes d'adsorption faisant appel à différents modèles classiques a montré que l'adsorption peut être régie par l'isotherme de Langmuir avec une capacité maximale de 331 mgg<sup>-1</sup>. La cinétique du pseudo deuxième ordre décrit convenablement l'adsorption des ions colorants sur les charbons élaborés.

Kim et al., (2017) ont synthétisé des photocatalyseurs à base d'un HDL ZnAl-HDL obtenu par co- précipitation puis substitué par Co, Cu à différent rapport Co (ou Cu) / Zn. Les matériaux ont montré une structure bien cristallisée sans phase amorphe confirmée par XRD et spectroscopie de ram. Les spectroscopies FT-IR, UV-Vis ont également mis en évidence la substitution réussie des métaux de transition. Ces matériaux HDLs ont montré une excellente activité photocatalytique à dégradé, l'orange II. Le rapport de substitution optimal de Co (ou Cu) / Zn a été trouvé égale à 1/3.

Saygılı et al., (2018) ont étudié l'adsorption d'un colorant (rouge congo) à partir des solutions aqueuses sur charbon préparé par activation chimique(ZnCl<sub>2</sub>) de déchets de pâte de tomate. Divers paramètres opératoires ont été étudiés, tels que la concentration initiale (200-400 mg/L), la dose du charbon (0,2-1 g/L), la concentration ionique de sel et la température (298- 328 K). Le processus d'adsorption obéit à une cinétique de pseudo premier ordre. Les données d'équilibre ont été ajustées par le modèle de Langmuir avec une capacité d'adsorption de 434,78 mg/g à 328 K et pH libre (6,97). L'étude des paramètres thermodynamiques a révélé que l'adsorption du colorant sur charbons était spontanée et endothermique. L'adsorbat pourrait être facilement régénéré en utilisant l'éthanol, et une excellente réutilisabilité a été observée.

Kumar et al., (2018) ont étudié la capacité d'un charbon préparé à base de graines d'eucalyptus d'adsorber un colorant (vert de malachite). Ils ont montré que le temps d'équilibre est atteint au bout de 1h avec un rendement d'élimination supérieur à 99,41% pour une concentration en charbon égale à 0,5 g/L.

Pour l'adsorption de deux colorants bleu de méthylène et cristal violet Ait Ahsaine et al., (2018), ont utilisé la coquille d'amande pour préparer un charbon actif à une surface spécifique très élevée ( $2054 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) en utilisant de l'hydroxyde de potassium comme agent activant. L'adsorption a démontré une capacité d'adsorption en monocouche élevée de 833,33 et 625,0  $\text{mg g}^{-1}$  pour le bleu de méthylène et le cristal violet, respectivement.

Souza et al., (2018) ont publié une étude réalisée avec les charbons préparés à base de matériaux ligno-cellulosique graines d'açai et les coquilles de noix par des méthodes d'activation physique ( $\text{CO}_2$ ) et chimique ( $\text{H}_3 \text{PO}_4$ ). Des résultats obtenus, il ressort que le traitement chimique est plus performant que le traitement physique. En effet le traitement chimique est de  $1651.31 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  pour le charbon actif préparé avec des coquilles de noix et de  $990.81 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  pour les graines d'açai. Dans leurs tests d'adsorption, BG1 et BB26 sont éliminés sur les surfaces à caractère basiques ou acides, tandis que BR1 et BY2 sont éliminés préférentiellement sur les surfaces à caractère acide.

Une étude réalisée par Melo et al., (2018) sur la photodégradation solaire du colorant cationique bleu de méthylène (BM) et anionique réactif rouge 198 (RR198), et une solutions mixtes des deux colorants en utilisant de l'oxyde de zinc (ZnO) comme catalyseur en batch et en continue (photoréacteur solaire à concentrateur parabolique composé).Trois paramètres expérimentaux ont été considérés afin d'obtenir des informations préliminaires à savoir : le pH initial de la solution, le temps d'exposition au soleil et la masse du catalyseur.

Le logiciel Statistica version 7.0 a été utilisé pour ajuster les résultats expérimentaux du plan factoriel, et les principaux effets et interactions entre les facteurs ont été déterminés. La concentration du catalyseur s'est avérée être la plus influente, conduisant à des taux de dégradation allant jusqu'à 98% et 100%, pour les colorants BM et RR198, respectivement. Des expériences ont été réalisées en mélangeant les deux colorants MB et RR198 afin de les simuler à un effluent synthétique. Des taux d'élimination des couleurs allant jusqu'à 98% ont été atteints après 90 minutes d'exposition au soleil.

Boudechiche et al., (2019) ont publié une étude réalisée avec un charbon préparé à base d'un matériau ligno-cellulosique (Pierres Ziziphus) par activation chimique utilisant ( $H_3PO_4$ ). Des résultats obtenus, il ressort que cet adsorbant est adéquat pour l'élimination de deux colorants (BY28 et BR46) en solution aqueuse, la capacité maximale d'adsorption  $424 \text{ mg g}^{-1}$  pour BY28 et  $307 \text{ mg g}^{-1}$  pour BR46 à  $20 \text{ °C}$  et  $\text{pH} = 8$ . L'étude cinétique de l'adsorption des colorants a révélé que les points expérimentaux sont bien modélisés par une cinétique de pseudo second ordre.

Thabede et al., (2020) ont préparé des charbons à partir de graines de cumin noir carbonisées (CN) traitées par  $H_2SO_4$  à différentes concentrations d'acide sulfurique 10% (CN10) et 20% (CN20) Ces charbons ont été utilisés pour étudier l'élimination du bleu de méthylène et le plomb. Ils constatent que la cinétique est d'ordre 1 pour les graines cumin noir carbonisées et d'ordre 2 pour les charbons actifs (CN10) et (CN20). Ils ont montré que l'équilibre d'adsorption est bien décrit par le modèle de Freundlich.

Kouhail et al., (2020) ont travaillé sur la photodégradation de trois colorants : Reactive Yellow (RBY), Direct Triamine yellow86 (DY86) et l'orange de méthyle (OM) en utilisant ZnO (synthétisées par la méthode de précipitation directe) et  $TiO_2$ (synthétisées par la méthode dite sol-gel) sous irradiation solaire. Les nanoparticules synthétisées ont été caractérisées par : infrarouge, DRX, spectroscopie visible UV et microscopie électronique à balayage (MEB). La dégradation photocatalytique des colorants a été suivi par (HPLC). Les taux de photodégradation les plus élevées ont été observées en utilisant le ZnO.

Liu et al., (2020) ont préparés une série de HDLs (ZnIn- HDLs) par une méthode hydrothermale micro-ondes. L'effets du rapport molaire  $Zn^{2+}/In^{3+}$  et de la température de calcination des ZnIn-HDLs sur la morphologie et la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène a été étudiée. Le meilleur photocatalyseur a été obtenu avec un rapport de  $Zn^{2+}/In^{3+}=3$  et une température de calcination de  $600\text{°C}$ . le rendement de décoloration maximale obtenu était de 98% pour une dose de catalyseur de  $0,5 \text{ g/L}$  et une concentration  $20\text{mg/L}$  de bleu de méthylène (BM) au bout de 120 min d'irradiation solaire simulée fournie par une lampe au xénon de 200 W. La dégradation suit une cinétique de pseudo premier ordre avec une constante de vitesse apparente de  $0,027 \text{ h}^{-1}$ .

Dans un travail publié par Leprince-Wang et al., (2020), trois colorants organiques, couramment utilisés dans les industries textile (bleu de méthylène (BM)), agroalimentaire (bleu de méthylène (BM)) et pharmaceutique (acide rouge 14 (AR14)), ont été utilisé pour

l'étude de la photocatalyse sur ZnO NWs (ZnO nanofils). Les nanofils ont été synthétisés par une méthode hydrothermale en deux étapes : la couche de germination, constituée de 2 g d'alcool polyvinylique et 0,25 g d'acétate de zinc déshydraté dissous dans l'eau, a d'abord été centrifugée sur un tissu propre, suivi par une carbonisation à 500 °C pendant 3 heures pour former les nanocristallites ZnO comme graines. Les ZnO NW étaient alors cultivé sur la couche de graines dans une solution contenant 25 mM de zinc nitrate ( $Zn(NO_3)_2$ ) et 12,5 mM d'hexaméthylène tétramine à 95 °C pendant 4 heures. La surface du substrat avec les nanofils de ZnO mesure environ 2 cm<sup>2</sup>. Dans leurs études, ils ont comparé les performances photocatalytiques du ZnO NWs en mode statique et en mode dynamique, ce dernier a présenté une efficacité photocatalytique améliorée par rapport au mode statique en raison de la création de turbulences fluides dans les solutions d'eau colorée. Ils ont remarqué aussi qu'OM est plus difficile à dégrader par rapport aux autres colorants BM et AR14 qui ont atteint la minéralisation en moins de 2 heures.

## **L10 CONCLUSION**

Dans ce chapitre, nous avons présenté des données bibliographiques sur différents types de colorants appartenant au domaine du textile. Nous avons également exposé les problèmes de pollution et de santé que peuvent engendrer les colorants ainsi que les traitements qui s'y rapportent.

Il ressort de cette synthèse bibliographique que les rejets des effluents issus des industries textiles font partis des eaux usées qui nécessitent d'être traités et sont caractérisés par de fortes colorations, de fortes variations de pH, de fortes demandes chimiques en oxygène (DCO).

Par conséquent, la dépollution des eaux contaminées par ces composés chimiques s'avère nécessaire aussi bien pour la protection de l'environnement que pour une éventuelle réutilisation de ces eaux non conventionnelles. Les traitements physico-chimiques communs (adsorption, coagulation/floculation, précipitation etc.) sont couramment utilisés pour les effluents industriels. Les résultats des nombreux travaux réalisés montrent l'intérêt du développement d'une technique de dépollution adaptée aux effluents chargés de ces colorants, notamment par adsorption et par photocatalyse qui s'avère des techniques simples et efficaces pour l'élimination des polluants organiques.



# **CHAPITRE II**

## **Matériel et Méthodes**

## II.1 INTRODUCTION

Ce chapitre décrit en premier lieu les différents protocoles d'élaboration des matériaux utilisés charbon actif et catalyseurs ainsi que les différentes techniques de caractérisations. En deuxième lieu, nous décrirons les dispositifs expérimentaux utilisés pour les expériences de l'élimination des colorants sur les matériaux élaborés et l'oxyde de zinc (ZnO) commercial par adsorption et photocatalyse. Les méthodes d'analyse seront aussi détaillées.

## II.2 PRODUITS CHIMIQUES UTILISES

Les études d'adsorption et de photocatalyse ont été réalisées sur des colorants azoïques qui sont le Bleu Basique BB41 et le Jaune Basique BY28. Les solutions sont préparées en dissolvant les quantités requises de chaque colorant sans purification préalable dans de l'eau distillée. Les structures chimiques et les caractéristiques de ces colorants sont données dans le tableau II.1, les courbes d'étalonnage des colorants sont données en **annexe I**.

## II.3 SYNTHÈSES DES MATÉRIAUX

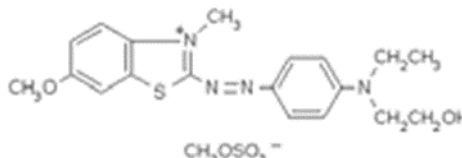
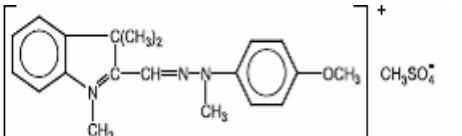
### II.3.1 Charbon actif

#### II.3.1.1 Principe d'élaboration du charbon actif

Dans le but d'obtenir un support adsorbant efficace et peu coûteux, nous avons été amenés à préparer un charbon actif à base d'une plante pharmaceutique après extraction de ces huiles essentielles (CHIH ou ARMOISE).

L'acide phosphorique a été choisi comme agent chimique activant, son utilisation conduit à une distribution poreuse très étendue et est généralement utilisée pour des précurseurs ligno-cellulosiques. Le précurseur va être prétraité chimiquement avant carbonisation ; c'est ce qu'on appelle l'activation chimique. Cette technique consiste à introduire dans un réacteur, un mélange contenant une masse déterminée de la fraction choisie de notre précurseur avec l'oxydant acide phosphorique  $H_3PO_4$  concentré dans un rapport volumique eau-acide de 1/1.

**Tableau II. 1 :** Caractéristiques des colorants textiles utilisés.

Nom commercial	CI	Type	$\lambda_{ma}$ Nm	M g.mol <sup>-1</sup>	Structure chimique
Sandocryl brillant blue B-RLE 300%	Basic Blue 41 (BB41)	Cationique	624	483	
Sandocryl Gold yellow B-GRL 300%	Basic Yellow 28 (BY28)	Cationique	454	433	

Le réacteur est muni d'un thermostat, un réfrigérant, un thermomètre de contrôle et une agitation continue (300 tr/min). Le mélange réactionnel est maintenu à 100°C pendant un temps de contact de 2 heures. Le début du temps de contact est fixé à partir de l'instant où la température atteint 100°C. Une fois activé, l'adsorbant est récupéré du réacteur afin d'être carbonisé. La carbonisation est réalisée dans l'enceinte d'un four à moufle préchauffé à 600°C ; cette température est maintenue pendant 1h30 pour obtenir un résidu carbonisé, sec et exempt de résine ou autres composés non carbonés. Les résidus éventuels de carbonisation sont éliminés par un lavage abondant, (dans notre cas avec de l'eau distillée) sous agitation jusqu'à neutralisation de l'eau de rinçage par vérification régulière du pH.

### II.3.2 Matériaux Catalytiques

Deux semi-conducteurs ont été utilisés dans cette étude. L'oxyde de Zinc (ZnO) est un produit commercialisé par la société Merck de pureté 99 %, dont la taille est comprise entre [0,1 et 4  $\mu\text{m}$ ], avec une surface spécifique  $S_{\text{BET}}$  d'environ 9  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ . Le deuxième photocatalyseur a été synthétisé au laboratoire à partir de l'HDL Zn-Cu-CO<sub>3</sub> par la méthode co-précipitation suivie d'une calcination à 800°C.

### II.3.2.1 L'oxyde de zinc

L'oxyde de zinc (ZnO) est le principal catalyseur utilisé dans cette étude, il est sous forme de poudre dispersée dans une solution aqueuse. Les propriétés physico-chimiques du catalyseur sont regroupées dans le tableau II.2.

**Tableau II. 2 :** Propriétés physico-chimiques de (ZnO).

Formule moléculaire	ZnO
Masse molaire (g/mole)	81,408
Apparence	Solide blanc
Odeur	Inodore
Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	5,606
Point d'ébullition (°C)	2360
Solubilité dans l'eau	0,16 mg/100 mL (à 30 <sup>0</sup> C)

### II.3.2.2 Synthèse du semi-conducteur à partir de HDL Zn-Cu-CO<sub>3</sub>

Les produits utilisés pour la préparation du catalyseur ont été utilisés sans purification préalable. Les solutions utilisées tout au long de la préparation ont été préparées avec de l'eau distillée. Ensuite, elles ont été mélangées puis additionnées en goutte à goutte à 50 ml d'eau bidistillée. Une autre solution contenant du carbonate de sodium Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (100mL, 1mol/L) comme source de carbonate, est ajoutée simultanément et lentement au même réacteur. Le pH de la solution est maintenu constant (8,5±0,2) par ajout simultané d'une solution de soude NaOH de concentration 2mol/L, à température ambiante. Après 4 heures d'agitation vigoureuse le gel formé est placé dans l'étuve à 75 °C pendant 16 heures pour un traitement hydrothermal, afin d'obtenir une phase HDL bien cristallisé. Le produit obtenu est filtré, lavé plusieurs fois avec l'eau bidistillée jusqu'à pH=7 et séché à 100 °C pendant 24 heures. Finalement le matériau HDL synthétisé est broyé et tamisé à 125 µm.

Le photocatalyseur ZnO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a été préparé par calcination du précurseur (Zn-Cr-CO<sub>3</sub>, Zn/Cr : r=3) à une température de 800 °C pendant 6H dans un four à moufle.

L'échantillon final a été noté Zn-Cr. Le schéma du protocole de synthèse de photocatalyseur est illustré sur la figure II.1.

Le tableau II.3 regroupe les différents réactifs utilisés et leur degré de pureté.

**Tableau II. 3 :** Produits chimiques utilisés pour la synthèse du catalyseur.

Nom du produit	Formule brute	Producteur	Pureté %
Nitrate de zinc hexahydraté	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Sigma-Aldrich	$\geq 99 \%$
Nitrate d'aluminium nonahydraté	$Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	Fluka	$\geq 98 \%$
Carbonate de sodium	$Na_2CO_3$	Sigma-Aldrich	99,5 -100%
Hydroxyde de sodium	NaOH	Sigma-Aldrich	$\geq 99 \%$

Certains propriétés physico-chimiques du catalyseur élaboré sont regroupées dans le tableau II.4.

**Tableau II. 4 :** Propriétés physico-chimiques de  $(ZnCr_2O_4)$ .

Formule moléculaire	$ZnCr_2O_4$
Apparence	Noir
Odeur	Inodore
pH <sub>ZC</sub>	7,68

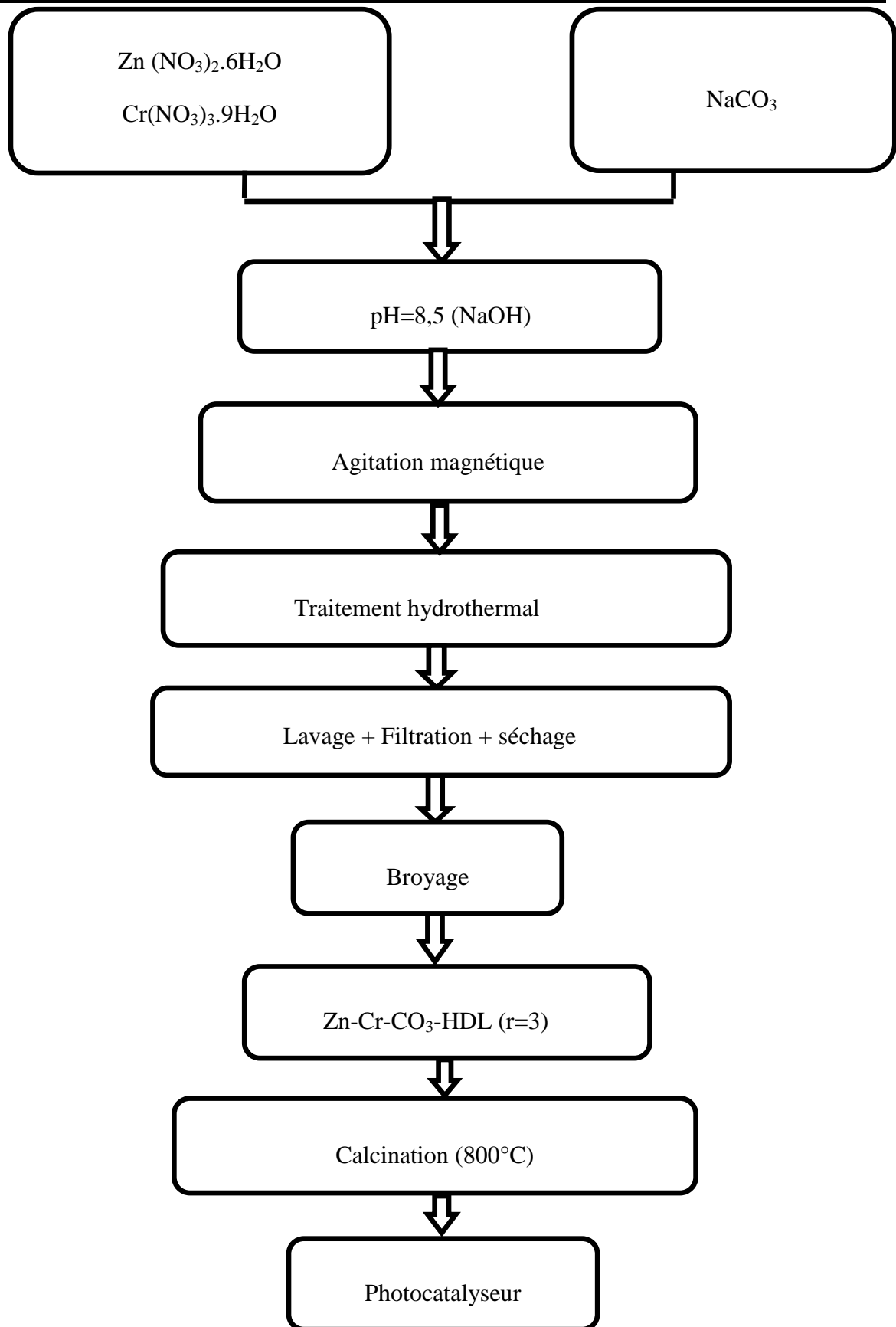


Figure II. 1 : Protocole expérimental de synthèse du photocatalyseur.

### II.3.2.3 Caractérisation des matériaux élaborés

Afin de mettre en évidence l'effet du traitement chimique sur les caractéristiques des matériaux préparés, nous avons effectué les analyses chimiques, physiques, physico-chimiques et structurales.

#### II.3.2.3.1 Analyses physiques et physico-chimiques :

Pour les échantillons, nous avons déterminé la masse volumique, le  $\text{pH}_{\text{zéro}}$ , le taux d'humidité, l'aire spécifique et les paramètres liés à la porosité.

#### II.3.2.3.2 Analyse structurale :

##### - *Spectroscopie infrarouge*

Les analyses de spectroscopie IR ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre de marque PERKIN ELMER à transformée de fourrier et de type FTIR couplé à un ordinateur digital permettant le traçage des spectres entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

##### - *Microscopie électronique à balayage*

La microscopie électronique à balayage a permis de visualiser la morphologie extérieure et d'évaluer la composition chimique majoritaire du charbon actif. La grande profondeur de ce dernier permet une excellente compréhension de la morphologie des échantillons analysés. Afin de visualiser la structure poreuse des charbons, nous avons procédé à des agrandissements. L'appareil utilisé est de type JEOL JSM 6360 équipé d'une sonde de microanalyse et d'imagerie X (analyse EDX).

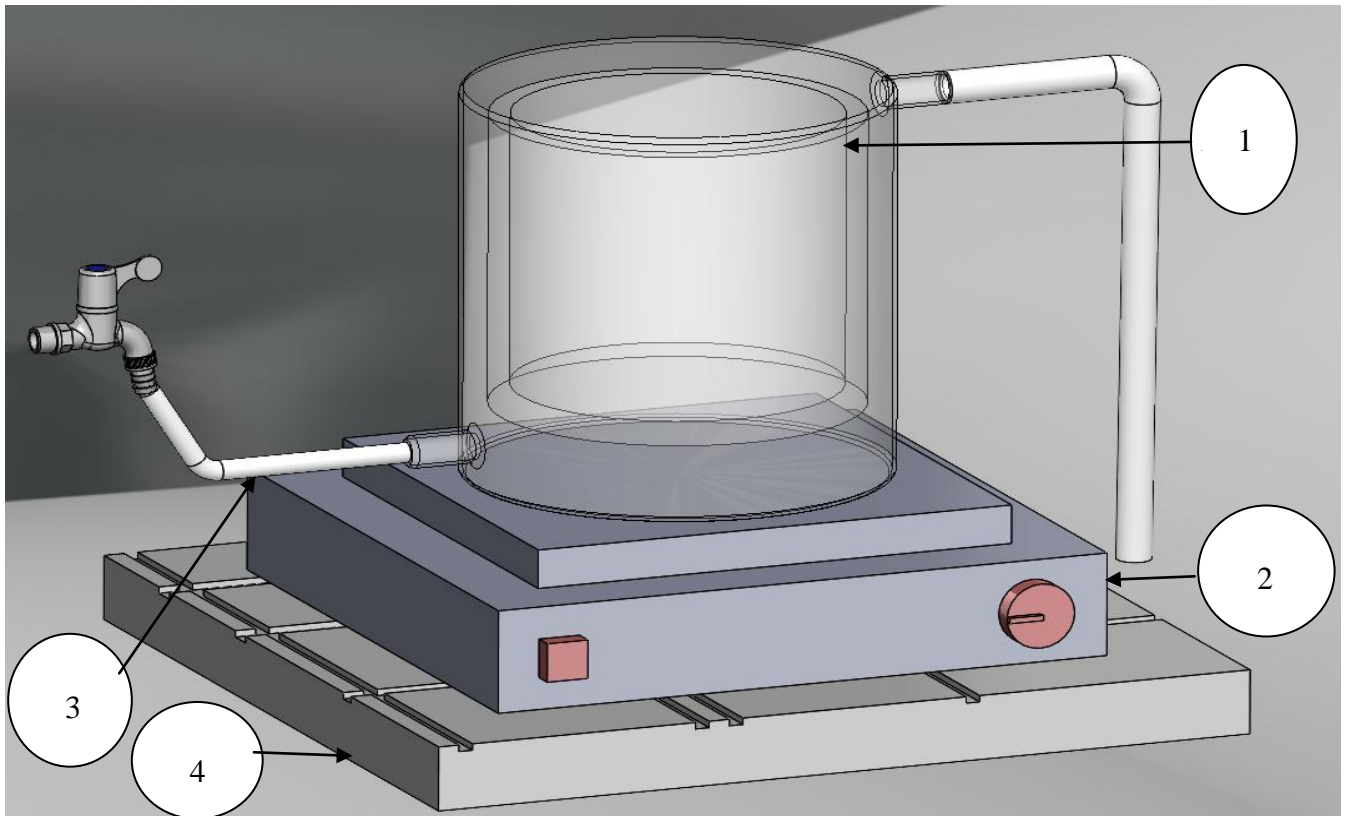
## II.4 DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

### II.4.1 Dispositif pour l'étude de l'adsorption et de la photocatalyse en batch

Tous les essais d'adsorption ont été réalisés dans un réacteur à double paroi (en pyrex) de capacité égale à 1 L, sa configuration cylindrique est très pratique pour le suivi de la cinétique. Il est muni d'une double paroi permettant la circulation du liquide caloporteur (eau). Pour assurer une répartition uniforme et constante de la température, le réacteur est placé sur une plaque d'agitation magnétique figure (II.2).

Afin d'étudier l'adsorption sur charbon actif en suspension et la détermination de l'équilibre et des isothermes d'adsorption, différentes concentrations du polluant ont été étudiées pour la même quantité de charbon ajoutée. Pour les tests photocatalytiques en batch,

le réacteur a été illuminé en utilisant une lampe de tungstène (Osram, 60 W), positionnée verticalement à une distance fixe de la solution ou bien le rayonnement solaire.



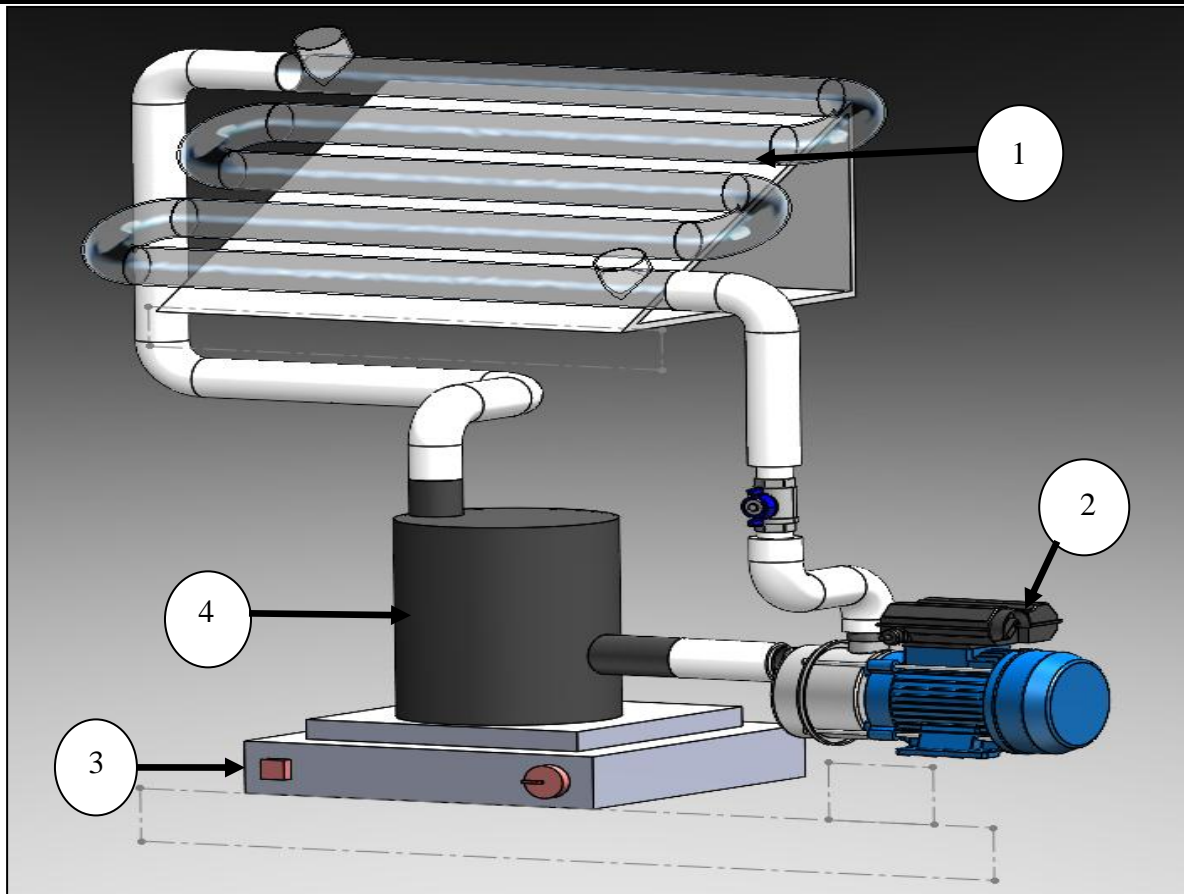
**Figure II. 2 :** Dispositif expérimental pour l'adsorption et la photocatalyse en mode batch, (1) Réacteur à double paroi, (2) Agitateur, (3) Système de refroidissement, (4) Support de l'installation.

#### II.4.2 Dispositifs pour la photocatalyse solaire en continu

Le coût énergétique des traitements de dépollution a récemment relancé la recherche sur la photocatalyse solaire. La génération artificielle de photons UV pour la dégradation de polluants aqueux est l'élément le plus coûteux en énergie lors du fonctionnement d'unité de traitement photocatalytique et rend ce type de traitement coûteux par rapport à d'autres techniques d'oxydation. C'est pourquoi, le soleil peut être utilisé comme source d'énergie gratuite. L'utilisation de l'énergie solaire comme source d'irradiation dans le procédé photocatalyse a été étudiée en tenant compte des développements récents dans le domaine de dépollution par photocatalyse hétérogène (catalyseur /UV).

Les travaux de la plateforme solaire d'Almeria ont montré l'efficacité du rayonnement solaire pour dégrader les polluants récalcitrants dans les milieux aqueux (Malato et al.,2016).

L'utilisation du catalyseur en suspension est plus efficace car la surface de contact du catalyseur avec la solution à traiter est supérieure à celle du catalyseur supporté, aussi le catalyseur en suspension est facilement intégrable dans les réacteurs de différentes géométries. Cependant, une étape de séparation du catalyseur doit être envisagée à la fin du traitement. La contribution que nous voulons apporter concerne la conception d'un nouveau type de réacteur photocatalytique avec comme objectif global le dimensionnement de procédés de traitement de l'eau polluée par photocatalyse. Il s'agit de concevoir et de réaliser un nouveau type de réacteur ayant pour principale caractéristique un temps de séjour de la solution à traiter le plus petit possible, une surface d'illumination assez importante et un rendement de dégradation très important. La dégradation photocatalytique des deux colorants a été réalisée dans un système à circulation fermé en utilisant un réacteur tubulaire en forme de serpent en pyrex de 1,63 m de longueur linéaire et de 2 cm de diamètre (figure II.3). La plateforme est inclinée de 45° par rapport à l'horizontal (latitude locale) et est orientée vers le plein Sud, l'intensité globale moyenne est de 900 W/m<sup>2</sup>(**Annexe I**). Le mélange réactionnel est recyclé au moyen d'une pompe permettant la recirculation de la solution entre le réacteur et le réservoir de 2,5 L en circuit fermé. Les échantillons de la solution sont prélevés au niveau du réservoir à l'aide d'une seringue.



**Figure II. 3 :** Réacteur photocatalytique de forme serpentin. (1) Réacteur catalytique, (2) Pompe (3) Agitateur, (4) Réservoir.

## II.5 MODES OPERATOIRES

### II.5.1 Adsorption

#### II.5.1.1 Cinétique d'adsorption

Concernant l'adsorption, toutes les expériences ont été réalisées en régime statique suivant un même protocole expérimental. Une quantité définie de matériau adsorbant préalablement séché, est mise en contact avec 1L d'une solution aqueuse de colorant de concentration donnée, le mélange est agité pendant un intervalle de temps fixé. Les échantillons prélevés à des temps réguliers sont centrifugés à  $3000 \text{ tr min}^{-1}$  pendant 15 min et analysés à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible.

La quantité adsorbée par gramme d'adsorbant à un instant  $t$  ( $q_t$ ) et le rendement d'élimination (R) pour les colorants choisis, sont calculés à l'aide des équations II.1 et II.2 :

$$q_t = \frac{C_i - C_t}{V} \cdot m \quad (\text{II.1})$$

$$R\% = \frac{C_i - C_t}{C_i} \quad (\text{II.2})$$

### II.5.1.2 Isothermes d'adsorption

Une quantité de 0,1g de charbon actif en grain est mise en contact avec 100 mL de solution du polluant à concentration donnée dans des erlenmeyers de 250 mL, chacun muni d'un barreau magnétique. Les flacons sont par la suite disposés sur un agitateur multipostes réglé à une température fixe de 25°C et une agitation moyenne pour la réalisation de l'adsorption durant une période d'équilibre prédéterminée. En fin d'adsorption, les solutions sont filtrées avant l'analyse par spectrophotomètre UV. La quantité de substance adsorbée est déduite à partir des concentrations initiales et finales dans la phase liquide. Le couple caractéristique des isothermes étudiées ( $C_e$ ,  $q_e$ ) est alors calculé.

### II.5.2 Cinétique de dégradation photocatalytique avec les catalyseurs en suspension

Pour les tests photocatalytiques, ils ont été réalisés sous irradiation solaire en utilisant les dispositifs décrits précédemment. Une quantité requise de semi-conducteur a été rajoutée à des solutions aqueuses de colorant. Le mélange est soumis à une agitation magnétique dans le noir afin d'atteindre l'équilibre d'adsorption. Des prélèvements ont été effectués dans le but de déterminer le taux d'adsorption des colorants par les semi-conducteurs. Ensuite des échantillons ont été prélevés après irradiation dans un intervalle de temps régulier au niveau du réacteur, puis centrifugés à 3000 tr min<sup>-1</sup> pendant 15 min et analysés à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible.

## II.6 DETERMINATION EXPERIMENTALE DE LA DTS DANS LE REACTEUR SERPENTIN

Le réacteur a été caractérisé par la méthode de traceur, qui consiste à marquer les molécules entrant dans le réacteur et à suivre leur évolution jusqu'à la sortie. A l'entrée du réacteur, nous exerçons une perturbation impulsion et à la sortie nous relevons la réponse.

La caractérisation de l'écoulement du mélange est mise en évidence en comparant le temps de séjour moyen  $\bar{t}_s$ , et le temps de passage  $\tau$ . Dans cette partie l'alimentation du

réacteur est réalisée par l'eau de robinet. Le traceur est une solution d'acide sulfurique  $H_2SO_4$  (1N). La conductivité de la solution est mesurée à l'aide d'un appareil multi-paramètre de type Consort C861 en fonction du temps. La lecture des valeurs de la conductivité toutes les 5 secondes nous a permis de suivre la trajectoire du traceur au sein du réacteur. En utilisant la courbe d'étalonnage de la concentration en fonction de la conductivité, nous avons tracé l'évolution de la concentration du traceur en fonction du temps.

## II.7 TECHNIQUES ANALYTIQUES

Les méthodes d'analyse utilisées dans notre étude sont la spectrophotométrie UV-visible, pour le suivi de la concentration du colorant au cours du temps, la demande chimique en Oxygène (DCO) pour le suivi de la minéralisation totale de la solution aqueuse des colorants et l'analyse du carbone organique total (COT).

### II.7.1 Détermination de la concentration du colorant par spectrophotométrie UV/visible

Les colorants étudiés ont été analysés directement à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible de type (JENWAY 6305) aux longueurs d'onde appropriées  $\lambda_{max}$  (tableau III.1).

Les spectres UV des deux colorants sont donnés sur la figure II.4.

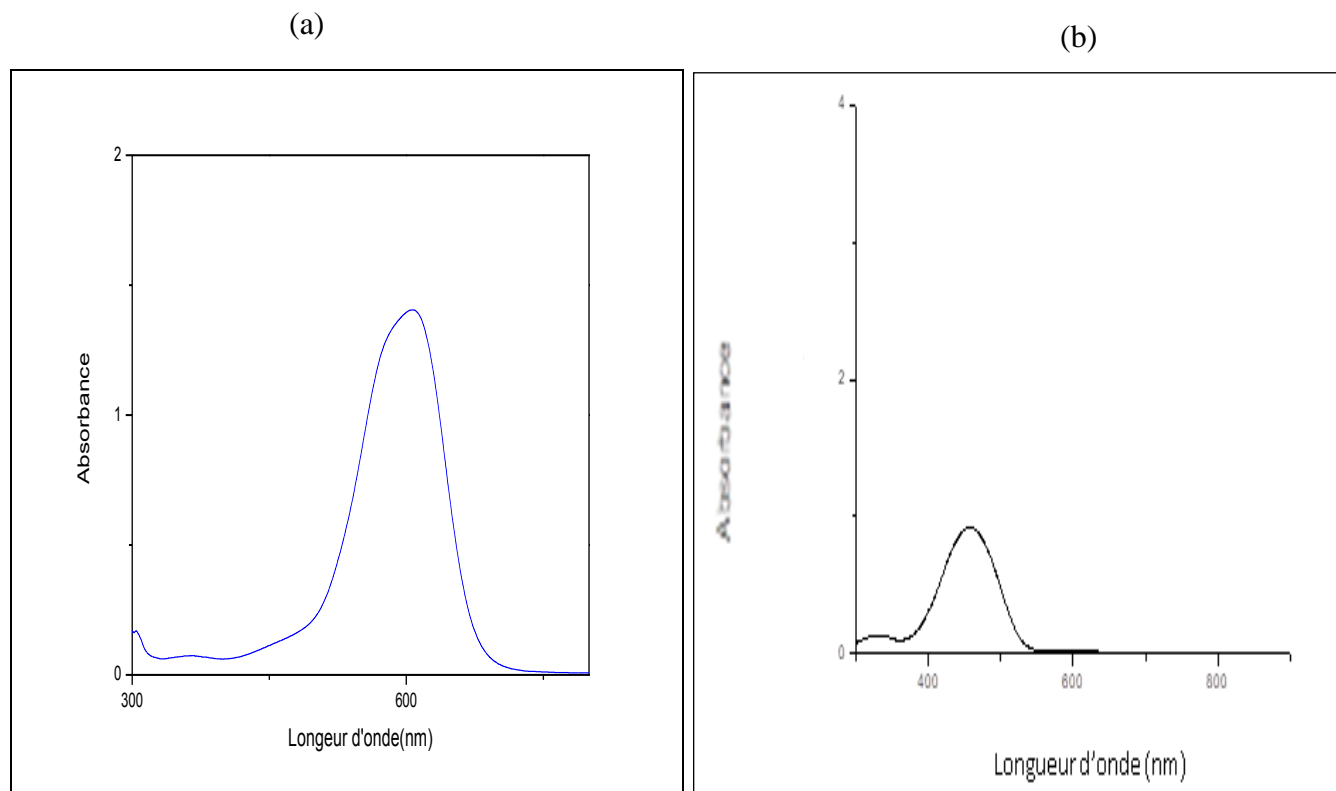


Figure II. 4 : Spectre d'absorption de BB41 (a) et BY 28 (b).

### II.7.2 Mesure du Carbone Organique Total (COT)

Le carbone organique, composé d'une grande diversité d'origine à plusieurs états d'oxydation, est susceptible d'être oxydé par les procédés chimiques ou biologiques. Le dosage du COT se révèle être très adapté dans le cas où une partie de ce carbone échappe aux mesures chimiques ou biologiques.

La valeur du COT détermine complètement les composés difficilement ou non biodégradables biochimiquement qui sont d'une grande importance pour l'évaluation de la pollution de l'eau et des effluents. Pour déterminer la teneur en carbone total, les molécules organiques doivent être converties en une forme moléculaire capable d'être mesurée quantitativement. Cette forme moléculaire est le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>).

La conversion nécessite des oxydants chimiques ou de l'énergie thermique (T = 680 °C en présence d'un catalyseur en platine) et de l'oxygène pur pour convertir le carbone organique en carbone minéral (CO<sub>2</sub>). Durant ce travail, les teneurs en COT ont été mesurées grâce à un appareil « modèle TOC-5050A, SHIMADZU ».

### II.7.3 La demande chimique en oxygène (DCO)

Cette mesure permet la quantification de l'ensemble des composés organiques, présents sous forme solide, colloïdale ou dissoute ainsi que celle des minéraux oxydables.

La Demande Chimique en Oxygène correspond à la quantité d'oxygène utilisée pour l'oxydation totale des substances organiques et minérales par les oxydants chimiques forts. Cette quantité est exprimée en mg d'O<sub>2</sub> par litre d'échantillon. La DCO se mesure en oxydant la matière organique au moyen de bichromate de potassium en excès.

La mesure de la DCO dans cette étude a été déterminée uniquement dans le cas de rejet industriel issu de l'industrie textile en Algérie (société Fuital). L'analyse de cet échantillon a été effectuée par un DCO-mètre de type Hach DRB 200-1 avant et après adsorption sur le charbon actif élaboré.

## II.8 CONCLUSION

Nous avons présenté dans ce chapitre le montage expérimental ainsi que les précurseurs par lesquels les matériaux préparés sont obtenus. Les techniques de caractérisation des propriétés des particules en particulier l'analyse structurale et aussi les moyens d'analyses pour le suivi

de l'activité photocatalytique ont été détaillés. Ainsi, cette démarche nous permettra de corréler l'efficacité des matériaux aux paramètres physico-chimiques.

## **CHAPITRE III :**

# **Elimination Des Colorants Par Adsorption Sur Charbon Actif**

## **III.1 INTRODUCTION**

Dans ce chapitre, nous allons aborder en premier lieu, les résultats de la caractérisation des charbons élaborés par diverses techniques d'analyses physico-chimiques telles que la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage, la spectroscopie d'énergie dispersive et la spectroscopie infrarouge.

Dans un deuxième lieu, nous présentons les résultats de l'adsorption des colorants cationiques étudiés (BB41 et BY28) sur le charbon élaboré. Les expériences d'adsorption ont été effectuées en mode batch afin d'étudier les cinétiques et les isothermes d'adsorption. Les paramètres expérimentaux étudiés sont le pH, la concentration des colorants et la concentration de l'adsorbant.

## **III.2 CARACTERISATIONS DU CHARBON ACTIF**

### **III.2.1 Caractérisations physiques**

#### **III.2.1.1 Caractéristiques physico-chimiques du charbon**

La connaissance des caractéristiques des charbons actifs est nécessaire pour contribuer à la compréhension de beaucoup de phénomènes comme l'adsorption, la désorption, l'échange ionique ou autre. Le tableau III.1 représente quelques-unes des caractéristiques les plus importantes. Il ressort de ces résultats une diminution du taux d'humidité et de la masse volumique avec l'augmentation de la concentration massique d'acide. Le taux d'humidité non négligeable des deux charbons est dû à l'eau présente soit à l'état hydraté à la surface du matériau soit sous forme d'eau de constitution liée généralement aux oxydes minéraux. On peut remarquer aussi que le traitement du charbon avec l'acide phosphorique fait augmenter la surface spécifique. Ce résultat est attendu, étant donné que l'acide phosphorique est considéré comme l'un des meilleurs oxydants (Puziy et al., 2002 ; Chen et al., 2015).

#### **III.2.1.3 Spectroscopie infrarouge**

Cette méthode d'analyse est considérée comme une technique complémentaire. Elle peut fournir des renseignements très précieux sur l'identification des liaisons internes de la structure ainsi que sur les substitutions susceptibles d'exister dans les charbons élaborés. Le principe consiste en la connaissance de la position des bandes des groupements caractéristiques, par l'étude des vibrations du réseau et des espèces formant les piliers après

pontage. La figure III.1 (a, b et c) présente les spectres des échantillons : non traités et ou/ traités à l'acide avant adsorption et après adsorption respectivement.

Les spectres obtenus présentent de nombreuses bandes d'absorption qui sont spécifiques à divers groupements fonctionnels. D'après la figure III.1, il est clair que les trois échantillons présentent de nombreuses bandes qui reflètent la nature complexe de ces derniers. En plus, les échantillons présentent des spectres similaires, avec une légère différence. L'ensemble des bandes d'absorption et des groupements correspondants sont rassemblés dans le tableau III.2.

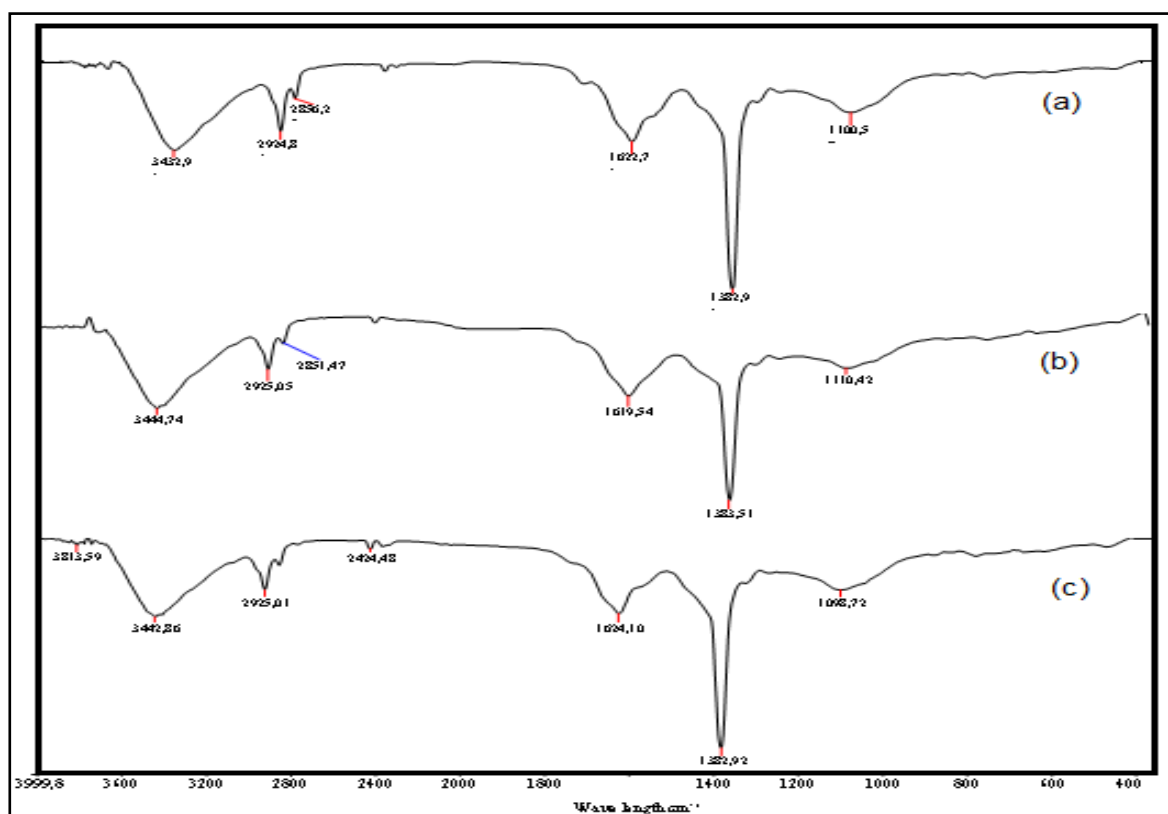
### III.2.1.3 Analyse par microscopie électronique à balayage

Les observations au MEB des charbons non traités et traités respectivement (Figure III.2 (a et b)) montrent une porosité très développée sur toute la surface des échantillons avec une certaine hétérogénéité. Nous remarquons en comparant les deux figures que la carbonisation a un effet sur le développement de la structure mais l'activation joue un rôle très important dans le développement de la porosité. Ce résultat est similaire à celui trouvé par (Kaouah et al.,2013 et Baccara et al.,2009).

Les spectres obtenus ont mis en évidence les groupements fonctionnels spécifiques du matériau adsorbant qui sont en bonne conformité avec les résultats donnés dans la littérature (Maymone et al., 1961 ; Sun et al., 2010 ; Chee-Heong et al., 2017 et Kaouah et al.,2013).

**Tableau III. 1 :** Caractéristiques physico-chimiques des charbons.

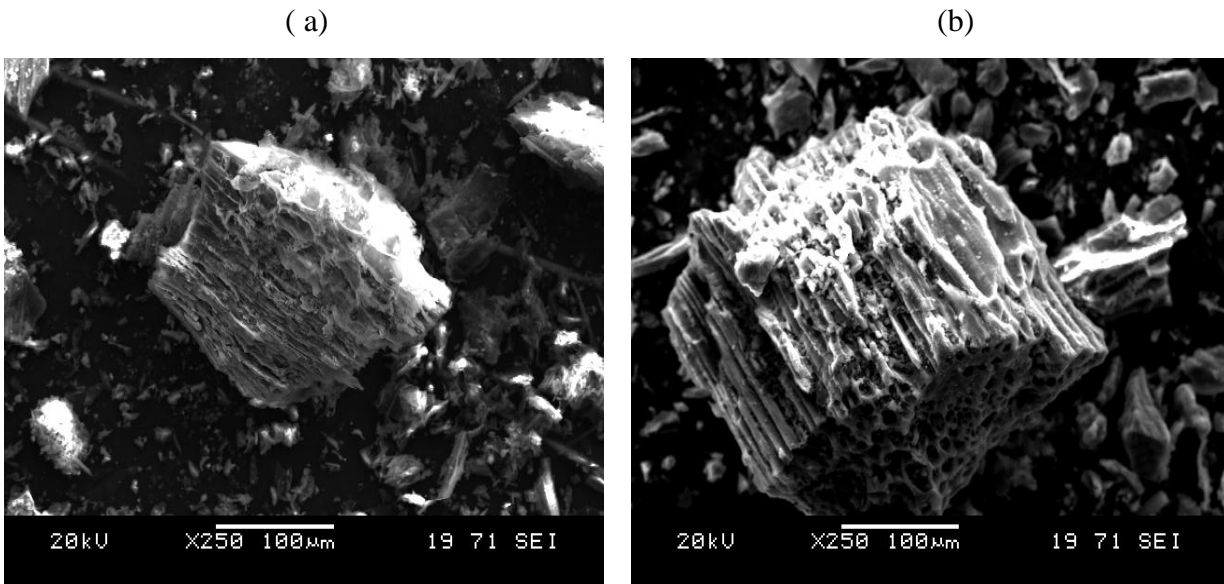
<b>Caractéristiques</b>	<b>Charbon traité</b>	<b>Charbon non traité</b>
<b>Humidité (%massique)</b>	8	16
<b>Masse volumique apparente (g/cm<sup>3</sup>)</b>	0,436	0,528
<b>BET (m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>)</b>	1584	125,3
<b>Volume poreux (cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>)</b>	0,85	-
<b>Volume microporeux (cm<sup>3</sup>.g)</b>	0,64	-
<b>Indice d'iode (mg.g<sup>-1</sup>)</b>	925	-
<b>pH<sub>ZC</sub></b>	4,1	7,52



**Figure III. 1 :** Spectres IR des charbons : (a) traités avant adsorption ;(b) non traités ; (c) traités après adsorption.

**Tableau III. 2 :** Identification des spectres IR des deux charbons.

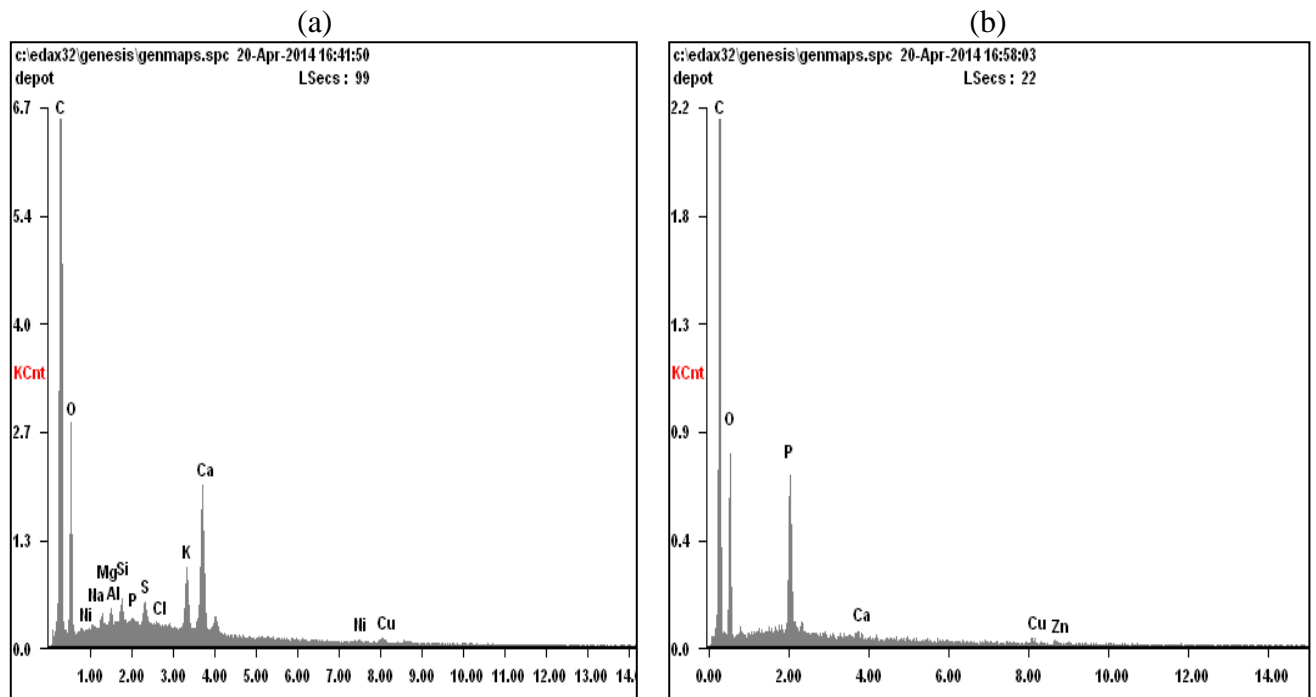
Bande d'absorption (cm <sup>-1</sup> )	Groupe ment fonctionnel	Identification probable
3444,74 et 3432, 9	O-H	Bande de vibration de valence des groupements hydroxyle (OH alcoolique, phénolique et carboxylique) (Jafari et al., 2015)
2925,05 et 2924, 8	C-H	Bande de vibration des groupements C-H des hydrocarbures saturés des CH <sub>2</sub> et des CH <sub>3</sub>
1739, 86	C=O	Bande de vibration des groupements C=O carbonyle (Dermentzis., 2010 ; Kumar et al., 2011)
1624,1 et 1619,54	C=C	Bande de vibration des groupements C=C oléfine (Kahouah et al.,2013)
1383, 51	C-O	Bande de vibration des groupements C-O carboxylate (Faraji., 2015 ; Kumar., 2011)
1110,42 et 1100,5	R-OH	Alcool (Malkoc et al ., 2005 ; Wang et al., 2011)



**Figure III. 2 :** Visualisation des pores des charbons actifs par MEB. (a) Charbon non activé et (b) charbon traité à l'acide ortho phosphorique.

### III.2.1.4 Analyse élémentaire

Les principaux éléments chimiques du charbon traité de manière optimale et le charbon non traité (Figure III.3 : a et b) ont été déterminés à l'aide d'un microscope électronique à balayage.



**Figure III. 3 :** Spectres d'énergie des charbons : (a) non traité à l'acide et (b) traité à l'acide.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau III.3 montrent que l'essentiel de la matière est du carbone. Le pourcentage élevé de cet élément traduit une bonne carbonisation du précurseur. Par ailleurs, nous remarquons une augmentation de la teneur en phosphore due certainement au traitement chimique du précurseur par H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

**Tableau III. 3 :** Analyse élémentaire des charbons.

Échantillon de charbon	Composition (%massique)										
	C	O	P	Ca	Cu	Zn	Si	K	Mg	S	Ni
<b>Charbon non traité</b>	81,86	14,15	0,06	1,91	0,3	-	0,31	0,7	0,2	0,2	0,31
<b>Charbon traité</b>	82,08	15,3	1,83	0,12	0,41	0,26	.	-	-	-	-

### **III.3 ÉLIMINATION DES COLORANTS PAR ADSORPTION SUR CHARBON ACTIF**

Dans cette partie, l'adsorption des colorants sur le charbon actif élaboré a été étudiée séparément pour chaque constituant en solution aqueuse en condition de température ambiante en mode statique (charbon actif en suspension). Dans une première étape, il convient d'établir les isothermes d'adsorption et d'évaluer leur convenance via les modèles généralisés de Langmuir et Freundlich. Dans la deuxième étape, l'influence de quelques paramètres opérationnels tels que le pH, la masse du charbon et la concentration de la solution sur la cinétique d'adsorption a été étudiée.

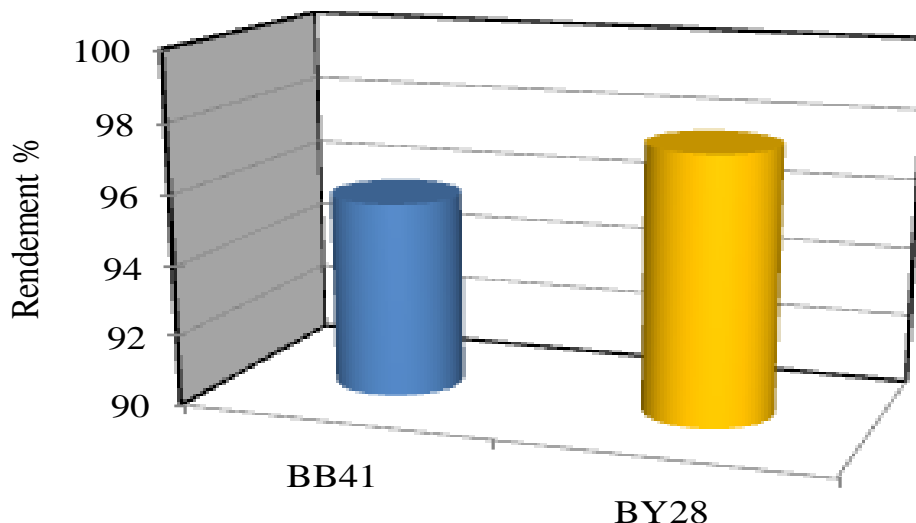
#### **III.3.1 Adsorption en mode Batch**

##### **III.3.1.1 Essais préliminaires**

Dans le but d'évaluer les performances du charbon actif vis-à-vis de l'élimination des deux colorants cationiques (BB41, BY28) des essais préliminaires ont été réalisés. Les essais d'adsorption en batch ont été réalisés selon le même protocole expérimental décrit au chapitre II, à une température ambiante de  $20 \pm 2$  °C, à une vitesse d'agitation de  $300 \text{ tr min}^{-1}$ , une concentration en adsorbât de 100 mg/ L et une concentration en adsorbant de 1g/ L pendant un temps de 90 min et le pH ont été fixés à 5,6 ; 5,4 respectivement pour le BY28 et BB41. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.4.

Il ressort de la figure III.4 représentant le rendement d'élimination pour les deux colorants étudiés que le charbon est plus performant vis-à-vis des colorants cationiques. En effet, les rendements d'élimination obtenus pour le BB41 (95,57 %) et le BY28 (97,57%).

Ceci est dû probablement à l'existence d'une affinité entre l'adsorbant et les molécules des colorants.



**Figure III. 4 :** Rendement d'élimination du BB41 et BY 28 par adsorption sur charbon actif ( $C_o=100$  mg/L, pH libre et  $C_{ad}=1$ g/L).

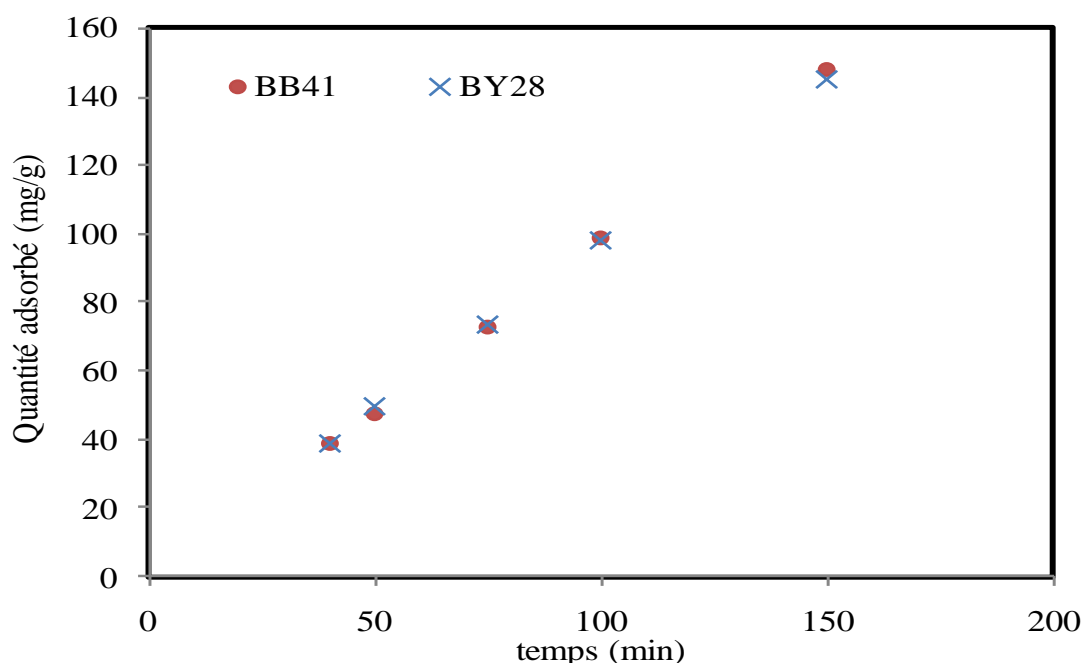
### III.3.1.2 Influence des paramètres opératoires

Les essais d'adsorption des colorants ont été réalisés en mode batch. Dans ce sens, une étude paramétrique a été entreprise afin de choisir les systèmes à étudier après optimisation des paramètres d'étude tels que la concentration initiale en colorant, la concentration en adsorbant, et le pH du milieu.

#### III.3.1.2.1 Influence de la concentration initiale en colorant

L'influence de la concentration initiale en colorant a été étudiée en faisant varier les concentrations initiales entre 40 et 150 mg / L, les autres paramètres sont maintenus constants. L'évolution du rendement d'élimination par le charbon en fonction de la concentration initiale en colorant pour le BY 28 et BB 41 est représentée sur la figure III.5. Les résultats obtenus font apparaître une augmentation de la quantité adsorbée avec l'augmentation de la concentration initiale en colorant.

L'augmentation de la quantité adsorbée des deux colorants est le résultat de l'occupation de la surface et des sites libres, inaccessibles à de faibles concentrations de colorants dans la solution et elle pourrait être attribuée aussi au rapport des sites actifs disponibles d'adsorption par rapport au nombre de moles initial de colorants. En plus, l'augmentation de la concentration provoque l'élévation de la force d'entraînement du gradient de concentration donc l'augmentation de la diffusion des colorants en solution dans la surface du charbon actif. Le même comportement a été observé par (Belaid et al., 2013) dans le cas de l'adsorption de colorants basiques sur des charbons actifs.

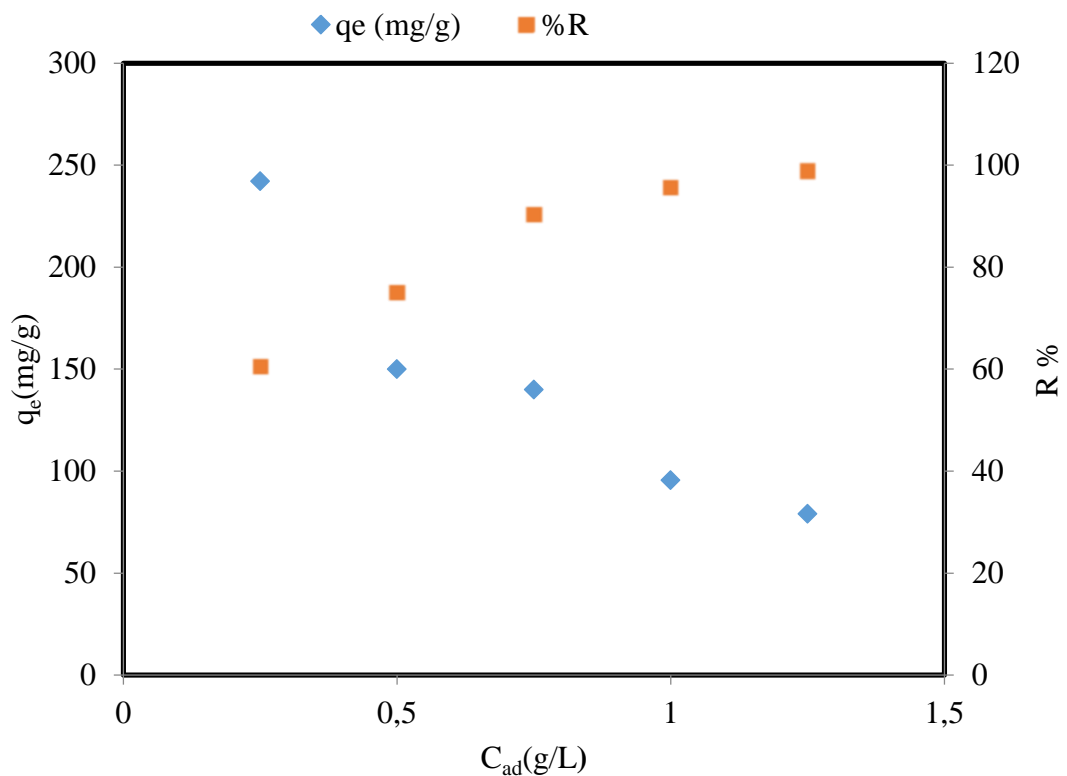


**Figure III. 5 :** Effet de la concentration initiale sur l'adsorption du BY28 et du BB41 par le charbon actif. (Concentration du charbon actif = 1 g / L ; Température  $20 \pm 2$  °C ;  $V_{ag} = 300$  tr min<sup>-1</sup> ; temps de contact : 90 min ;  $pH_{libre} = 5,4$ .)

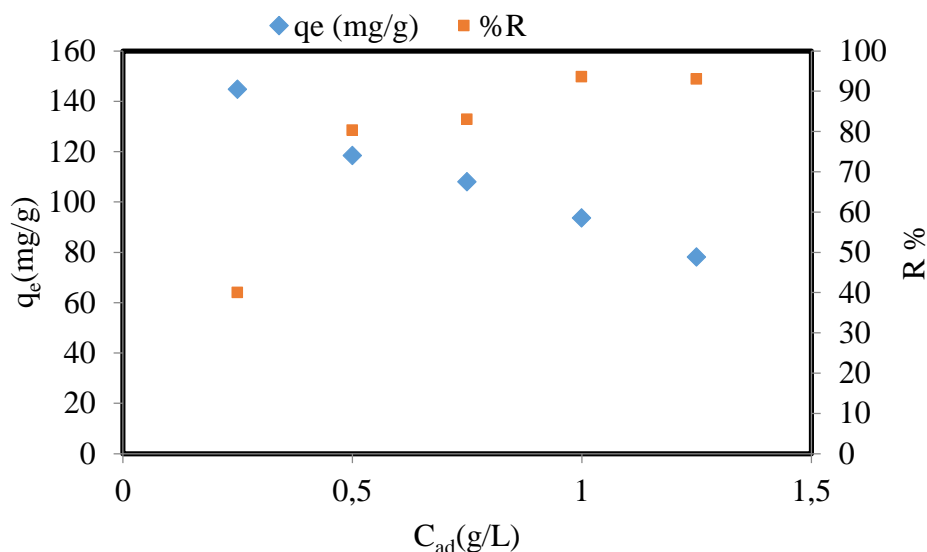
### III.3.1.2.2 Influence de la concentration en adsorbant

Nous avons fait varier la concentration de l'adsorbant de 0,25 à 1,25 g / L. Les autres paramètres sont maintenus constants. L'analyse des figures III.6 et III.7 montrent que l'augmentation de la concentration du charbon actif dans le domaine choisi induit un accroissement du rendement des deux colorants considérés.

Nous remarquons, également, l'augmentation du taux d'élimination de 60,53 à 98,8 % et la diminution de la capacité d'adsorption de 242 à 79,08 mg g<sup>-1</sup> pour le BY28. Pour le BB41, nous constatons une augmentation du taux d'élimination de 41,32 à 98,5% et la diminution de la capacité d'adsorption de 165,83 à 79,56 mg g<sup>-1</sup>. Ces variations du taux d'élimination et de la capacité d'adsorption des colorants cationiques par le charbon actif préparé peuvent être attribués aux groupes fonctionnels et aux nombre de sites d'adsorption actifs présents à la surface du charbon. Des résultats similaires ont été rapportés par (Baccara et al., 2009).



**Figure III. 6 :** Effet de la concentration en charbon actif sur l'adsorption BY28 par le CA (C<sub>0</sub>= 100 mg/ L ; Température 20 ± 2 °C ; V<sub>ag</sub>= 300 tr min<sup>-1</sup> ; temps de contact : 90 min et pH= 5,6).



**Figure III. 7 :** Effet de la concentration en charbon actif sur l'adsorption BB 41 par le CA ( $C_o = 100$  mg / L ; Température  $20 \pm 2$  °C ;  $V_{ag} = 300$  tr  $\text{min}^{-1}$  ; temps de contact: 90 min et pH= 5,4).

### III.3.1.2.3 Influence du pH

Le pH est l'un des paramètres les plus importants influençant le phénomène d'adsorption. Afin d'étudier l'influence du pH sur l'adsorption du BY28 et BB 41 sur le charbon actif, cinq valeurs du pH ont été choisies dans la gamme acide-libre-base. Les conditions opératoires ont été fixées à une concentration initiale de l'adsorbant égale à 100 mg / L et une concentration en adsorbant 1 g / L, température  $20 \pm 2$  °C ; vitesse d'agitation de 300 tr  $\text{min}^{-1}$  et un temps de contact 90 min.

Les résultats obtenus, illustrés par les figures III.8 et III.9 montrent que le rendement d'élimination du BB41 et du BY28 augmente dans le même sens que le pH jusqu'à atteindre une valeur maximale de 94,07 % à pH = 2,1 et de 98 % à pH =10,95 respectivement. Le même comportement a été observé par (Regti et al., 2016) pour l'élimination du BY 28 sur un charbon actif. En effet, la surface de l'adsorbant est chargée positivement quand le pH de la solution est inférieur au  $\text{pH}_{pzc}$  de l'adsorbant. Quand le pH de la solution est supérieur au  $\text{pH}_{pzc}$  la surface se charge négativement, pouvant ainsi attirer les cations existants en solution aqueuse.

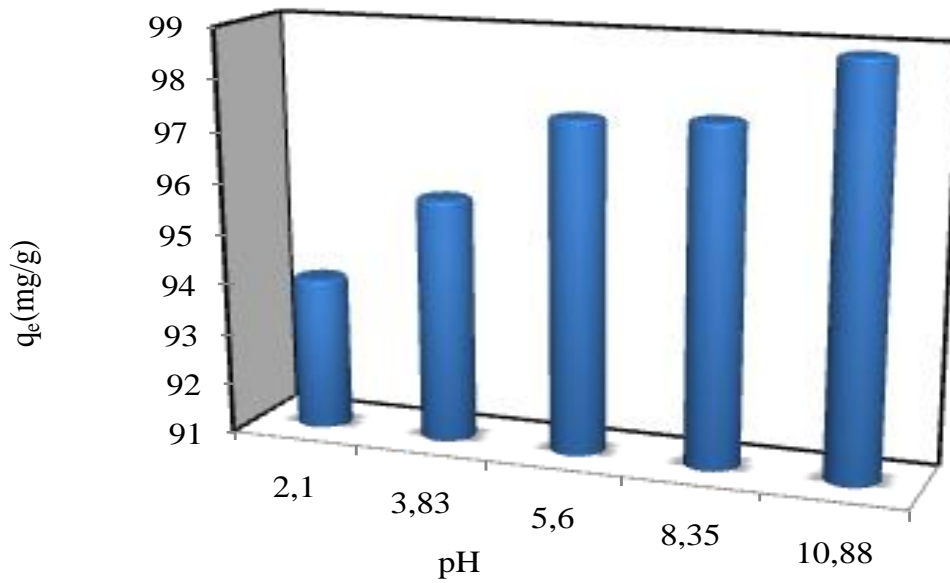


Figure III. 8 : Effet du pH sur l'adsorption du BY28 par le charbon actif.

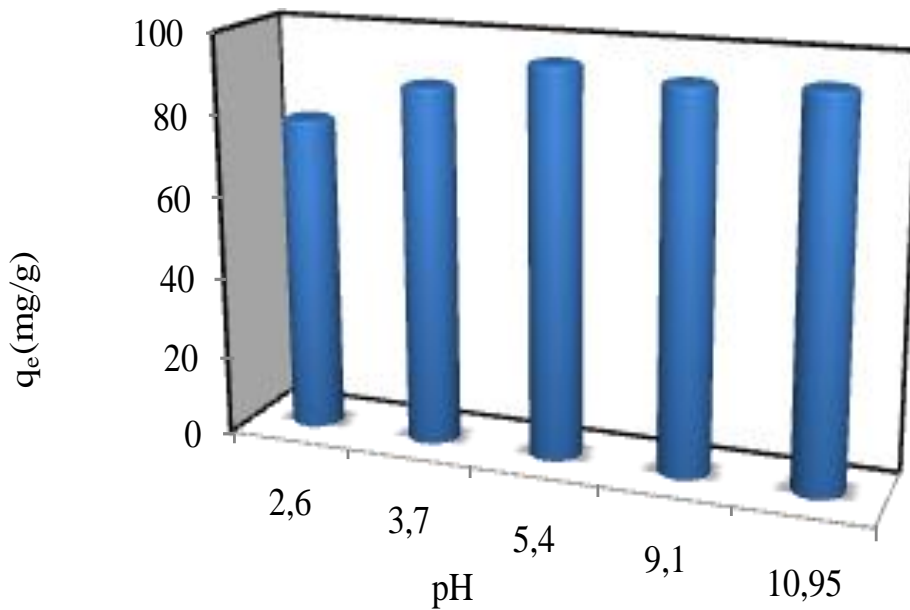


Figure III. 9 : Effet du pH sur l'adsorption du BB41 par le charbon actif.

### III.3.2 Équilibres d'adsorption

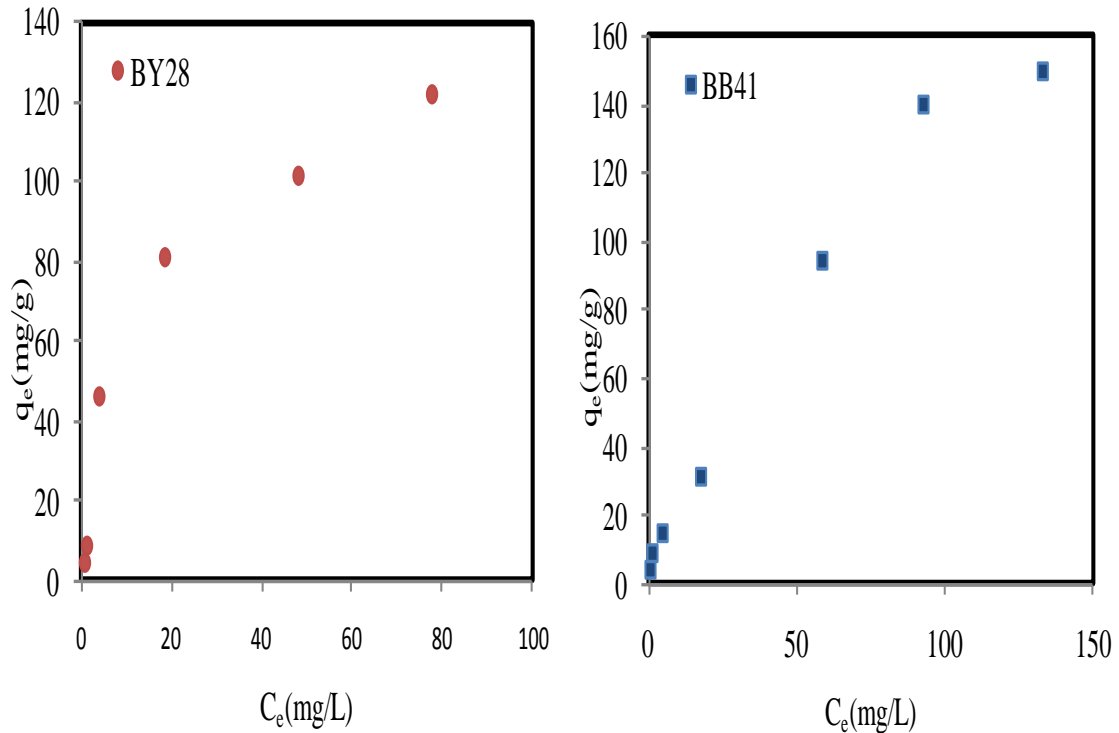
Dans le but de clarifier le phénomène d'adsorption des colorants sur le charbon actif préparé, une étude des isothermes d'adsorption a été réalisée. Les isothermes d'adsorption

sont très utiles pour la compréhension du mécanisme d'adsorption. Les isothermes d'adsorption expriment la quantité d'adsorbat présent sur l'adsorbant  $q_e$  (exprimée en mg/g d'adsorbant) en fonction de la quantité d'adsorbat restant en solution  $C_e$  (exprimée en mg/L).

L'étude de l'équilibre isotherme d'adsorption du système considéré a été réalisée en mettant en contact jusqu'à l'équilibre, des solutions de BY28 et BB41 dans les conditions opératoires regroupés dans le tableau III.4. Sur le plan théorique, nous avons travaillé avec les modèles de Langmuir et de Freundlich qui sont généralement utilisés pour décrire l'adsorption des substances organiques sur des supports minéraux et végétaux. Les isothermes d'adsorption sur charbon actif de BY28 et BB41 en solution aqueuse sont représentées sur la Figure III.10.

**Tableau III. 4 :** Condition opératoires pour l'étude de l'équilibre isotherme d'adsorption.

Colorants	Paramètres opératoires					
	$C_o$ (mg/L)	pH	$C_{ad}$ (g/L)	$V_{ag}$ (tr/min)	Température (°C)	Diamètre des particules ( $\mu$ m)
BY28	5	5,6	1	300	$20 \pm 2$	250
	10					
	50					
	100					
	150					
	200					
BB41	5	5,46	1	300	$20 \pm 2$	250
	10					
	50					
	100					
	150					
	200					



**Figure III. 10 :** Isothermes d’adsorption du BY 28 et du BB41.

D’après la figure III.10, nous remarquons que les allures des isothermes d’adsorption des deux colorants sur le charbon actif sont similaires : la quantité adsorbée augmente rapidement pour des faibles concentrations en solution, puis s’atténue pour atteindre l’équilibre correspondant à une saturation des sites d’adsorption.

L’isotherme obtenue est probablement de type **L** d’après la classification de Giles qui montre que le processus d’adsorption de ces colorants pourrait se produire en monocouches (Giles., 1974).

### III.3.2.1 Modélisation des isothermes d’adsorption

Deux modèles d’isotherme d’adsorption de Langmuir et Freundlich ont été proposés pour l’adsorption liquide-solide. En effet, dans le but d’analyser la capacité d’adsorption du CA, ces modèles d’équilibre sont obtenus par régression linéaire des données expérimentales (Figures III.11 et III.12) pour les modèles de Langmuir et Freundlich respectivement. L’exploitation de la formule  $Q_e = f(C_e)$  sous sa forme linéaire de Freundlich et également celle de Langmuir nous ont permis de déduire les principaux paramètres caractérisant chaque modèle. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau III.5.

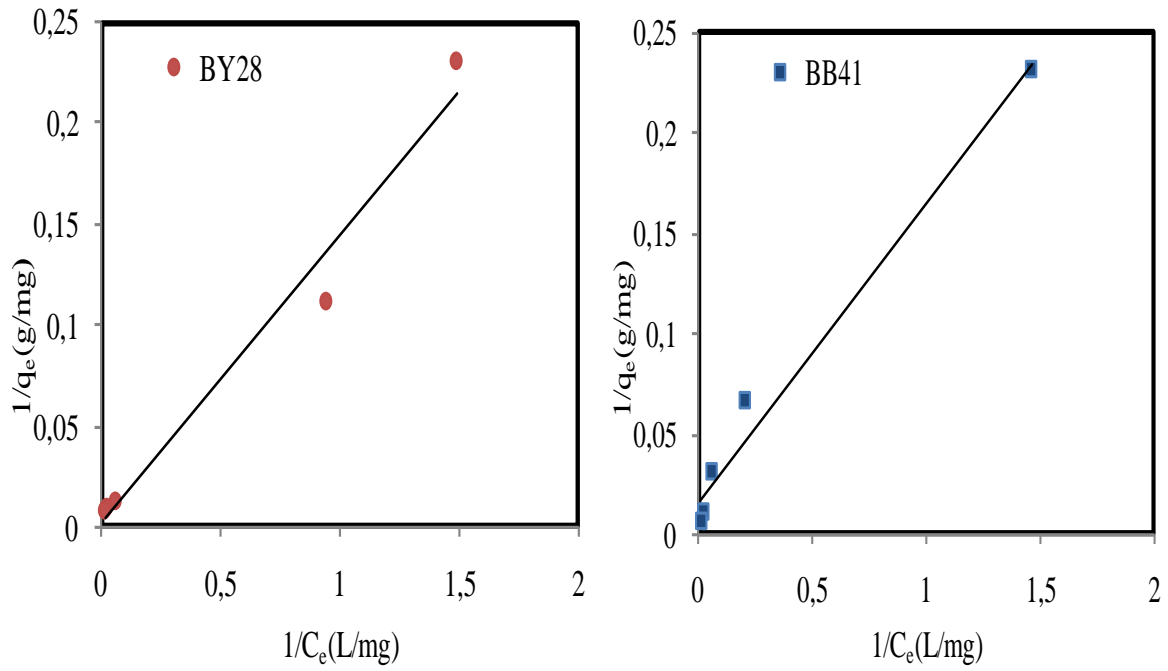


Figure III. 11 : Linéarisation du modèle de Langmuir du BY28 et du BB41.

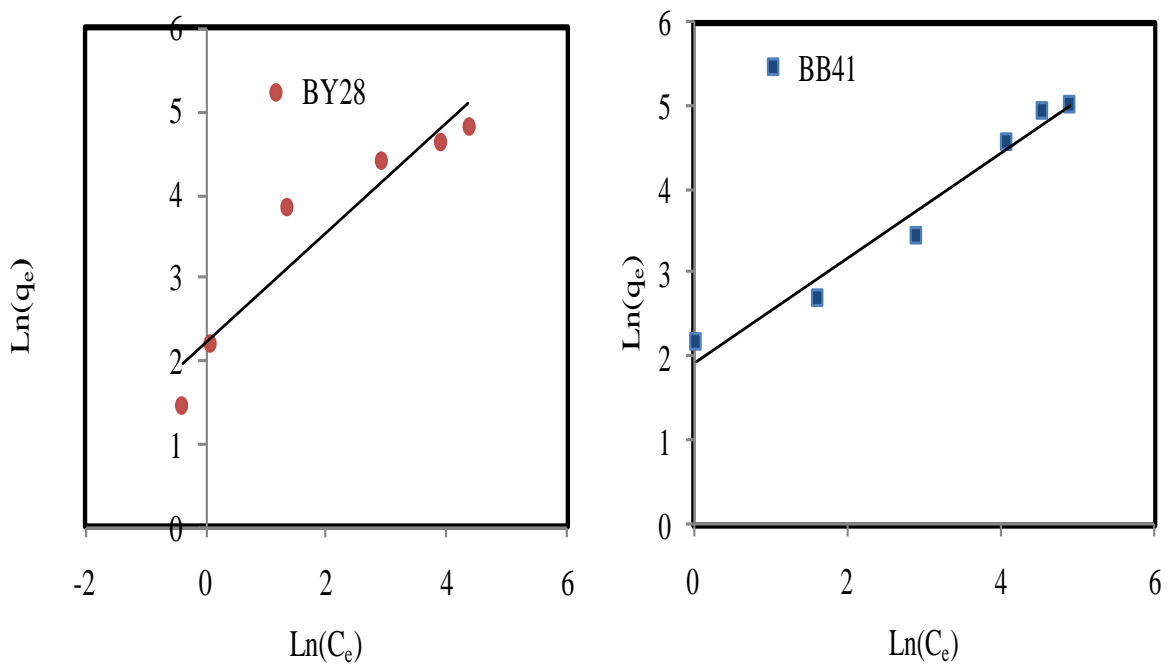


Figure III. 12 : Linéarisation du modèle de Freundlich du BY28 et du BB41.

**Tableau III. 5** : Paramètres des modèles d'adsorption du BY28 et BB41.

<i>Colorants</i>	<i>Modèle de Langmuir</i>			<i>Modèle de Freundlich</i>		
	$q_e = \frac{q_m \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e}$			$\ln(q_e) = \ln(K_f) + \frac{1}{n} \ln(C_e)$		
	$q_m(\text{mg/g})$	$b (\text{L/mg})$	$R^2$	$K_f(\text{g/L})$	$n$	$R^2$
BY 28	357,14	0,019	0,97	9,11	1,5	0.90
BB 41	66.67	0,01	0,98	6.93	1,6	0,96

La quantité maximale adsorbée  $q_m$  est 357,14 et 66.67  $\text{mg.g}^{-1}$  pour BY28 et BB41 respectivement. Ces valeurs expriment une meilleure adsorption du BY 28 que celui du BB41.

Les caractéristiques essentielles des isothermes obéissant au modèle de Langmuir, peuvent être exprimées par une constante adimensionnelle  $R_L$  qui est donnée par la relation ci-dessous (Syieluing., 2018) :

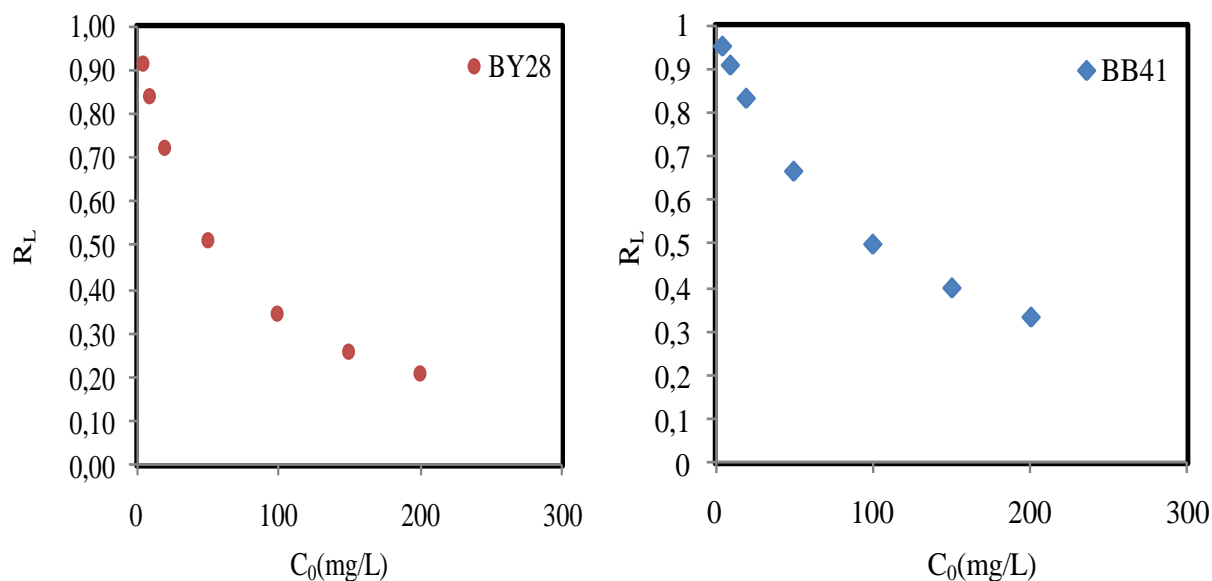
$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0}$$

(III.1)

Cette constante décrit le type d'isotherme, en effet l'adsorption est défavorable pour  $R_L > 1$ , linéaire pour  $R_L = 1$ , favorable pour  $0 < R_L < 1$  et irréversible pour  $R_L = 0$ .

L'évolution du facteur de séparation ( $R_L$ ) en fonction de la concentration initiale, pour les deux colorants étudiés, est représentée graphiquement sur la Figure III.13.

On peut conclure que la concentration initiale a une nette influence sur le facteur de séparation des colorants sur le charbon actif. En outre, dans le domaine des concentrations explorées les valeurs du facteur de séparation comprises entre 0 et 1 indiquent une adsorption favorable pour les deux colorants cationiques étudiés sur le charbon actif élaboré.



**Figure III. 13 :** Évolution du facteur de séparation en fonction de la concentration initiale pour le BY28 et BB41.

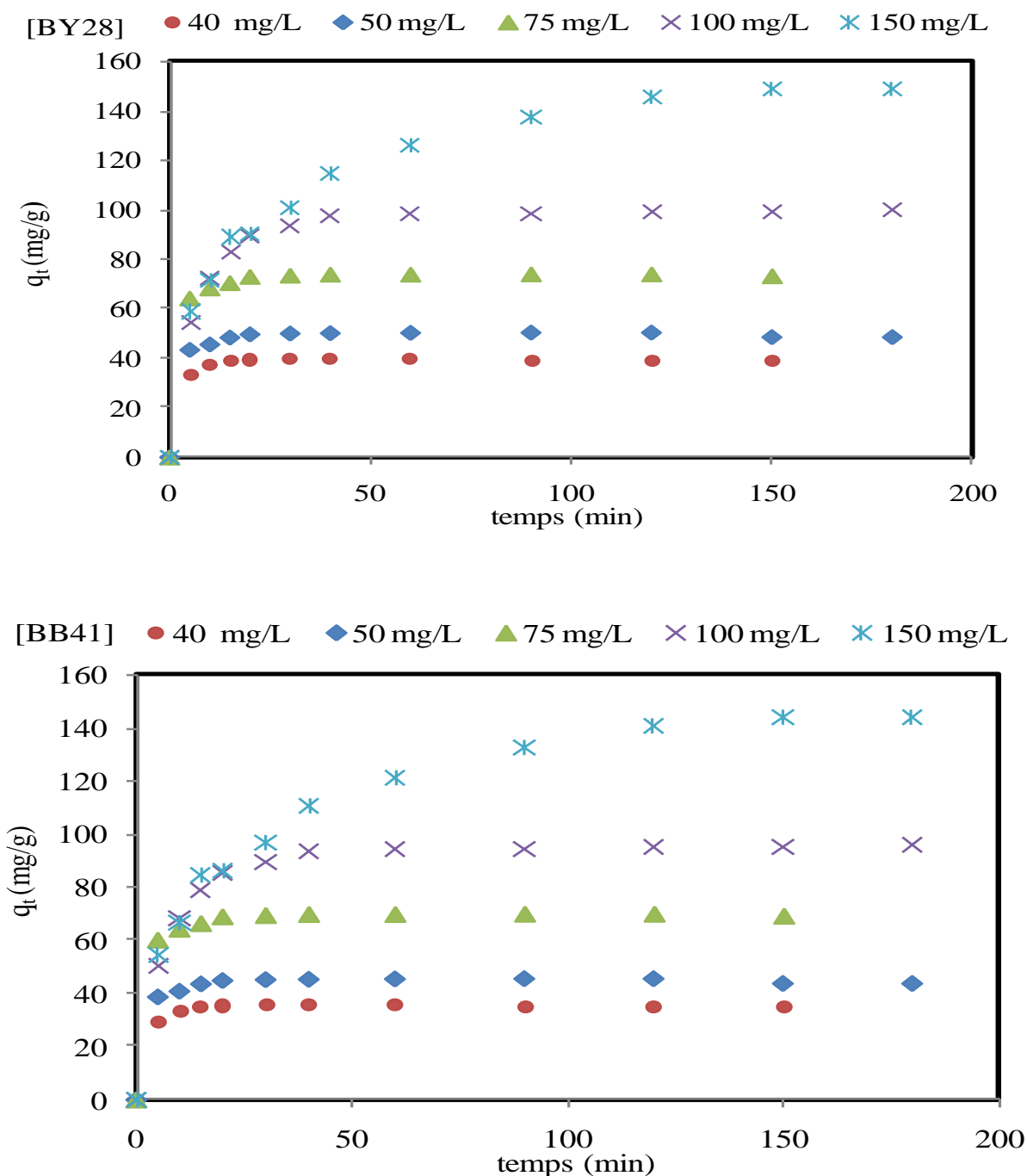
### III.3.3 Étude cinétique d'adsorption

L'étude cinétique des processus d'adsorption fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. A l'instar des équilibres d'adsorption, la cinétique d'adsorption d'un matériau peut être modélisée.

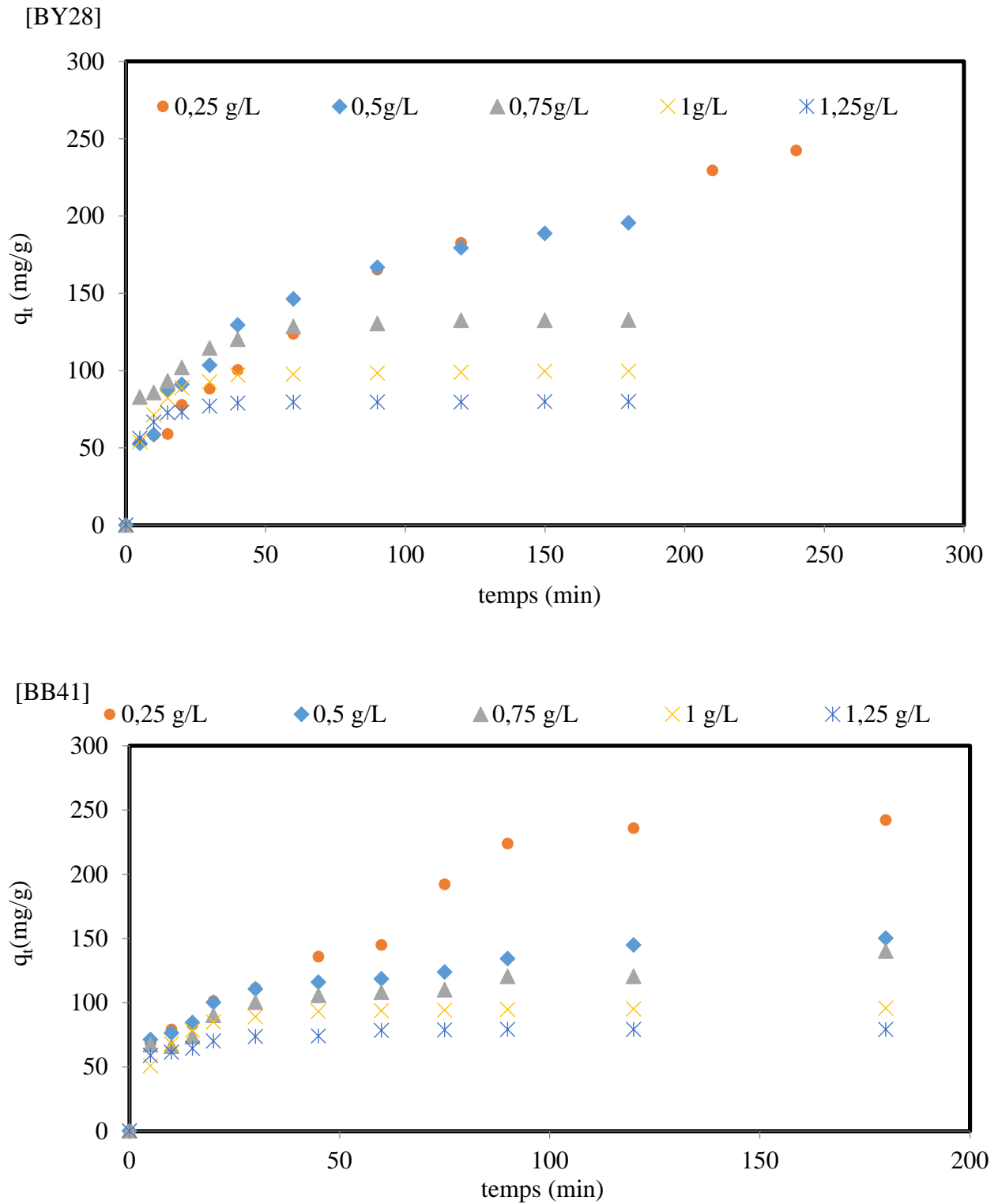
Pour l'étude de la cinétique d'adsorption du BY28 et du BB41 sur le charbon activé, les résultats expérimentaux obtenus des essais d'adsorption réalisés dans les mêmes conditions opératoires citées dans cette étude paramétrique. La quantité adsorbée des colorants a été déterminée en fonction du temps en faisant varier les paramètres opératoires d'adsorption des deux colorants. D'après les courbes des figures III.14, III.15 et III.16, nous constatons que les cinétiques d'adsorption des deux colorants sur le charbon élaboré à différentes concentrations se déroulent en deux phases :

- Une première phase rapide : c'est une adsorption sur la surface extérieure du charbon actif.
- Une deuxième phase, beaucoup plus lente : c'est une diffusion dans le solide suivie d'une fixation à l'intérieur des pores de l'adsorbant comme l'ont constaté les auteurs (Sze et McKay., 2010) ; Khambhaty et al., 2012).

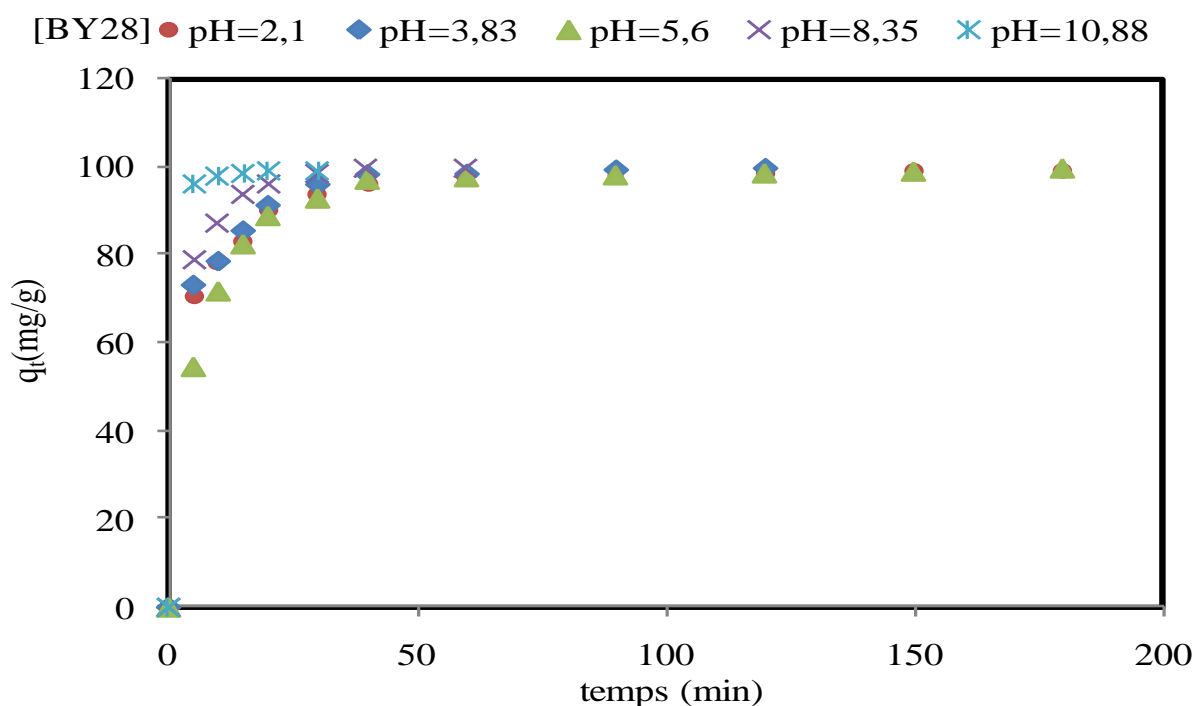
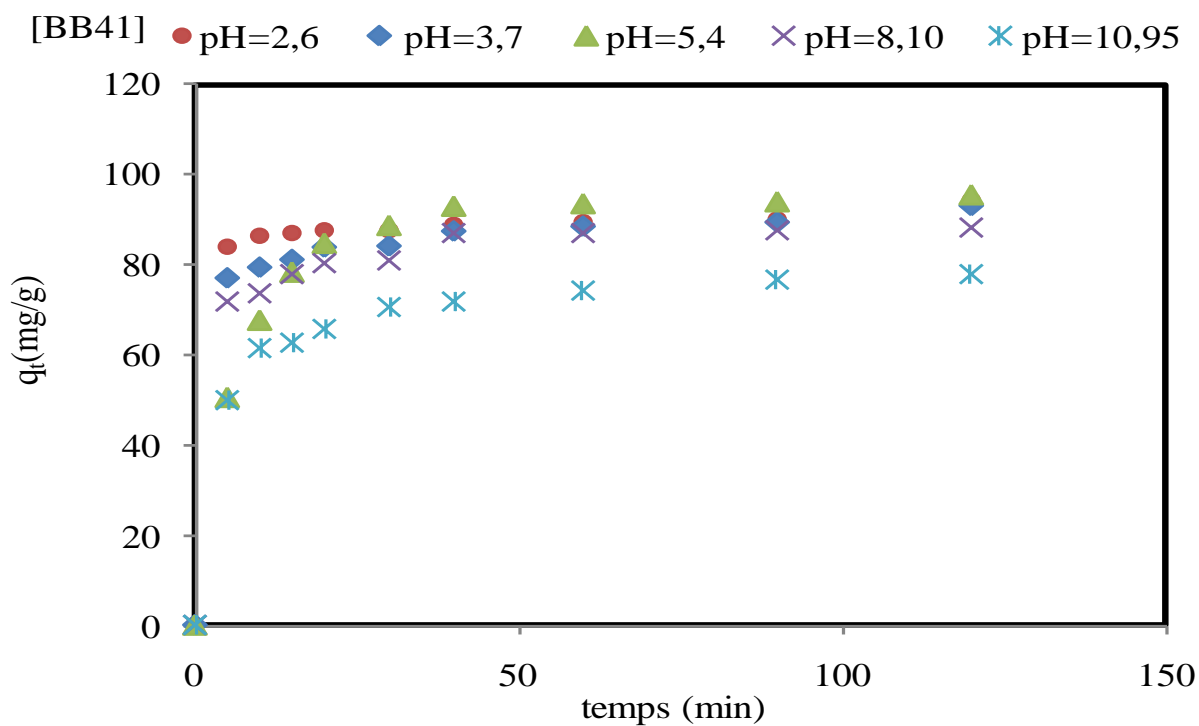
Les résultats des cinétiques montrent qu'au début du processus, l'adsorption est très rapide quelque soit le paramètre étudié, puis, elle devient de plus en plus lente jusqu'à atteindre un équilibre au bout de 60 minutes.



**Figure III. 14 :** Évolution de la quantité adsorbée des colorants cibles en fonction du temps sur le charbon actif pour les différentes concentrations de BY28 et BB41 ( $C_{ad} = 1 \text{ g/L}$  ; Température  $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  ;  $V_{ag} = 300 \text{ tr min}^{-1}$  ; temps de contact = 90 min et  $\text{pH} = 5,4$ ).



**Figure III. 15 :** Évolution de la quantité adsorbée des colorants cibles en fonction du temps sur le charbon actif pour les différentes concentrations de charbon actif ( $C_0 = 100 \text{ mg/L}$  ; Température  $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  ;  $V_{ag} = 300 \text{ tr min}^{-1}$  ; temps de contact = 90 min et  $\text{pH} = 5,4$ ).



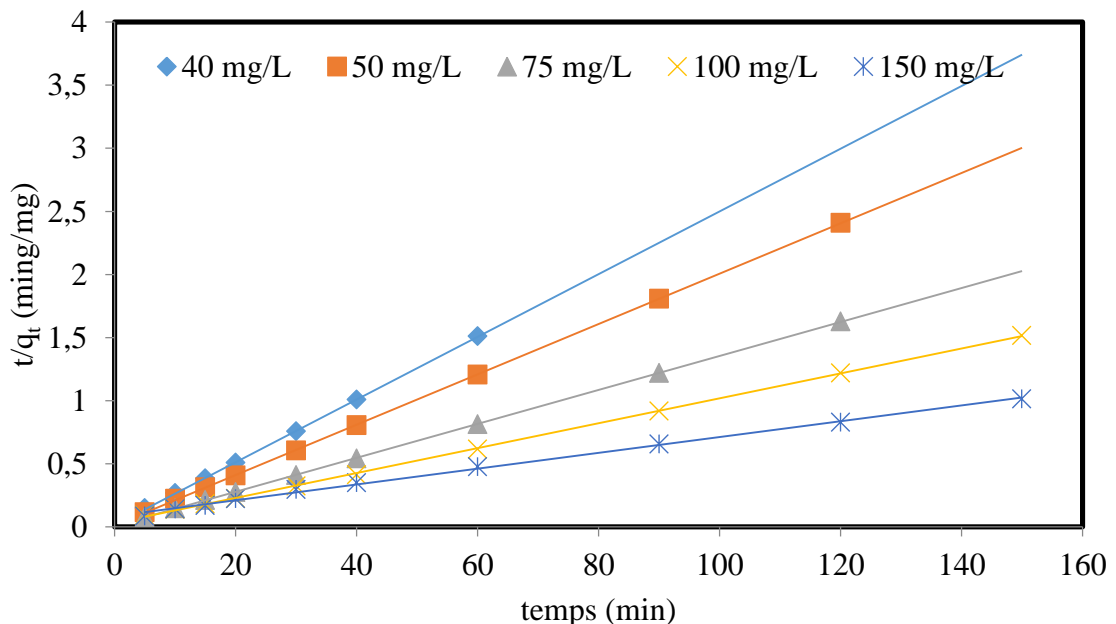
**Figure III. 16 :** Évolution de la quantité adsorbée des colorants cibles en fonction du temps sur le charbon actif pour les différents pH ( $C_o = 100 \text{ mg / L}$  ; Température  $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  ;  $V_{ag} = 300 \text{ tr min}^{-1}$  ; temps de contact= 90 min et  $C_{ad} = 1 \text{ g/L}$ ).

### III.3.3.1 Modélisation de la cinétique d'adsorption

Pour expliquer le mécanisme du processus d'adsorption et pour déterminer la vitesse de la réaction, nous avons modélisé les cinétiques d'adsorption à différentes concentrations des colorants BY28 et BB41, masse du charbon actif et le pH du milieu par deux modèles pseudo premier ordre et pseudo deuxième ordre. Pour le modèle du pseudo premier ordre, les résultats ne sont pas présentés dans cette étude car le tracé correspondant donne des  $R^2$  inférieurs aux  $R^2$  obtenus par le modèle du pseudo deuxième ordre.

Nous constatons pour tous les paramètres étudiés que la variation de  $\frac{t}{q_t}$  en fonction du temps est linéaire pour les deux polluants (figures III.17 et III.18) ce qui signifie que la cinétique du système est du second ordre.

En effet, Ho et Mckay (2003) ; Lianggui Wang (2012) indiquent que les cinétiques d'adsorption de la plupart des colorants sur des supports hétérogènes sont conformes aux hypothèses du modèle du second ordre. Les pentes des droites obtenues correspondent aux capacités de fixation à l'équilibre ( $q_e$ ) et les ordonnées aux origines la vitesse initiale d'adsorption ( $k_2$ ), les résultats obtenus sont donnés dans les tableaux (IV.5 et IV.6) pour BY 28 et BB41 respectivement.



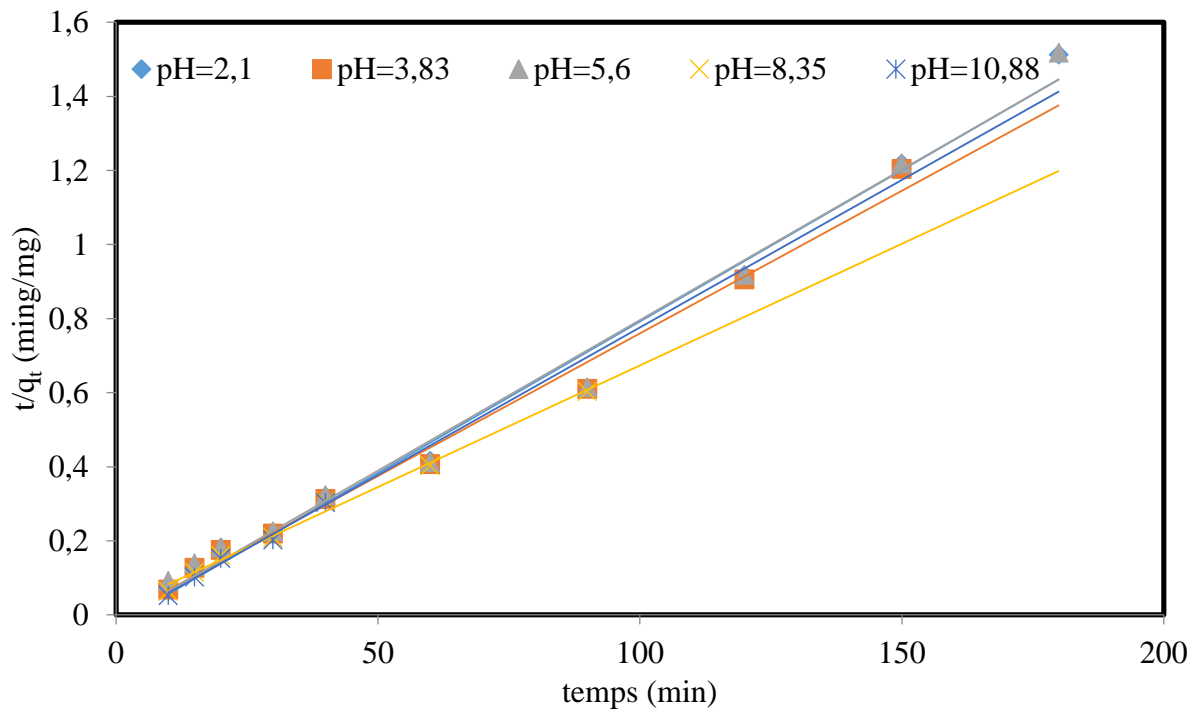
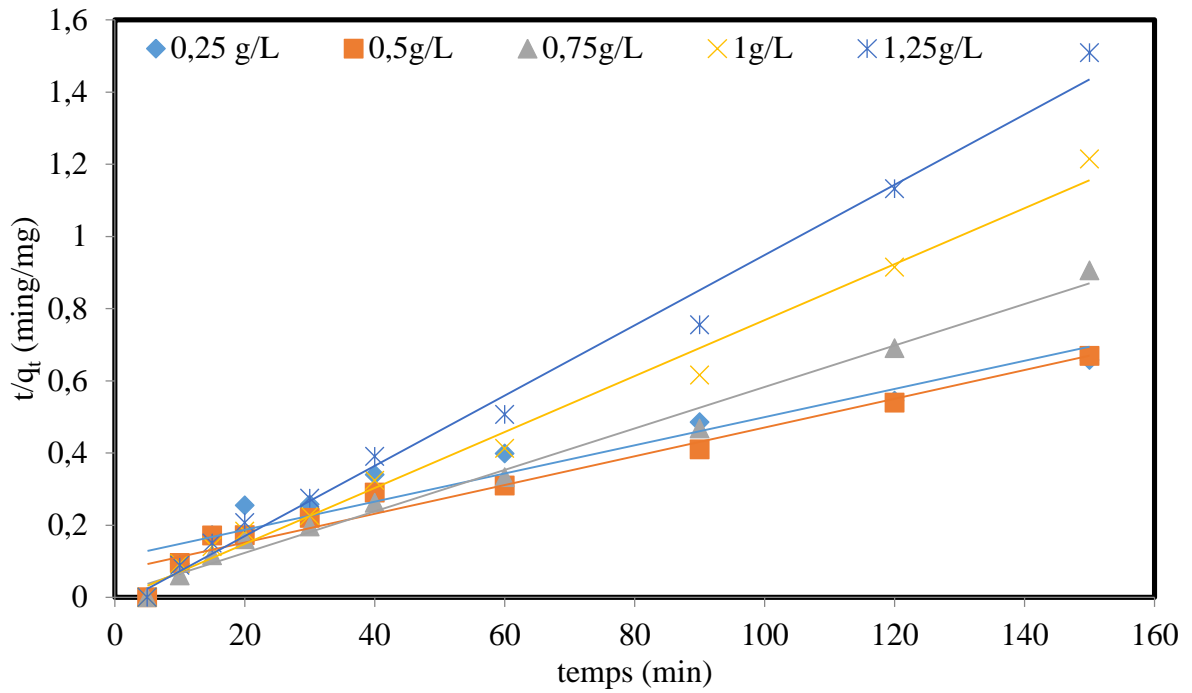
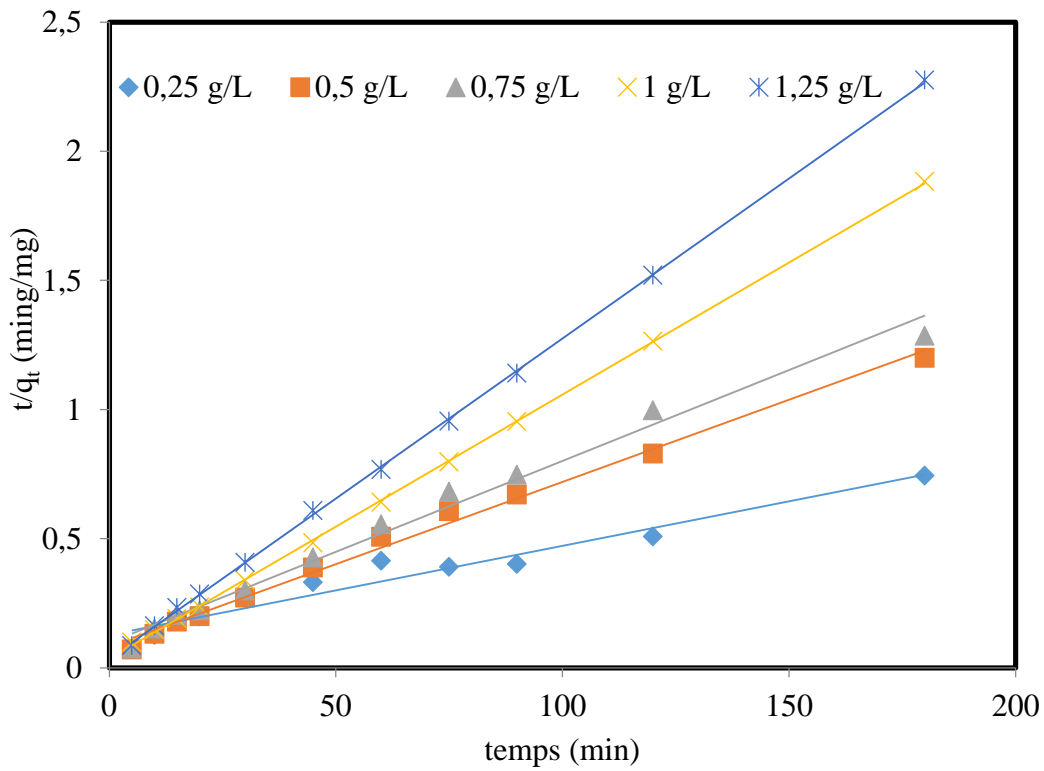
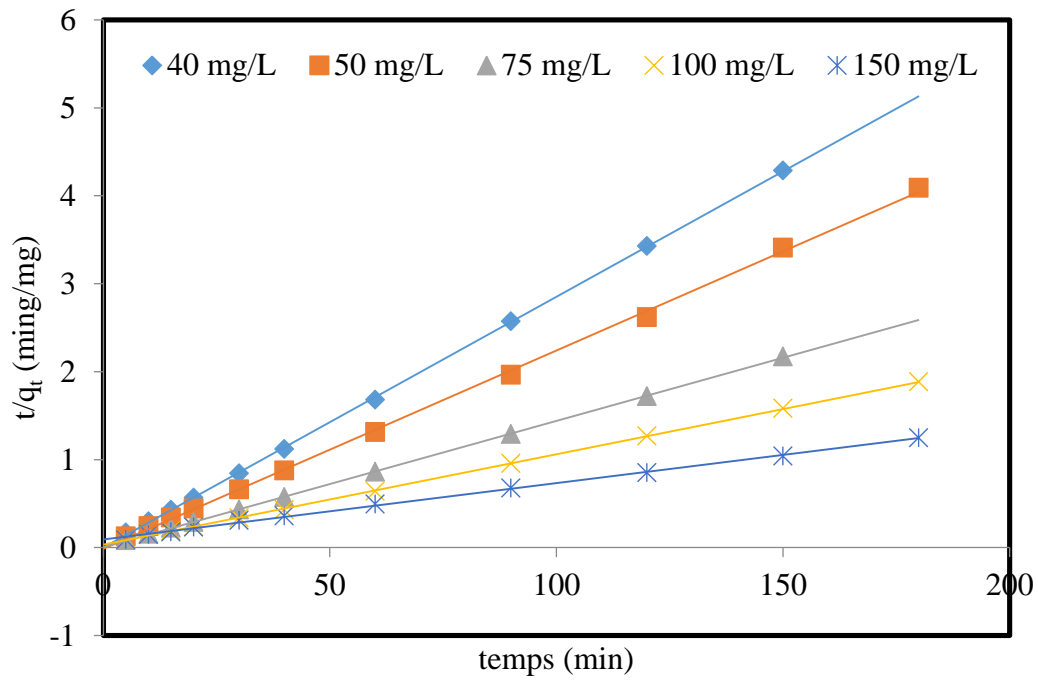
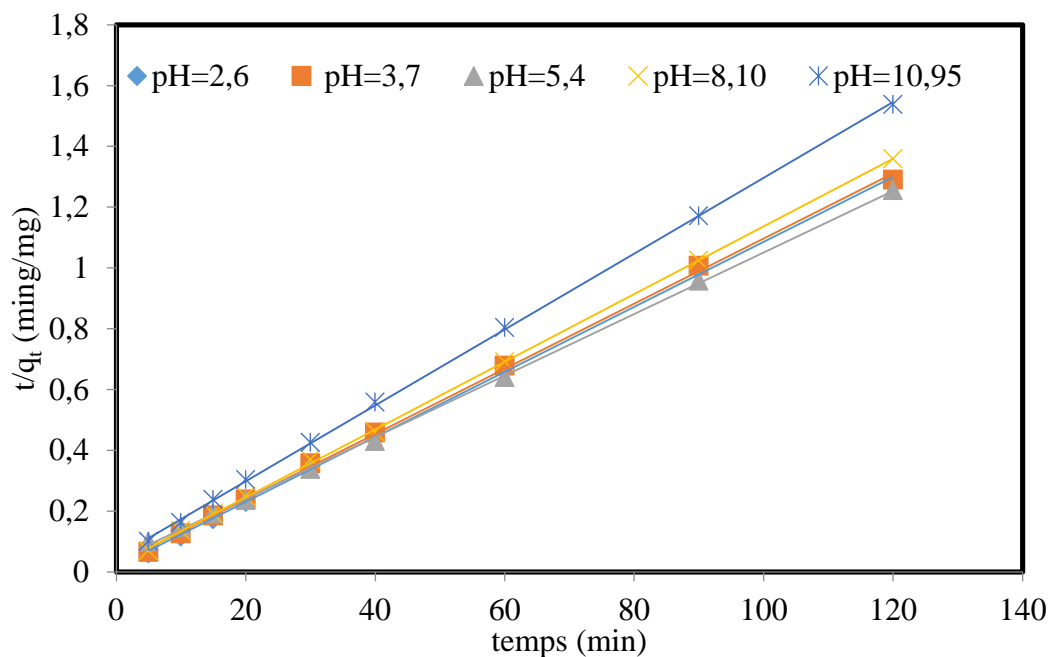


Figure III. 17 : Évolution de  $t/q_t$  en fonction de  $t$  du BY28 pour les différents paramètres opératoires.





**Figure III. 18 :** Évolution de  $t/q_t$  en fonction de  $t$  du BB41 pour les différents paramètres opératoires.

Les tableaux III.6 et III.7 regroupent les différentes constantes de la réaction de pseudo second ordre pour le BY28 et BB41 respectivement en fonction des paramètres étudiés. Les résultats obtenus montrent que le modèle du pseudo second ordre décrit de manière satisfaisante les résultats expérimentaux. Cette constatation est argumentée d'une part par les valeurs élevées des coefficients de corrélation ( $\geq 0,98$ ) et d'autre part, par la concordance des valeurs des capacités d'adsorption à l'équilibre ( $q_{e \text{ théo}}$ ) calculées à partir de ce modèle avec celles déterminées expérimentalement ( $q_{e \text{ exp}}$ ).

D'après ces résultats, on constate que, la capacité d'adsorption à l'équilibre expérimentale ( $q_{e \text{ exp}}$ ) pour les deux colorants étudiés est en bon accord à celle du modèle ( $q_{e \text{ théo}}$ ).

Ceci est confirmé par les valeurs de  $R^2$  très proches de l'unité et les fonctions d'erreurs très faibles. Ces constatations sont confirmées par des travaux reportés dans la littérature concernant l'adsorption des colorants sur d'autres matériaux (Inyinbor et al., 2016).

**Tableau III. 6 :** Évolution des constantes de la réaction de pseudo second ordre du BY28 en fonction des paramètres étudiés.

Paramètres		$K_2(\text{g. mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$R^2$	$q_e \text{ théo (mg/g)}$	$q_e \text{ exp (mg/g)}$	Erreur%
<b>C<sub>o</sub> (mg/L)</b>	40	0,0135	0,97	39,68	40,65	2,39
	50	0,0242	0,99	49,81	50,25	0,88
	75	0,0211	1	73,65	74,07	0,57
	100	0,0031	0,99	99,57	101,01	1,43
	150	0,0004	0,99	148,3	158,73	6,57
<b>C<sub>ad</sub> (g/L)</b>	0,25	5,9391	0,96	242,26	263,15	7,94
	0,5	9,8866	0,98	195,5	212,76	8,11
	0,75	29,5061	0,99	132,7	136,98	3,12
	1	36,4459	0,99	99,56	101,01	1,44
	1,25	58,0657	0,99	79,83	80,64	1
<b>pH</b>	2,1	0,0052	0,99	99,23	100	0,77
	3,83	0,0056	0,99	99,7	101,01	1,30
	5,6	0,0037	0,99	99,57	101,01	1,45
	8,35	0,0099	0,99	99,42	101,01	1,57
	10,88	1,1133	1	98,9	99	0,11

**Tableau III. 7 :** Évolution des constantes de la réaction de pseudo second ordre du BB41 en fonction des paramètres étudiés.

Paramètres		$K_2(\text{g}.\text{mg}^{-1}.\text{min}^{-1})$	$R^2$	$q_e \text{ théo}(\text{mg/g})$	$q_e \text{ exp} (\text{mg/g})$	Erreur %
$C_o (\text{mg/L})$	40	0,27075	0,99	35,09	35,68	1,68
	50	0,2368	0,99	44,84	49,7	10,83
	75	0,0357	0,99	69,44	73	5,12
	100	0,00306	0,99	97,09	97	0,09
	150	0,00044	0,99	156,25	150	4
$C_{ad} (\text{g/L})$	0,25	0,0006	0,96	158,73	223	40,49
	0,5	0,00062	0,99	149,25	150	0,5
	0,75	0,00089	0,99	128,21	140	9,2
	1	0,00306	0,99	97,09	97	0,09
	1,25	0,00394	0,99	81,3	79,57	2,13
pH	2,6	0,0067	0,99	93,45	94,07	0,66
	3,7	0,00457	0,99	93,47	93,03	0,47
	5,4	0,00306	0,99	97,09	97	0,09
	8,1	0,0053	0,99	90,09	88,28	2
	10,95	0,0032	0,99	80	78,02	2,47

### III.3.3.2 Modèles de diffusion intra particulaire

#### III.3.3.2.1 Constante de vitesse de la diffusion intra particulaire

Le modèle de diffusion de Weber et Morris a été appliqué pour la détermination des constantes de vitesse  $k_d$  de diffusion intra particulaire.

Ce modèle suppose que le processus de la diffusion intra particulaire est l'étape limitante qui contrôle le taux de transfert d'un soluté d'une phase aqueuse vers une phase solide. D'après la littérature, on trouve que la courbe  $q_t$  en fonction de  $t^{0.5}$  montre souvent une forme

multilinéaire en accord avec l'existence de plusieurs processus contrôlant le mécanisme d'adsorption (Nriagu et al.,1988).

Les tracés de la courbe  $q_t = f(t^{0.5})$  sont représentées en **annexe II** représentent des droites qui ne passent pas par l'origine ce qui indique que la diffusion des colorants dans les pores du charbon dans n'est pas le seul mécanisme déterminant la cinétique de sorption. Donc, la vitesse de la cinétique d'adsorption ou le taux de transfert de la masse de l'adsorbat varie d'une étape à l'autre (W.J. Weber.,1963 ; Kan et al., 2015).

Hayeeye et al ont confirmé l'existence de la diffusion intraparticulaire dans l'adsorption de la Rhodamine B sur un charbon actif (Hayeeye et al.,2017).

Les valeurs des constantes de vitesse de diffusion intra particulaire pour l'adsorption du BY28 et BB41 sont regroupées dans le tableau III.8.

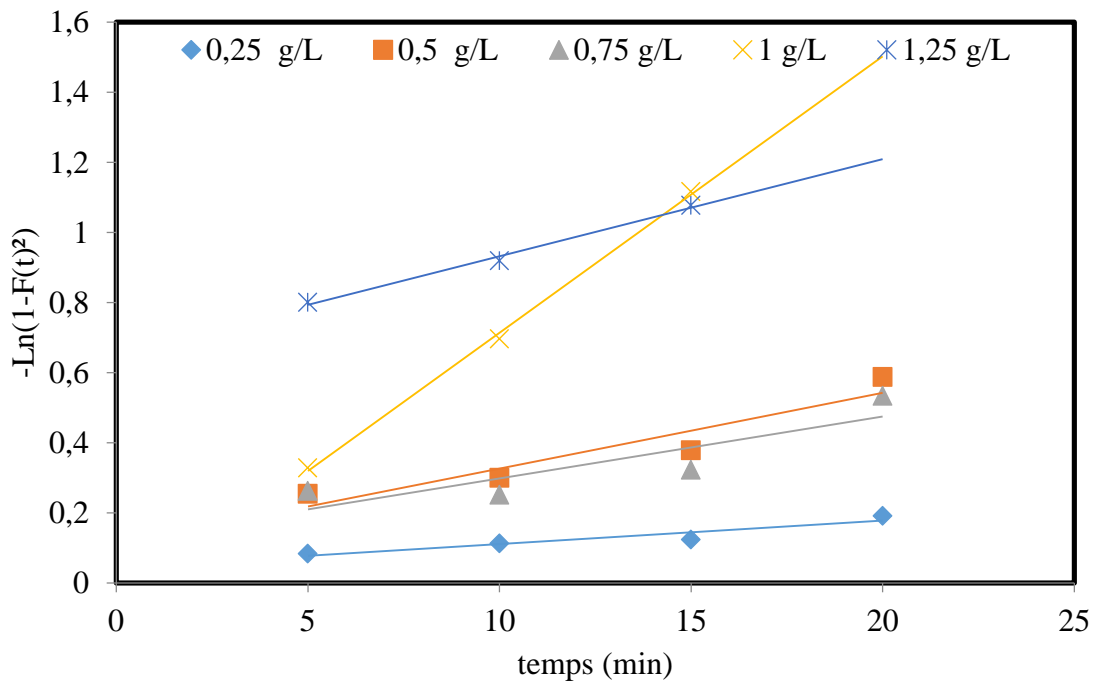
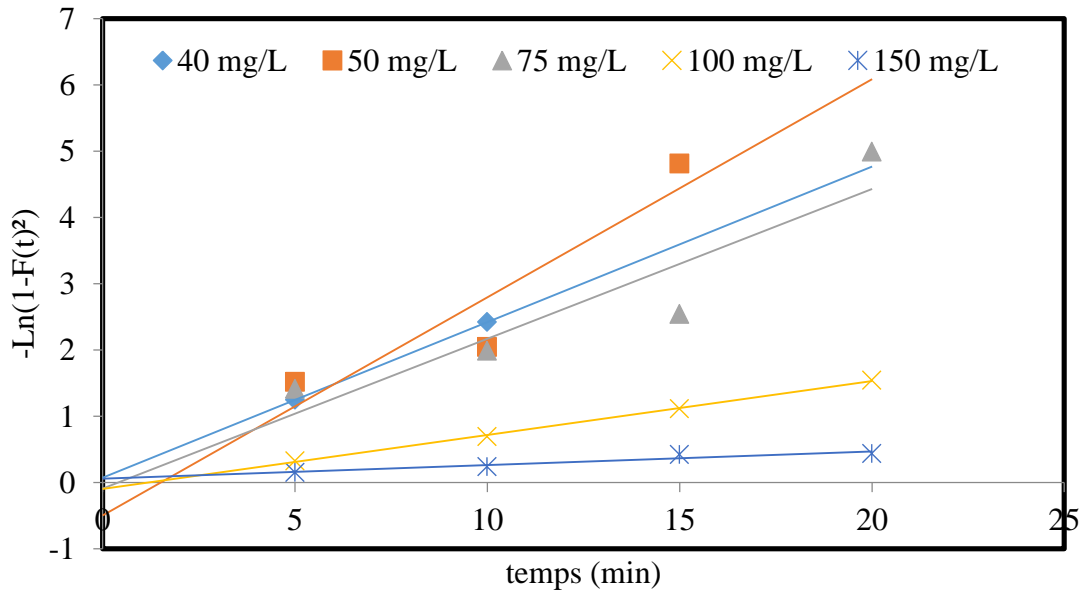
D'après les résultats nous constatons que les constantes de vitesse de diffusion ( $K_d$ ) augmentent dans le même sens que la concentration initiale en colorant. En augmentant la concentration du charbon actif la constante de vitesse diminue. Pour le pH, la constante augmente jusqu'aux valeurs optimales puis diminue. D'après ces résultats, nous constatons, que le BY28 diffuse plus rapidement que BB41.

**Tableau III. 8 :** Valeurs des constantes de vitesse de diffusion intra particulaire et des coefficients de corrélation ( $R^2$ ) pour l'adsorption du BY28 et BB41 pour les trois paramètres opératoires étudiés.

Colorants	Paramètres opératoires		$K_d$ (mg. g <sup>-1</sup> .min <sup>-0,5</sup> )	$R^2$
BY28	$C_o$ (mg/L)	40	2,61	0,91
		50	2,87	0,98
		75	3,83	0,99
		100	15,45	0,98
		150	15,17	0,94
	$C_{ad}$ (g/L)	0,25	9,38	0,71
		0,5	9,05	0,88
		0,75	8,52	0,91
		1	15,45	0,98
		1,25	7,85	0,92
	pH	2,1	8,57	0,98
		3,83	8,15	0,98
		5,6	15,45	0,98
		8,35	8,09	0,97
		10,88	1,24	0,94
BB41	$C_o$ (mg/L)	40	2,21	0,90
		50	2,39	0,98
		75	3,48	0,99
		100	15,20	0,98
		150	14,63	0,94
	$C_{ad}$ (g/L)	0,25	13,63	0,95
		0,5	12,51	0,95
		0,75	11,33	0,86
		1	15,20	0,98
		1,25	4,86	0,96
	pH	2,6	1,49	0,91
		3,7	2,95	0,97
		5,4	15,20	0,98
		8,1	4,17	0,95
		10,95	6,95	0,89

III.3.3.2 Coefficient de diffusion intra particulaire

L'application de la relation  $-\ln(1 - F(t)^2) = \frac{-D^2 \pi t}{r^2_0}$  aux résultats expérimentaux de l'étude cinétique permet de quantifier le transfert de matière intra particulaire à partir des droites représentées par  $-\ln [1-F^2 (t)]$  en fonction de t (figures III.19 et III.20) et dont les pentes conduisent à l'évaluation des coefficients de diffusion D.



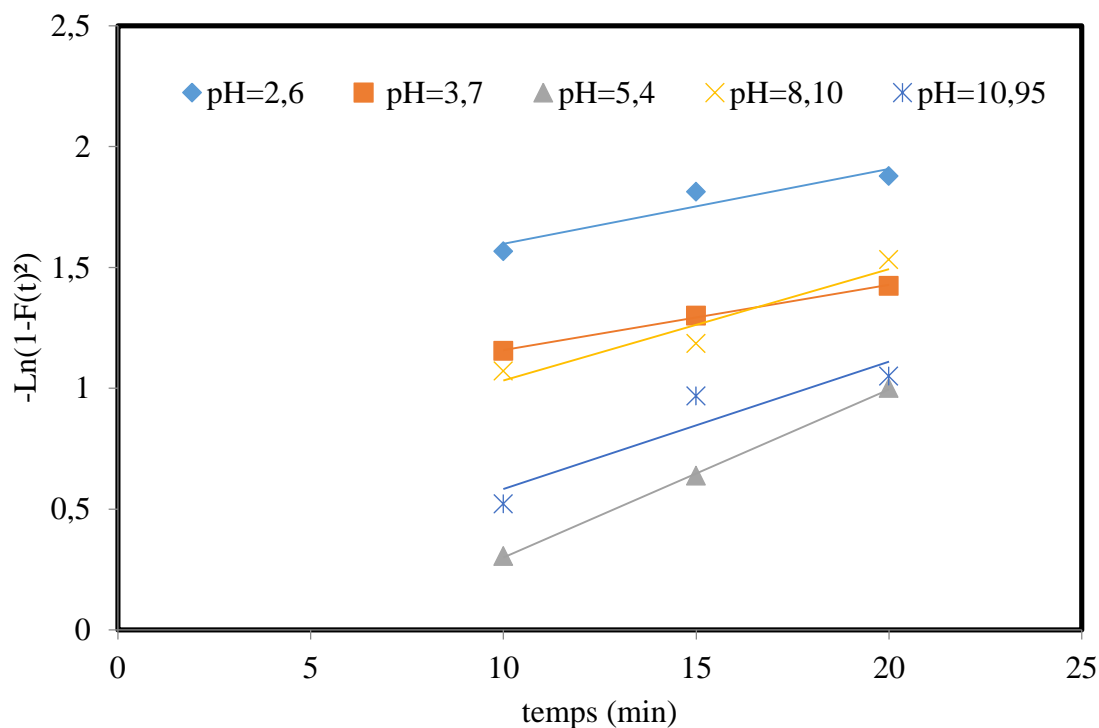
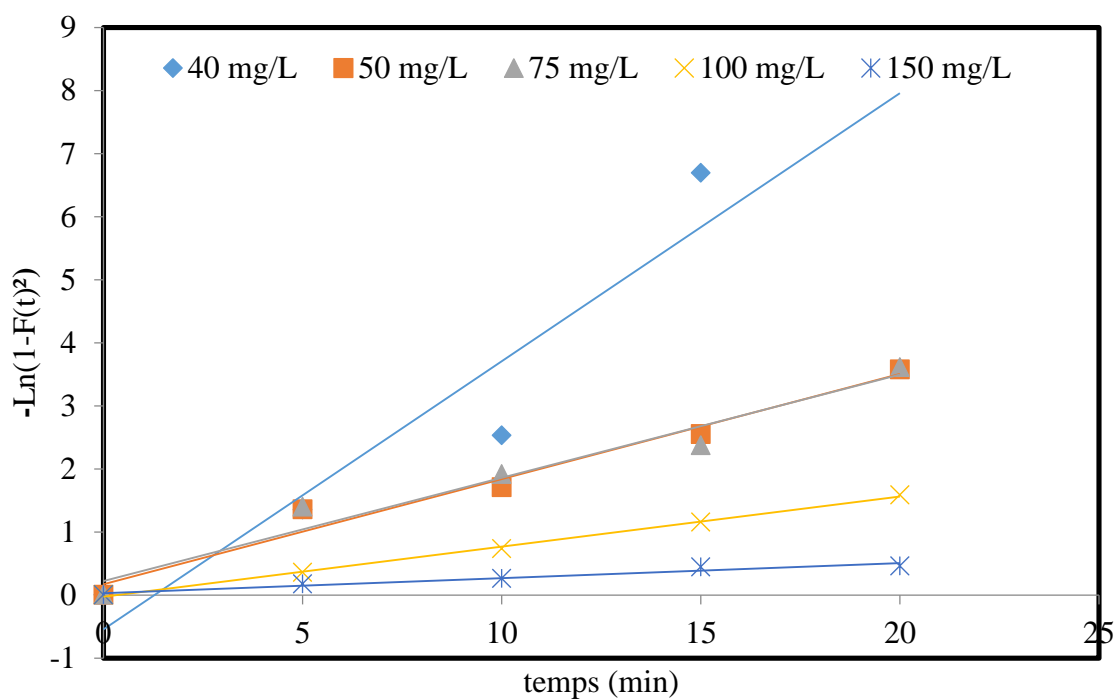


Figure III. 19 : Modèle de diffusion intra particulaire de l'adsorption du BB41 pour la concentration initiale, masse de l'adsorbant et le pH.



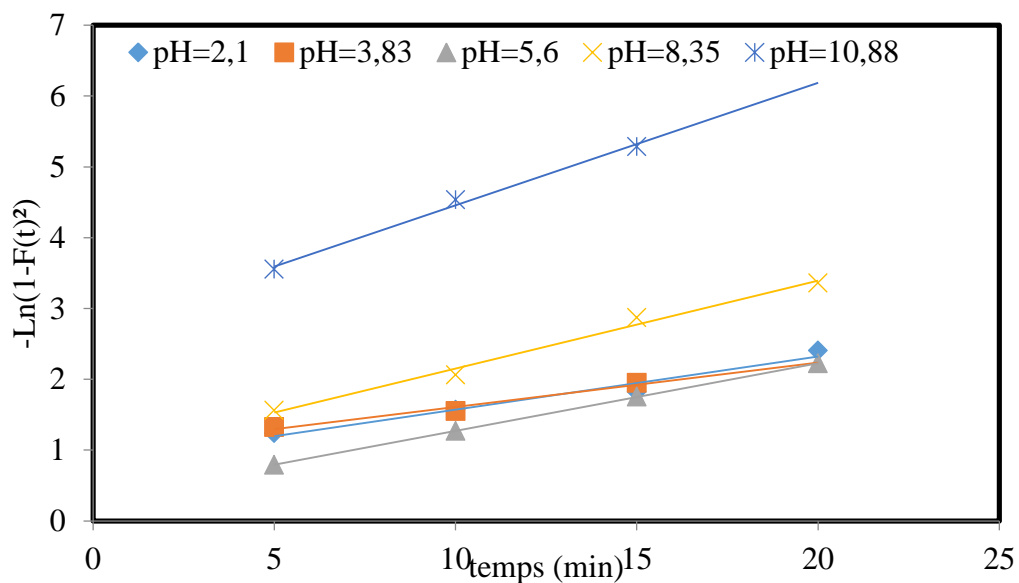
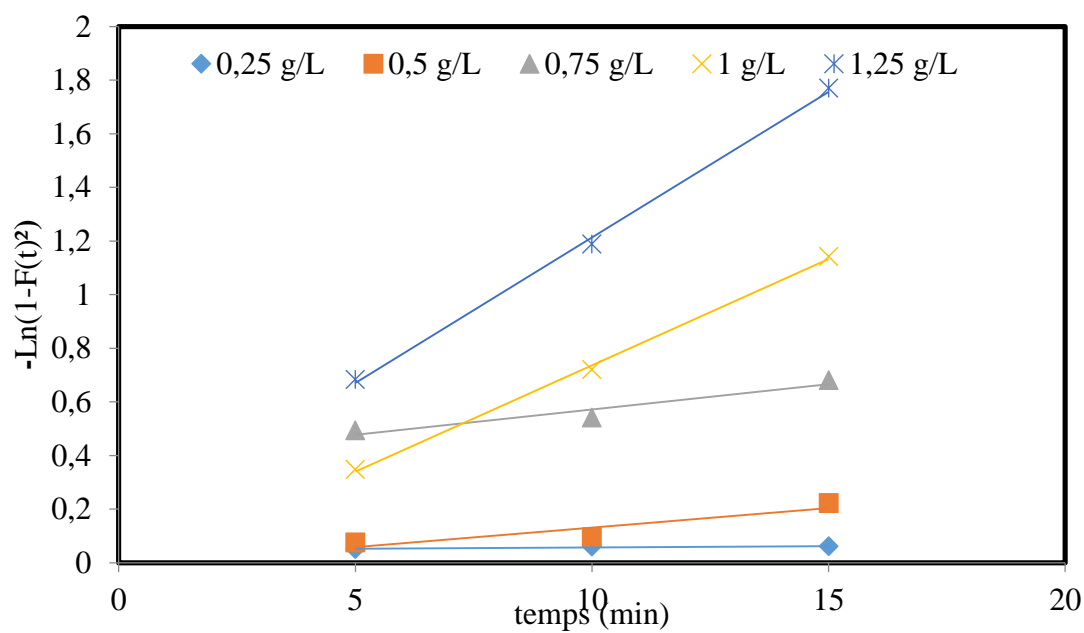


Figure III. 20 : Modèle de diffusion intra particulaire de l'adsorption du BY28 pour la concentration initiale, masse de l'adsorbant et le pH.

Les valeurs des coefficients de diffusion en fonction des paramètres cinétique sont regroupées dans le tableau III. 9.

**Tableau III. 9 : Valeurs de la constante de diffusion intra granulaire D.**

Colorants	Paramètres opératoires		D. $10^8$ (cm <sup>2</sup> min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
BY28	C <sub>o</sub> (mg/L)	40	6,736	0,90
		50	2,643	0,97
		75	2,595	0,95
		100	1,258	0,99
		150	0,377	0,95
	C <sub>ad</sub> (g/L)	0,25	0,017	0,85
		0,5	0,231	0,84
		0,75	0,297	0,92
		1	1,258	0,99
		1,25	1,721	0,99
	pH	2,1	1,190	0,96
		3,83	0,990	0,97
		5,6	1,511	0,99
		8,35	1,966	0,99
		10,88	2,741	0,99
BB41	C <sub>o</sub> (mg/L)	40	8,454	0,90
		50	5,217	0,86
		75	3,579	0,85
		100	1,104	0,99
		150	0,326	0,92
	C <sub>ad</sub> (g/L)	0,25	0,106	0,89
		0,5	0,342	0,89
		0,75	0,28	0,75
		1	1,104	0,99
		1,25	0,438	0,99
	pH	2,6	0,787	0,88
		3,7	0,719	0,97
		5,4	1,104	0,99
		8,1	0,530	0,96
		10,95	0,381	0,90

Les valeurs données sur le tableau III.9, montrent que le coefficient de diffusion intra granulaire  $D$  est de l'ordre de  $10^{-8}$  ( $\text{cm}^2.\text{min}^{-1}$ ). Les résultats obtenus (tableau IV.8) montrent des coefficients de corrélation élevés pour les deux colorants pour les paramètres étudiés.

L'examen de ce tableau révèle une diminution de ce coefficient avec l'augmentation de la concentration initiale en colorant. Ce phénomène est probablement dû aux interactions soluté- soluté, créant ainsi un encombrement stérique. Nous observons aussi une augmentation de  $D$  avec l'augmentation de la concentration du charbon actif. Par ailleurs, nous notons un accroissement de  $D$  avec la diminution du pH ce qui se traduit par une diminution de la résistance intraparticulaire qui est due à l'affinité existant entre l'adsorbant et les molécules des colorants, mais au-delà du pH optimal, le coefficient  $D$  diminue (kaouah et al .2013).

### **III.4 CONCLUSION**

Nous savons que les colorants utilisés en industries ont la réputation d'être des substances toxiques et persistantes dans l'environnement, et qu'ils nécessitent des techniques physico-chimiques pour les éliminer tel que l'adsorption.

Dans cette partie concerne l'élimination de deux colorants cationiques BB41 et BY28 en milieu aqueux en utilisant un adsorbant peu coûteux obtenus par activation chimique à l'acide orthophosphorique d'une plante pharmaceutique CHIH.

Les résultats obtenus de cette étude ont montré que :

- Les taux d'élimination des colorants en solution atteignent des valeurs maximales soit 95,57 et 97,57% à un temps de contact optimum de 90 min pour le BB41 et le BY28 respectivement.
- L'influence du pH sur l'élimination a été étudiée sur un intervalle de pH de 2 à 11 nous avons remarqué que le taux d'élimination des deux colorants augmente sensiblement en fonction du pH jusqu'à un seul maximal qui atteint 98% à  $\text{pH}=10,95$  pour les deux colorants étudiés.
- Les isothermes d'adsorption de ces colorants sur le charbon actif élaboré montrent que l'élimination des colorants est en bon accord avec le modèle de Langmuir que celui de Freundlich avec des valeurs des coefficients de corrélation supérieurs à 0.95. Les quantités maximales éliminées du colorant BBY28 et BB41 par le charbon actif sont de l'ordre 357,14 et 66.67  $\text{mg.g}^{-1}$  respectivement. Ces valeurs expriment une meilleure adsorption du BY 28 que celui du BB41. Ce résultat est peut-être dû à la différence dans les structures moléculaires des deux molécules.

- Cependant, l'étude cinétique a montré que le modèle du pseudo second ordre décrit de manière satisfaisante les résultats expérimentaux de l'élimination des deux colorants par le charbon actif élaboré. Cette constatation est argumentée d'une part par les valeurs élevées des coefficients de corrélation ( $\geq 0,98$ ) et d'autre part, par la concordance des valeurs des capacités d'adsorption à l'équilibre ( $q_{\text{éthéo}}$ ) calculées à partir du modèle avec celles déterminées expérimentalement ( $q_{\text{exp}}$ ).

En conclusion, le matériau préparé s'avère d'excellent support adsorbant, il présente plusieurs avantages tels que l'abondance de la matière première et le faible cout de la mise en œuvre.

## **CHAPITRE IV :**

# **Application de la photocatalyse a l'élimination des colorants**

## IV.1 INTRODUCTION

Dans ce chapitre nous allons aborder en premier les résultats de l'élaboration du photocatalyseur à base d'HDL que nous avons caractérisé par divers techniques d'analyses physico chimique telles que la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage et la spectroscopie infrarouge.

Dans un deuxième lieu, nous présentons les résultats de la photocatalyse des colorants cationiques étudiés (BB41 et BY28) sur le photocatalyseur élaboré ainsi que la caractérisation du réacteur utilisé durant ce travail. Les expériences de la photocatalyse ont été effectuées en mode batch et en continu. Les paramètres expérimentaux étudiés sont le pH, la concentration des colorants et la concentration du catalyseur.

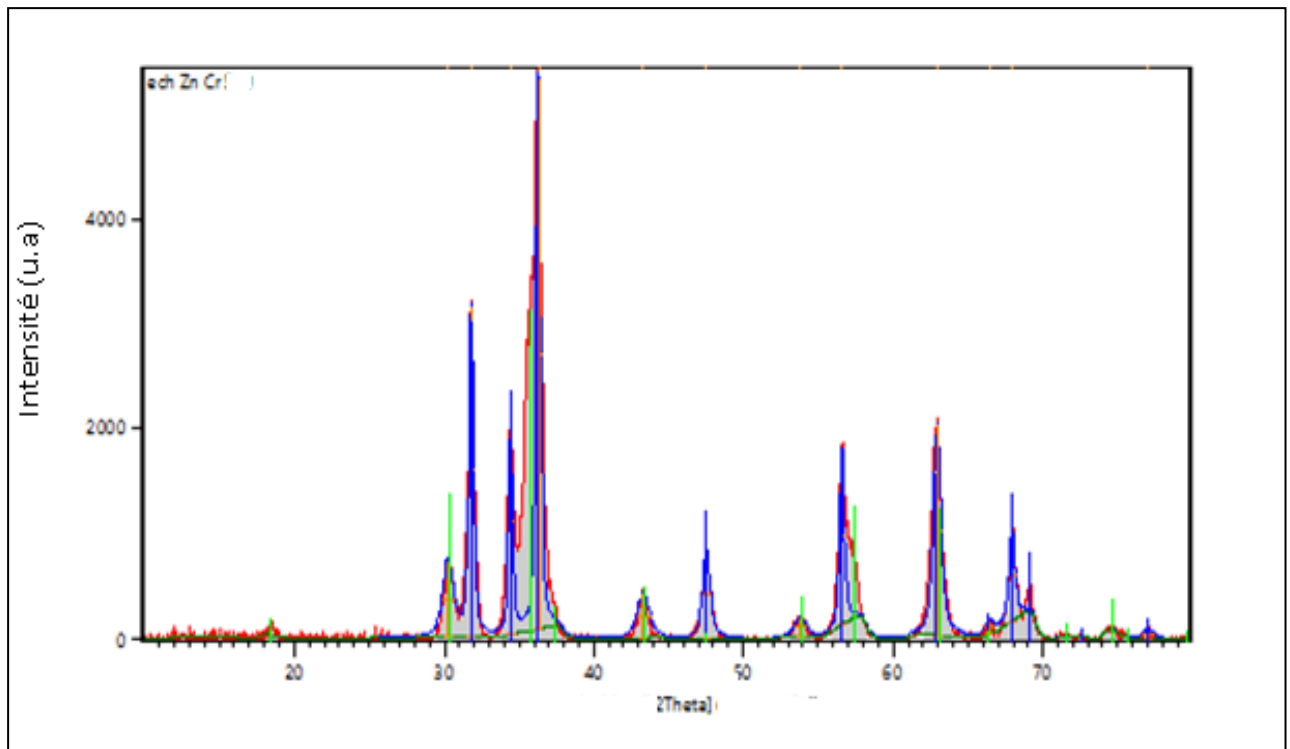
### IV.1.1 Caractérisation du catalyseur élaboré

Le photocatalyseur synthétisé a été caractérisé par diffraction des rayons X, infra rouge et par microscopie électronique à balayage (MEB).

#### IV.1.1.1 Diffraction rayon X

La figure IV.1 représente le diffractogramme du matériau obtenu après calcination de la structure HDL ( $\text{ZnCrCO}_3$ ) à  $800^\circ\text{C}$ . Les pics obtenus à  $2\theta=30,3^\circ$  ;  $36,2^\circ$  ;  $43,3^\circ$  ;  $47,5^\circ$  ;  $53,8^\circ$  ;  $62,9^\circ$  et  $66,4^\circ$ , correspondant aux plans réticulaires (220), (311) (400), (331), (422), (440), (531) respectivement avec un réseau cubique d'un groupe d'espace Fd-3m pour le composé  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ . Cependant, on peut déduire que l'oxyde mixte métallique résultant est constitué de phases de ZnO et  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  hors qu'aucune autre phase d'impureté n'a été détectée.

Les piques du ZnO peuvent être provisoirement attribuées à la présence d'une phase cristalline de ce dernier dispersée sur les couches de type brucite (Sulagna et al.,2017). De plus la formation de  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  a été confirmée à partir des paramètres expérimentaux de maille  $a=b=c=8.2066$  (Å) qui correspondent bien à la phase signalée dans la base de données de diffraction des rayons X sous le code de références 00-022-1107 de cristaux de  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  spinelle à face cubique avec un paramètre de maille  $a_{\text{théo}}= 8,3267\text{Å}$  proche de l'expérimentale.



**Figure IV. 1 :** Diffractogramme des rayons X du catalyseur  $ZnCr_2O_4$ .

La taille des cristallites a été calculée par la formule de Scherrer suivante :

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)}$$

(IV.1)

Avec :

D : Taille de cristallite

K : Constante (0,9)

$\lambda$  : Longueur d'onde utilisée (1.5406 nm)

$\beta$  : Largeur du pic à mi-hauteur en radian selon le plan (101)

$\theta$  : Angle de diffraction

La cristallinité du catalyseur est de  $D=17,05$  nm.

#### IV.1.1.2 Identification par spectroscopie infrarouge

La caractérisation du catalyseur élaborée  $ZnCr_2O_4$  par spectroscopie infrarouge a permis d'observer les bandes d'absorption illustrée par la figure IV.2.

La figure montre des larges pics d'absorption à basse fréquence dans l'intervalle de 500 à  $700\text{ cm}^{-1}$  confirmant la vibration des liaisons métal-oxygène dans la structure des spinelles.

La bande observée à environ  $517\text{ cm}^{-1}$  est la caractéristique de la vibration de la liaison Zn-O dans le site tétraédrique, tandis que la bande observée à environ  $632,9\text{ cm}^{-1}$  est la caractéristique de la vibration de la liaison Cr-O au niveau du site octaédrique dans la structure du spinelle.

De plus, il existe deux pics à  $3434\text{ cm}^{-1}$  et à  $1640\text{ cm}^{-1}$  qui appartiennent aux molécules d'eau adsorbées sur les surfaces des nanostructures.

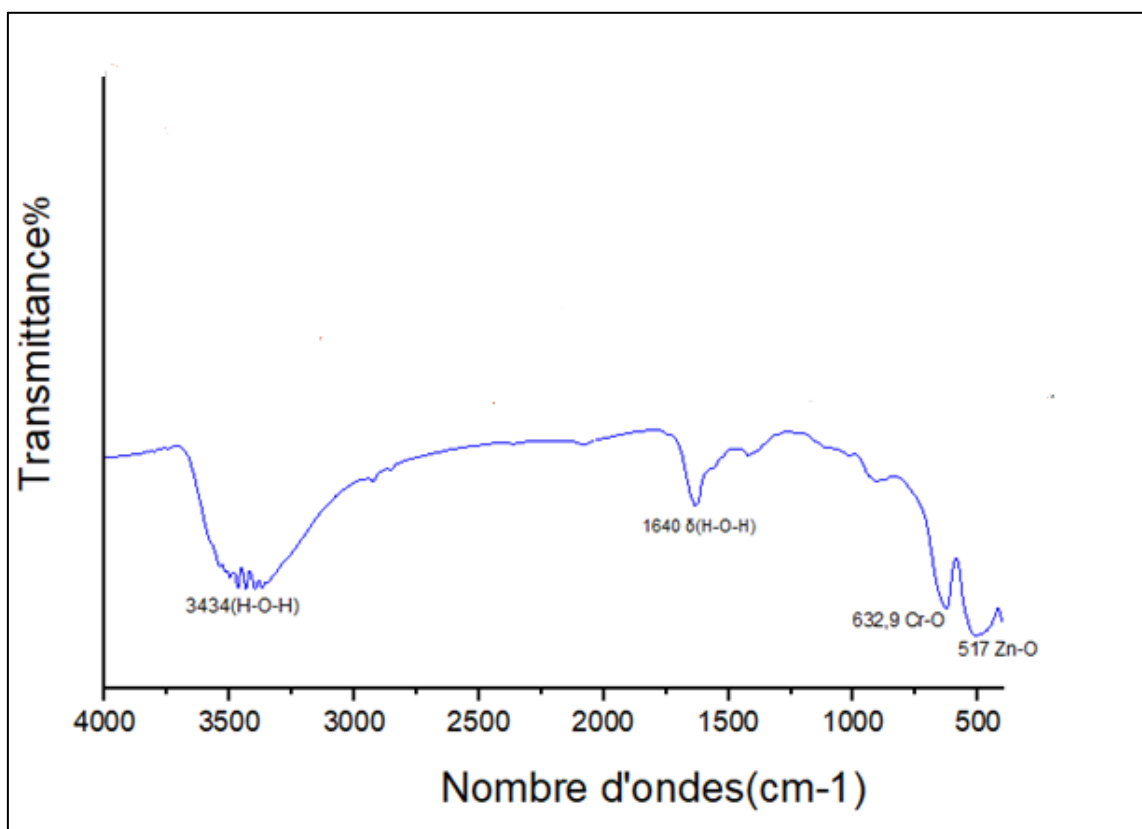
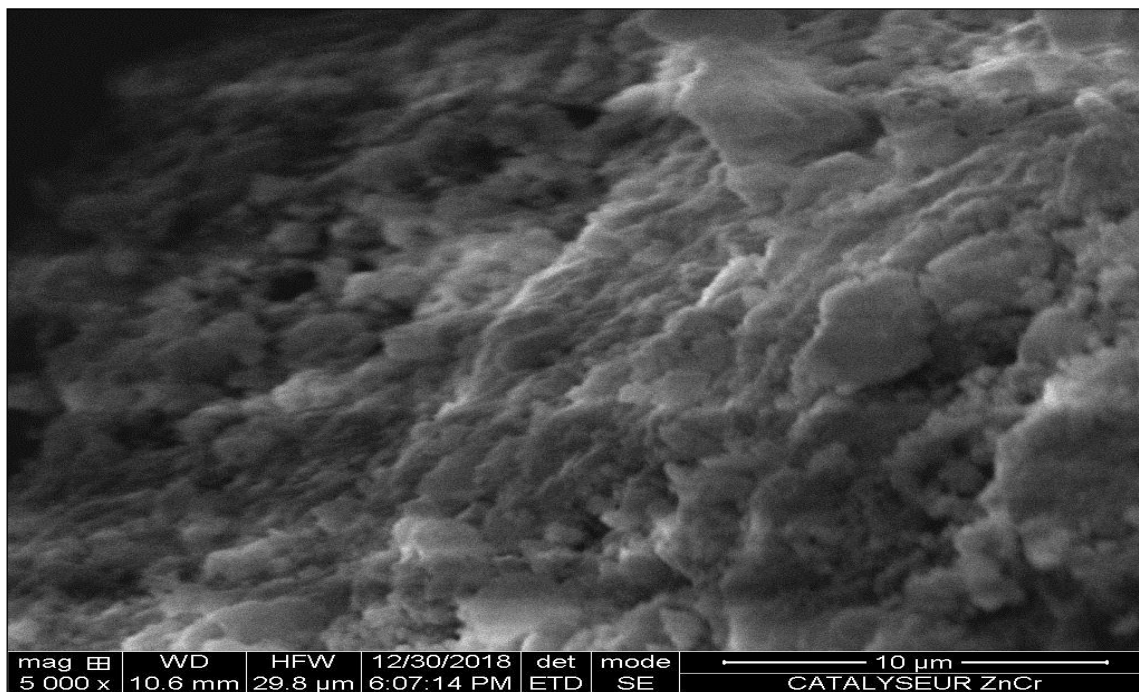


Figure IV. 2 : Spectres IR du catalyseur  $ZnCr_2O_4$ .

#### IV.1.1.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie électronique dispersive multipoint (EDX) ont été utilisées pour évaluer la morphologie du catalyseur synthétisé. L'image MEB présentée par la figure IV.3, montre une distribution de taille homogène et l'existence d'une structure poreuse.



**Figure IV. 3 :** Microscopie électronique à balayage du catalyseur élaboré.

L'analyse par spectroscopie d'énergie dispersive (figure IV.4) montre bien la présence des pics correspondants aux Zn, Cr et O ce qui confirme la formation de  $ZnCr_2O_4$  et confirme encore les résultats obtenus par analyse DRX.

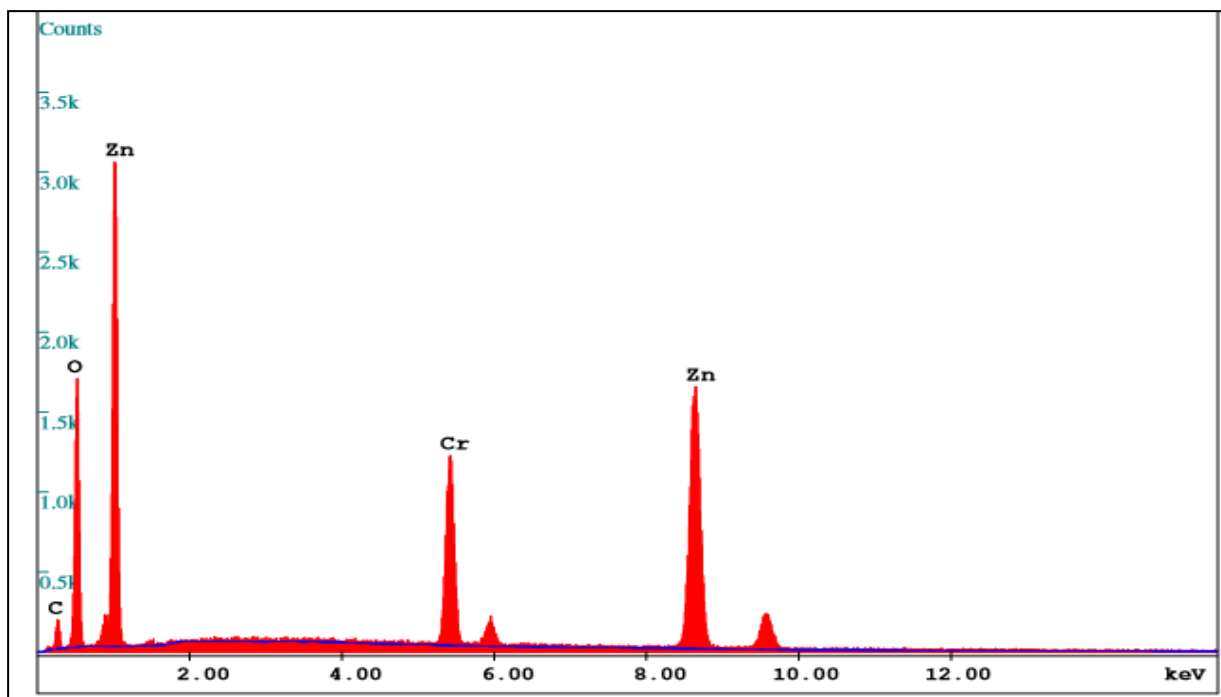


Figure IV. 4 : Spectres d'énergie du ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

#### IV.1.2 Photodégradation du BB41 et du BY28 en batch

La dégradation du BY28 et BB41, sous irradiation solaire et UV, a été étudiée en utilisant deux catalyseurs ZnO commercial et ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> préparé au laboratoire. Une étude préliminaire de dégradation du BY28 et du BB 41 a été étudiée dans un réacteur batch.

La deuxième étape consiste à caractériser le réacteur tubulaire utilisé en continu, le concept de la DTS fournit une description générale des configurations de l'écoulement et permet l'accès aux paramètres hydrodynamiques (court-circuit, volumes morts, ...).

La troisième étape s'est portée sur l'étude de la dégradation des colorants BY28 et BB41 en étudiant l'effet des différents paramètres mis en jeu (le débit de circulation, la concentration des colorants, masse du catalyseur et le pH).

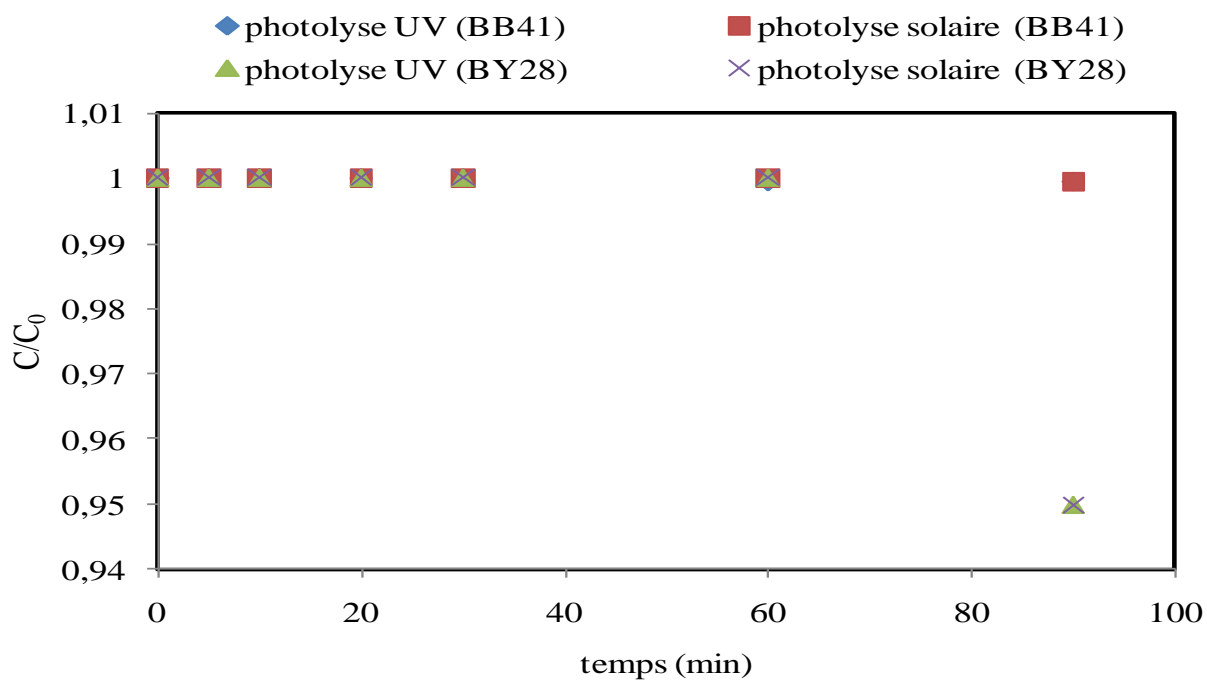
##### IV.1.2.1 Études préliminaires

Des tests préliminaires ont été réalisés afin d'évaluer l'apport de chaque procédé intervenant durant l'élimination du BY28 et BB41, à savoir : la photolyse, l'adsorption et la photocatalyse en présence de ZnO et ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dans les conditions opératoires regroupés dans le tableau IV.1. Les résultats, présentés dans les figures IV.5 et IV.6, montrent clairement que l'élimination des deux colorants par photolyse solaire et UV est quasi-nulle.

En revanche, lors de l'adsorption ; le taux d'adsorption du BY28 sur le ZnO et ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> est de 17,5% et 20% respectivement, par contre pour BB41 il est de 21,25% et de 23,75% sur le ZnO et ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> respectivement.

**Tableau IV. 1 :** Condition opératoires pour l'étude préliminaire de la photocatalyse en batch.

Colorants	Paramètres opératoires			
	C <sub>0</sub> (mg/L)	pH libre	C <sub>cat</sub> (g/L)	V <sub>ag</sub> (tr/min)
BY28	20	5,6	1	300
BB41	20	5,46	1	300



**Figure IV. 5 :** Photolyse du BB41 et BY28 sous irradiation solaire et UV.

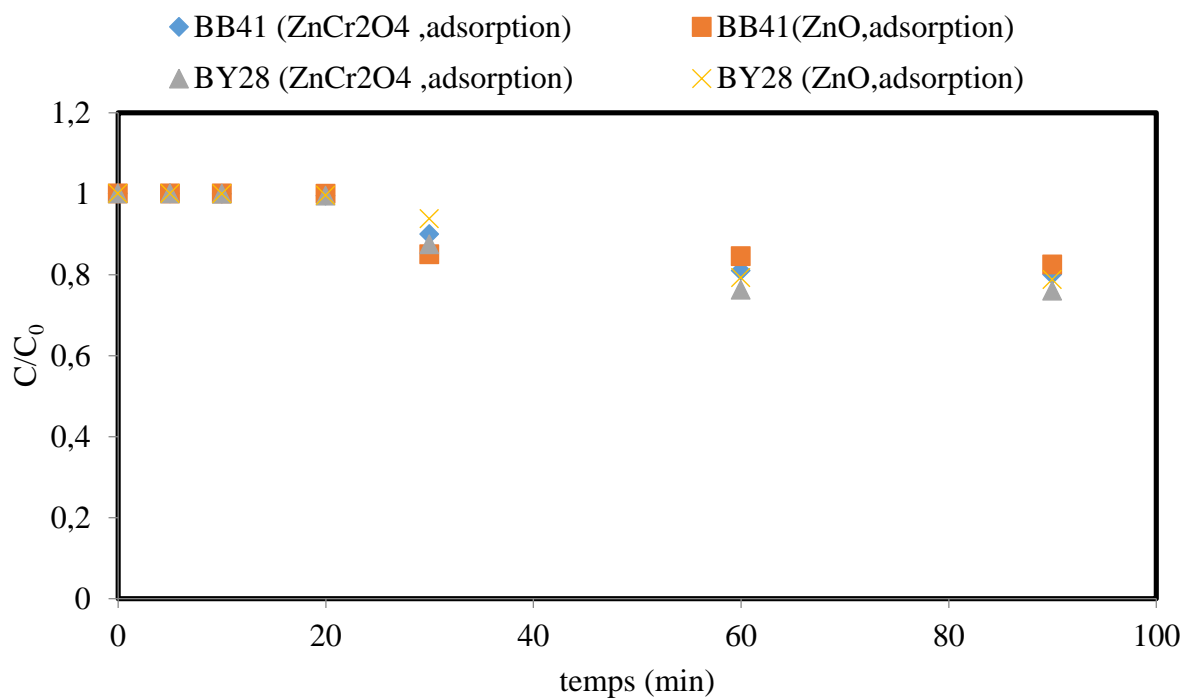


Figure IV. 6 : Adsorption du BB41 et BY28 sur ZnO et ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

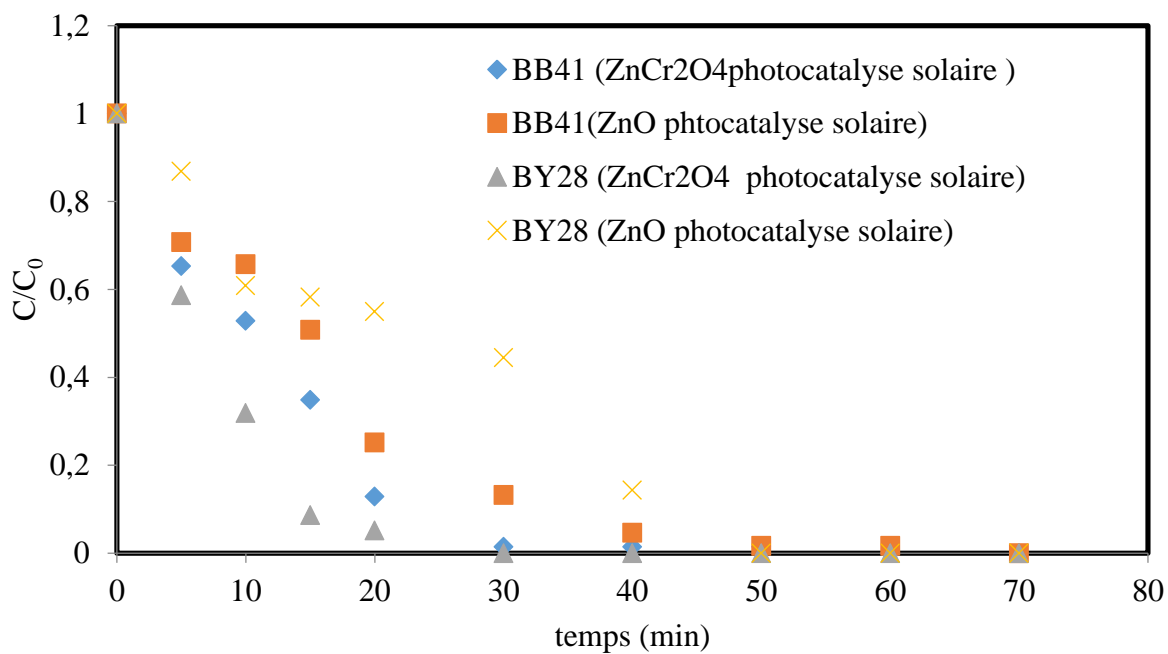
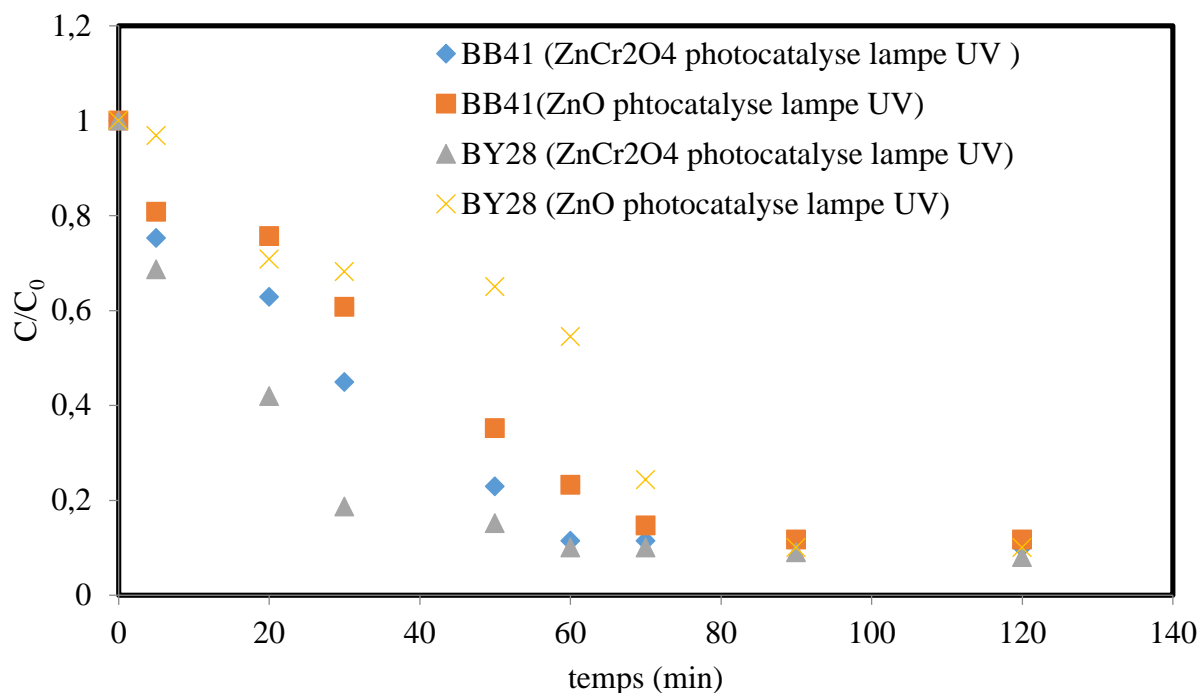


Figure IV. 7 : Photocatalyse du BB41 et BY28 sur ZnO et ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> utilisant l'énergie solaire comme source d'irradiation.



**Figure IV. 8** : Photocatalyse du BB41 et BY28 sur ZnO et ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> utilisant une lampe UV comme source d'irradiation.

L'analyse des figures IV.7 et IV.8 montrent que le catalyseur synthétisé au laboratoire donne des rendements d'élimination plus fort que ceux du catalyseur ZnO commercial pour l'élimination des polluants ciblés et ceci pour les deux sources d'irradiations. Pour la suite de notre travail on va utiliser le ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> comme catalyseur.

#### IV.1.2.2 Étude paramétrique de la photo dégradation du BY28 et du BB41 en batch

Les résultats de l'étude paramétrique en batch (l'effet de la dose du catalyseur, du pH de la solution, de la concentration initiale en polluant  $C_0$  et de la source d'irradiation) sont présentés dans cette partie.

##### IV.1.2.2.1 Effet de la concentration initiale en colorant

L'étude de la cinétique de la réaction photo catalytique est réalisée en faisant varier les paramètres opératoires dans les conditions regroupées dans le tableau IV.2. Les résultats expérimentaux sont illustrés par les figures (IV.9, IV.10, IV.11 et IV.12) pour le BY28 et BB41 utilisant deux sources d'irradiations la lampe UV et les rayonnements solaires.

Nous constatons que l'efficacité photocatalytique diminue avec l'augmentation de la concentration  $C_o$  et cela pour les deux polluants et les deux sources d'irradiation.

La meilleure efficacité est obtenue avec la plus faible concentration (10 mg/L) pour les deux colorants ; une dégradation totale du BB41 et BY28 est obtenue après 30 et 15 minutes de traitement par irradiation solaire respectivement ; 70 et 60 minutes de traitement utilisant la lampe UV pour le BB41 et BY28 respectivement.

**Tableau IV. 2** : Conditions opératoires pour l'étude de l'effet de la concentration des colorants sur la cinétique de dégradation.

Colorants	Paramètres opératoires			
	$C_o$ (mg/L)	pH libre	$C_{cat}$ (g/L)	$V_{ag}$ (tr/min)
BY28	10	5.6	1	300
	20			
	30			
	40			
	50			
BB41	10	5.46	1	300
	20			
	30			
	40			
	50			

Ces résultats peuvent être interprétés de la manière suivante : une forte concentration entraîne un nombre élevé de molécules de polluant absorbées sur la surface occupant ainsi les sites actifs du catalyseur, ceci ralentit la génération des espèces actives responsables de la réaction photocatalytique. De plus, une solution concentrée forme un écran qui affaiblit la pénétration de la lumière, contrairement aux faibles concentrations. Nos résultats sont en accord avec ceux rapportés par plusieurs recherches portées sur la photodégradation des colorants où nous citons l'article publié par (Sakthivel et al.,2003) pour la photodégradation du colorant azoïque brun acide14 sur  $TiO_2$  et sous rayonnement solaire, ou l'efficacité photocatalytique a diminué avec l'augmentation de la concentration  $C_o$ . Le même comportement a été observé par (Bansaletal.,2009) pour la photodégradation du colorant textile acide orange7 sur  $TiO_2$  et sous rayonnement solaire, l'efficacité de la dégradation du colorant diminue avec l'augmentation de sa concentration initiale. On peut conclure aussi que la vitesse de dégradation utilisant la source naturelle est plus grande que celle de la lampe UV.

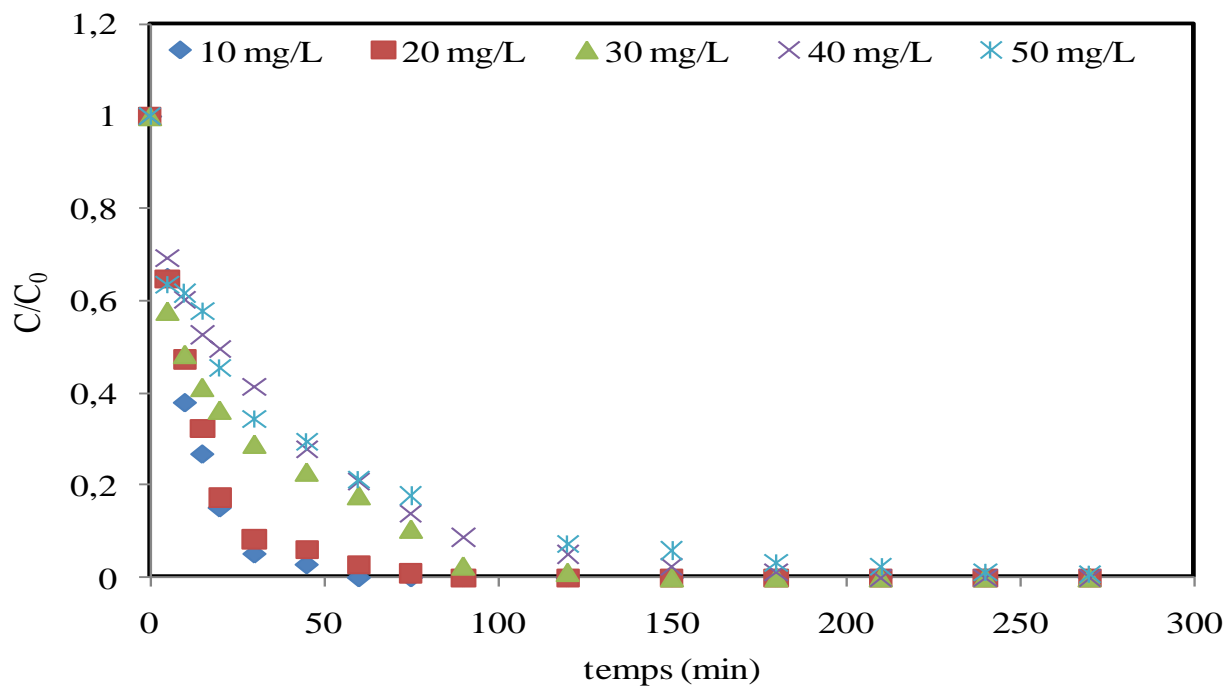
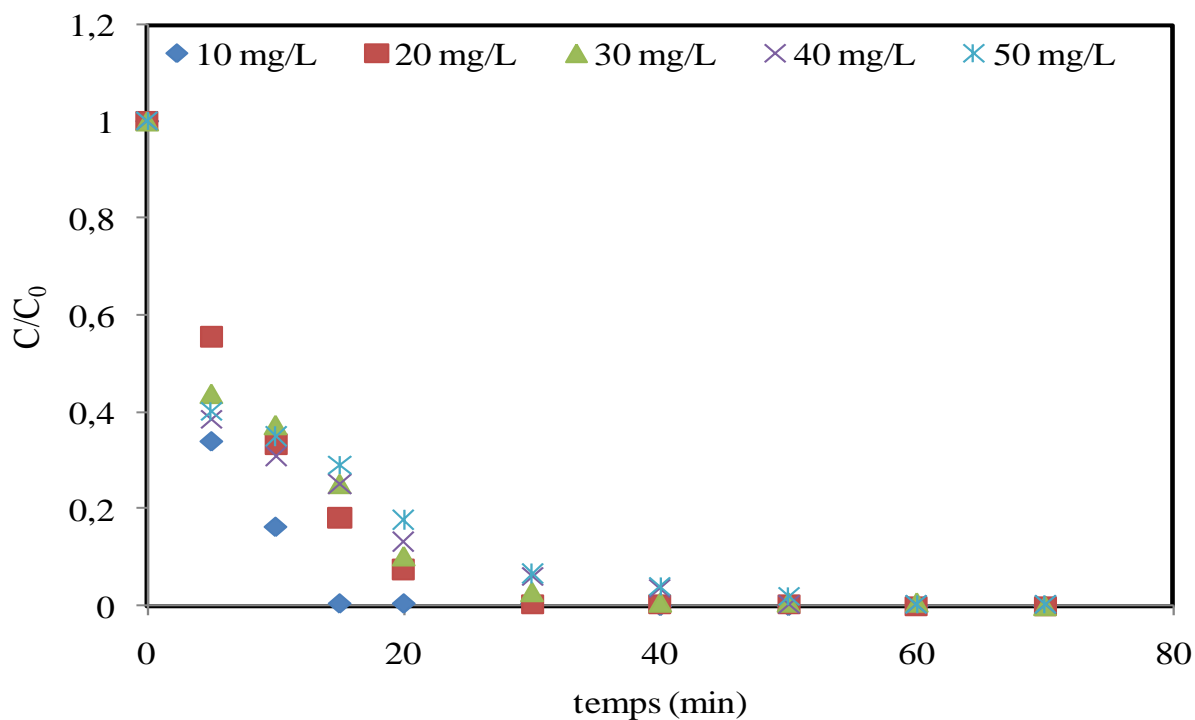
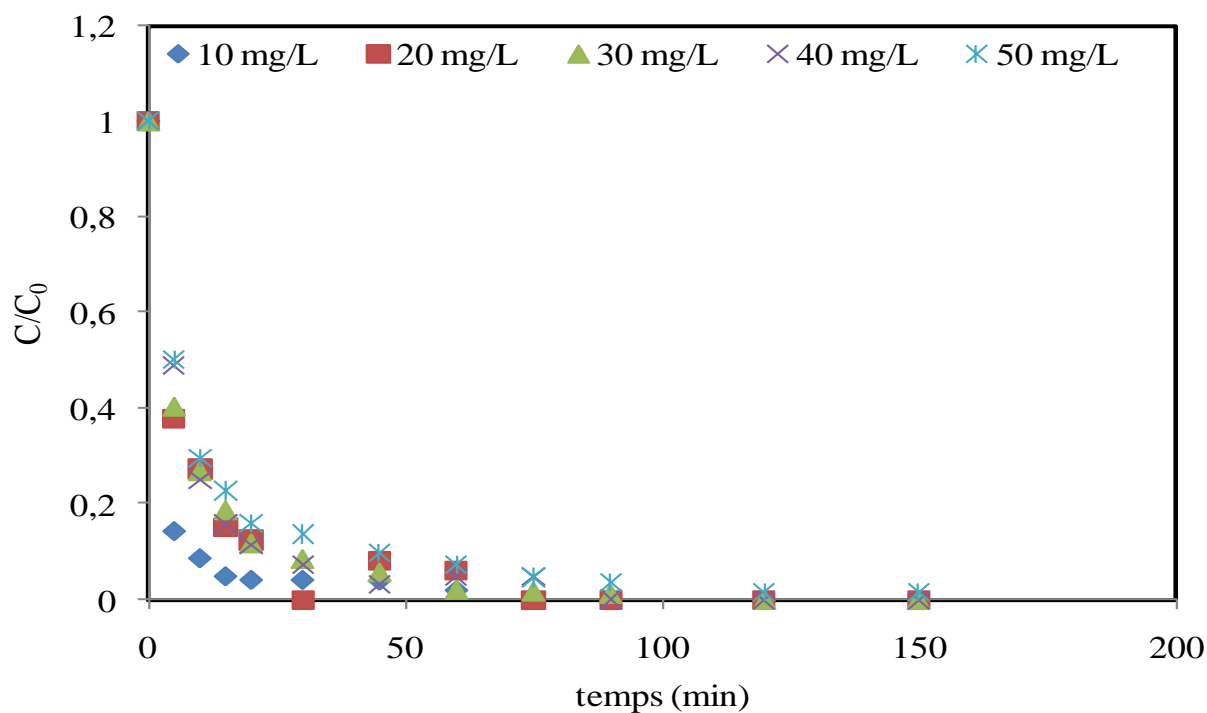


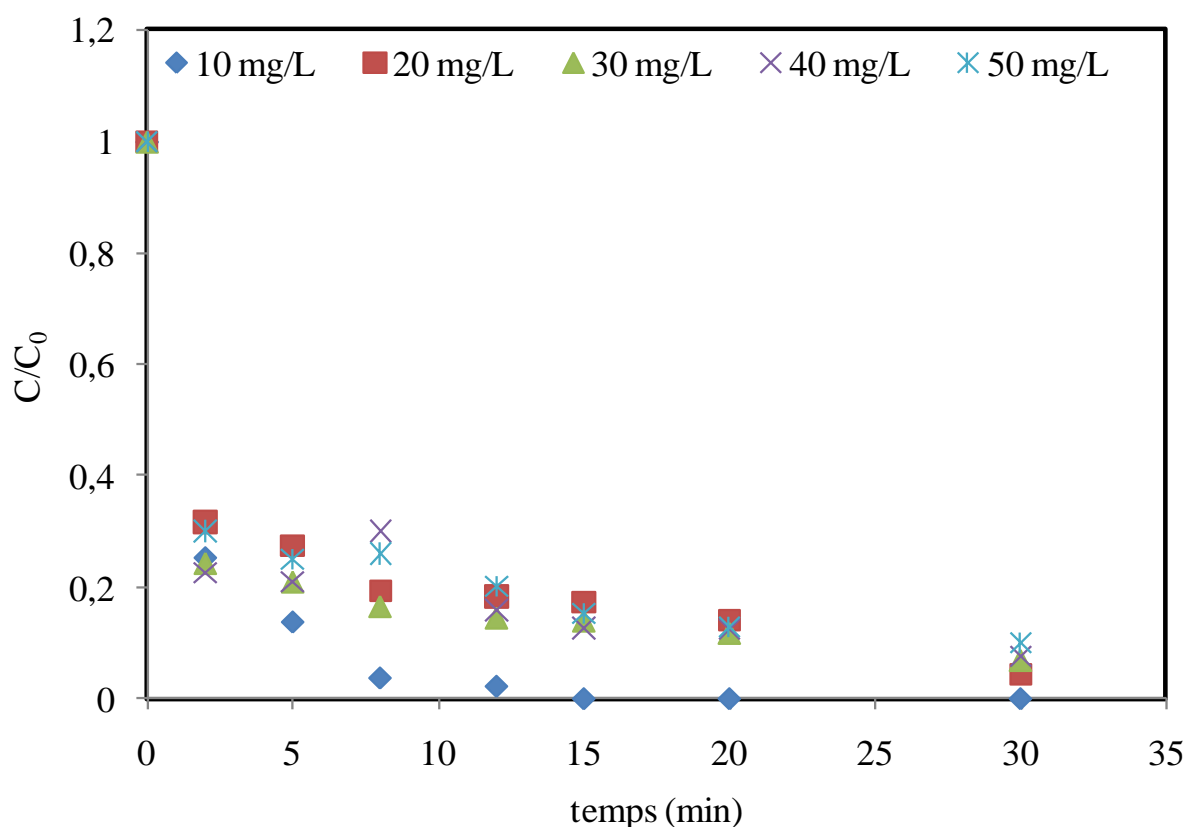
Figure IV. 9 : Effet de la concentration du BB41 sur la cinétique de dégradation en batch utilisant la lampe UV.



**Figure IV. 10 :** Effet de la concentration du BB41 sur la cinétique de dégradation en batch utilisant l'énergie solaire.



**Figure IV. 11 :** Effet de la concentration du BY28 sur la cinétique de dégradation en batch utilisant la lampe UV.



**Figure IV. 12 :** Effet de la concentration du BY28 sur la cinétique de dégradation en batch utilisant l'énergie solaire.

Pour décrire la cinétique de dégradation des deux colorants, nous nous sommes inspirés des résultats de la littérature. Dans la plupart des cas, la cinétique de la photodégradation des colorants, est décrite comme étant celle des réactions d'ordre 1 avec une vitesse donnée par l'équation (I.15). Les tracés de  $-\ln(C/C_0)$  en fonction du temps pour différentes concentrations  $C_0$  sont réalisés (figures **Annexe II**).

Les tracés linéaires obtenus avec les coefficients de régression  $\geq 0,97$ , indiquent une cinétique de pseudo-premier ordre de la réaction de photodégradation des deux colorants sur  $ZnCr_2O_4$ . Les valeurs de  $K_{app}$  sont regroupées dans le tableau IV.3, où il apparaît que sa valeur diminue avec l'augmentation de  $C_0$  pour les deux sources d'irradiations. Les valeurs de  $K_{app}$  sont regroupées dans le tableau IV.3.

Comme le montre le tableau IV.3 la constante de vitesse apparente croît avec la diminution de la concentration initiale en colorants et cela pour les deux sources d'irradiation.

Ce qui peut s'expliquer par une diminution des interactions entre les molécules, lors de leur passage à l'état adsorbé, sur les sites actifs.

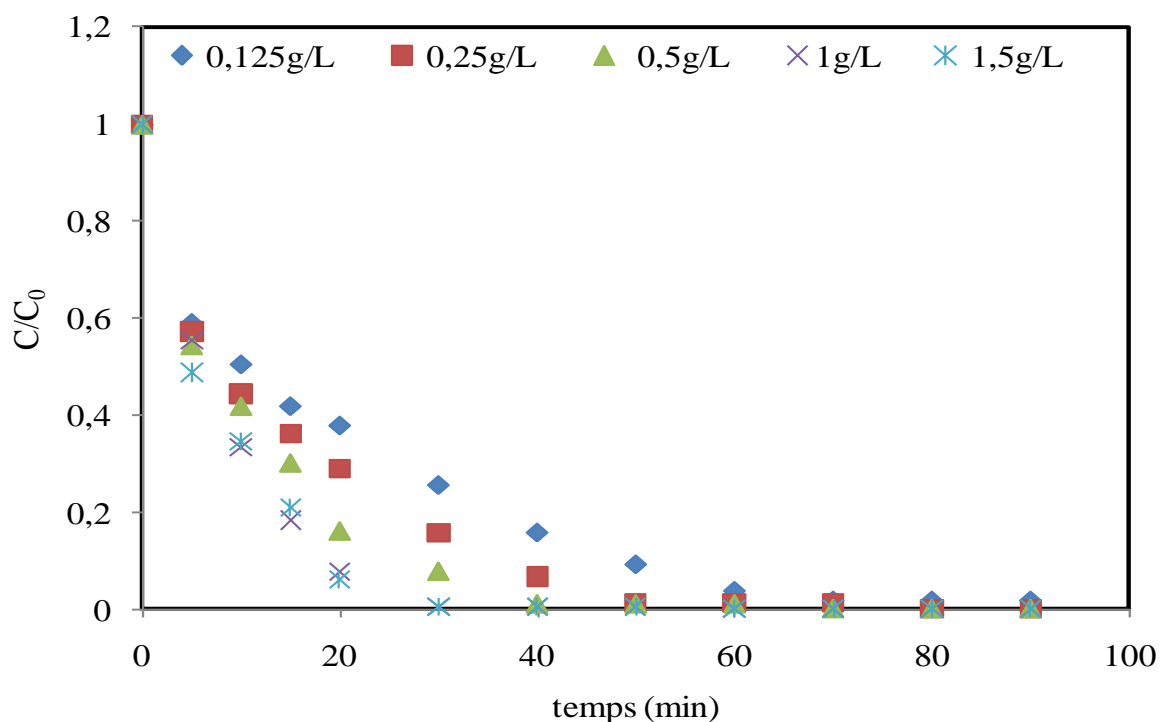
**Tableau IV. 3 :**  $K_{app}$  pour la photodégradation BB41 et BY28 à différents  $C_0$  en présence de  $ZnCr_2O_4$ .

Colorant	$C_0$ (mg/L)	$K_{app}$ (min <sup>-1</sup> ) solaire	$R^2$	$K_{app}$ (min <sup>-1</sup> ) lampe UV	$R^2$
<b>BB41</b>	10	0,188	0,98	0,095	0,99
	20	0,121	0,98	0,064	0,97
	30	0,113	0,97	0,036	0,97
	40	0,1	0,98	0,025	0,98
	50	0,09	0,97	0,019	0,97
<b>BY28</b>	10	0,214	0,97	0,119	0,95
	20	0,132	0,95	0,103	0,98
	30	0,128	0,97	0,08	0,97
	40	0,124	0,98	0,07	0,97
	50	0,122	0,99	0,06	0,98

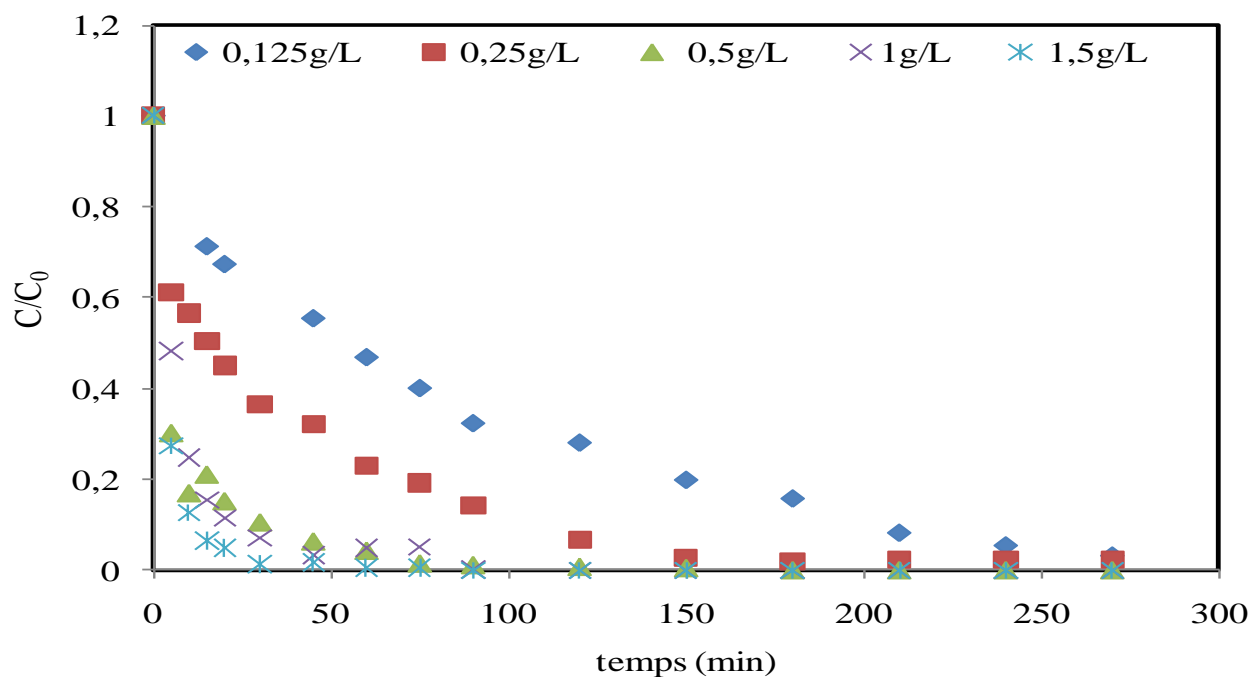
#### IV.1.2.2.2 Effet de la concentration du catalyseur

L'effet de la concentration du  $ZnCr_2O_4$  est étudié dans la gamme (0,125-1,5 g/L) pour une concentration initiale en colorants égale à 20 mg/L et un pH libre. Les évolutions de la cinétique de dégradation suivant les différentes concentrations du catalyseur représentées dans les figures IV.13, IV.14, IV.15 et IV.16 pour le BY28 et BB41 respectivement sous irradiations solaire et UV.

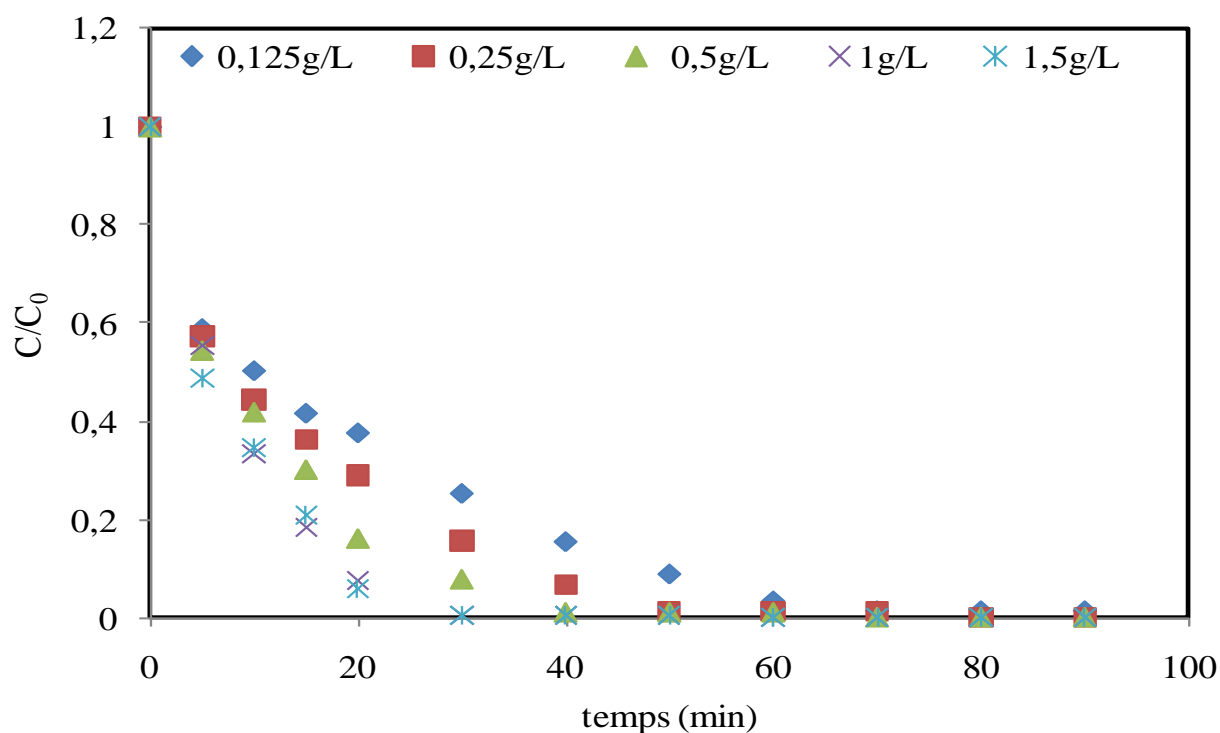
Comme illustré sur les figures, l'effet de la concentration du  $ZnCr_2O_4$  sur l'élimination des deux colorants est assez remarquable, confirmant ainsi le rôle des sites actifs sur le processus photocatalytique et la dégradation des polluants organiques.



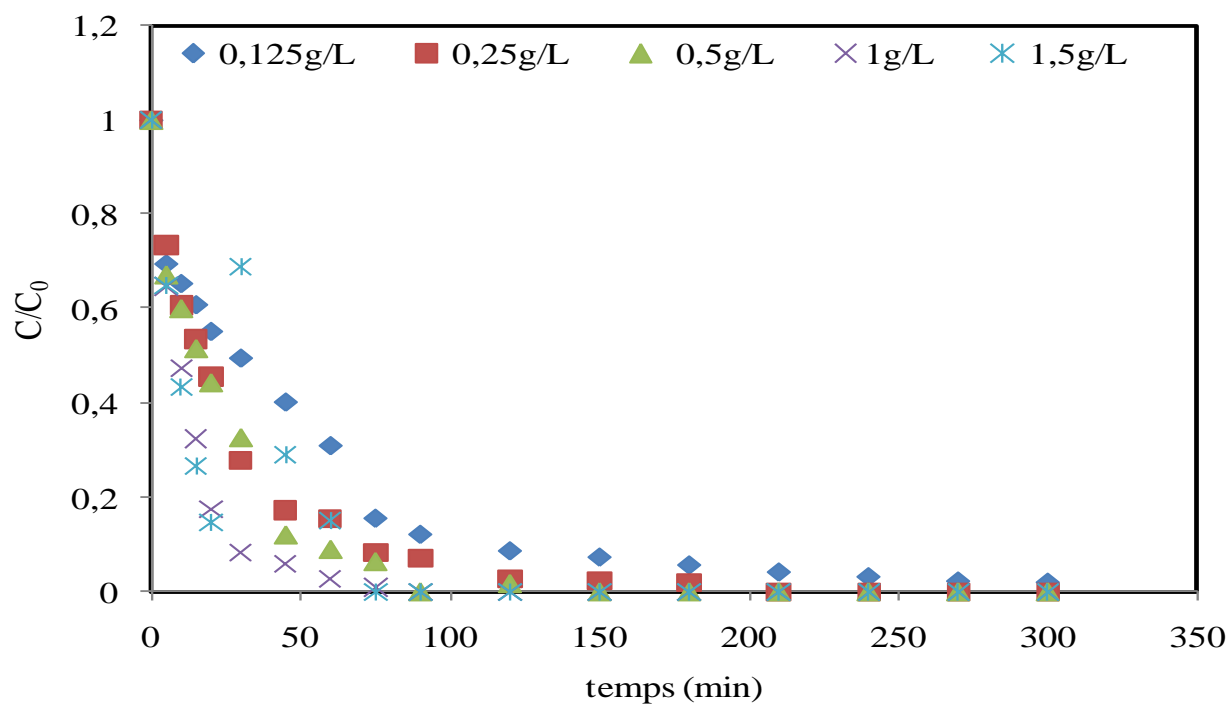
**Figure IV. 13 :** Effet de la concentration du catalyseur sur la cinétique de dégradation du BY28 en batch utilisant l'énergie solaire.



**Figure IV. 14 :** Effet de la concentration du catalyseur sur la cinétique de dégradation du BY28 en batch utilisant la lampe UV.



**Figure IV. 15 :** Effet de la concentration du catalyseur sur la cinétique de dégradation du BB41 en batch utilisant l'énergie solaire.



**Figure IV. 16 :** Effet de la concentration du catalyseur sur la cinétique de dégradation du BB41 en batch utilisant la lampe UV.

Nous remarquons que le taux de dégradation du BB41 et BY28 sous les mêmes conditions expérimentales est plus important sous le rayonnement solaire. Cela est probablement dû à l'intensité importante du rayonnement solaire enregistré durant cette période qui peut être, en une journée bien ensoleillée, plus importante que l'intensité de la lampe utilisée lors de nos essais.

#### IV.1.2.2.3 Effet du pH

Le pH est un facteur crucial aussi bien en photocatalyse qu'en adsorption des des colorants à la surface du catalyseur. Le pH a été varié dans le domaine (2,8 à 10) est réalisée avec une concentration initiale en colorants de 20 mg/L et une dose de catalyseur de 1 g/L.

La figure IV.17 représente les rendements d'élimination du BB41 et BY28 en fonction du pH étudiés et cela pour les deux sources d'irradiations. Les figures IV.17 et IV.18 montrent que l'influence du pH est étroitement liée à la valeur de  $pH_{pzc}$  du catalyseur qui est égale à 7,64. En prenant cette valeur comme référence, la surface du catalyseur devient chargée positivement pour les  $pH_{solution} < pH_{pzc}$  et négativement au-delà de  $pH_{pzc}$ .

Considérant que les deux colorants sont cationiques (chargés positivement) dans une large gamme de pH, son adsorption sur la surface du catalyseur est favorisée à pH libre. Un comportement similaire a été constaté par Chen et al. ,2011 lors de la photodégradation du méthyl orange sur ZnO.

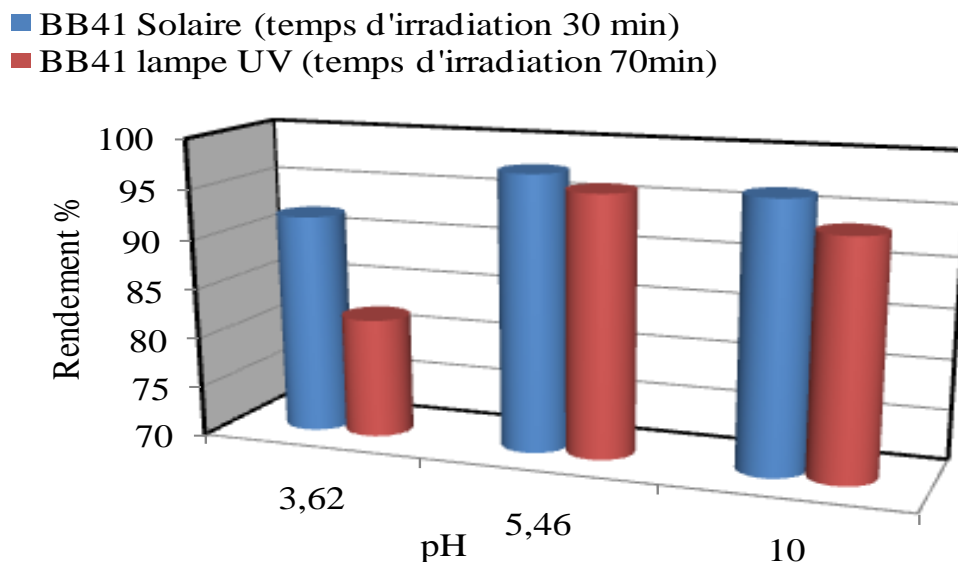


Figure IV. 17 : Effet du pH sur la photodégradation du BB41.

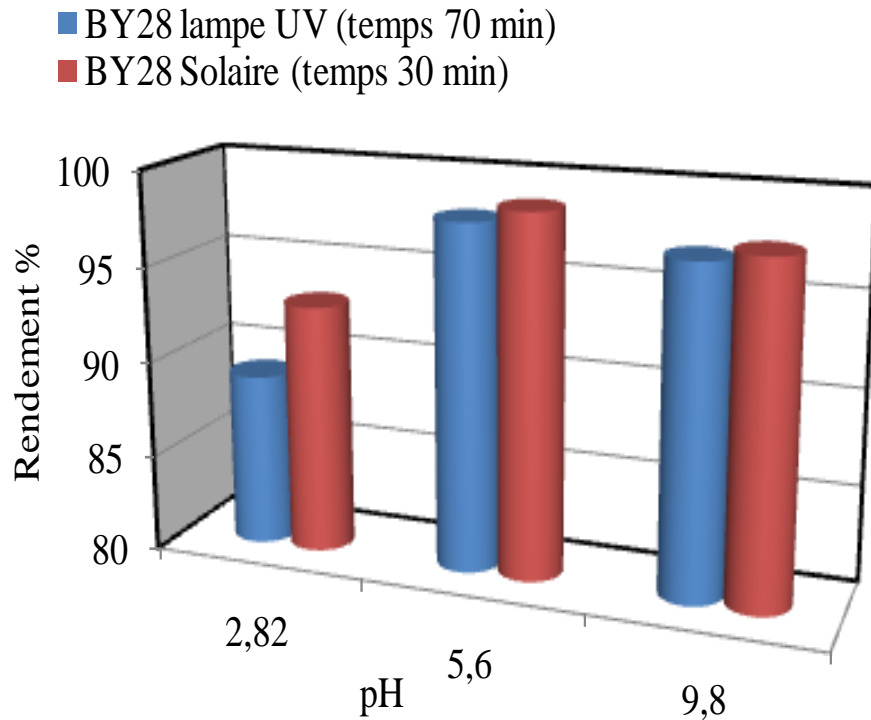


Figure IV. 18 : Effet du pH sur la photodégradation du BY28 .

#### IV.1.3 Photodégradation du BB41 et du BY28 en continu

Les résultats de l'étude hydrodynamique et paramétrique en continu sont présentés dans cette partie.

##### IV.1.3.1 Étude hydrodynamique du réacteur

Le comportement hydrodynamique du fluide influence la cinétique de dégradation, il est donc important de caractériser l'écoulement dans le réacteur photocatalytique.

Avant de tester l'efficacité de ce réacteur pour l'élimination des colorants, nous avons effectué une caractérisation hydrodynamique en appliquant la méthode de la distribution des temps de séjour (DTS). Les détails sur l'aspect théorique de la DTS sont développés en **Annexe III**.

La variation de la fonction de distribution  $E(\theta)$  en fonction du  $\theta = \frac{t}{\tau}$  est suivie pour les 04 valeurs de débit d'écoulement (Figures IV.19).

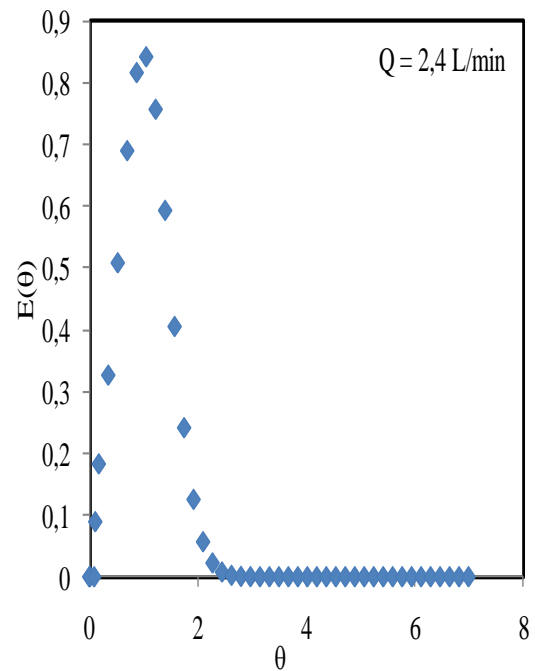
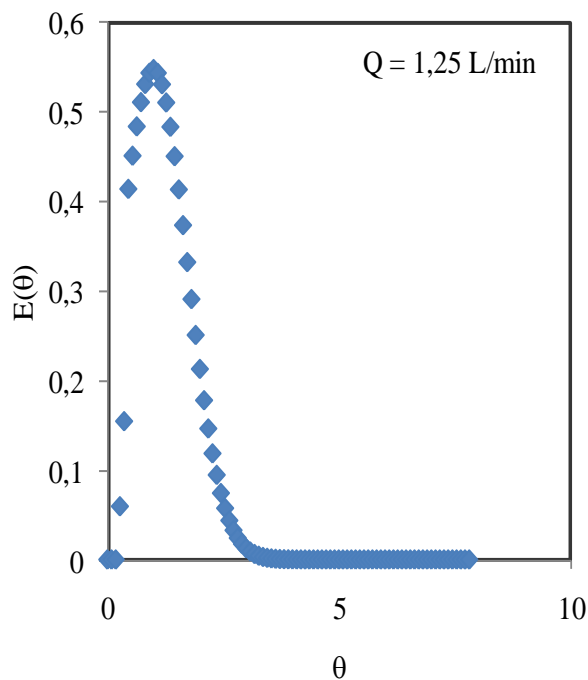
Les tracés obtenus pour les quatre débits sont de type gaussien. Les courbes obtenues représentent la progression de notre traceur au sein du réacteur. A partir des données

obtenues, nous avons calculé les paramètres de la DTS qui sont regroupés dans le tableau IV.4.

**Tableau IV. 4 :** Tableau récapitulatif des paramètres de la DTS relatifs à la variation du débit.

Q(L/min)	$\bar{t}_s$ (min)	$\sigma^2$ (min <sup>2</sup> )	$\tau$ (min)	%Volume mort
0.24	4,36	1,52	9,16	52,35
1.25	2,18	0,21	4,77	54,27
2.4	0,592	0,122	0,636	6,91
3.71	0,232	0,0069	0,381	39,1

Cette étude permet de déterminer les temps de séjour moyen ( $\bar{t}_s$ ) et de mettre en évidence les dysfonctionnements du réacteur tels que les zones mortes ( $\bar{t}_s < \tau$ ) et les courts-circuits ( $\bar{t}_s > \tau$ ). Les résultats regroupés dans le tableau VI.4, indiquent la présence du volume mort pour tous les débits étudiés. Nous pouvons en déduire que le débit 2.4 L/min est le débit optimal pour le bon fonctionnement de ce réacteur.



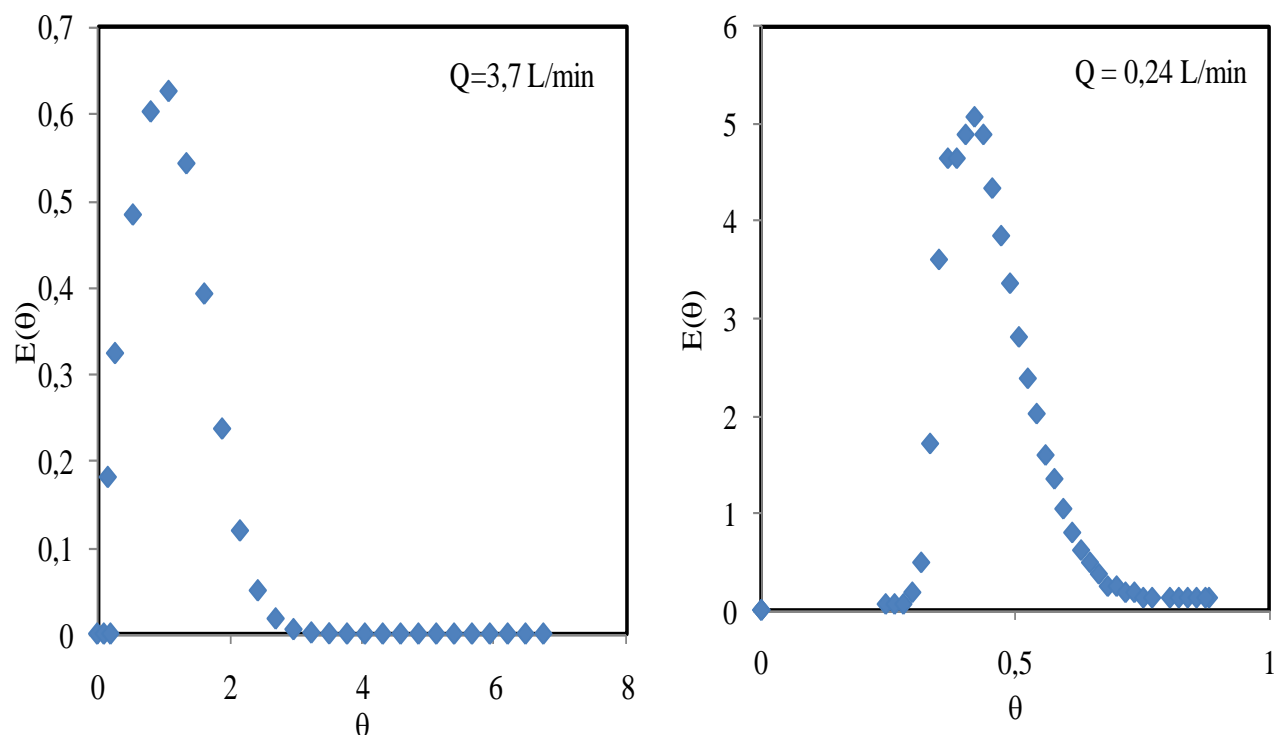


Figure IV. 19 : Fonction de distribution du temps de séjour pour les différents débits.

#### IV.1.3.2 Modélisation de l'écoulement

Afin d'étudier le comportement hydrodynamique du réacteur nous avons choisi le modèle piston avec dispersion axiale et le modèle de réacteurs parfaitement agité en cascade pour la modélisation de la DTS.

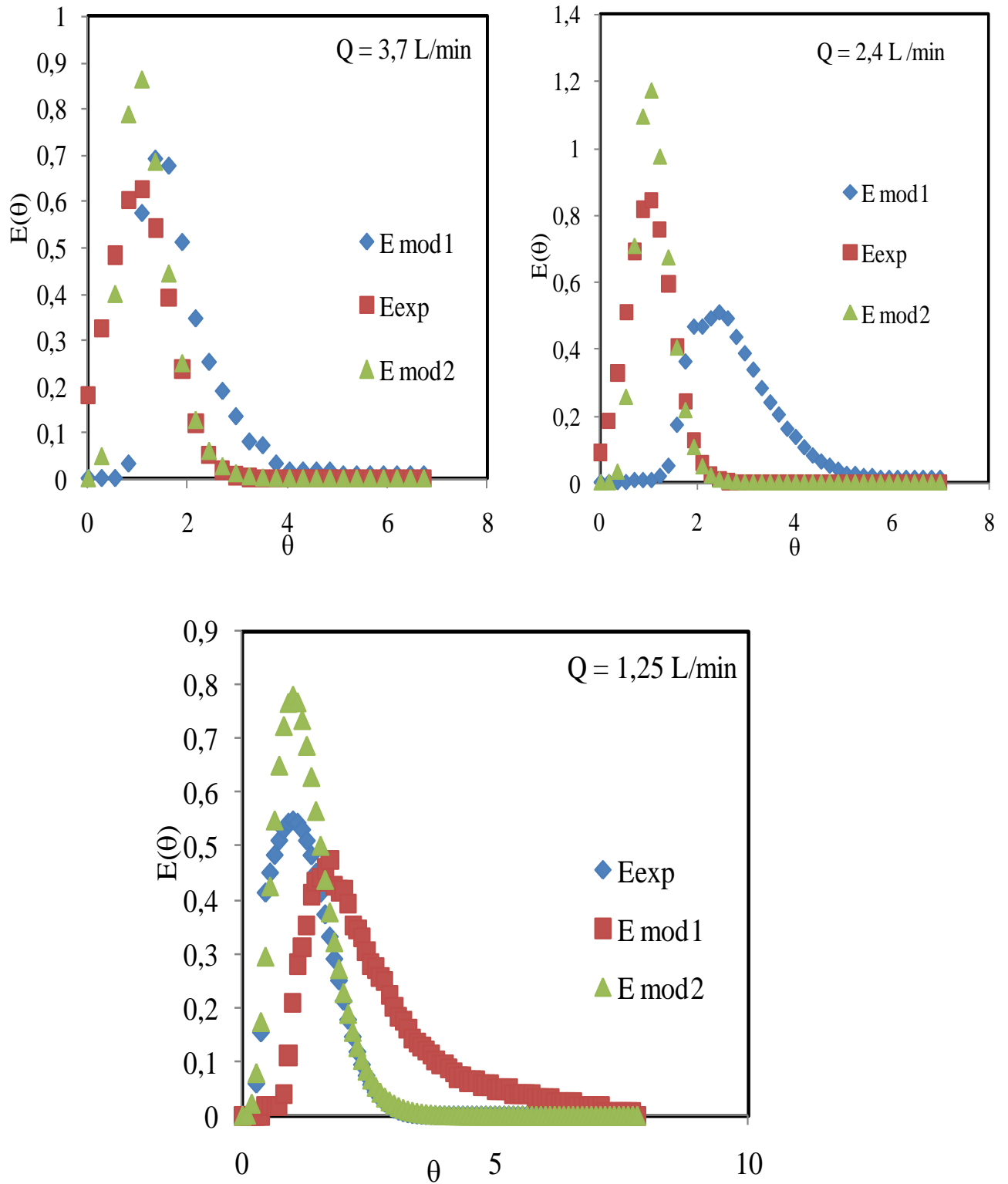
Les détails sur l'aspect théorique des modèles utilisés sont développés en **Annexe III**. La réponse du modèle de dispersion axiale à l'entrée du réacteur pour les conditions aux limites. Le tracé sur le même diagramme des résultats expérimentaux et ceux des modèles numériques sont représentés sur la figure IV.20 pour les quatre débits choisis.

Le choix du modèle le plus approprié est basé sur le calcul de RMS :

$$RMS = \frac{1}{n_p} * \sqrt{\sum_{i=1}^{n_p} E_{mod}(\theta) - E_{exp}(\theta)}$$

(IV.9)

$n_p$  : nombre de points expérimentaux.



**Figure IV. 20 :** Résultats de la DTS, expérimentaux et simulés par les modèles hydrodynamiques testés ( $mod_1$  : piston avec dispersion axiale et  $mod_2$  : N réacteurs parfaitement agités).

L'analyse de la figure IV.20 montre que le modèle de réacteur parfaitement agité en cascade représente de manière satisfaisante nos résultats expérimentaux, ce qui est confirmé par les faibles valeurs RMS (tableau IV.5).

**Tableau IV. 5 :** Comparaison des deux modèles piston (mod<sub>1</sub>) et cascades de réacteurs (mod<sub>2</sub>).

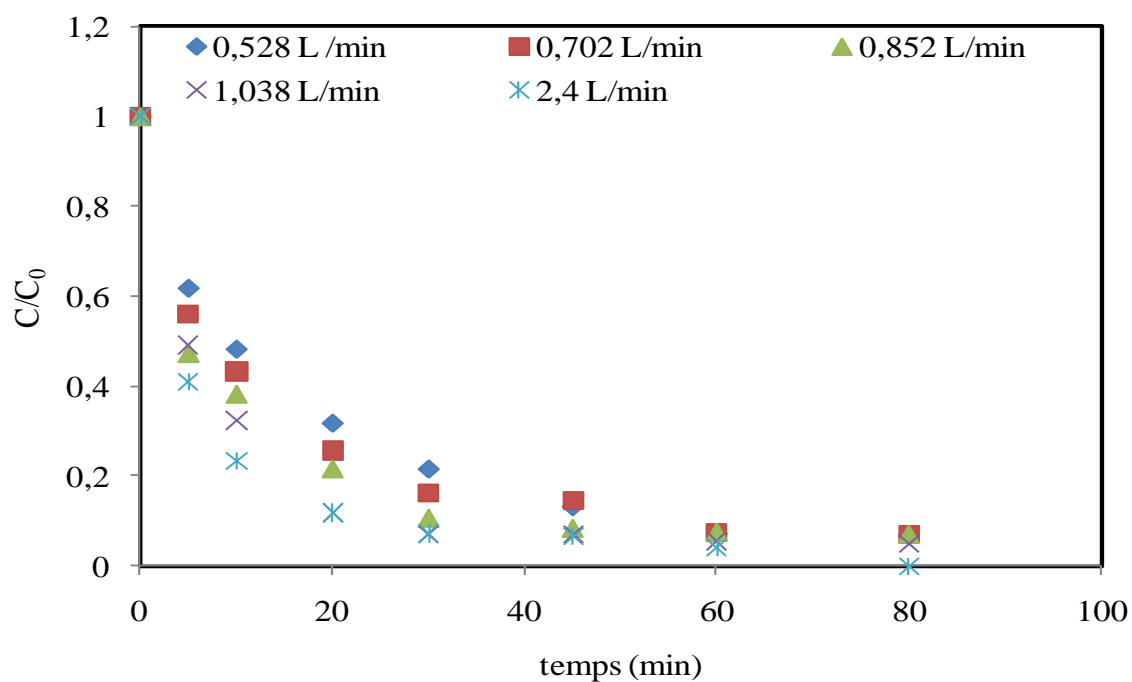
Q(L/min)	$\delta_\theta^2$	Modèle 1		Modèle 2
		N	RMS <sub>mod1</sub> %	RMS <sub>mod2</sub> %
1.25	0,044	23	34,31	10,31
2.4	0.128	8	13,25	3,25
3.71	0,348	3	12,75	4,75

#### IV.1.3.3 Étude paramétrique de la photo dégradation du BY28 et du BB41 dans le réacteur tubulaire

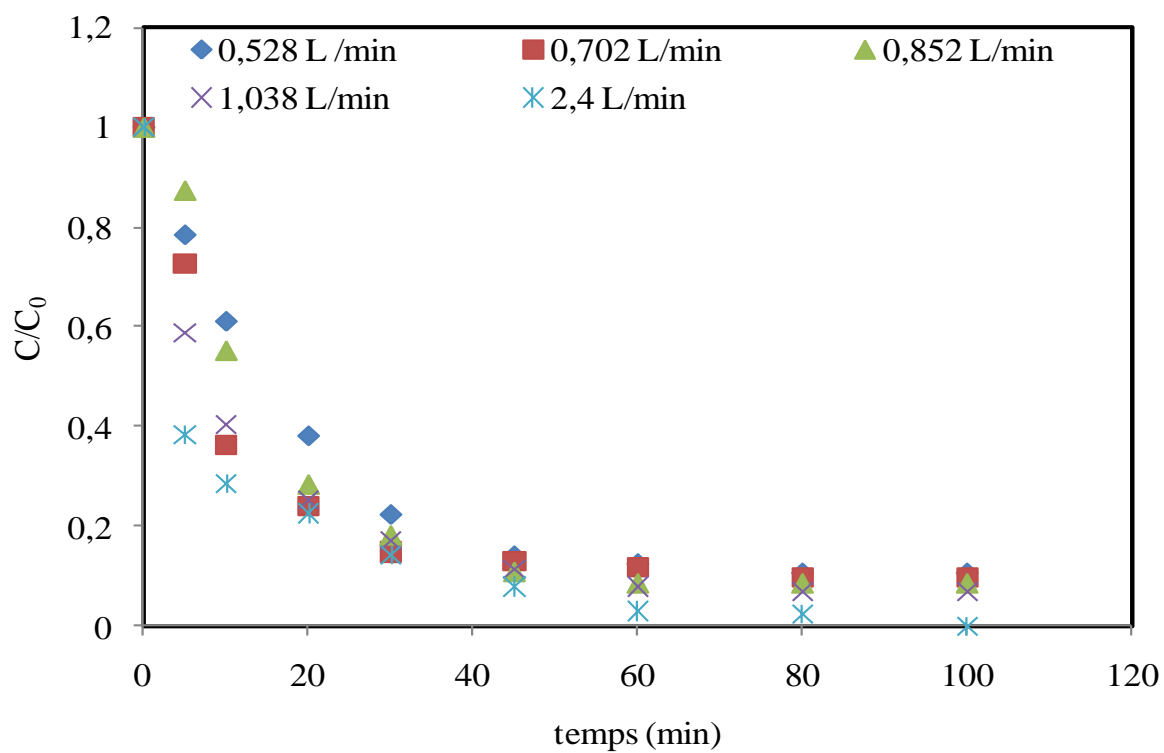
Afin d'étudier l'influence de certains paramètres sur la cinétique de dégradation dans le réacteur tubulaire, nous nous sommes intéressés à l'effet de quatre paramètres à savoir le débit de circulation, la concentration initiale en colorant et en adsorbât et le pH de la solution.

##### IV.1.3.3.1 Effet du débit de recirculation de la solution

L'effet du débit sur l'efficacité de dégradation du BY28 et BB41 est étudié dans la gamme 0,53-2,4 L.min<sup>-1</sup>. Les Figures IV.21 et IV.22 illustrent l'évolution des constantes résiduelles réduites au cours du temps en fonction du débit de recirculation. Ces résultats indiquent que l'augmentation du débit améliore l'efficacité du traitement jusqu'à l'obtention d'un rendement maximal. Après 80min d'irradiation solaire, un maximum d'élimination (environ 95,9% et 97% pour le BB41 et BY28 respectivement) est obtenu pour un débit égal à 2,4 L.min<sup>-1</sup>. Pour la suite de nos travaux réalisés sur le réacteur tubulaire, le débit de recirculation optimal est donc fixé à 2,4 L.min<sup>-1</sup> (cas de faible volume mort).



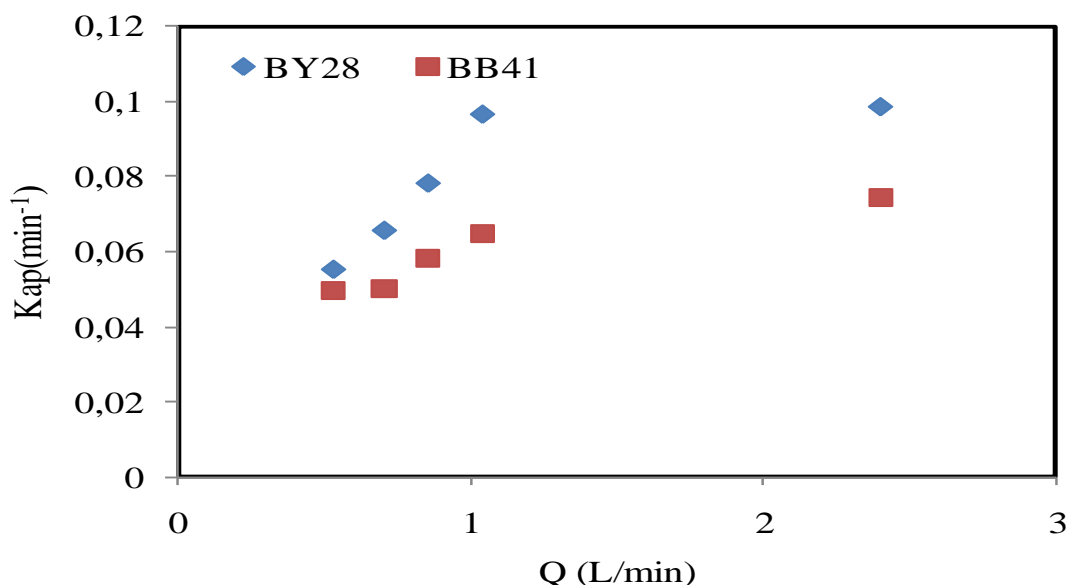
**Figure IV. 21** : Effet du débit de recirculation sur la cinétique de dégradation du BB41 ( $C_o=20\text{mg/L}$ ,  $C_{cat}=1 \text{ g/L}$  et  $\text{pH libre}=5.45$ ).



**Figure IV. 22 :** Effet du débit de recirculation sur la cinétique de dégradation du BY28

( $C_o=20\text{mg/L}$ ,  $C_{\text{cat}}=1 \text{ g/L}$  et  $\text{pH libre}=5,6$  ).

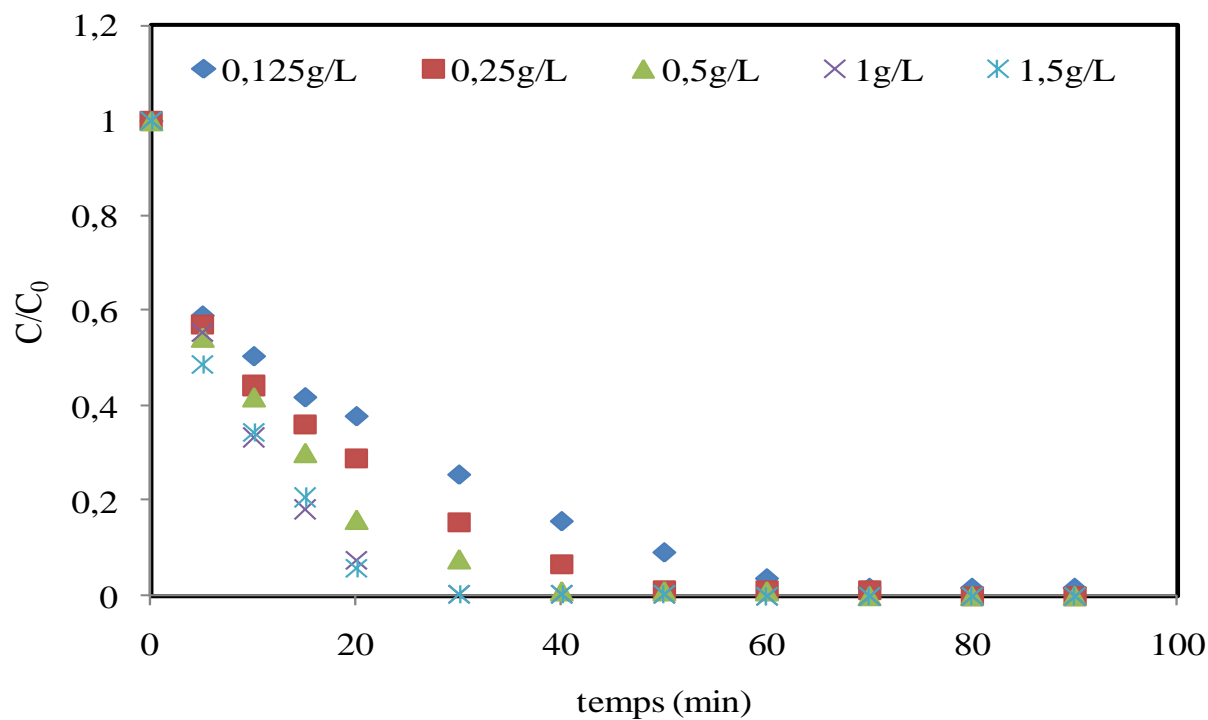
On observe que la dégradation du BY 28 est plus rapide que celle BB41 et que la tendance de l'évolution de la constante de vitesse en fonction du débit est quasiment identique pour les deux colorants (figure IV.23).



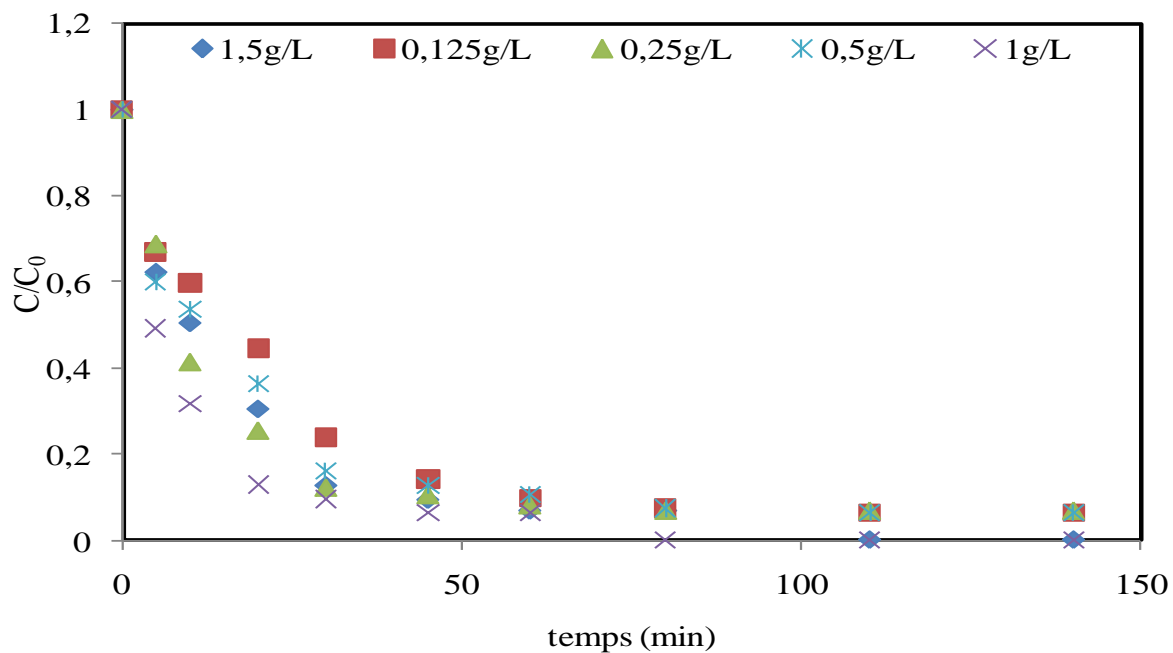
**Figure IV. 23 :** Évolution de la constante apparente de vitesse suivant le débit de recirculation ( $C_o=20\text{mg/L}$ ,  $C_{\text{cat}}=1 \text{ g/L}$  et  $\text{pH libre}$ ).

#### IV.1.3.3.2 Effet de la concentration du catalyseur

L'influence de la concentration de  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  a été déterminée en faisant varier ce dernier entre (0,125-1,5g/L). Les expériences ont été effectuées dans le réacteur tubulaire en maintenant les conditions opératoires des autres paramètres constants. Les figures (IV.24 et IV.25) représentent l'effet de la concentration du catalyseur sur la cinétique de dégradation du BY28 et du BB41 respectivement sous irradiation solaire.



**Figure IV. 24 :** Effet de la concentration du catalyseur sur la cinétique de dégradation du BY28( $C_0=20\text{mg/L}$ ,  $Q= 2,4 \text{ L/min}$  et pH libre).



**Figure IV. 25 :** Effet de la concentration du catalyseur sur la cinétique de dégradation du BB41( $C_0=20\text{mg/L}$ ,  $Q= 2,4 \text{ L/min}$  et pH libre).

Les résultats obtenus montrent que la dégradation des deux colorants augmente avec l'augmentation de la concentration du  $ZnCr_2O_4$  puis diminue ; On atteint une meilleure dégradation pour une concentration en photo catalyseur égale à 1g/L. La dégradation des deux polluants s'effectue sur une période de temps plus courte pour les fortes masses en catalyseur (1,5 et 1g), on obtient une décoloration totale au bout de 80 min. Ceci est dû à l'augmentation de l'aire spécifique, ce qui induit à une augmentation des sites actifs et la génération des oxydants. Au-delà de 1g/L une légère diminution de l'activité photocatalytique avec l'augmentation de la dose a été observée. Ce résultat pourrait être expliqué par l'excès de particules dispersées par rapport au nombre de photons émis par le soleil. Une autre explication, est de considérer que les effets d'ombrage s'accroissent lorsque la solution est enrichie en photo-catalyseur (Qourzal et al., 2012).

#### **IV.1.3.3.4 Effet du pH**

Le pH de la solution est un paramètre très important dans les réactions photocatalytiques. En général, les taux de dégradation varient selon le pH de la solution, en raison des propriétés de la surface du catalyseur et de l'ionisation du polluant organique. Les expérimentations sont réalisées pour une gamme de pH comprise entre 3 et 10 et tous les autres paramètres opératoires sont maintenus constants. Une élimination maximale de 95% est obtenue après 70 minutes de réaction, à pH libre pour le BB41 (pH libre~5,4) et 97,3% pour le BY28 (pH libre~5,6).

Comme illustré par la figure IV.26 ; le pH affecte fortement la dégradation des deux molécules, qui est plus rapide dans le cas du milieu basique, Ce même comportement a été observé en milieu acide par Mohapatra et al., 2012 pour la photo dégradation du rhodamine (B et 6G) sur un catalyseur préparé à base de HDL  $ZnCr CO_3$ .

Le  $pH_{pzc}$  du catalyseur  $ZnCr_2O_4$  est égal à 8,2. Par conséquent à  $pH > pH_{pzc}$ , la surface est chargée négativement, favorisant l'adsorption des molécules cationiques. A  $pH < pH_{pzc}$  la surface du catalyseur est chargée positivement, favorisant l'adsorption des molécules anionique. Nous remarquons que la photo dégradation des deux colorants est très faible à  $pH < 5$ . Cette variation de l'activité du matériau photocatalyseur en fonction du pH est vraisemblablement attribuée aux taux d'adsorption des colorants sur le catalyseur.

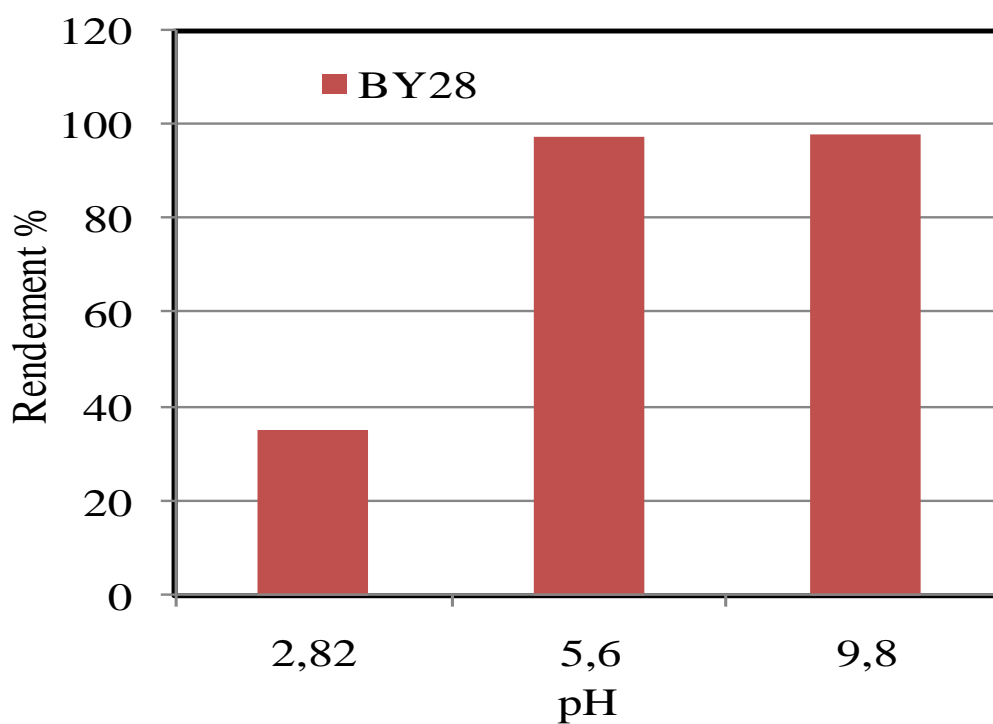
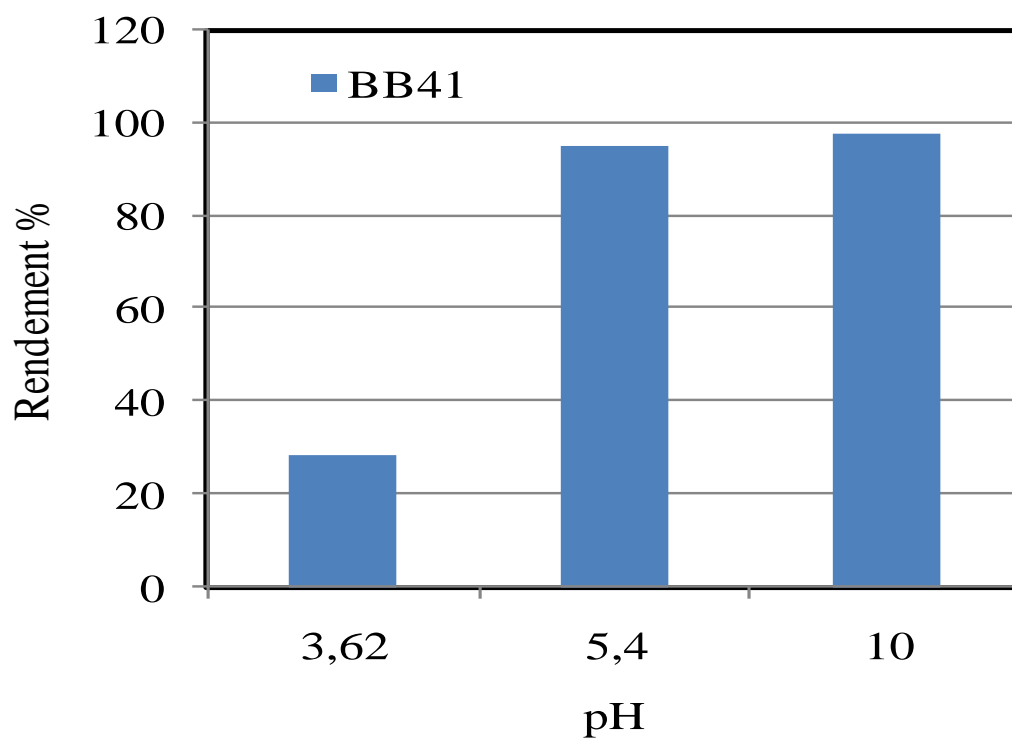


Figure IV. 26 : Dégradation du BB41 et BY28 suivant le pH initial de la solution.

( $C_o=20\text{mg/L}$ ,  $Q= 2,4 \text{ L/min}$  et  $C_{\text{cat}}=1\text{g/L}$ ).

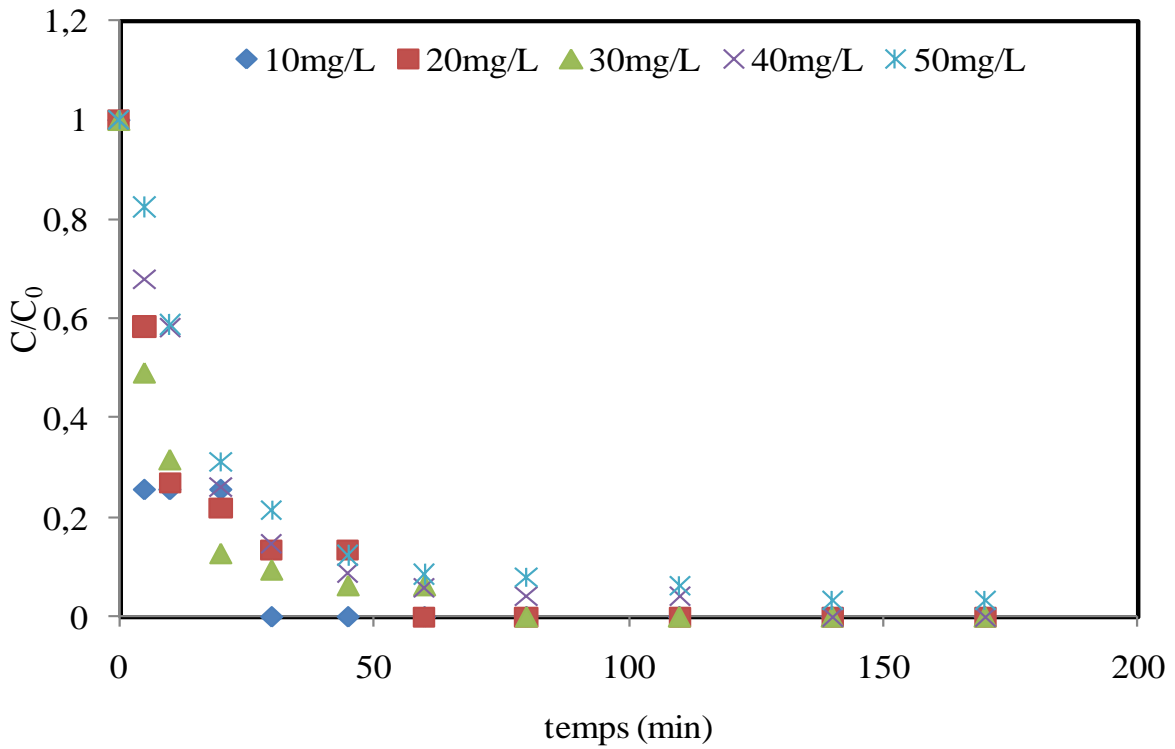
#### IV.1.3.3.5 Effet de la concentration initiale en polluant

L'effet de la concentration initiale des colorants sur l'efficacité de dégradation photocatalytique est étudié dans la gamme 10-50 mg/L, à une valeur constante du débit (2,4 L.min<sup>-1</sup>), concentration en catalyseur 1 g/L et à pH libre. Au bout de 80 min de réaction, le taux de dégradation du BB41 et BY28 décroît respectivement quand la concentration initiale augmente de 10 à 50 mg/L (Figures IV.27 et IV.28). Cette diminution de l'efficacité de procédés est due à l'insuffisance de la quantité des espèces actives responsables de la photo dégradation. Aussi, les concentrations élevées en polluant entraînent l'atténuation du flux lumineux intervenant dans la photocatalyse (Wu et al., 2014). Ces résultats peuvent être expliqués aussi par la compétition adsorption/désorption entre les molécules des colorants et les intermédiaires issus de leurs dégradations, qui pourrait être plus considérable pour une haute concentration en solution (Barka et al.,2010). Nous notons également que plus la concentration initiale en colorant est importante plus le temps nécessaire à sa dégradation est élevé. Afin de déterminer le mécanisme qui régit la photodégradation des deux colorants étudiés, le modèle de Langmuir-Hinshelwood couramment utilisé dans la littérature a été appliqué aux résultats expérimentaux. Ce modèle repose sur le fait qu'avant leur dégradation photocatalytique, les molécules organiques s'adsorbent suivant le modèle de Langmuir.

On obtient alors, une équation reliant la vitesse initiale à la concentration du substrat. Les constantes cinétiques de vitesse de dégradation ( $K_{app}$ ) ainsi que  $K_r$  et  $K_{ads}$  déterminées à partir du tracé de l'évolution temporelle  $-\ln(C_t/C_0)$  en fonction du temps pour les différentes concentrations initiales sont regroupées dans le tableau IV.6.

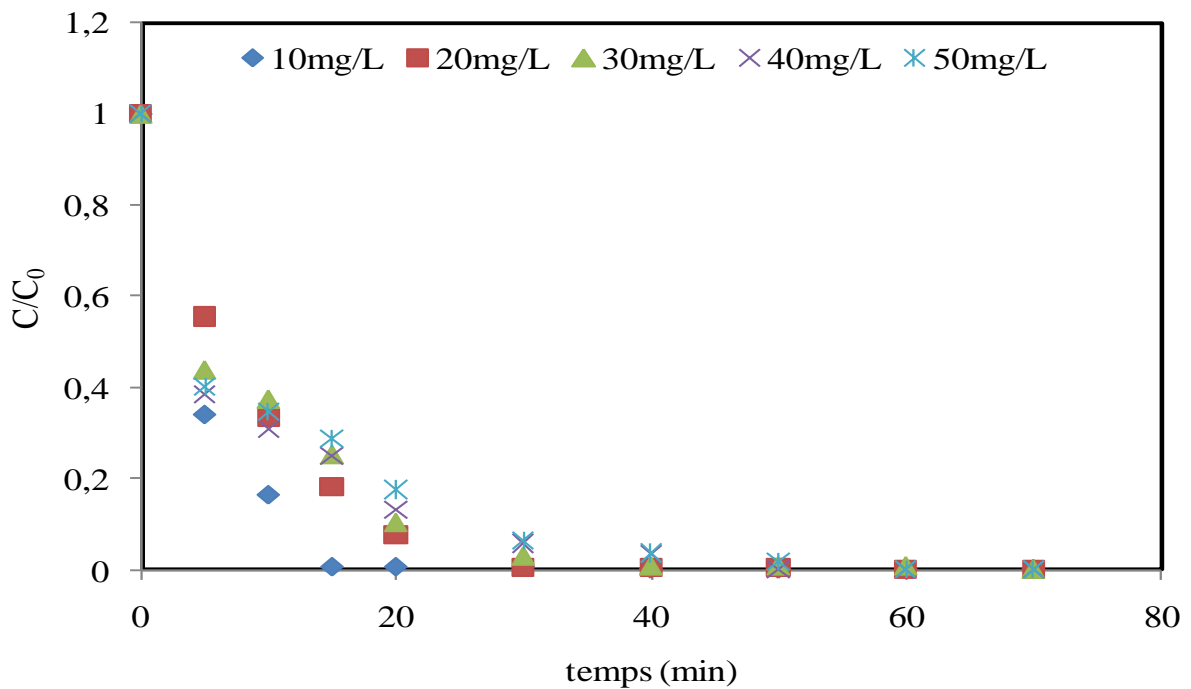
**Tableau IV. 6 :** Paramètres de Langmuir-Hinshelwood pour le BB41 et BY 28.

$C_0$ (mg/L)	BB41				BY28			
	$K_{app}$ (min <sup>-1</sup> )	$K_r$ (mg/L min)	$K_{ad}$ (L/mg)	$R^2$	$K_{app}$ (min <sup>-1</sup> )	$K_r$ (mg/L min)	$K_{ad}$ (L/mg)	$R^2$
10	0,1362	3,501	0,071	1	0,1883	6,477	0,042	0,99
20	0,0703			0,98	0,1589			0,91
30	0,0861			0,95	0,1131			0,97
40	0,0644			0,99	0,098			0,94
50	0,0534			0,99	0,0903			0,94



**Figure IV. 27 :** Effet de la concentration du BB41 sur la cinétique de dégradation

( $C_{cat}=1\text{g/L}$ ,  $Q=2,4\text{ L/min}$  et pH libre).



**Figure IV. 28 :** Effet de la concentration du BY28 sur la cinétique de dégradation ( $C_{cat}=1\text{g/L}$ ,

$Q=2,4\text{ L/min}$  et pH libre).

D'après les valeurs du tableau IV.6, nous remarquons que les constantes de vitesses apparentes  $K_{app}$  diminuent avec l'augmentation de la concentration initiale des colorants.

Les valeurs de  $k_r$  et  $k_{ads}$  obtenues sont 3,501 mg/L min et 0,071 L/mg respectivement pour le BB41 et 6,477mg/L min et 0.042 L/mg pour le BY28. Il apparaît aussi que la dégradation du BY 28 est plus rapide que celle du BB41, et que la réaction chimique est considérée comme étape limitante. La dégradation des deux colorants se produit principalement par oxydation à la surface du catalyseur. Les résultats que nous avons obtenus sont en bon accord avec les travaux publiés par Ong et al en 2013, pour la photodégradation de méthyl orange et du vert réactif sur  $TiO_2$  et sous rayonnement solaire (Ong et al.,2013).

#### IV.1.4 Étude de la minéralisation du BB41 et BY28

La figure IV.29représente l'évolution de la minéralisation de la matière organique en solution en fonction de la concentration du BB41 et BY28, la minéralisation a été suivie pour une concentration de 20 mg/L à pH libre. Le traitement par le procédé photocatalyse a permis d'éliminer respectivement 93 et 99 % de COT après 80 min d'irradiation solaire.

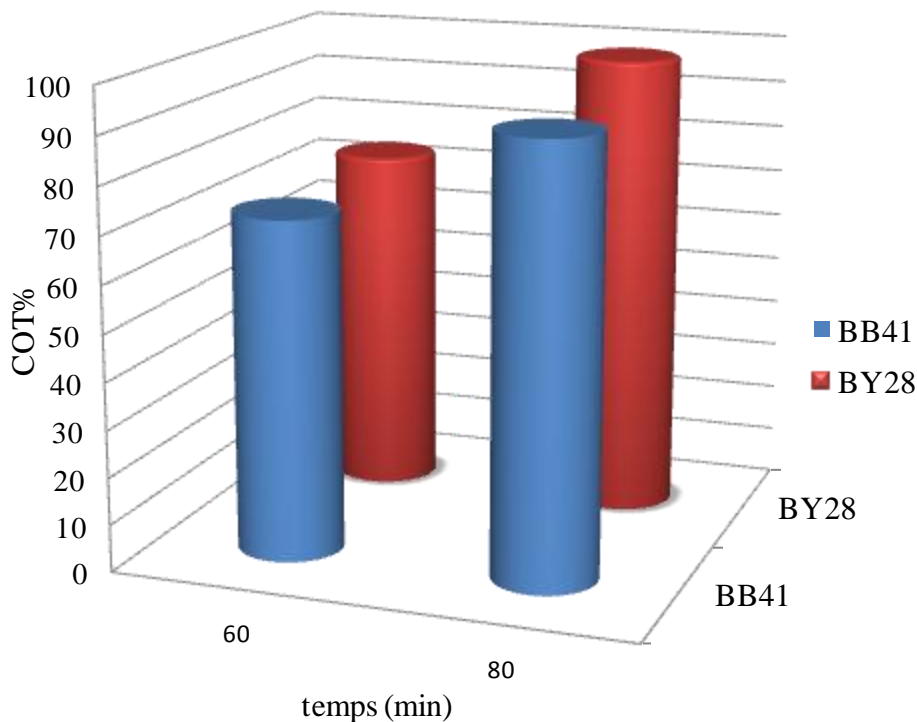


Figure IV. 29 : Taux du COT au cours du temps pour le BB41 et le BY28.

Compte tenu de ces résultats, il en ressort que le procédé photo- catalytique est efficace pour la dégradation des colorants de textile.

#### **IV.1.5 Application de l'adsorption et la photo- catalyse solaire à un effluent réel de l'industrie de textile**

Dans les conditions opératoires optimales obtenues pour l'élimination du BB41 et du BY28 par photocatalyse solaire et par adsorption sur charbon actif en batch ( $C_{ads} = 1\text{g/L}$  ;  $C_{cat} = 1\text{g/L}$  et  $V_{ag} = 300\text{ tr/min}$ ), nous avons étudié l'adsorption et la photo dégradation d'un effluent réel fourni par l'industrie textile en Algérie (société Fuital).

Les caractéristiques physico-chimiques de ces eaux après traitement sont regroupées dans le tableau IV.8.

**Tableau IV. 7 :** Caractéristiques physico-chimiques des rejets avant et après traitement.

<b>Paramètres</b>	<b>Turbidité (NTU)</b>	<b>pH</b>	<b>Conductivité (ms)</b>	<b>DCO (mg/L)</b>	<b>Taux d'abattement DCO%</b>
<b>Rejet avant traitement</b>	826	5,21	2,3	1632	
<b>Rejet après adsorption</b>	78	7,37	2,3	192	88,23%
<b>Rejet après photocatalyse solaire</b>	667	7,77	3,5	268	83,57%

Les résultats obtenus dans cette partie montrent que les solutions aqueuses contenant différents colorants peuvent être dégradées de façon efficace par les deux procédés appliqués dans cette étude (adsorption et photocatalyse). Nous remarquons une amélioration de la qualité de l'eau notamment en DCO. On a obtenu un abattement de 88,23 et 83,57% pour le traitement par adsorption sur charbon actif et photocatalyse solaire respectivement.

## **IV.2 CONCLUSION**

L'objectif de cette étude repose sur la dégradation photocatalytique de deux colorants cationiques par un semiconducteur préparé à base de HDL dans un réacteur agité fermé et dans un réacteur tubulaire ouvert en utilisant deux sources d'irradiations

A l'issu de ces travaux nous pouvons déduire que :

- Le taux d'adsorption du BY28 et BB41 sur  $ZnCr_2O_4$  est de 20 et 23.75% respectivement dans le réacteur agité. La vitesse de dégradation initiale augmente en même temps que la concentration initiale du colorant avec les deux sources de lumières utilisés ; L'étude cinétique du processus de dégradation des deux colorants peut être décrit par une cinétique apparente d'ordre 1.

- L'étude hydrodynamique du réacteur tubulaire a montré que le modèle de réacteur parfaitement agité en cascade représente de manière assez satisfaisante les résultats expérimentaux. L'augmentation du débit de recirculation améliore l'efficacité du traitement jusqu'à l'obtention d'un rendement maximal. Après 80min d'irradiation solaire, un maximum d'élimination (environ 95,9% et 97% pour le BB41 et BY28 respectivement) est obtenu pour un débit égal à  $2,4 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ .

- L'influence de la concentration de  $ZnCr_2O_4$  a été déterminée en faisant varier ce dernier entre (0,125-1,5g/L). On atteint une meilleure dégradation pour une concentration en photocatalyseur égale à 1g/L.

- Le pH de la solution est un paramètre très important dans les réactions photocatalytiques. Les expérimentations sont réalisées pour une gamme de pH comprise entre 3 et 10. Une élimination maximale de 95% est obtenue après 70 minutes de réaction, à pH libre pour le BB41 (pH libre~5,4) et 97,3% pour le BY28 (pH libre~5,6).

-L'étude cinétique de la photodégradation des colorant sur le semi-conducteur préparé dans le réacteur tubulaire sous irradiations solaires obéit au modèle Langmuir-Hinshelwood. Les valeurs de  $k_r$  et  $k_{ads}$  obtenues sont  $3,501 \text{ mg/L min}$  et  $0,071 \text{ L/mg}$  respectivement pour le BB41 et  $6,477 \text{ mg/L min}$  et  $0.042 \text{ L/mg}$  pour le BY28.

- Le carbone organique total contenu dans une solution de BB41 ou du BY28 diminue au cours du temps de traitement. La dégradation est de 93% pour BB41 et 99% pour le BY28 après 80 minutes d'irradiation. Ainsi, ce traitement a permis de dégrader les deux colorants et leurs intermédiaires aromatiques.

# **Conclusion Générale**

### CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail, la dégradation de deux colorants, à savoir le jaune basique 28, le bleu basique 41, par procédé d'adsorption sur charbon actif et de photocatalyse hétérogène a été réalisée suivant deux modes : en batch et en continu. L'effet des paramètres de fonctionnement (concentration du polluant, concentration du charbon actif, concentration du catalyseur, débit d'écoulement, pH...) ont été optimisés pour les deux procédés.

D'après les travaux effectués dans la présente thèse on peut tirer les conclusions suivantes :

- Il ressort de l'étude des propriétés physico-chimiques et structurales du charbon actif préparé, par diverses méthodes d'analyse (MEB, FTIR et BET) que ce matériau est microporeux et qu'il présente une surface spécifique élevée ( $1584 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). L'analyse élémentaire a montré que ce matériau est constitué essentiellement de carbone avec une faible teneur en oxygène. La présence de groupements fonctionnels à la surface a été confirmée par l'analyse spectroscopique FTIR. L'observation à l'aide de la microscopie électronique à balayage a permis de déterminer la morphologie ainsi que les dimensions des grains.

- Dans l'étude paramétrique les performances d'un charbon actif préparé à partir de plante pharmaceutique (CHIH) vis-à-vis de deux colorants textiles cationiques : le jaune basique 28 et le bleu basique 41 ont été examinées, à savoir la détermination du rendement maximal d'élimination à l'équilibre ainsi qu'une optimisation des paramètres opératoires tels que la concentration en adsorbant, la concentration initiale en adsorbât et le pH du milieu. Des résultats obtenus, nous pouvons conclure que le charbon est très efficace pour l'élimination des deux colorants choisis avec des taux d'élimination de 98.8 % pour le BY28 et 98,5% pour le BB41. La cinétique d'adsorption est rapide pour les différents systèmes considérés. L'adsorption est favorisée aux faibles et fortes concentrations en colorants et aux pH basiques. La rétention de l'adsorbât croît avec la quantité d'adsorbant jusqu'à une certaine concentration donnée (1g/L).

- La modélisation des isothermes d'adsorption des colorants est décrite de manière satisfaisante par les modèles de Langmuir et de Freundlich. La capacité maximale d'adsorption du BY28 (357 mg/g) est plus élevée que celle du BB41 (66.67 mg/g).

## Conclusion générale

---

---

- La cinétique d'adsorption suit globalement une loi de pseudo deuxième ordre accompagnée d'un mécanisme de diffusion intraparticulaire.

- Pour le mode en batch, la dégradation photocatalytique des deux colorants est toujours corrélée à l'adsorption sur le catalyseur. Le taux d'adsorption du BY28 et BB41 sur  $ZnCr_2O_4$  est de 20 et 23.75% respectivement. En effet, La photodégradation dépend de la concentration initiale en colorants. La vitesse de dégradation initiale augmente en même temps que la concentration initiale du colorant augmente pour les deux sources de lumières utilisés ; L'étude cinétique du processus de dégradation des deux colorants peut être décrit par une cinétique apparente d'ordre 1.

- Pour le mode en continu, l'étude hydrodynamique du réacteur solaire a montré que le modèle de réacteur parfaitement agité en cascade représente mieux nos résultats expérimentaux.

- L'étude préliminaire de la photodégradation des deux colorants a montré que le catalyseur synthétisé au laboratoire donne des rendements d'élimination plus fort que ceux du catalyseur ZnO commercial et ceci pour les deux sources d'irradiations.

- La meilleure élimination est obtenue pour une concentration (10 mg/L) pour les deux colorants . Une dégradation totale du BB41 et BY28 est obtenu après 30 et 15 minutes de traitement par irradiation solaire respectivement ; 70 et 60 minutes de traitement utilisant la lampe UV pour le BB41 et BY28 respectivement.

- La photodégradation des colorants cibles suit une cinétique de pseudo-premier ordre.

- L'étude cinétique de la photodégradation des colorant sur le semi-conducteur préparé dans le réacteur tubulaire sous irradiations solaires obéit au modèle Langmuir-Hinshelwood . Les valeurs de  $k_r$  et  $k_{ads}$  obtenues sont 3,501 mg/L min et 0,071 L/mg respectivement pour le BB41 et 6,477 mg/L min et 0.042 L/mg pour le BY28. Il apparaît aussi que la dégradation du BY 28 est plus rapide que celle du BB41, et que la réaction chimique est considérée comme étape limitante.

- L'étude de la dégradation et de la minéralisation de deux colorants par photocatalyse hétérogène utilisant un catalyseur préparé à base d'un HDL  $ZnCrCO_3$  sous irradiation solaire, nous a permis de montrer la faisabilité de ce procédé pour éliminer le BB41 et BY28.

## **Conclusion générale**

---

---

- L'étude de l'adsorption et la photo dégradation d'un effluent réel fourni par l'industrie textile à donner un abattement de 88,23 et 83,57 % en DCO pour l'adsorption et la photocatalyse solaire respectivement.

En perspectives, il serait intéressant :

- D'activer le précurseur sélectionné par d'autres agents chimiques. Nous préconisons aussi d'identifier les sous-produits de dégradation formés au cours de traitement photocatalytique en utilisant l'analyse LC-MS, afin de pouvoir proposer un mécanisme de minéralisation de ces colorants.
- Tester le procédé intégré photocatalyse- adsorption
- Etudier le procédé d'adsorption en mode dynamique.
- Il serait également intéressant de tester ce catalyseur supporté par le charbon actif.

# **ANNEXES**

## ANNEXE 1

## Courbe d'étalonnage

On dissout 1g de colorants (BB41 et BY28) dans un litre d'eau distillée, donc une solution de 1 g/L à partir de cette solution mère, et par dilution, on prépare des solutions à différentes concentrations, l'analyse est effectuée dans un spectrophotomètre uv -visible 6305 (type : JENWAY) à une longueur d'onde de 454 et 624 nm pour le BY28 et BB41 respectivement. Les résultats obtenus sont représentés sur les figures A1.1 et A1.2.

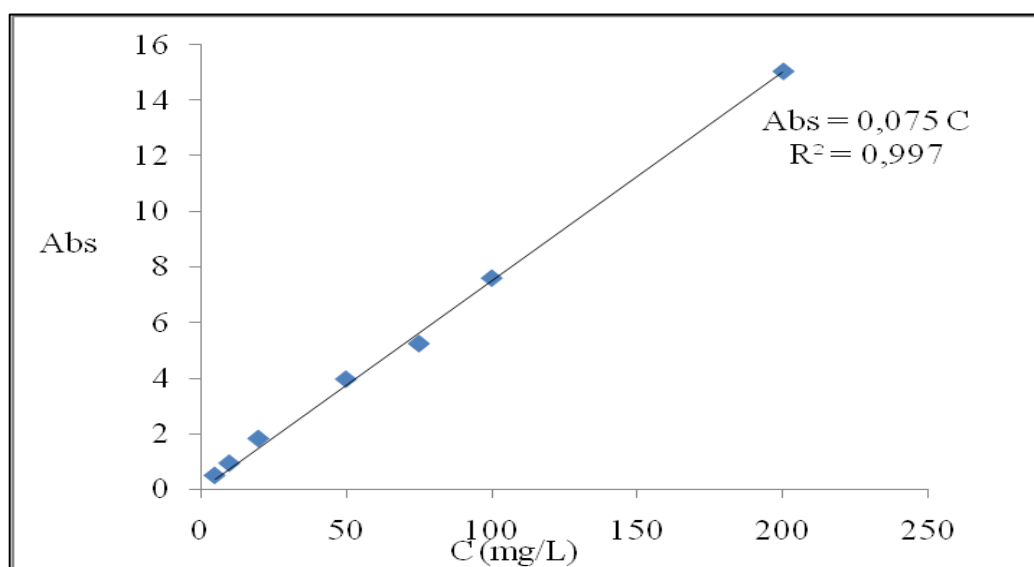


Figure A.1.1 : Courbe d'étalonnage du BB41.

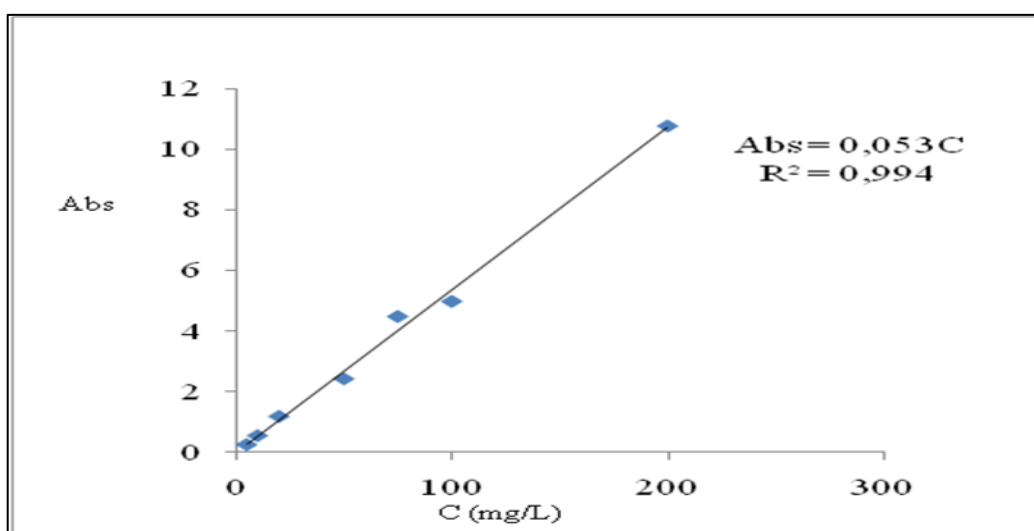
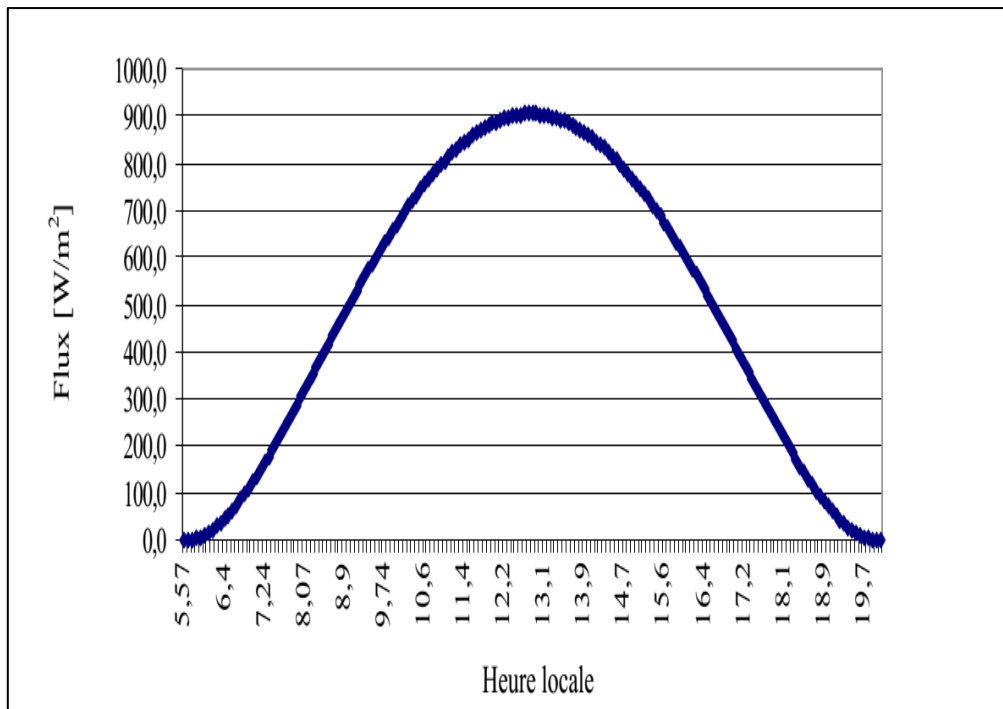


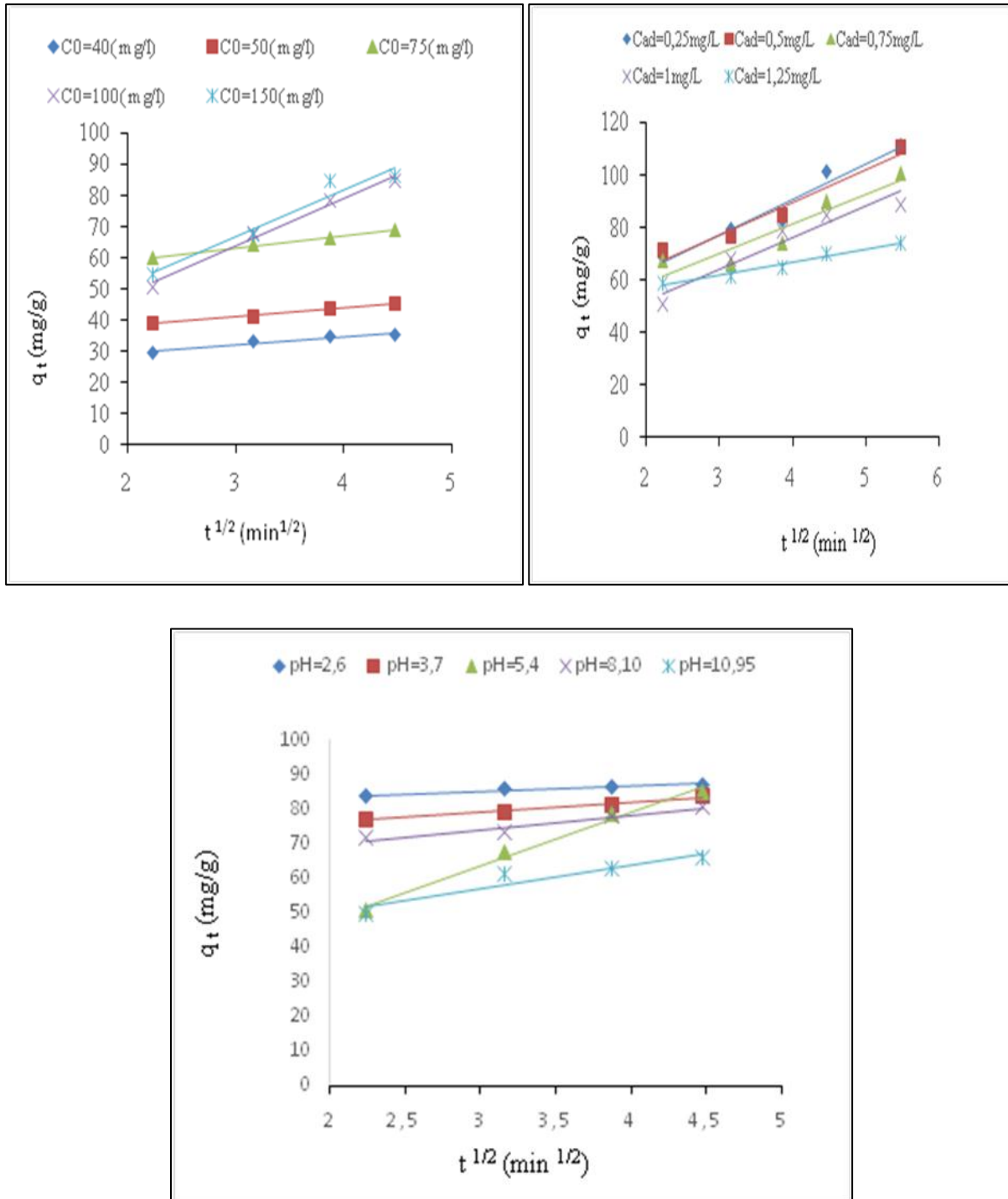
Figure A.1.2 : Courbe d'étalonnage du BY28.



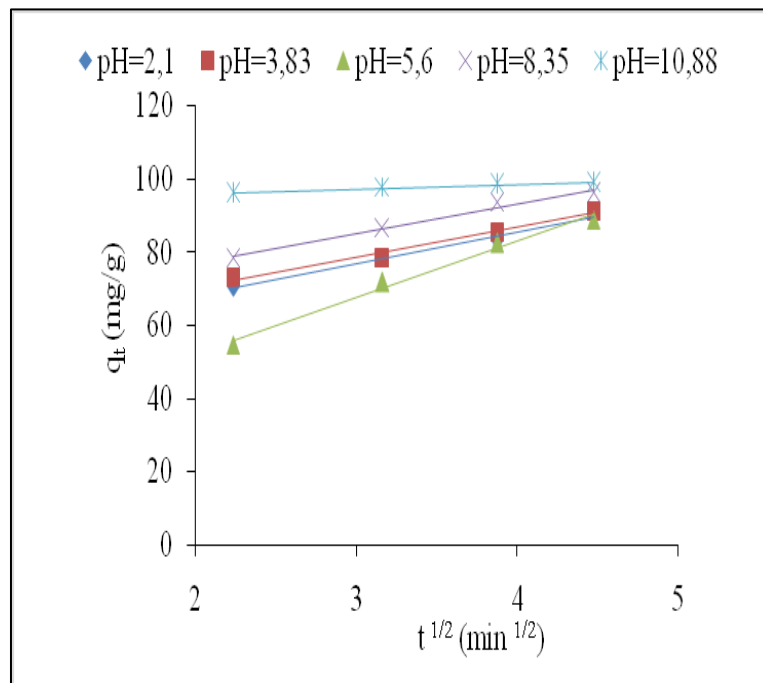
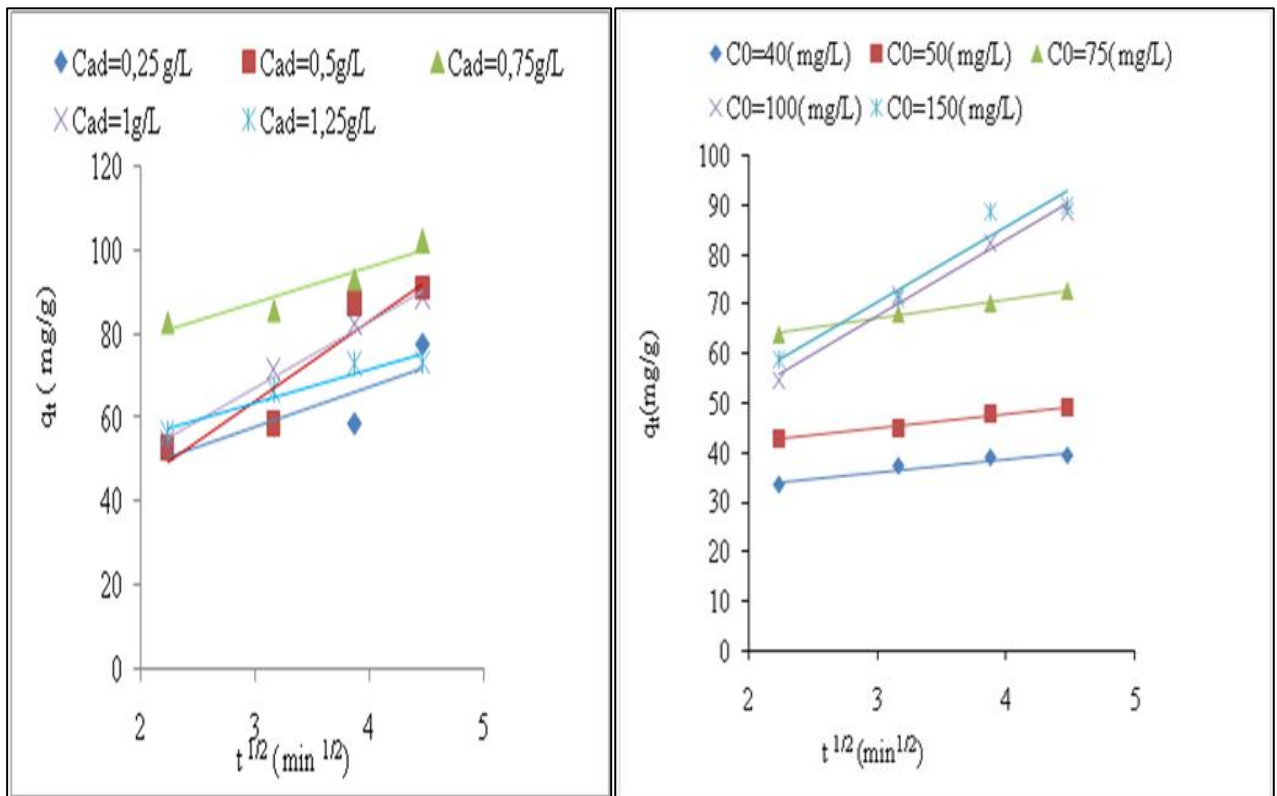
**Figure A.1.3** : Exemple d'un spectre solaire d'une journée typique bien ensoleillée.

## ANNEXE 2

Les tracés de la courbe  $q_t = f(t^{0.5})$  pour les différents paramètres étudiés sont représentés sur les figures A 2.1 et A2.2 pour le BB41 et BY28 respectivement.



**Figure A.2.1 :** Application du modèle cinétique de diffusion intra particulaire pour l'adsorption du BB41 pour les différents paramètres opératoires étudiés.



**Figure A.2.2 :** Application du modèle cinétique de diffusion intra particulaire pour l'adsorption du BY 28 pour les différents paramètres opératoires étudiés.

### ANNEXE 3

#### Distribution du Temps de Séjour (DTS)

##### A.3.1 Définition du temps de séjour

Considérons un flux de matière entrant dans un réacteur, composé de différentes « Fractions ». Ces « fractions » sont définies comme des parties cohérentes du flux, qui peuvent être soit de simples molécules, soit des agrégats de matière de taille plus ou moins importante. Toutes les particules d'une même « fraction » séjournent un temps identique dans le réacteur.

Mais lorsque le flux de matière franchit l'entrée du réacteur en régime permanent, les différentes fractions du flux ne franchissent généralement pas la section de sortie du réacteur au même instant. De ce fait, le temps passé par les différentes fractions à l'intérieur du réacteur est variable. Ce phénomène peut être représenté par une distribution des temps de séjour, en abrégé DTS (Danckwerts, 1953).

##### A.3.2 Aspects théoriques de la DTS

Afin de modéliser les phénomènes physiques en milieu monophasique ou polyphasique, il est nécessaire d'introduire la notion de « réacteur idéal » qui fait appel à deux types d'écoulements simples dans les réacteurs en régime permanent :

a/ Le Réacteur à Ecoulement Piston (REP), dans lequel le temps de séjour est identique pour toutes les molécules,

b/ Le Réacteur Ouvert à écoulement Parfaitement Agité (ROPA), dans lequel les molécules entrantes sont immédiatement dispersées et les temps de séjour sont très différents. Parmi les modèles les plus employés pour représenter un réacteur « réel » décrit à travers l'association des réacteurs idéaux, nous pouvons citer : la cascade de ROPA (avec ou sans zones mortes ou courts circuits).

La méthode de la DTS s'applique aux systèmes qui répondent aux hypothèses suivantes (Villiermaux, 1993) :

A/ L'écoulement est en régime permanent,

B/ Le fluide est incompressible,

C/ L'écoulement est déterministe (ne fait pas intervenir de processus aléatoires macroscopiques), Dans la limite de ces hypothèses, nous pouvons définir plusieurs fonctions de distribution des temps de séjour. Ces dernières sont développées dans la suite.

### A.3.3 Fonctions de Distribution des Temps de Séjour

La fonction la plus importante est la distribution des temps de séjour  $E(t)$  telle que  $E(t).dt$  est la fraction de débit de sortie qui a séjourné au sein du système dans la période comprise entre  $t$  et  $t+dt$ . La fonction  $E(t)$  peut être assimilée à la densité de probabilité du temps de séjour  $t$  dans le débit de sortie. Les conditions de normation impliquent que :

$$\int_0^{\infty} E(t) dt = 1 \quad A_1$$

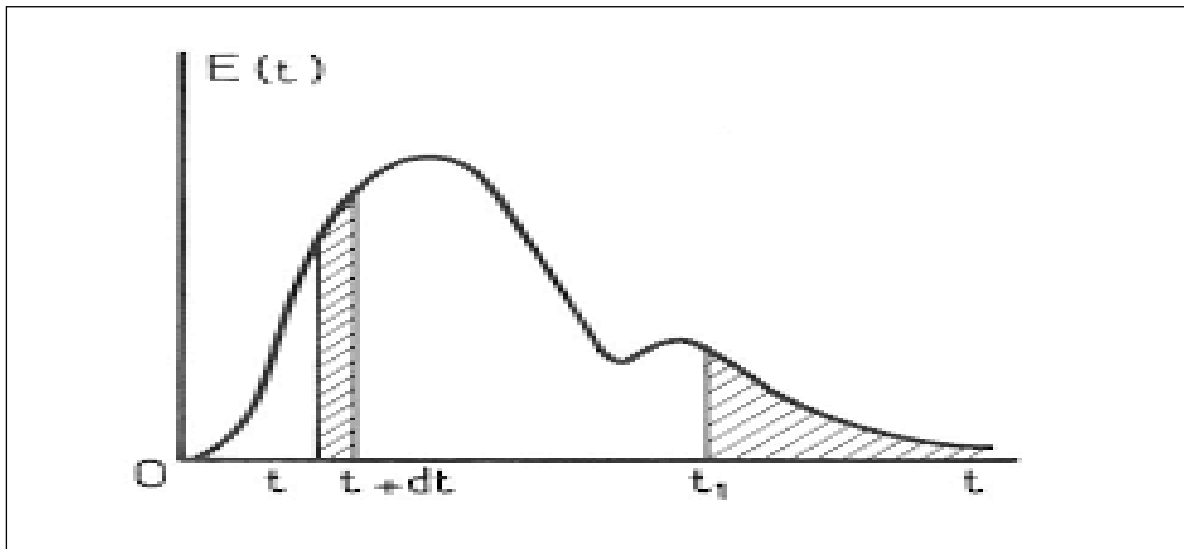


Figure A3.1 : Distribution des temps de séjour.

La fraction de fluide, qui est restée moins de  $t_s$  dans le réacteur, est donnée par la fonction de distribution cumulée des temps de séjour définie comme suit :

$$F(t_s) = \int_0^{t_s} E(t) dt \quad A.2$$

### A.3.4 Détermination expérimentale des fonctions de distribution

La détermination expérimentale des courbes de distribution des temps de séjour se fait par la méthode des traceurs, qui consiste à marquer les molécules entrant dans le réacteur et à suivre leur évolution jusqu'à la sortie où elles sont détectées en fonction du temps.

A cet effet, le traceur utilisé doit être miscible au fluide, sans réaction chimique avec ce dernier, ni modification de ses caractéristiques hydrodynamiques, mais décelable par une propriété physique caractéristique telle que conductibilité électrique ou thermique, spectre d'absorption, radioactivité, etc.

La méthode expérimentale consiste alors à appliquer à l'aide du traceur un signal d'entrée du système sans perturber l'écoulement et à observer la réponse à la sortie. Les signaux injectés dans le système peuvent théoriquement être de type quelconque, mais les plus souvent utilisés sont de type échelon ou impulsion.

- Réponse à une injection échelon

La concentration du traceur passe brusquement de 0 à  $C_o$  dans l'alimentation à l'instant  $t = 0$ . Si  $C_s(t)$  est la concentration du traceur dans le courant de sortie, la réponse indicielle du système pour ce type d'injection est donnée par l'expression suivante :

$$F(t) = \frac{C_s(t)}{C_o}$$

A.3

Où  $C_s(t)$  représente la concentration du traceur mesurée à la sortie ; et  $C_o$  la concentration qu'aurait le traceur uniformément réparti dans le volume  $V_r$ .

- Réponse à une injection impulsion

Le mode impulsion consiste à injecter, à l'entrée du réacteur, une quantité donnée de traceur ( $n_0$  moles) pendant un temps très court. Cette injection peut être représentée mathématiquement par l'impulsion de Dirac. La réponse impulsionnelle du système est liée à la distribution du temps de séjour  $E(t)$  comme suit :

$$\tau E(t) = \frac{C_s(t)}{C_o}$$

A.4

Le temps de passage ( $\tau$ ) à travers le réacteur, est défini comme étant le rapport entre le volume réactionnel ( $V_r$ ) et le débit volumique du fluide ( $Q_o$ ).

**A.3.5 Diagnostics de mauvais fonctionnement à travers l'interprétation hydrodynamique des mesures de la DTS**

La détermination des temps de séjour constitue un outil de diagnostic efficace qui donne accès à des paramètres difficiles à mesurer par des méthodes directes. Lors d'une injection impulsion dans un réacteur fermé à la diffusion et parcouru en régime permanent par un fluide incompressible, le suivi de la concentration à la sortie du réacteur  $C(t)$  permet d'établir la courbe DTS selon l'équation suivante :

$$E(t) = \frac{C(t)}{\int C(t)dt}$$

A.5

$$\bar{t}_m = \frac{\int tC(t)dt}{\int C(t)dt} = \frac{\sum t_i C_i \Delta t_i}{\sum C_i \Delta t_i}$$

A.6

$$\sigma_t^2 = \int_0^\infty (t - t_m)^2 \cdot E(t) \cdot dt$$

A.7

$$\sigma_\theta = \frac{\sigma_t^2}{\bar{t}_m^2}$$

A.8

$$\tau = \frac{V_r}{Q_0}$$

A.9

$$\theta = \frac{\bar{t}_m}{\tau}$$

A.10

En comparant le temps de séjour moyen avec le temps de passage dans le réacteur, différents cas peuvent se présenter :

- $\bar{t}_m = \tau$  tout le volume interne du réacteur  $V_r$  est accessible au fluide,

- $\overline{t_m} < \tau$  la courbe expérimentale  $C(t)$  présente une traînée qui traduit l'existence d'un volume mort ou stagnant  $V_m$ , partie du volume réactionnel inaccessible au fluide.
- $\overline{t_m} > \tau$  ceci exprime l'existence d'un court-circuit. Dans le cas d'une injection impulsion, un pic de court-circuit sortant et rapide est observé, alors que dans le cas d'une injection échelon, un décrochement immédiat est constaté.

### A.3.6 Modèles de DTS pour les écoulements

Après la détermination expérimentale de la DTS, le réacteur réel pourra donc être représenté par un modèle hydrodynamique, qui permettra par la suite de prédire la conversion et servira de base pour une éventuelle extrapolation du réacteur (Pant et al., 2015b).

a) Modèle piston avec dispersion axiale :

La réponse du modèle de dispersion axiale (cas ouvert à la dispersion) est donnée par l'équation suivante :

$$E(\theta) = \frac{1}{2} * \left(\frac{p_e}{\pi \cdot \theta}\right)^{1/2} * \exp\left(\frac{-p_e \cdot (1-\theta)^2}{4 \cdot \theta}\right)$$

A.11

Avec :

$$\sigma_\theta^2 = \frac{2}{P_e} + \frac{8}{P_e^2}$$

A.12

$$P_e = \frac{U \cdot L}{D_a}$$

A.13

$$\sigma_\theta^2 = \frac{\sigma_t^2}{\overline{t_m}^2}$$

A.14

U : vitesse axiale de fluide, L : longueur de réacteur et  $D_a$  : coefficient de dispersion axiale

b) Modèle des mélangeurs en cascade :

La fonction de distribution dans ce cas est (Pant et al., 2015a) :

$$E(\theta) = \frac{N^N \theta^{N-1} \exp(-N\theta)}{(N-1)!} \quad \text{A.15}$$

Avec :

$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{1}{N} \text{ et } \sigma_{\theta}^2 = \frac{\sigma_t^2}{\bar{t}_m^2}$$

Le tableau ci-dessous regroupe les résultats obtenus à partir de la DTS dans notre réacteur.

# **Références Bibliographiques**

### Références Bibliographiques

- Abbas M., Valorisation du noyau d'abricot dans la dépollution des eaux. Université M'hamed Bougara de Boumerdès., thèse de doctorat (2015).
- Abdulbasit M.A., Ang H. M., ZnadH., Solar photocatalytic degradation of chlorophenols mixture (4-CP and 2,4-DCP): Mechanism and kinetic modelling, *J. Environ. Sci. Health. Part A*, 50(2015) 125–134.
- Abou-El-Sherbini K. S., Kenawy I. M. M., Hafez M. A. H., Lotfy H. R., AbdElbary Z. M. E.A, Synthesis of novel  $\text{CO}_3^{2-}/\text{Cl}^-$  bearing 3(Mg + Zn)/(Al + Fe) layered double hydroxides for the removal of anionic hazards, *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 3(2015), 2707–2721.
- Adamson I.Y.R., Bowden D.H., The type II cells as progenitor of alveolar epithelial regeneration: A cytodynamic study in mice after exposure to oxygen, *Lad. Invest*, (30) (1978)35-42.
- Ait Ahsaine H., Zbair M., Anfar Z., Naciri Y., El haouti R., El Alem N., Ezahri M., Cationic dyes adsorption onto high surface area 'almond shell' activated carbon: kinetics, equilibrium isotherms and surface statistical modelling, *Mater Today Chem*. 8 (2018)121–132
- Al-Ghouti M., Khraisheh M.A.M., Ahmad M.N.M., Allen S., Thermodynamic behaviour and the effect of temperature on the removal of dyes from aqueous solution using modified diatomite: A kinetic study, *J. Colloid Interface Sci*. 287 (2005) 6-13.
- AllmannR.,The crystal structure of pyroaurite, *Acta Cryst. B* 24 (1968) 972–977.
- AndrezziR.,Caprio V., Insola A., Marotta R., Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery,*Catalysis Today*.53 (1999) 51-59.
- ÂngeloJ.,AndradeL.,MadeiraL.M.,Mendes A., An overview of photocatalysis phenomena applied to NOx abatement, *Journal of Environmental Management*. 129 (2013) 522-539.
- Auta M., Hameed B.H., Coalesced chitosan activated carbon composite for batch and fixed-bed adsorption of cationic and anionic dyes, *Colloids Surf. B: Biointerfaces*.105 (2013) 199-206.

## Références Bibliographiques

---

- Ayed L., El KsibibI., Charef A., El Mzoughia R., Hybrid coagulation-flocculation and anaerobic-aerobic biological treatment for industrial textile wastewater: pilot case study, *The Journal of The Textile Institute*. ISSN: 0040-5000 (Print) 1754-2340
- Azadi S., Karimi-Jashni A., Javadpour, S., Amiri H., Photocatalytic treatment of landfill leachate using cascade photoreactor with immobilized W-C-codoped  $TiO_2$  nanoparticles, *Journal of Water Process Engineering*. 36(2020)101307.
- Baccara R., Bouzid J., Feki M., Montiel A., Preparation of activated carbon from Tunisian olive-waste cakes and its application for adsorption of heavy metal ions, *Journal of Hazardous Materials*. 162(2009) 1522–1529.
- Bansal P., Singh D., Sud D., Comparative Evaluation of UV/Solar Light Induced Photodegradation of Azo Dye in Aqueous Solutions, *Asian Journal of Chemistry*. 21 (2009) 287291.
- Bansal P., Sud D., Photodegradation of commercial dye, CI Reactive Blue 160 using ZnO nanopowder : Degradation pathway and identification of intermediates by GC/MS, *Sep Purif. Tec*. 85 (2012) 112-119.
- Bansal R.C., Donnet J.B., Stoeckli F., *Active carbon.*, New York, Marcel Decker, (1988) 482.
- Baran W., Adamek E., Makowski A., The influence of selected parameters on the photocatalytic degradation of azo-dyes in the presence of  $TiO_2$  aqueous suspension, *Chemical Engineering Journal*. 145 (2008), (Issue 2) 242-248
- Barka N., Qourzal S., Assabbane A., Nounah A., Ait-Ichou Y., Photocatalytic degradation of an azo reactive dye, Reactive Yellow 84, in water using an industrial titanium dioxide coated media, *Arabian Journal of Chemistry*. 3(2010) 279–283.
- Basf A.G., UK patent, 1(1973), 462,059.
- Basf A.G., UK patent 1(1973), 442,172.
- Basf A.G., UK patent, 1 (1973), 462,060
- Belaid K.D., Kacha S., Kameche M., Derriche Z., Adsorption kinetics of some textile dyes onto granular activated carbon, *J. Environ. Chem. Eng*. 1 (2013) 496-503.
- Ben mansour H., Boughzala O., Dridi D., Barillier D., Chekir-Ghedira L., Mosrati R., Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : Criblage de la toxicité et des méthodes de traitement., *Textiles dyes as a source of wastewater contamination : screening of the toxicity and treatment methods*, *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*. 24(2011) 209-238.

## Références Bibliographiques

---

- Benguella B., Yacouta Nour A., Adsorption of Benzanyl red and Nylomine Green from aqueous solutions by Acid Activated Bentonite, *Desalination*. 235 (2009) 276-292.
- Benício L.P.F., Eulálio D., Guimarães L.M., Pinto F.G., Tronto L.M.C.J., Layered Double Hydroxides as Hosting Matrices for Storage and Slow Release of Phosphate Analyzed by Stirred-Flow Method, *Materials Research*. 21 (2018) 1516-1439.
- Boehm H.P., Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons, *Carbon*. 32( 1994) 759-769
- Boehm H.P., Steinle J., Vieweger C., *Ingew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977), 265.
- Bouafia Chergui S., Oturan N., Khalaf H., Oturan M.A., A Photo-Fenton treatment of a Mixture of Three Cationic Dyes, *Procedia Engineering*. 33 (2012) 181-187 .
- Bouafia S., Dégradation colorants textiles par procédés d'oxydation avancée basés sur la réaction de fenton. Application à la dépollution des rejets industriels. Thèse de doctorat. Université Paris-Est et Saâd Dahlab (2010).
- Bouchelta C., Medjram M.S., Zoubida M., Chekkat F.A., Ramdane N., Bel J.-P., Effects of pyrolysis conditions on the porous structure development of date pits activated carbon, *J. Analyt. Appl. Pyroly.* 94 (2012) 215-222.
- Boudechiche N., Fares M., Ouyahia S., Yazid H., Trari M., Sadaoui Z., Comparative study on removal of two basic dyes in aqueous medium by adsorption using activated carbon from *Ziziphus lotus* stones, *Microchemical Journal*. 146 (2019) 1010–1018.
- Brown M. A., De Vito S. C., Predicting azo dye toxicity, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 23(3) (1993), 249–324
- Capon M., Courilleu V., Valette C., *Chimie des couleurs et des odeurs*, Nantes, Culture et technique, (1999).
- Carlino S., The intercalation of carboxylic acids into layered double hydroxides: a critical evaluation and review of the different methods, *Solid State Ionics*. 98 (1997) 73–84
- Cavani, F., Trifiro, F., Vaccari, A., Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications, *Catal. Today*. 11 (1991), 173–301
- Chee-Heong O., Wee-Keat C., Yoke-Leng S., Swee-Yong P., Fei-Yee Y., Conversion and characterization of activated carbon fiber derived from palm empty fruit bunch waste and its kinetic study on urea adsorption, *J. Environ. Manage.* 197 (2017) 199-205 .

## Références Bibliographiques

---

- Chekir N., Benhabiles O., Tassalita D., Laoufi N.A., Bentahar F., Photocatalytic degradation of methylene blue in aqueous suspensions using  $TiO_2$  and ZnO, *Journal Desalination and Water Treatment*.57 (2016) 6141-6147
- Chen C., Liu J., Liu P., Yu B., Investigation of Photocatalytic Degradation of Methyl Orange by Using Nano-Sized ZnO Catalysts, *Advances in Chemical Engineering and Science*.1 (2011)9-14.
- Chen G., Sun M., Wei Q., Zhang Y., Zhu B., Du B.,  $Ag_3PO_4$ /graphene-oxide composite with remarkably enhanced visible-light-driven photocatalytic activity toward dyes in water, *J. Hazard. Mater.* 244 (2013) 86-93.
- Chen Y., Wang K., Lou L., Photodegradation of dye pollutants on silica gel supported  $TiO_2$  particles under visible light irradiation, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*.163 (2004), (Issues 1–2) 281-287.
- Chen Z., Li K., Zhang P., Pu L., Zhang X., Fu Z., The performance of activated carbon treated with  $H_3PO_4$  at 80 °C in the air-cathode microbial fuel cell, *Chem. Eng. J.* 259 (2015) 820-826.
- Chitour CE., volume II ED OPU Alger (1992).
- Colour Index., The Society of Dyers and Colourists. Revised third edition, UK (1975).
- Cooper P., Color in dye house effluent. Society of dyes and colourists (Éditeur), Bradford, West Yorkshire, Grande-Bretagne, (1995) 197.
- Crepaldi E.L., Valim J.B., Layered double hydroxides: structure, synthesis, properties and applications, *Quimica Nova*.21 (1998)300–311.
- De Souza T. N. V., de Carvalho S. M. L., Vieira M. G. A., da Silva M. G. C., Brasil D.S. B., Adsorption of basic dyes onto activated carbon: Experimental and theoretical investigation of chemical reactivity of basic dyes using DFT-based descriptors, *Applied Surface Science*. 448 (2018)662–670.
- Depège C., Forano C., De Roy A., Besse J.P., [Cu-Cr] layered double hydroxides by  $CrO_4^{2-}$  and  $Cr_2O_7^{2-}$  oxometallates, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 224 (1994), 161–166.
- Dermentzis K., Removal of nickel from electroplating rinse waters using electrostatic shielding electro dialysis/electrodeionization, *J. Hazard. Mater.*173 (2010)647-652.
- Dhatshanamurthi P., Shanthi M., Swaminathan M., An efficient pilot scale solar treatment method for dye industry effluent using nano-ZnO, *Journal of Water Process Engineering*. 16 (2017) 28–34.

## Références Bibliographiques

---

- Djebbi M.A., Les Hydroxydes Doubles Lamellaires au cœur de la biotechnologie Evaluation des applications médicales et environnementales, thèse de doctorat, Université de Lyon (2017).
- Duran A., Monteagudo J.M., Solar photocatalytic degradation of reactive blue 4 using a Fresnel lens, *water search*. 41 (2007) 690-698.
- Elhalil A., Elmoubarki R., FarnaneM.,Machrouhi A., Sadiq M.,Mahjoubi F.Z.,Qourzal S.,Barka N, Photocatalytic degradation of caffeine as a model pharmaceutical pollutant on Mg doped ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> heterostructure, *Environmental nanotechnology, monitoring & management*.10 (2018)63-72
- EL-Mekkawi D. M., Abdelwahab N. A., Mohamed W. A. A., Taha N. A.,Abdel-Mottaleb M. S. A.,Solar photocatalytic treatment of industrial wastewater utilizing recycled polymeric disposals as T<sub>1</sub>O<sub>2</sub> supports, *Journal of Cleaner Production*. 249(2020), 119430
- Errais E., Réactivité de surface d'argiles naturelles. Etude de l'adsorption de colorants anionique, Thèse de Doctorat, Strasbourg (2011).
- Faraji H., Mohamadi A.A., Soheil Arezomand H.R., Mahvi A.H., Kinetics and Equilibrium Studies of the Removal of Blue Basic 41 and Methylene Blue from Aqueous Solution Using Rice Stems, *Iranian of Journal Chemistry and Chemical Engineering*. 34(2015)33-42
- Feitknecht W., Uber die Bildung von Doppel hydroxydenzwischenzwei- und dreiwertigenMetallen, *Helv. Chim.Acta*.25 (1942) 555-569.
- FeitknechtW., Uber die Bildung von Doppel hydroxyden zwisch en zwei- und dreiwertig en Metallen, *Helv. Chim.Acta*.25 (1942) 555-569.
- Franco J. H., da Silva B. F., Dias E. F. G., de Castro A. A., Ramalho T. C., Zanoni M. V. B., Influence of auxochrome group in disperse dyes bearing azo groups as chromophore center in the biotransformation and molecular docking prediction by reductase enzyme: Implications and assessment for environmental toxicity of xenobiotics, *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 160 (2018) 114–126
- GaboriaudR., Thermodynamique éléments fondamentaux de l'énergétique et de la cinétique chimique, Paris Ellipses DL (1998).
- Ghaedi M., Rahimi M.R., Ghaedi A. M., Tyagi I., Agarwal S., Gupta V. K., Application of least squares support vector regression and linear multiple regression for modeling removal of methyl orange onto tin oxide nanoparticles loaded on activated carbon and

## Références Bibliographiques

---

- activated carbon prepared from *Pistacia atlantica* wood, *Journal of Colloid and Interface Science*. 461 (2016) 425–434.
- Ghaly M. Y., Ali M. E. M., Österlund L., Khattab I. A., Badawy M. I., Farah J. Y., Al-Maghrabi M. N., ZnO/spiral-shaped glass for solar photocatalytic oxidation of Reactive Red 120, *Arabian Journal of Chemistry*.10 (2017) S3501-S3507
  - Giles C.H., Smith D., A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm, *Journal of Colloid and Interface Science*.47 (1974) 755-765.
  - Giles C.H., Smith D., Huitson A., A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm I Theoretical, *Colloid Interface Science*. 47 (1974)755-765.
  - Giusto L. A. R., Pissetti F. L., Castro T. S., Magalhães F., Preparation of Activated Carbon from Sugarcane Bagasse Soot and Methylene Blue Adsorption, *Water Air Soil Pollut* .228(2017) 228-249.
  - Grini G., non-conventional Low Cost Adsorbent for dye removal: A review, *Bioresource Technology*.97 (2006) 1061-1085.
  - Hajati S., GhaediM., Yaghoubi S., Local, cheap and nontoxic activated carbon as efficient adsorbent for the simultaneous removal of cadmium ions and malachite green: Optimization by surface response methodology, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 21(2015)760-767.
  - Hakizimana J.N., Gourich B., Vial Ch., Drogui P., Oumani A., Naja J., Hilali L., Assessment of hardness, microorganism and organic matter removal from seawater by electrocoagulation as a pretreatment of desalination by reverse osmosis, *Desalination*. 393( 2016)90-101.
  - Hao O. J., Kim H., Chiang P.C., Decolorization of Wastewater, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*.30 (2000) 449–505.
  - Hayeeye F., Sattar M., Chinpa W., Sirichote O., Kinetics and thermodynamics of Rhodamine B adsorption by gelatin/activated carbon composite beads, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 513 (2017) 259-266.
  - He L., Tong Z., Wang Z., Chen M., Huang N., Zhang W., Effects of calcination temperature and heating rate on the photocatalytic properties of ZnO prepared by pyrolysis, *Journal of Colloid and Interface Science*. 509 (2018)448–456.
  - Heibati B., Rodriguez-Couto S., Al-Ghouti M. A., Asif M., Tyagi I., Agarwal S., Gupta V. K., Kinetics and thermodynamics of enhanced adsorption of the dye AR 18 using

## Références Bibliographiques

---

- activated carbons prepared from walnut and poplar woods , *Journal of Molecular Liquids*. 208 (2015) 99–105.
- Heidarinejad Z., Hadi Dehghani M., Heidari M., Javedan G., Ali I., Sillanpää M., Methods for preparation and activation of activated carbon: a review, *Environmental Chemistry Letters*. 18 (2020)393–415.
  - Hermann J.M., Solar detoxification of waste waters, In *Industrial Applications of Solar Chemistry*. CIEMAT Editor (2000) 33-62
  - Hernandez-Moreno M.J., Ulibarri M.A., Rendon J.L., Serna C.J., IR characteristics of hydrotalcite-like compounds, *Physics and Chemistry of Minerals*. 12 (1985) 8-34.
  - Herrmann J.M, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catalysis Today*. 53 (1999) 115–129
  - Ho Y. S., McKay G., Pseudo -Second Order Model for Sorption Processes, *Process Biochem.*34(5) (1999) 451 –465.
  - Ho Y.S., McKay G., Pseudo-second order model for sorption processes, *Process biochemistry*. 34 (1999) 451-465.
  - Ho Y.S., McKay G., The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphag-num moss peat, *Water Research*. 34 (3) (2000)735-742.
  - Huang X., Shi B., Hao H., Su Y., Wu B., Jia Z.,WangCH.,WangQ.,YangM.,Yu J., Identifying the function of activated carbon surface chemical properties in the removability of two common odorcompounds,*Water Research*. 178(2020), 115797
  - Huchon R, Evaluation de l'activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports ("médiats") - Application à la conception d'un photoréacteur Pilote, thèse de doctorat, Université Claude Bernard - Lyon I, (2006).
  - Inyinbor A., Adekola F., Olatunji G., Kinetics, isotherms and thermodynamic modeling of liquid phase adsorption of Rhodamine B dye onto *Raphia hookerie* fruit epicarp, *Water Resources and Industry*. 15 (2016) 14-27.
  - Jafari A., Saadatjou N., Sahebdehfar S., Influence of chemical treatments of activated carbon support on the performance and deactivation behavior of promoted Ru catalyst in ammonia synthesis, *Int. J. Hydrogen Energ.* 40 (2015)3659-3671.
  - Journal officiel de la republique algerienne N° 26 Décret exécutif n° 06-141 du 20 Rabie El Aouel 1427 correspondant au 19 avril 2006 définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels.

## Références Bibliographiques

---

- Kan Y., Yue Q., Gao B., Li Q., Comparative study of dry-mixing and wet-mixing activated carbons prepared from waste printed circuit boards by NaOH activation, *RSC Advances*. 5 (2015) 105943-105951.
- Kansal S., Singh M., Sud D., Studies on photodegradation of two commercial dyes in aqueous phase using different photocatalysts, *Journal of Hazardous Materials*. 141 (2007) 581–590.
- Kaouah F., Boumaza S. , Berrama T. , Trari M., Bendjama Z., Preparation and Characterization of Activated Carbon from Wild Olive Cores (oleaster) by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> for the Removal of Basic Red 46, *Journal of Cleaner Production*.54 (2013)296-306.
- Kaouah F., Boumaza S., Berrama T., Trari M., Bendjama Z., Preparation and characterization of activated carbon from wild olive cores (oleaster) by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> for the removal of Basic Red 46, *J. Clean. Prod.* 54 (2013) 296-306.
- Kavitha D., Namasivayam C., Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon, *Bioresource Technology*.98 (2007) 14-21.
- Khalilian H., Behpour M., Atouf V., Hosseini S.N. , Immobilization of S, N-codoped TiO<sub>2</sub> nanoparticles on glass beads for photocatalytic degradation of methyl orange by fixed bed photoreactor under visible and sunlight irradiation, *Solar Energy*.112 (2015) 239-245.
- Khambhaty Y., Mody K., Basha S., Efficient removal of Brilliant Blue G (BBG) from aqueous solutions by marine *Aspergillus wentii*: Kinetics, equilibrium and process design, *Ecological Engineering* .41 (2012) 74-83.
- Khan R., Hassan M. S., Jang L.W., Hyeon Yun J., Ahn H.K., Khil M.-S., Lee I.H., Low-temperature synthesis of ZnO quantum dots for photocatalytic degradation of methyl orange dye under UV irradiation, *Ceramics International*. 40(9) (2014)14827–14831.
- Khan W.Z, Najeeb I., Ishtiaque S., Photocatalytic Degradation of a Real Textile Wastewater using Titanium Dioxide, Zinc Oxide and Hydrogen Peroxide, *The International Journal of Engineering and Science (IJES)*.5(2016) 61-70.
- Kim S., Fahel J., Durand P., André E., Carteret C., Ternary Layered Double Hydroxides (LDHs) Based on Co-, Cu-Substituted ZnAl for the Design of efficient photocatalysts, *Eur. J. Inorg. Chem.* 3 (2017) 669-678.
- Kittel C., *Physique de l'état Solide*, (1988). Dunod Université, 5ème Edition.

## Références Bibliographiques

---

- Kohjiya S., Sato T., Nakayama T., Yamashita S., Polymerization of propylene oxide by calcined synthetic hydrotalcite, *Makromolekulare Chemie, Rapid Communications*. 2 (1981) 231-3.
- Kong X., Wang L., Wu Z., Zeng F., Sun H., Guo K., Fang J., Solar irradiation combined with chlorine can detoxify herbicides, *Water Research*. 177 (2020) 115784.
- Kosheleva R.I, Mitropoulos A.C, Kyzas G.Z., Synthesis of activated carbon from food waste, *Environ Chem Lett*. 17 (2019) 429–438.
- Kouhail M., Elberouhi K., Elahmadi Z., Benayada, A., Gmouh S., A Comparative study between  $TiO_2$  and ZnO photocatalysis: Photocatalytic degradation of textile dye, 7th International Conference on Intelligent Textiles & Mass Customisation (ITMC 2019), IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 827 (2020).
- Kumar P.S., Ramalingam S., Kirupha S.D., Murugesan A., Vidhyadevi T., Sivanesan S., Adsorption behavior of nickel(II) onto cashew nut shell: Equilibrium, thermodynamics, kinetics, mechanism and process design, *Chem. Eng. J*. 167(2011)122-131.
- Lagergren S., Svenska B. K., Zur Theorie Der Sogenannten Adsorption Geloester Stoffe, *VeternskapsakadHandl*. 24(4) (1898) 1–39.
- Li S., Bai Z., Zhao D., Characterization and friction performance of Zn/Mg/Al- $CO_3$  layered double hydroxides, *Applied Surface Science*. 284(2013) 7-12.
- Liu X., Shao Q., Zhang Y., Wang X., Lin J., Gan Y., Guo Z., Microwave hydrothermal synthesized ZnIn-layered double hydroxides derived ZnIn-layered double oxides for enhanced methylene blue photodegradation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 592(2020), 124588.
- Liu Y., Liu Y.J., Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamic, *Separation and Purification Technology*. 61 (2007) 229-242.
- Lopez Nieto J.M., Dejoz A., Vazquez M.I., Preparation, characterization and catalytic properties of vanadium oxides supported on calcined Mg/Al-hydrotalcite, *Applied Catalysis A: General*. 132 (1995) 41-59.
- Ma O., Wang Y., Kong J., Jia H., Tunable synthesis, characterization and photocatalytic properties of various ZnS nanostructures, *Ceramics International*. 42 (2016) 2854-2860
- Mahjoubi F.Z., Khalidi A., Abdennouri M., Barka N., Zn–Al layered double hydroxides intercalated with carbonate, nitrate, chloride and sulphate ions: Synthesis, characterisation and dye removal properties, *Journal of Taibah University for Science*. 11 (2017) 90-100.

## Références Bibliographiques

---

- Malato S., Maldonado M. I., Fernández-Ibáñez P., Oller I., Polo I., Sánchez-Moreno R., Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: The pilot plants of the Plata form a Solar de Almeria, *Materials Science in Semi Conductor Processing*.42(2016)15-23.
- Malinowska B., Walendziewski J., Robert D., Weber J., Stolarski M., The study of photocatalytic activities of titania and titania-silica aerogels, *Applied Catalysis B: Environmental*. 46 (2003) 441-451.
- Malkoc E., Nuhoglu Y., Investigations of nickel(II) removal from aqueous solutions using tea factory waste, *J. Hazard. Mater.*127(2005) 120-128.
- Maymone B., Battaglini A., Tiberio M., *Oléicoles internationaux*, *Info*.17 (1961)65–98.
- Mboula V.M., *Devenir de polluants émergents lors d'un traitement photochimique ou photocatalytique sous irradiation solaire*, thèse de doctorat (2012), Ecole des Mines de Nantes.
- Melo M. M. M., Rocha E. M. R., Silva E. L., Solar heterogeneous photocatalysis (ZnO/UV) for textile dyes removal, *Environmental Quality Management*. 28(2018) 65–71.
- Miyata S., Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds, *Clays and Clay Minerals*. 31 (1983)305-311.
- Miyata S., the syntheses of hydrotalcite-like Compounds and their structures and Physico-chemical properties I: the systems  $Mg^{2+} - Al^{3+} - NO_3$ ,  $Mg^{2+} - Al^{3+} - Cl^-$ ,  $Mg^{2+} - Al^{3+} - ClO_4$ ,  $Ni^{2+} - Al^{3+} - Cl^-$  and  $Zn^{2+} - Al^{3+} - Cl^-$ , *Clays Clay Minerals*.23 (1975) 369- 375.
- Mohapatra L., Parida K. M., Zn–Cr layered double hydroxide: Visible light responsive photocatalyst for photocatalytic degradation of organic pollutants, *Separation and Purification Technology*. 91(2012). , 73–80.
- Mohapatra L., Parida K., A review on the recent progress, challenges and perspective of layered double hydroxides as promising photocatalysts, *J. Mater. Chem. A*28(2016) 10744-10766.
- Nakatsuka T., Kawasaki H., Yamashita S., Kohjiya S., The polymerization of (3 propiolactone by calcined synthetic hydrotalcite, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 52(1979)2449-2450.

## Références Bibliographiques

---

- Nguyen T.V., Wu J.C., Chiou C.H., Photoreduction of CO<sub>2</sub> over ruthenium dye-sensitized TiO<sub>2</sub>-based catalysts under concentrated natural sunlight, *Catalysis Communications*.9 (2008)2073-2076.
- Nriagu J.O, Pacyna J.M., Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals, *Nature*.33(1988) 134-139.
- Oh B.T., Seo Y.S., Sudhakar D., Choe J.H., Lee S.M., Park Y.J., Cho M., Oxidative degradation of endotoxin by advanced oxidation process (O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>& UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), *Journal of Hazardous Materials*. 279 (2014) 105-110.
- Ong S.A., Min O.M., Ho L.N., Wong Y.S., Solar photocatalytic degradation of mono azo methyl orange and diazore active green 19 insing leand binary dye solutions: adsorbability vs photodegradation rate, *Environmental Science and Pollution Research*.20 (2013) 3405- 3413.
- ONU, L'Eau dans un monde qui change ,3<sup>ème</sup> Rapport mondial des Nations Unies sur la mise en valeur des ressources en eau SC-2010/WWAP/04/FR,2010.
- Pagga U., Brown D., The degradation of dyestuffs part II: behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests, *Chemosphere*. 15(1986) 479-491.
- Pant H. J., Goswami S., Samantray J. S., Sharma V. K., Maheshwari N. K., Measurements of liquid phase residence time distributions in a pilot- scale continuous leaching reactor using radio tracer technique, *App. Rad. Iso*. 103 (2015b) 54-60.
- Pant H. J., Sharma V. K., Shenoy K. T., Sreenivas T., Residence time distribution measurements in a pilot-scale poison tank using radiotracer technique, *App. Rad. Iso*. 97(2015a) 40-46.
- ParidaK.M., Mohapatra L., Baliarsingh N., Effect of Co<sup>2+</sup> Substitution in the Framework of Carbonate Intercalated Cu/Cr LDH on Structural, Electronic, Optical, and Photocatalytic Properties, *J. Phys. Chem. C*,116 (2012) 22417–22424.
- Patnaik S., Sahoo D. P., Mohapatra L., Martha S., Parida K., ZnCr<sub>2</sub> O<sub>4</sub> @ZnO/g-C<sub>3</sub> N<sub>4</sub>: A Triple-Junction Nanostructured Material for Effective Hydrogen and Oxygen Evolution under Visible Light, *Energy Technology*. 5(2017) 1687–1701.
- Paušová Š., Krýsa J., Jirkovský J., Forano C., Mailhot G., Prevot V., Insight into the photocatalytic activity of ZnCr–CO<sub>3</sub> LDH and derived mixed oxides, *Applied Catalysis B: Environmental*. 170 (2015) 25–33.

## Références Bibliographiques

---

- Piscopo A., Robert D., Weber J.V., Comparison between the reactivity of commercial and synthetic TiO<sub>2</sub> photocatalysts, *Journal of Photochemistry and Photobiology: A Chemistry*. 139 (2001) 253- 256.
- Puziy A.M., Poddubnaya O.I., Martinez-Alonso A., Suarez-Garcia F. et Tascon J.M.D., Synthetic Carbons Activated with Phosphoric Acid; Surface Chemistry and Ion Binding Properties, *Carbon*. 40 (2002)1493 - 1505.
- Qourzal S., Barka N., Belmouden M., Abamrane A., Alahiane S., Elouardi M., Assabbane A., Ait-Ichou Y., Heterogeneous photocatalytic degradation of 4-nitrophenol on suspended titania surface in a dynamic photoreactor, *Fresenius Environmental Bulletin*. 21(2012)1972-1981.
- Radoslovich E.W., The cell dimensions and symmetry of layer-lattice silicates. VI. Interatomic forces, *American Mineralogist* .48 (1963) 76–99.
- Reichle W.T., Kang S.Y., Everhardt D.S, The nature of the thermal decomposition of a catalytically active anionic clay mineral, *Journal of Catalysis*. 101 (1986)352-359.
- Reichle W.T., Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcite), *Solid State Ionics*. 22 (1986)135-142.
- Rios R.V.R.A., Martinez-Escandell M., Molina-Sabio M., Rodriguez-Reinoso F., Carbon foam prepared by pyrolysis of olive stones under steam, *Carbon*. 44 (2006) 1448–1454.
- Rives V., Del Arco M., Martín C., Intercalation of drugs in layered double hydroxides and their controlled release: A review, *Appl. Clay Sci*. 88-89 (2014) 239–269.
- Robert D., Dongui B., Weber J.V., Heterogeneous photocatalytic degradation of 3-nitroacetophenone in TiO<sub>2</sub> aqueous suspension, *Journal of Photochemistry and Photobiology: A Chemistry*. 156 (2003) 195- 200.
- Robert L., Adsorption, *Techniques de l'ingénieur*, (1996) J 2-1.
- Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K.S.W., Liewellyn P., Maurin G., Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and application, (Second Edition), Academic Press, Amsterdam. (2014) 6-11.
- Roy U., Sengupta S., Banerjee P., Das P., Bhowal A., Datta S., Assessment on the decolourization of textile dye (reactive yellow) using *Pseudomonas* sp. immobilized on fly ash: Response surface methodology optimization and toxicity evaluation, *Journal of Environmental Management*. 223(2018)185–195.

## Références Bibliographiques

---

- Rozada F., Calvo L.F., Garcia A.I., Martin I., Villacorta J., Otero M., Dye adsorption by sewage sludge based activated carbon in batch and fixed bed system, *Bioresource Technology*. 87 (2003) 221-230.
- Sakthivel S., Neppolian B., Shankar M.V., Arabindoo B., Palanichamy M., Murugesan V., Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO<sub>2</sub>, *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 77 (2003) 65- 82.
- Samsuri A., Sadegh-Zadeh F., Seh-Bardan B., Characterization of biochars produced from oil palm and rice husks and their adsorption capacities for heavy metals, *Int J Environ Sci Technol*. 11(2014)967–976.
- Sánchez-Martínez D., Juárez-Ramírez I., Torres-Martínez L. M., León-Abarte I., Photocatalytic properties of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders obtained by an ultrasound-assisted precipitation method, *Ceramics International*. 42(2016)2013–2020
- Sathishkumar P., Pugazhenthiran N., Mangalaraja R.V., Asiri A. M., Anandan S., ZnO supported CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanophotocatalysts for the mineralization of Direct Blue 71 in aqueous environments, *J. Hazard. Mater.* 252 (2013) 171-179.
- Sato T., Fujita H., Endo T., Shimada M., Tsunashima A., Synthesis of hydrotalcite-like compounds and their physico-chemical properties, *Reactivity of Solids*. 5 (1988)3219-228.
- Saygılı H., Güzel F., Behavior of mesoporous activated carbon used as a remover in Congo red adsorption process, *Water Science and Technology*. 1 (2017), 170–183.
- Senthil Kumar P., Varjani S. J., Suganya S., Treatment of dye wastewater using an ultrasonic aided nanoparticle stacked activated carbon: Kinetic and isotherm modelling, *Bioresource Technology* .250(2018) 716-722.
- Seyewetz A., Sisley P., *Chimie des matières colorantes artificielles*. Libraires de l'Académie de Médecine (Éditeur), (1896) Paris Masson, France.
- Shen H.L., Hu H.H., Liang D.Y., Meng H.L., Li P.G., Tang W.H., Cui C., Effect of calcination temperature on the microstructure, crystallinity and photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> hollow spheres, *Journal of Alloys and Compounds*. 542 (2012) 32-36
- Shibin O. M., Rajeev B., Veena V., Yesodharan E. P., Suguna Y., ZnO Photocatalysis Using Solar Energy for the Removal of Trace Amounts of Alfa-Methylstyrene, Diquat and Indigo Carmine from Water, *Journal of Advanced Oxidation Technologies*. 17(2014)297-304.

## Références Bibliographiques

---

- Simon J.C, Dauby B., Nonet S., Evaluation de l'efficacité de l'oxydation avancée par photocatalyse hétérogène UV/TiO<sub>2</sub> sur un effluent industriel contaminé par des composés organiques non biodégradables (colorants), Revue scientifique des ISILF. (2008) - isilf.be
- Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquerol J., Siemieniewska T., Reporting physisorption data for gas/solid systems – with special reference to the determination of surface area and porosity, IUPAC, Pure and Appl. Chem. 57 (1985)603.
- Spagnoli A. A., Giannakoudakis D. A., Bashkova S. , Adsorption of methylene blue on cashew nut Shell based carbons activated with zinc chloride: The role of surface and structural parameter, Journal of Molecular Liquids. 229( 2017) 465-471
- Sun L.M., Meunier F., Adsorption : aspect théoriques, (2007), J (2730).
- Sun Y., Webley P.A., Preparation of activated carbons from corncob with large specific surface area by a variety of chemical activators and their application in gas storage, Chem. Eng. 162 (2010) 883-892.
- Sze M.F.F., McKay G., An adsorption diffusion model for removal of para-chlorophenol by activated carbon derived from bituminous coal, Environmental Pollution. 158 (2010) 1669-1674
- Thabede P. M., Shooto N. D., Naidoo E. B.,Removal of methylene blue dye and lead ions from aqueous solution using activated carbon from black cumin seeds, South African Journal of Chemical Engineering. 33(2020) 39-50.
- Thao N. T., Nga H. T. P., Vo N. Q., Nguyen H. D. K., Advanced oxidation of rhodamine B with hydrogen peroxide over Zn-Cr layered double hydroxide catalysts,Journal of Science: Advanced Materials and Devices .2 (2017) 317-325.
- Tofan L., Teodosiu C., Paduraru C., Wenkert R., Cobalt (II) removal from aqueous solutions by natural hemp fibers: Batch and fixed-bed column studies, Applied Surface Science. 285(2013) 33-39.
- Turner G. P. A., Introduction to Paint Chemistry and Principles of Paint Technology: Colour, Chapman and Hall, USA, 3ème Edition (1988)
- VandevivereP.C.,Bianchi R. , Verstraete W., Treatment and reuse of wastewater from the textile wet- processing industry, Review of emerging technologies. 72 (1998) 289-302 .

## Références Bibliographiques

---

- Vandevivere P.C., Bianchi R., Verstraete W., Review: Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: Review of emerging technologies, *Journal of Chemical technology and biotechnology*. 72(1998)289-302.
- Wang X., Liang X., Wang Y., Wang X., Liu M., Yin D., Xia S., Zhao J., Zhang Y. , Adsorption of copper (II) onto activated carbons from sewage sludge by microwave induced phosphoric acid and zinc chloride activation, *Desalination*. 278(2011) 231-237.
- Wang X., Wu P., Lu Y., Huang Z., Zh, N., Lin C., Dang Z., NiZnAl layered double hydroxides as photocatalyst under solar radiation for photocatalytic degradation of orange G, *Separation and Purification Technology*. 132 (2014) 195–205
- Wang Y.L., Martin N., Habba Y.G., Le Pivert M., Capochichi-Gnambodoe M., ZnO Nanostructure Based Photocatalysis for Water Purification, *NanoWorld Journal*.6 (2020) 1-6.
- Weber W.J., Morris J.C., Kinetics of adsorption on carbon from solution, *J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.* 89 (1963),31–59.
- Wekoye J. N., Wanyonyi W. C., Wangila P. T., Tonui M., Kinetic and equilibrium studies of Congo red dye adsorption on cabbage waste powder, *Environmental Chemistry and Ecotoxicology*. 2 (2020) 24-31.
- Welham A., The theory of dyeing (and the secret of life), *J. Soc. Dyers Colour*.116(2000)140-143
- Wong S., Lim Y., Ngadi N., Mat R., Hassan O., Inuwa I. M., Low, J. H., Removal of acetaminophen by activated carbon synthesized from spent tea leaves: equilibrium, kinetics and thermodynamics studies, *Powder Techn.* 338(2018) 878-886
- Wu F.C., Tseng R.L., Juang R.S., Initial behavior of intraparticle diffusion model used in the description of adsorption kinetics, *Chemical Engineering Journal*. 153 (2009) 1-8.
- Wu M., Liu J., Jin J., Wang C., Huang S., Deng Z., Li Y., Su B.L., Probing significant light absorption enhancement of titania inverse opal films for highly exalted photocatalytic degradation of dye pollutants, *Appl. Catalys. Environm.*150 (2014) 411-420.
- Yousef M., Arami S.M., Takallo H., Modification of pumice with HCl and NaOH enhancing its fluoride adsorption capacity: kinetic and isotherm studies, *Hum Ecol Risk Assess.* 25(2019) 1508– 1520

## **Références Bibliographiques**

---

- Zaviska F., Drogui P., Mercier G., Blais J.F, Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels : Application à la dégradation des polluants réfractaires, *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*. 22 (2009) 535-564.
- Zeghache H., Etude de l'adsorption des colorants sur un matériau poreux « charbon actif »., thèse de doctorat. Université Larbi Ben M'hidi Oum-El-Bouaghi (2019).
- Zhang L., Zhang H., Tian Y., Chen Z., Han L., Adsorption of methylene blue from aqueous solutions onto sintering process red mud, *Desalination and Water Treatment*. 47 (2012) 31–41.
- Zollinger H., *Colour chemistry-synthesis, properties and applications of organic dyes and pigments*, VCH Publishers Inc. New York, NY, USA (1987).

# Résumé

## RESUME.

L'objectif de ce travail a été de mettre en œuvre et d'examiner la faisabilité de deux procédés (Adsorption-photocatalyse) pour l'élimination des colorants azoïques (Basic Bleu BB41 et Basic Yellow) présents dans l'eau. L'adsorption est basée sur une séparation physique sur charbon actif qui permet de retenir une large gamme de colorants et le deuxième procédé est chimique (photocatalyse) qui va assurer une minéralisation totale.

Les expériences ont été effectuées suivant deux modes : en batch pour l'adsorption et la photocatalyse avec catalyseur/adsorbant en suspension et en recirculation pour l'étude en continu pour la photocatalyse avec catalyseur en suspension dans un photo réacteur conçu et réalisé au niveau du laboratoire de génie de la réaction.

L'étude expérimentale présentée dans cette présente thèse consiste, pour l'adsorption à l'élaboration et la caractérisation d'un charbon actif à base d'une plante pharmaceutique après extraction de ses huiles essentielles. La rétention des molécules par adsorption seule est supérieure à 97% pour les deux colorants. Pour la photocatalyse avec l'application d'un oxyde mixte préparé à partir d'un HDL. Le charbon préparé a été caractérisé par plusieurs techniques.

La deuxième partie de ce travail consiste à l'élimination de deux colorants Basic Blue 41 (BB41) et Basic Yellow 28 (BY). Les paramètres tel que la concentration initiale des colorants, le pH de la solution et la concentration de l'adsorbant ont été étudiés. La meilleure interprétation des données expérimentales a été donnée par l'isotherme de Langmuir et la capacité maximale d'adsorption est de 375,14 mg/g pour le BY28 ; 66,67 mg/g pour le BB41. Les données cinétiques ont été examinées en utilisant les modèles du pseudo premier ordre et du pseudo deuxième ordre. Les résultats montrent que les résultats cinétiques sont bien corrélés avec le modèle cinétique du pseudo deuxième ordre, indiquant que la sorption est de nature chimique.

Cette partie avait a pour but la protection de l'environnement d'une part et la valorisation d'un HDL d'autre part, afin de proposer des solutions dont

l'efficacité soit suffisamment bonne mais avec un faible coût financier. Après avoir caractérisé le photoréacteur du point de vue hydrodynamique, l'élimination des 2 colorants a été effectuée en faisant varier plusieurs paramètres hydrodynamiques et physico-chimiques. Les résultats ont montré que la photodégradation des deux colorants dans ce type de réacteur est très faisable. Les conditions optimales de traitement ont été obtenus pour un débit de 2,4 L/min une concentration de polluant de 20 mg/L à pH 5.6 et une dose de catalyseur de 1g/L dans un minimum de temps d'irradiation de 1h. La photodégradation des deux colorants obéit à une cinétique de premier ordre avec une constante apparente de  $0,1589 \text{ min}^{-1}$  et  $0,703 \text{ min}^{-1}$  pour le BY28 et BB41 respectivement. Des tests préliminaires ont été effectués sur un effluent réel et les résultats sont assez satisfaisants.

## ملخص

كان الهدف من هذا العمل هو تنفيذ وفحص جدوى العمليتين (الامتزاز - التحفيز الضوئي) للتخلص من الأصبغة الأزوية (الأزرق الأساسي BB41 و الأصفر الأساسي) الموجودة في الماء. يعتمد الامتزاز على الفصل الفيزيائي للكربون المنشط الذي يسمح بالاحتفاظ بمجموعة واسعة من الأصبغة والعملية الثانية هي كيميائية (التحفيز الضوئي) التي ستضمن التمدن الكامل.

تم إجراء التجارب بطريقتين: بالدفع من أجل الامتزاز والتحفيز الضوئي مع المحفز / الممتص بالتعليق وإعادة التدوير من أجل الدراسة المستمرة للتحفيز الضوئي باستخدام محفز بالتعليق في مفاعل ضوئي مصمم ومنفذ على مستوى مختبر هندسة التفاعل.

وتتمحور الدراسة التجريبية المقدمة في هذه الأطروحة ، حول الامتزاز عند تحضير وتوصيف الفحم النشط المستند على نبات صيدلاني بعد استخراج زيوته الأساسية. إن احتباس الجزيئات عن طريق الامتزاز وحده يفوق 97% لكلا الصبغتين. أما بالنسبة للتحفيز الضوئي باستخدام الأوكسيد المختلط المعد من هيدروكسيدات صفائحية مزدوجة HDL. يتصف الكربون المحضر بالتقنيات التالية: حيود الأشعة السينية ، المسح الإلكتروني المجهرية ، التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء و BET. تم تحديد التركيبات الكيميائية بواسطة التحليل الطيفي المشتت للطاقة (EDS).

أما الجزء الثاني من هذا العمل فيتمحور حول التخلص من الصبغتين أساسيتين الأزرق 41 (BB41) والأصفر الأساسي 28 (BY). تمت دراسة المعلمات مثل التركيز الأولي للأصبغة ، ودرجة حموضة المحلول وتركيز الممتصات. تم تقديم أفضل تفسير للبيانات التجريبية من خلال متساوي الحرارة لانجموير Langmuir و تقدر السعة القصوى للامتزاز بـ 375.14 ملغ / غ من أجل BY28 ؛ 66.67 ملغ / غ من أجل BB41.

تم فحص البيانات الحركية باستخدام النماذج الحركية من الدرجة الأولى والنماذج من الدرجة الثانية. وأظهرت النتائج أنّ النتائج الحركية ترتبط بشكل جيد بالنموذج الحركي من الدرجة الثانية ، مما يشير إلى أنّ الامتزاز ذو طبيعة كيميائية.

يهدف الجزء الثاني من هذه الدراسة إلى حماية البيئة من جهة وتعزيز الهيدروكسيدات الصفائحية المزدوجة HDL من جهة أخرى، بغية في تقديم حلول تكون كفاءتها جيدة بما فيه الكفاية ولكن بتكلفة مالية منخفضة. بعد توصيف المفاعل الضوئي من وجهة نظر هيدروديناميكية ، تم إجراء إزالة صبغتين من خلال تغيير العديد من المعلمات الهيدروديناميكية والفيزيائية الكيميائية. أظهرت النتائج أنّ التحلل الضوئي للصبغتين في هذا النوع من المفاعلات ممكن جدا. تم الحصول على أفضل شروط المعالجة لمعدل تدفق قدره 2.4 لتر / دقيقة ، وتركيز الملوث قدره 20 ملغ / ل عند الأس الهيدروجيني 5,6 وجرعة محفز قدرها 1 غ / لتر في وقت إشعاع لا يقل عن ساعة واحدة. يتبع التحلل الضوئي للصبغتين حركيات من الدرجة الأولى مع ثابت ظاهر يبلغ 0.1589 دقيقة<sup>-1</sup> و 0.703 دقيقة<sup>-1</sup> لـ BY28 و BB41 على التوالي.

يتبع التحلل الضوئي للصبغتين حركيات من الدرجة الأولى مع ثابت ظاهري قدره 0.1589 على التوالي. وأجريت اختبارات BB41 و BY28 دقيقة<sup>-1</sup> و 0.703 دقيقة<sup>-1</sup> من أجل أولية على مادة سائلة حقيقية وكانت النتائج مرضية تماما.

## **ABSTRACT**

The objective of this work was to implement and examine the feasibility of two processes (Adsorption- Photocatalysis)

for the elimination of azo dyes (Basic Blue BB41 and Basic Yellow) present in water.

The adsorption is based on a physical separation on activated carbon which makes it possible to retain a wide range of dyes and the second process is chemical (photo-catalysis) which will ensure total mineralization.

The experiments were carried out in two modes: in batch for the adsorption and photocatalysis with catalyst / adsorbent in suspension and in recirculation for the continuous study for photocatalysis with catalyst in suspension in a photo reactor designed and carried out at the level of the reaction engineering laboratory.

The experimental study presented in this thesis consists, for the adsorption in the development and characterization of an activated carbon based on a pharmaceutical plant after extraction of its essential oils. The retention of molecules by adsorption alone is greater than 97% for the two dyes. For photocatalysis with the application of a mixed oxide prepared from Layered double hydroxides LDH . The prepared carbon was characterized by the following techniques: X-ray diffraction, scanning electron microscopy, infrared spectroscopy and BET. The chemical compositions were determined by energy dispersive spectroscopy (EDS).

The second part of this work consists for the elimination of two dyes Basic Blue 41 (BB41) and Basic Yellow 28 (BY). Parameters such as the initial concentration of the dyes, the pH of the solution and the concentration of the adsorbent were investigated. The best interpretation of the experimental data was given by the Langmuir isotherm and the maximum adsorption capacity is 375.14 mg /g for

BY28; 66.67 mg /g for BB41. Kinetic data were examined using the pseudo first order and pseudo second order models. The results show that the kinetic results correlate well with the pseudo second order kinetic model, indicating that the sorption is chemical in nature.

The second part of this study aims to protect the environment on the one hand and to promote LDH on the other hand, in order to offer solutions where the efficiency is sufficiently good but at a low financial cost. After having characterized the photoreactor from a hydrodynamic point of view, the removal of the 2 dyes was carried out by varying several hydrodynamic and physico-chemical parameters. The results showed that the photodegradation of the two dyes in this type of reactor is very feasible. The optimal treatment conditions were obtained for a flow rate of 2.4 L / min, a pollutant concentration of 20 mg / L at pH 5.6 and a catalyst dose of 1 g / L in a minimum irradiation time of 1 h. The photodegradation of the two dyes follows first order kinetics with an apparent constant of 0.1589 min<sup>-1</sup> and 0.703 min<sup>-1</sup> for BY28 and BB41 respectively. Preliminary tests have been carried out on a real effluent and the results are quite satisfactory.