

No d'ordre : 72/2024-D/GP

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene

Faculté de Génie Mécanique et Génie des Procédés
Département de Génie de L'Environnement



Présentée pour l'obtention du grade de Docteur
En Génie des Procédés

Spécialité : Génie de l'Environnement

Par :

M^{me} BERIBER Assia

Thème

Etude et mise en œuvre d'un couplage de la photocatalyse et de la biosorption en vue de décontaminer une eau polluée par les polluants organiques : cas des colorants

Soutenue publiquement le 22 /04/2024, Devant le jury Composé de

M ^{me} R.CHEMINI	Professeur à l'USTHB	Présidente
M. T. BERRAMA	Professeur à l'USTHB	Directeur de thèse
M. A. SLATNIA	Professeur à l'ENP	Examineur
M. M. NEDJHIOUI	Professeur à l'Université de Médéa	Examineur
M. M. HACHEMI	Professeur à l'UMB	Examineur
M ^{me} F. KAOUAH	Professeur à l'USTHB	Examinatrice

Mes plus vifs remerciements vont aux personnes qui ont contribué au bon déroulement et à l'aboutissement de cette thèse.

En premier lieu, je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur **Tarek Ibnou Ziad Berrama** Professeur à l'USTHB qui m'a donné la chance de réaliser ces travaux et de les mener à bien dans des conditions exceptionnelles. Je retiens ses conseils avisés et la disponibilité constante dont il a toujours fait preuve. Je ne saurais oublier son engagement remarquable ainsi que sa disposition naturelle à m'apporter conseils et assistance.

Remerciements et profonde gratitude vont également aux membres de la commission d'examen. J'exprime ainsi toute ma reconnaissance à Madame **R.Chemini**, Professeur à l'USTHB, pour avoir accepté d'examiner mon travail et de présider mon jury de soutenance. Je suis très honorée que Madame **F. Kaouah**, Professeur à l'USTHB, Monsieur **M. Nedjhioui**, Professeur à l'Université de Médéa, Monsieur **A. Slatnia**, Professeur à l'ENP et Monsieur **M. Hachemi**, Professeur à l'UMB, aient accepté d'être examinateurs de ce travail.

C'est avec chaleur et sincérité que je salue les membres du laboratoire de génie des procédés industriels, avec lesquels j'ai passé ces années. Je voudrais plus particulièrement exprimer ma reconnaissance envers Madame S. Dadou et Monsieur N. Doufene pour leur aide inconditionnelle et continue qu'ils trouvent ici mes expressions sincères et mes vifs encouragements.

Il me serait impossible, enfin, de ne pas saluer ma famille pour le soutien et les encouragements qu'ils n'ont cessé de me prodiguer, tout au long de ce travail.

Liste Des Symboles	
Liste des figures.....	
Liste des tableaux	
Introduction générale	1
<i>Partie I : Synthèse bibliographique</i>	
Chapitre I : Pollution des eaux par les colorants	
I.1. Introduction	4
I.2 Enjeu de l'eau	4
I.3.Types de polluants	4
I.3.1. Colorants	4
I.3.2. Classification des colorants.....	5
A. Méthode chimique de classification	5
B. Méthode tinctoriale de classification	5
I.3.2. Polluants inorganiques	7
I.4. Effluents de l'industrie textile	7
I.5. Impact des rejets chargés en colorants sur l'homme et l'environnement	7
I.6. Règlementation et législation.....	8
I.7. Procédés classiques de traitement des colorants textiles.....	8
I.7.1. Procédés physiques	9
I.7.1.1. Adsorption	9
I.7.1.2. Filtration membranaire	9
I.7.1.3. Coagulation/floculation	9
I.7.2. Procédés chimiques	9
I.7.3 Procédés biologiques	9
I.8 Conclusion	10
Chapitre II : Généralités sur les procédés de biosorption et de photocatalyse hétérogène	
II.1. Introduction.....	11
II.2. Définition de la biosorption.....	11
II.3. Prétraitement des biosorbants.....	12
II.4. Présentation de la biomasse.....	12
II.5. Mécanisme de la biosorption.....	14
II.6. Modélisation des isothermes et cinétique de la biosorption	15

II.7. Thermodynamique de la biosorption.....	18
II.8. Analyse des données de biosorption en colonne	19
II.9. Aperçu sur la photocatalyse hétérogène	20
II.9.1. Définitions et principe	20
II.9.2. Description du photocatalyseur TiO ₂	21
II.9.2. Principes de la photocatalyse et voies mécanistiques.....	21
II.9.3. Paramètres influençant le processus photocatalytique	23
II.9.3.1. Potentiel d'hydrogène de la solution colorée (pH)	23
II.9.3.2. Dose de semi-conducteur.....	23
II.9.3.3. Concentration initiale du colorant	24
II.9.3.4. Température	24
II.10. Études antérieures sur l'élimination et la dégradation du colorant étudié	24
II.11. Procédés hybrides	26
II.12. Travaux antérieurs sur les procédés hybrides et le couplage de l'adsorption et la photocatalyse	27
II.13. Conclusion	27
Chapitre III : Méthodologie des plans d'expérience	
III.1 Introduction	28
III.2. Procédure de la méthodologie de surface de réponse	28
III.2.1. Sélection et niveau des facteurs.....	28
III.2.2. Types des surfaces de réponses	29
III.2.3. Choix du modèle prédictif	30
III.2.4. Vérification de l'adéquation du modèle	31
III.2.5. Analyse graphique du modèle	32
III.2.5.2. Courbes iso-réponse	33
III.2.5.3. Diagramme de tendance et d'optimisation (fonction de désirabilité).....	33
III.2.6. Conclusion.....	33
Références bibliographiques	34
Partie II	
Chapitre IV : Matériels et méthodes	
IV.1. Introduction.....	43
IV.2. Matériels et méthodes	43

Table de matières

IV.2.1. Colorants étudiés.....	43
IV.2.2. Préparation du biosorbant	43
IV.3. Caractérisation du biosorbant élaboré.....	44
IV.3.1. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	44
IV.3.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)	44
IV.3.4. Composition élémentaire.....	44
IV.3.5. Diffractomètre de rayon X (DRX)	45
IV.3.6. Potentiel d'hydrogène au point de charge nulle (pHpzc).....	45
IV.3.7. Teneur en humidité et le taux de cendre	45
IV.4. Adsorption du BM et RG12 en batch et en dynamique.....	46
IV.5. Etude paramétrique.....	48
IV.5.1. Effet du temps et détermination du temps d'équilibre.....	48
IV.5.2. Effet du pH	48
IV.5.3. Effet de la concentration initiale	48
IV.5.4. Effet de la dose du biosorbant.....	49
IV.5.5. Effet de la température	49
IV.6. Modélisation des isothermes d'équilibre et cinétiques d'adsorption	49
IV.7. Etude thermodynamique	49
IV.8. Analyse des données de biosorption en colonne	50
IV.9. Essais de dégradation du RG12 par photocatalyse hétérogène	50
IV.9.1. Application du plan de Doehlert	51
IV.9.2. Analyse statistique	52
IV.10. Elimination du RG12 par biosorption en mode continu.....	52
IV.11. Dégradation du RG12 par photocatalyse en mode dynamique	53
IV.12. Dégradation du RG12 par couplage des deux procédés biorption/photocatalyse...	54

Partie III : Partie expérimentale

Chapitre V : Etude de l'élimination du bleu de méthylène et du réactif green par biosorption

V.1. Introduction	57
V.2. Caractérisation du biosorbant	57
V.3. Effet des paramètres opératoires sur la biosorption des colorants	61
V.3. 1. Effet du temps de contact	61

Table de matières

V.3. 2. Effet du pH initial de la solution	62
V.3. 3.Effet de la dose de biomasse	64
V.3. 4.Effet de la concentration initiale des deux colorants	65
V.3. 5.Effet de la température	66
V.3.6. Analyse de régression non linéaire des isothermes	68
V.3.7. Étude cinétique	70
V.3.7. 2. Modèle de pseudo-deuxième ordre.....	71
V.3.7. 3. Modèle intra-particulaire	72
V.4 Etude thermodynamique	73
V.5.Etude de la faisabilité en mode dynamique de l'adsorption de BM	74
V.5.1. Introduction	74
V.5.2. Étude des paramètres de biosorption	75
V.5.2. Modélisation de la courbe de percée	77
V.6.Comparaison de l'efficacité d'élimination du biosorbant développé à celle d'autres biosorbants	79
V.7.Etude de la faisabilité de l'adsorption de RG12 en colonne à lit fixe (mode dynamique).	82
V.7.1. Effet des paramètres de fonctionnement sur le comportement du lit de biosorbant .	82
V.7.2. Analyse des paramètres de performance du lit de biosorbant.....	82
V.7.3. Modélisation de la courbe de percée d'adsorption du RG12	84
V.8. Comparaison de la capacité d'adsorption du BAC avec quelques adsorbants pour l'élimination du réactif green.....	84
V.9.Conclusion	85
Chapitre VI : Étude de la dégradation du RG12 par photocatalyse hétérogène	
VI.1. Introduction.....	86
VI.2. Détermination du temps d'équilibre d'adsorption	86
VI.3. Influence du pH.....	87
VI.4. Application du plan de Doehlert	90
VI.5. Modélisation et optimisation.....	91
VI.5.1. Cas où les deux réponses sont prises séparément.....	91
VI.5.1.1.Etude des effets des facteurs principaux.....	92
VI.5.1.2. Etude de la validation des modèles de prédiction	94
VI.5.1.3. Détermination des conditions optimales.....	95

Table de matières

VI.5.2. Cas où les deux réponses sont considérées simultanément	97
VI.5.2.1. Analyse de l'effet des interactions des facteurs dans les conditions optimales.	98
VI.6. Conclusion.....	100
Chapitre VII :Etude de couplage de procédés photocatalytique- biosorption pour le traitement d'une eau polluée par RG12.....	94
VII.1 Introduction.....	102
VII.2. Etude de la biosorption du réactif green (RG12) en boucle fermée	102
VII.3. Etude de la photodégradation du RG12 en boucle fermée.....	103
VII.4. Etude de l'élimination et de la dégradation du RG12 par couplage photocatalyse /adsorption.....	104
VII.4.1. Etude en système ouvert.....	105
VII.4.2 Etude en système fermé	106
VII.5. Comparaison des trois procédés de traitement biosorption, photocatalyse et le couplage (biosorption/photocatalyse).....	107
VII.6. Conclusion.....	108
Conclusion générale.....	109
Références bibliographiques.....	111
Annexe.....	122
Résumé.....	126

Liste des symboles

Liste Des Symboles

Lettres Latines

a_{R-P} : 1^{ème} constants de Redlich-Peterson ($L.g^{-1}$)

b : Constante de Langmuir ($L.mg^{-1}$)

b_{R-P} : Exposant qui varie entre 0 et 1

C_0 : Concentration initiale en polluant ($mg.L^{-1}$)

C_e : Concentration du polluant dans la phase liquide à l'équilibre ($mg.L^{-1}$)

C_t : Concentration du polluant dans la solution à l'instant t ($mg.L^{-1}$)

e_{bc} : Électron de la bande de conduction

e_{bv} : Électron de la bande de valence

E : Énergie libre moyenne ($kJ.mol^{-1}$)

E_g : Énergie de gap

k : Nombre de facteurs

k_1 : Constante de vitesse selon le modèle pseudo-premier ordre (min^{-1})

k_2 : Constante de vitesse selon le modèle pseudo-second ordre ($g.mg^{-1} min^{-1}$)

k_0 : Constante de Temkin ($L.mg^{-1}$)

K_c : la constante d'équilibre thermodynamique ($mol.L^{-1}$)

K_p : Constante de vitesse du modèle de diffusion intra-particulaire ($mg (g .min^{0.5})^{-1}$)

K_{R-P} : 2^{ème} constante de Redlich-Peterson

K_L : Constante de Langmuir ($L.mg^{-1}$)

K_f : Constante de Freundlich liée à la capacité d'adsorption ($L.kg^{-1}$)

K_S : Constante de Sips liée à l'énergie d'adsorption ($L.mg^{-1}$)

K_T : Constante d'équilibre de Toth

K_{TH} : constante de Thomas ($mL. min^{-1} .mg^{-1}$)

K_{YN} : Constante de Yoon et Nelson (min^{-1})

m : Masse d'adsorbant (g)

m_{ads} : Masse adsorbée (mg)

m_s : Exposant de Sips

m_{tot} : Quantité totale adsorbée (mg)

m_T : Exposant de Toth

m_0 : la masse du creuset vide (g) ;

m_1 : la masse du creuset et la prise d'essai avant séchage (g) ;

m_2 : la masse du creuset et du résidu après séchage (g) ;

m_3 : la masse final du creuset et du résidu de l'échantillon du biosorbant calciné à 650°C (g) ;

m : la masse de l'échantillon du biosorbant avant la calcination (g)

n : Constante de Freundlich liée à l'intensité d'adsorption de l'adsorbant

N : Nombre d'expériences

$(n-p)$: le nombre de degré de liberté

Liste des symboles

- q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg.g^{-1})
 q_t : Quantité de polluant adsorbé par unité de masse d'absorbant à l'instant t (mg.g^{-1})
 q_{total} : Quantité totale adsorbée (mg.g^{-1})
 Q_V : Débit d'alimentation de la colonne (mL.min^{-1})
 R : Constante des gaz parfaits ($\text{J. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
 R (%) : Rendement total d'élimination du polluant
 R^2 : Coefficient de détermination
 R^2_{ajust} : Coefficient de détermination ajusté
 R_L : Facteur de séparation
 t_p : Temps au point de percée (min)
 t_e : Temps de saturation (min)
 T : Température de la solution (K)
 V : Volume de la solution (L)
 V_{eff} : Volume total d'effluent traité (mL)
 V_p : Volume traité au point de percée (mL)
 V_s : Volume traité au point de saturation (mL)
 X_i : Variables codées
 W : Masse d'adsorbant en système dynamique d'adsorption (g)
 Y_e : Rendement d'élimination
 Y_1 (%) : Rendement de décoloration
 Y_2 (%) : Rendement d'abattement de la DCO
 Z : Hauteur du lit (cm)

Lettres grecques

- ΔG^0 : Enthalpie libre standard (kJ. mol^{-1})
 ΔH^0 : Enthalpie standard (kJ. mol^{-1})
 ΔS^0 : Entropie standard ($\text{J. K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)
 ΔQ : Variation d'énergie d'adsorption (J.mol^{-1})
 ρ : Masse volumique (g.L^{-1})
 λ : Longueur d'onde (nm)
 σ^2 : variance
 τ : Temps nécessaire pour adsorber 50% du soluté dans la courbe de percée (min).
 χ^2 : kh^2 fonction d'erreur

Abréviation

- ANOVA : Analyse de la variance
BM : bleu de méthylène
DCO : Demande chimique en oxygène
EABS : Somme absolue de l'erreur
HCl : Acide chlorhydrique
HYBRID : fonction d'erreur fractionnaire hybride
NaOH : Hydroxyde de sodium

Liste des symboles

pH : Potentiel hydrogène

pH_{pzc} : Potentiel hydrogène au point zéro charge

RG12 : Vert de Cibacron

RSM : Surface de réponse

SCR : somme des carrés des résidus

SCT : somme des carrés totaux.

TC (%) : taux de cendre

H (%) : taux d'humidité

TiO₂ : Dioxyde de titane

UV : Ultra Violet

ZTM : Zone de transfert de la matière

Liste des figures

Liste des figures

Chapitre I

- Figure I.1.** Structure chimique :(a) bleu de méthylène (BM), (b) réactif green (RG12) P-6

Chapitre II

- Figure II.1.** Images de la biomasse : tiges de bambou P-12
Figure II.2. Structure cristalline des deux formes allotropiques les plus courantes de TiO₂ anatase (a) et rutile (b) P-21
Figure II.3. Schéma des principaux processus se déroulant à la surface d'une particule de semi-conducteur P-21

Chapitre III

- Figure III.1.** Illustration géométrique des plans (a) composite centré, (b) Box- Behnken, (c) Doehlert P-30

Chapitre IV

- Figure IV.1.** Précurseur utilisé : (a) : état brute, (b) état activé P-43
Figure IV.2. Dispositif expérimental utilisé en mode en dynamique P-47
Figure IV.3. Schéma de dispositif expérimental de la biosorption en boucle fermée P-53
Figure IV.4. Schéma de dispositif expérimental de la dégradation photocatalytique en boucle fermée P-53
Figure IV.5. Schéma représentatif de dispositif expérimental du couplage hybride en système ouvert P-54

Chapitre V

- Figure V.1.** Spectre IRTF de (a) biosorbant non traité (b) BAC avant adsorption (c) BAC après adsorption P-57
Figure V.2. Images de la microscopie électronique à balayage (MEB) de biosorbant (a-b) non traité, (c) avant adsorption, (d) après adsorption P-59
Figure V.3. Evolution de la quantité adsorbée de BM / RG12 en fonction du temps P-62
Figure V.4. Effet du pH initial sur l'élimination du BM P-63
Figure V.5. Effet du pH initial sur l'élimination du RG12 P-64
Figure V.6. Effet du pH initial sur l'élimination du RG12 P-65
Figure V.7. Effet de la dose de la biomasse sur l'adsorption du (a) BM /(b) RG12 P-66
Figure V.8. Effet de la variation de la température sur le rendement de l'élimination (a) BM, (b) RG12 P-67
Figure V.9. Valeurs expérimentales et simulées de C_e en fonction de q_e pour les isothermes à deux paramètres et (b) à trois paramètres. (Cas du BM) P-69
Figure V.10. Valeurs expérimentales et simulées de C_e en fonction de q_e pour les isothermes à deux paramètres et (b) à trois paramètres. (Cas du RG12) P-69
Figure V.11. Modèle cinétique « pseudo-second-ordre » appliqué à l'adsorption (a)BM,(b) RG12 P-71
Figure V.12. Modèle cinétique de la diffusion intraparticulaire appliqué à l'adsorption (a)BM,(b) RG12 P-73
Figure V.13. Courbes de percée de (a) Hauteur du lit (b) Débit et (c) Concentration initiale de BM. P-75
Figure V.14. Courbes de percée :(a) concentration initiale en RG12, (b) débit d'alimentation P-83

Chapitre VI

- Figure VI.1.** Évolution de la quantité adsorbée du RG12 sur le TiO₂ au cours du temps P-86
Figure VI.2. Evolution du spectre d'adsorption du RG12 sous irradiation UV P-87
Figure VI.3. Evolution temporelle de (C/C₀) à différents pH pour la photodégradation du RG12 sur TiO₂ P-88
Figure VI.4. Diagramme des espèces prédominantes du TiO₂ et RG12 P-89
Figure VI.5. Diagramme de Pareto des deux réponses. (A) Rendement de décoloration, (B) Abattement de la DCO P-92
Figure VI.6. Valeurs des réponses expérimentales en fonction des valeurs estimées (A) Rendement de décoloration photocatalytique et (B) Abattement de la DCO P-95

Liste des figures

Figure.VI.7.	Valeurs des réponses expérimentales en fonction des valeurs estimées Rendement de décoloration photocatalytique(Y_1) et (B) Abattement de la DCO(Y_2)	P-96
Figure.VI.8.	Profils des réponses et de la fonction de désirabilité tracés simultanément l'aide de logiciel JMP pour (A) le rendement de décoloration Y_1 (%) et (B) l'abattement de la Y_2 (%)	P-98
Figure.VI.9.	Diagramme des effets des interactions des facteurs étudiés à l'aide de logiciel JMP pour : (A) .le rendement de décoloration (Y_1) et (B) l'abattement de la DCO (Y_2)	P-99
<i>Chapitre VII</i>		
Figure.VII.1	Cinétique d'adsorption RG12 en dynamique	P-103
Figure.VII.2	Evolution temporelle de (C/C_0) de la photodégradation en dynamique	P-104
Figure.VII.3	Evolution temporelle de (C/C_0) au cours du couplage photocatalyse /biosorption en boucle ouverte	P-105
Figure.VII.4	Evolution temporelle de (C/C_0) au cours du couplage photocatalyse /biosorption en boucle fermée pour les différentes doses de TiO_2 .	P-106
Figure.VII.5	Comparaison de trois procédés de traitement biosorption, photodégradation et le couplage (biosorption et photocatalyse) pour l'élimination du RG12	P-108

Liste des tableaux

Liste Des Tableaux

Chapitre II

Tableau.II.1.	Modèles des isothermes appliqués	P-16
Tableau II.2.	Fonctions d'erreur appliquée	P-17
Tableau II.3.	Modèles cinétique d'adsorption	P-17
Tableau II.4.	Paramètres de performance et modèles cinétiques de la colonne lit fixe.	P-19

Chapitre IV

Tableau IV.1.	Domaine expérimental et niveaux des facteurs étudiés.	P-51
Tableau IV.2.	Matrice du plan de Doehlert	P-52

Chapitre V

Tableau V.1	Principales caractéristiques du BAC.	P-60
Tableau V.2	Paramètres des modèles d'isothermes pour l'adsorption du colorant BM sur BAC.	P-69
Tableau V.3	Paramètres des modèles d'isothermes pour l'adsorption du colorant RG12 sur BAC.	P-70
Tableau V.4	Paramètres cinétiques du pseudo 2 nd ordre relatifs à l'adsorption du BM sur le biosorbant.	P-72
Tableau V.5	Paramètres cinétiques du pseudo 2 nd ordre relatifs à l'adsorption du RG12 sur le biosorbant.	P-72
Tableau V.6	Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du BM/RG12 sur le biosorbant.	P-74
Tableau V.7	Évaluation des paramètres opératoires affectant l'adsorption de BM sur BAC.	P-77
Tableau V.8	Paramètres des modèles de Thomas et Yoon-Nelson.	P-78
Tableau V.9	Comparaison de la capacité d'adsorption du CAB avec Certains adsorbants pour l'élimination du bleu de méthylène.	P-81
Tableau V10	Paramètres de performance de la colonne en fonction des paramètres opératoires.	P-83
Tableau V.11	Paramètres des modèles de Thomas et Yoon-Nelson.	P-84
Tableau V.12	Comparaison de la performance d'adsorption du BAC avec quelques adsorbants pour	P-85
<u>Chapitre VI</u>		
Tableau VI.1	Regroupant des groupements ioniques du RG12	P-89
Tableau VI.2	Matrice du plan Doehlert avec les réponses obtenues : le rendement de décoloration du RG12 (Y ₁) et l'abattement de la DCO (Y ₂).	P-91
Tableau VI.3.	Valeurs optimales déduites des courbes de prévisions (logiciel JMP)	P-97
Tableau VI.4	Valeurs optimales déduites des courbes de prévisions (logiciel JMP)	P-98

Introduction générale

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 et ce, en raison de la croissance démographique, de l'industrialisation, de l'intensification de l'agriculture et du changement des modes de consommation.

Cette forte consommation en eau a été accompagnée par une augmentation des volumes de rejet des eaux usées urbaines, agricoles et industrielles, qui sont susceptibles de contaminer l'environnement à court et à moyen termes. Les principaux polluants du milieu aquatique sont les métaux lourds et les molécules organiques : pesticides, colorants, médicaments etc.

En Algérie on constate une maîtrise insuffisante de la part des pouvoirs publics des problèmes liés à la pollution. En effet le processus d'industrialisation ayant ignoré, pendant plusieurs décennies, les impératifs écologiques. De nos jours, l'industrie textile figure parmi les principaux pollueurs industriels, par la présence de colorants synthétiques dans les eaux résiduaires[1]. Ces derniers constituent une menace sérieuse pour l'environnement en raison de leur stabilité, et donc leur faible biodégradabilité. Leur évacuation directe dans l'environnement peut conduire à l'eutrophisation, la perturbation de la vie aquatique et l'accumulation de substances toxiques résultantes de la transformation chimique ou biochimique des colorants.

Afin de contribuer à la lutte contre cet aspect de pollution des milieux aquatiques, différentes techniques de traitement ont été mises en place, permettant ainsi de réduire au maximum la toxicité des effluents avant leur déversement dans la nature. Ces traitements peuvent être de différents types : biologique, physico-chimiques ou des combinaisons de plusieurs procédés. Parmi les techniques utilisées, nous citons l'adsorption, la coagulation-floculation, la filtration membranaire et la photocatalyse hétérogène.

Dans la présente étude, nous avons appliqué deux procédés, en vue de leur couplage, pour le traitement d'une eau polluée par un colorant textile. Le premier procédé appliqué, pour l'élimination de polluants organiques, est l'adsorption en utilisant les des tiges d'une plante végétale, activée chimiquement à l'aide d'un rejet des stations de dessalement, à savoir, la saumure. Le deuxième procédé appliqué est la photocatalyse hétérogène. Cette technique est basée sur l'interaction des photons avec un semi-conducteur.

Dans le cadre de cette étude, le matériau choisi est l'oxyde de titane (TiO_2), vu sa disponibilité et sa large utilisation. Etant donnée que les effluents textiles réels ne sont pas disponibles, nous avons utilisé, dans le cadre cette étude, des solutions aqueuses synthétiques, chargées en colorant.

Les composés choisis sont le bleu de méthylène (BM) et le vert de cibacron (RG12).

Les plans d'expériences sont choisis comme une approche expérimentale pour réaliser une bonne partie de ce travail. Le choix judicieux des paramètres à étudier et leurs domaines est une étape importante, car le nombre d'expériences peut être sensiblement réduit. En effet, cette méthodologie regroupe un ensemble d'outils statistiques et mathématiques utilisé pour développer une relation fonctionnelle entre une réponse d'intérêt ou de sortie et un certain nombre de variables d'entrée.

Ce travail de thèse présenté dans ce manuscrit est organisé en trois parties, la première partie comprend une synthèse bibliographique, organisée en trois chapitres (I, II et III) ; la deuxième partie, qui constitue le chapitre quatre (IV), le matériel utilisé ainsi que les méthodes expérimentales appliquées seront décrits, enfin la troisième partie, qui regroupe trois chapitres (V, VI et VII), sera consacrée à l'analyse et la discussion des résultats expérimentaux.

Les différents chapitres, constituant cette thèse, peuvent être décrits de la manière suivante :

- Le premier chapitre comprend des généralités sur les colorants textiles, leurs impacts environnementaux lorsqu'ils sont rejetés dans le milieu naturel, et les différents procédés de traitement des eaux usées contaminées par les colorants textiles.
- Dans le chapitre II, nous avons présenté, dans un premier temps, des notions générales sur la biosorption en tant que phénomène et procédé de traitement physico-chimique, ces éléments de base sont nécessaires à la compréhension des phénomènes liés à la biosorption. Tous les aspects concernant l'étude des cinétiques, des isothermes, de la thermodynamique de l'adsorption ont été développés. Dans la deuxième partie de ce chapitre, les concepts de base de la photocatalyse hétérogène ont été rappelés, tels que le principe de cette technique, et les mécanismes mis en jeu.
- Pour mieux appréhender la démarche expérimentale et l'exploitation des résultats pour une éventuelle modélisation et optimisation, la méthodologie des plans d'expérience a été abordée dans le chapitre III.
- Le chapitre IV décrira les matériels et les méthodes expérimentales appliquées dans ce travail. Les modes opératoires, les réactifs, les appareils de mesure et d'analyse physico-chimiques y seront présentés.
- Nous présenterons dans le chapitre V la caractérisation du biosorbant utilisé, les résultats de la biosorption obtenus en batch et en dynamique.
- Les résultats relatifs à l'application du procédé de dégradation par photocatalyse hétérogène (UVC/TiO₂) sont exposés dans le chapitre VI.

- L'étude de faisabilité du couplage des deux procédés, pour la dégradation et l'élimination du colorant RG12 est présentée dans le chapitre VII.

En conclusion une synthèse des résultats sera présentée, ainsi que les perspectives de ce travail.

Partie I : Synthèse bibliographique

Chapitre I

Pollution des eaux par les colorants

I.1. Introduction

A travers ce chapitre, une définition de la pollution et ces différentes classes sont exposées afin d'identifier les risques pour la santé liée à l'environnement. Dans ce chapitre, il sera question aussi de présenter les procédés utilisés dans l'industrie textile les différents produits chimiques utilisés lors de la coloration du tissu. Les différents impacts sur l'environnement causés par les rejets contenant les colorants textiles sont aussi cités. Les mesures, de point de vue législation, prises par les autorités algériennes pour régler les problèmes de pollution sont évoqués.

I.2 Enjeu de l'eau

L'eau est un défi majeur pour le XXI^e siècle. Les pénuries, la mauvaise qualité de l'eau ou le manque d'installations d'assainissement ont un impact négatif sur la sécurité alimentaire, la santé, et les conditions de vie des personnes défavorisées. Il est à noter que l'eau douce utilisable par l'homme regroupe les eaux de surface (baies côtières, lacs, fleuves, cours d'eau) et les eaux souterraines dans lequel 69 % de l'eau douce est stockée sous forme de glace ou de neige, 30 % de l'eau douce est stockée dans les aquifères et 1 % de l'eau douce est stockée sous forme d'eau de surface liquide dans les cours d'eau, les rivières, les fleuves, les lacs, etc [2].

Sa répartition dans le monde est un enjeu géopolitique important, faisant d'elle une ressource rare. Donc, il est primordial d'identifier les différents types de pollutions pouvant porter atteinte à la santé humaine et à l'écosystème, et ce afin de mettre en œuvre des traitements efficaces permettant de rendre les rejets conformes aux normes.

I.3.Types de polluants

Les rejets pharmaceutiques, colorants, détergents, désinfectants sont des molécules synthétiques produites industriellement de façon quotidienne et posent un sérieux problème environnemental, à cause de leur résistance au traitement biologique, et dans certain cas par absence des infrastructures de traitement des eaux. De ce fait, ces polluants vont se retrouver dans les cours d'eau, provoquant ainsi un déséquilibre de l'écosystème. Les pesticides et les hydrocarbures sont eux aussi considérés comme des polluants organiques dont la dangerosité vis-à-vis des milieux récepteurs est à prendre au sérieux.

I.3.1. Colorants

Un colorant est un élément qui possède, outre que sa propre couleur, la propriété de teindre, résultant d'une affinité entre la fibre et le colorant [3].

Cependant l'affinité du colorant pour la fibre est développée essentiellement pour les colorants qui ont un caractère acide et basique. Ces caractéristiques spécifiques augmentent la persistance

des colorants dans l'environnement et deviennent peu disposés pour la dégradation.

D'autre part, les matières colorantes ont généralement la capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible. En 1876, Witt confirmait que la transformation de la lumière blanche en colorée résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes « chromophores ». Plus ce groupe de chromophores a une facilité à donner un électron, plus la couleur est devenue plus claire. Cette couleur peut être plus intense ou même se changer par un autre groupe d'atomes appelés « auxochromes ».

En générale, les colorants se diffèrent par des combinaisons d'orbitales moléculaires. Les colorants consistent alors à un assemblage de groupes solubilisants, chromophores, auxochromes et des structures aromatiques conjugués [4].

I.3.2. Classification des colorants

Les colorants peuvent être classés selon leurs structures chimiques ou tinctoriales. La classification chimique est fonction de la structure chimique du colorant, plus précisément de la nature de son groupe chromophore. La classification tinctoriale est basée sur le mode d'utilisation et d'application de la couleur qui dépend à son tour du groupe auxochrome [5].

A. Méthode chimique de classification

Dans cette classification, on peut distinguer les colorants azoïques, qui ont pour groupe chromophore $-N=N-$, ils peuvent être mono-azoïque, diazoïques et polyazoïques. Ce type de produits représente 50% de la production mondiale des colorants [6].

B. Méthode tinctoriale de classification

Il est basé-sur la solubilité du produit dans le bain de la teinture, son affinité vers les fibres et la nature de sa fixation. On peut distinguer principalement les colorants acides (anioniques) qui sont solubles dans l'eau à cause du groupe carboxylate ou sulfonate. Ils sont capables de teindre quelques fibres acryliques (nylon, polyamide), les fibres animales (soie ou laine) en bain peu acide. L'affinité entre le colorant et la fibre est le résultat d'une liaison entre la partie sulfonique (acide) du colorant et un groupe amino de la fibre textile [7].

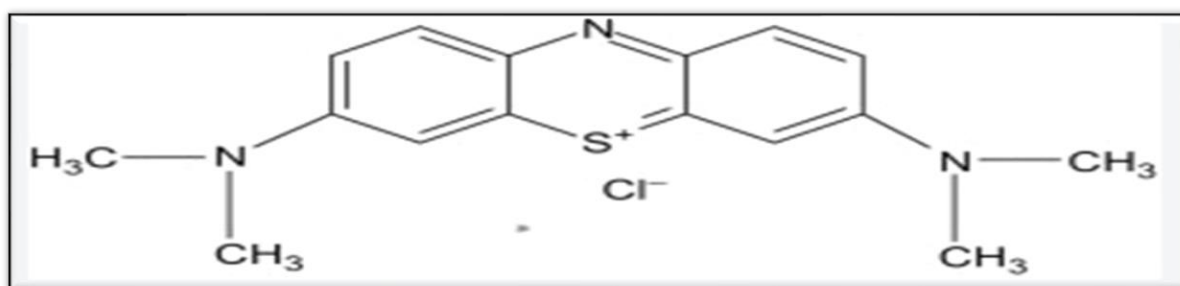
Les colorants basiques (cationiques) sont aussi solubles dans l'eau car ils sont des sels d'amines organiques. Les liaisons, dans ce cas, auront lieu entre les sites cationiques de colorant et les sites anioniques de la fibre. Selon le classement tinctorial, on peut distinguer, de plus, les colorants de cuve, les colorants directs, les colorants à mordants.

Dans la présente étude, le bleu de méthylène (BM) et le vert de cibacron appelé aussi réactif Green (RG12) ont été sélectionnés comme molécules cibles à dégrader /éliminer à partir des solutions synthétiques préparées.

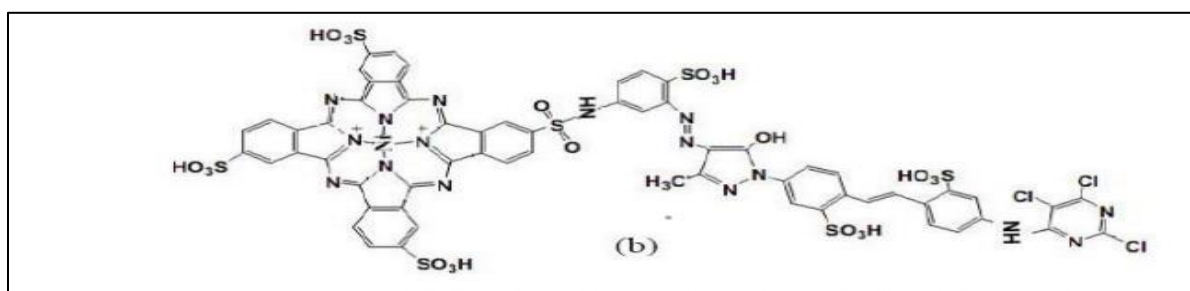
Le bleu de méthylène appelé aussi chlorure de méthyioninium, c'est un dérivé de phénothiazine, il est utilisé comme médicament pour le traitement de la méthémoglobinémie, qui peut résulter de l'ingestion de certains produits pharmaceutiques ou toxines [8]. Sa structure chimique est représentée dans la Fig.I.1. a.

Le réactif green est un colorant textile réfractaire de classe azoïque. Il est largement utilisé dans les industries de la teinture, du tissage, du tannage et du papier. C'est un composé aromatique avec une grande diversité structurale qui offre toujours un haut degré de stabilité photolytique, biologique et chimique ; en termes simples, ils résistent à la dégradation la Fig.I.1.b illustre sa structure chimique [9].

Autre que les colorants naturels, il existe des colorants synthétiques utilisés dans le domaine alimentaire et qui ont supplanté les colorants naturels. Depuis le milieu du XIXe siècle les recherches, menées, ont débouché sur la fabrication de nombreuses familles des colorants, où l'on trouve souvent des imitations de la structure chimique des colorants naturels [10].



(a)



(b)

Figure I.1. Structure chimique : (a) bleu de méthylène (BM), (b) réactif green (RG12)

I.3.2. Polluants inorganiques

Les métaux lourds sont considérés comme étant les principaux polluants inorganiques, ils peuvent être présents dans l'eau sous forme ionique, et l'origine de leur présence vient du phénomène d'érosion qui les met en solution lors de la circulation de l'eau.

Leur présence dans l'eau peut aussi être provoquée par les activités industrielles de l'homme telles que les industries électroniques ou par les activités métallurgiques, car celles-ci se trouvent généralement près des fleuves ou de la mer du fait de l'accessibilité de l'eau qui va servir au refroidissement des équipements, ou bien pour le lavage faisant de l'eau l'exutoire pour le rejet des différents effluents fortement pollués [11].

I.4. Effluents de l'industrie textile

L'industrie textile est un secteur très diversifié en termes de procédés et de produits, par conséquent, il engendre une pollution importante. Les rejets textiles sont caractérisés par de fortes concentration en polluants organiques et inorganiques tels que les sels, les métaux et les agents oxydants [12].

Teindre des textiles est une opération destinée à valoriser un produit, tout en présentant le risque d'agresser les fibres et de les dénaturer. Cette opération passe par une série d'étapes durant laquelle la matière à teindre (coton, fibre, la laine) est préparée avant sa coloration.

Les sels (NaCl, NaSO₃, sels d'ammoniaque), métaux (Cuivre, Chrome, Zinc, cadmium) sont fréquemment utilisés comme agents de fixation entre la fibre et le colorant sont également retrouvés dans les rejets [13].

Avec l'achèvement du procédé de coloration, un rinçage est effectué dans l'objectif d'éliminer le surplus de colorants non fixés sur le tissu à colorer [14].

A l'issue de ce processus, on se retrouve avec des rejets fortement pollués par des produits chimiques et des composés organiques récalcitrants [15].

I.5. Impact des rejets chargés en colorants sur l'homme et l'environnement

Le déversement excessif des effluents chargés en colorants dans les milieux aquatiques constitue un sérieux problème environnemental, en effet ces composés sont connus par leur toxicité liée principalement à leurs structures complexes et leurs poids moléculaires important qui leurs permettent de résister à la biodégradation, en outre leur accumulation.

Afin de déterminer les effets toxiques des colorants, plusieurs travaux de recherche ont été entrepris, les résultats publiés ont montré que les colorants azoïques peuvent provoquer des irritations de la peau et des dermites. Ils peuvent entraîner également des risques cancérigènes,

des tumeurs bénignes et malignes de la vessie et peuvent causer l'apparition d'hématomes *chez* l'homme [16].

Même aux faibles concentrations, certains colorants présentent un caractère toxique vis-à-vis du milieu aquatique provoquant la destruction directe des communautés aquatiques. Ils sont aussi responsables de l'inhibition de la photosynthèse, car les colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau [17].

L'ajout des sels pour augmenter la fixation des colorants contribue à l'enrichissement du milieu aquatique en azote (nitrates, ammonium) [18]. Ces sels sont utilisés comme nutriment pour les algues favorisent leur prolifération anarchique. La décomposition de ces algues par les bactéries mène à une réduction de la quantité d'oxygène dans les cours d'eau conduisant à la mort des poissons et l'apparition de mauvaise odeur [19].

D'autres polluants peuvent être retrouvés dans les effluents textiles, tels que le Zn, Cd, Cr et Cu utilisés dans l'étape de coloration pour augmenter le potentiel de fixation des colorants. Ces métaux lourds ont la caractéristique d'être non biodégradable et ont des effets néfastes sur l'environnement [20].

I.6. Règlementation et législation

Le rejet des effluents textiles est strictement encadré et réglementé par les décrets exécutifs N° 10-23, N°06-141 (voir annexe tableaux.AI.1 et AI.2) et N° 09-209 (voir tableau A.I.3), définissant l'ensemble des étapes de traitement des effluents collectés par un réseau d'assainissement, et permettant d'éliminer tout ou partie de leur charge polluante avec des procédés physiques, chimiques et biologiques, mis en œuvre dans une station d'épuration ainsi que les modalités de traitement et de surveillance de ces rejets. En effet , ces décrets stipulent que les rejets des eaux usées, autres que domestiques dans l'environnement, sont soumis à une autorisation octroyée par l'administration chargée des ressources en eau de la wilaya. Cette autorisation est accordée aux industriels ayant des rejets qui se conforment aux valeurs limites maximales.

I.7. Procédés classiques de traitement des colorants textiles

Les rejets de l'industrie textile sont caractérisés par de fortes colorations et variations du pH. En ce qui concerne leur traitement, on peut distinguer les traitements physiques, physico-chimiques, chimiques et biologiques, ces derniers sont à privilégier si l'effluent renferme de la matière organique biodégradable. Actuellement les recherches sont orientées vers le couplage des procédés conventionnels. [21 - 22].

I.7.1. Procédés physiques

I.7.1.1. Adsorption

C'est le procédé le plus utilisé dans le traitement des eaux usées, basé sur le contact entre l'effluent et les adsorbants poreux, de différents types [23-25].

La capacité de décoloration par adsorption sur charbon actif est maximale pour les colorants cationiques à mordant et les colorants acides, tandis qu'elle est très faible pour les colorants dispersés, directs, réactifs et les pigments [26].

I.7.1.2. Filtration membranaire

Les différentes techniques de filtration peuvent être appliquées comme procédés principaux ou après traitement pour la séparation et la purification des effluents colorés [27].

L'osmose inverse et la nanofiltration peuvent enlever les colorants réactifs hydrosolubles. La microfiltration retient les matériaux colloïdaux, tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une membrane écran. L'ultrafiltration s'applique à la réduction de la DCO et des solides en suspension, et ne se montre réellement efficace qu'en prétraitement ou en combinaison avec d'autres traitements [28].

I.7.1.3. Coagulation/floculation

Cette technique de traitement physico-chimique est utilisée pour abaisser davantage la DCO et la couleur avant un traitement biologique. Ce procédé est basé sur l'addition d'un coagulant qui forme des floccs avec les polluants organiques. Les floccs formés sont ensuite éliminés par décantation et filtration [29].

I.7.2. Procédés chimiques

Ces procédés s'appliquent aux colorants en faible concentration et qui résistent aux traitements de biodégradation. L'oxydation et la réduction sont les méthodes chimiques les plus connues. Les réactifs les plus utilisés pour le traitement d'oxydation sont H_2O_2 , O_2 , O_3 , Cl_2 , $NaOCl$ et MnO_4 , et pour la réduction le $Na_2S_2O_4$. L'oxydation chimique conduit à la destruction ou la décomposition de la molécule du colorant [30].

I.7.3 Procédés biologiques

Le traitement des eaux usées par voie biologique est la méthode d'assainissement la plus répandue dans le monde. Cette technologie utilise différents types de bactéries et autres micro-organismes pour éliminer les composés organiques. Ce type de traitement est conseillé pour l'épuration des eaux très colorées et riches en nutriments, tels que les sucres, graisses et protéines. Après la dissolution des éléments organiques, une deuxième étape de traitement de l'eau permet

d'éliminer l'ammoniaque de manière biologique grâce à des bactéries autotrophes nitrifiantes [31].

I.8 Conclusion

Les industries textiles, et plus particulièrement les phases de teinture et d'ennoblissement, utilisent plusieurs produits chimiques, nuisibles pour la santé humaine comme certains colorants azoïques cancérogènes, et engendrent une pollution du milieu aquatique.

Pour faire face à ce préjudice environnemental plusieurs méthodes de traitements de type physiques, chimiques et biologiques ont été développées. Justement, c'est dans ce contexte, que ce travail de thèse a été entrepris pour apporter une contribution dans le domaine de traitement des eaux polluées par les colorants.

Chapitre II

Généralités sur les procédés de biosorption et de photocatalyse hétérogène

II.1. Introduction

La biosorption est un autre type de procédé physique qui permet l'utilisation de matériau issue d'espèces vivante (procédé actif) ou morte (procédé passif) dans l'épuration des eaux. Ça disponibilité et son faible coût, ont attiré la convoitise des chercheurs dans le but de remplacer le charbon actif et utilisé un procédé plus avantageux. En effet les biosorbants peuvent être d'origine aquatique, biologique comme les bactéries ou bien des polymères comme les polysaccharides. Au cours de la dernière décennie, de nombreuses études de biosorption ont renforcé l'intérêt de cette technique pour résoudre les problèmes de pollution environnementale.

II.2. Définition de la biosorption

Le mot biosorption est composé du préfix bio ainsi que du mot sorption un terme utilisé pour décrire un phénomène physico-chimique dans lequel une substance est liée à une autre. L'utilisation du préfix bio désigne l'implication d'une entité biologique dans le processus [32], mais le mot sorption est un terme utilisé pour décrire le phénomène d'adsorption et d'absorption à la fois. L'absorption est l'incorporation d'une substance d'un état différent dans une autre ayant aussi un état différent (gaz absorbé par un liquide) ; alors que l'adsorption est l'accumulation d'une substance à la surface d'une autre. Beaucoup de chercheurs considèrent la biosorption comme une autre catégorie de l'adsorption, où l'adsorbant est une espèce biologique, biomasse morte ou vivante [33]. Dans lequel le procédé d'élimination peut être passif avec l'utilisation d'une biomasse et des fragments de tissu mort ou active dans le cas de l'utilisation d'une biomasse vivante (bioaccumulation) accumulation du Zinc dans les lentilles d'eau [34]. La biosorption est présentée dans la littérature comme un procédé rapide, sélectif et efficace, opérant à des pH compris entre 3-9 et des températures entre 4-90 °C [35].

En effet la biosorption est un procédé qui ne nécessite pas un coût d'investissement élevé, auquel le matériau biologique peut être obtenu à partir des déchets agricoles, industriels, ou bien disponible comme ressource naturelle inépuisable, biomasse végétale dans notre cas.

Cette technique offre les avantages d'avoir un adsorbant avec un coût réduit, un bon rendement, sans l'utilisation de produit chimique ou d'élément nutritif [36].

La biosorption correspond à l'utilisation des matériaux biologiques pour la fixation des polluants par adsorption. L'évaluation du potentiel d'utilisation de ces matériaux vise à les proposer en tant qu'alternative aux méthodes conventionnelles employées pour le traitement des effluents contenant des ions métalliques et des colorants du fait de leurs coûts élevés.

Cependant une variété de biomatériaux considérable ont été évalués comme biosorbant pour l'élimination de divers polluants telle que : les déchets agro-industriels [37], les boues [38], les

polysaccharides [39], les matières d'origine végétale [40-42] et les biopolymères [43-44]. Actuellement, beaucoup de recherches sont orientées vers l'application de ces biomatériaux dans des colonnes à lit fixe, permettant un avantage de pratiquer le processus de biosorption à grande échelle. [45-46].

II.3. Prétraitement des biosorbants

En vue d'améliorer les capacités d'adsorption des supports biologiques, plusieurs chercheurs se sont employés à modifier les propriétés de ces matériaux. Dans la plupart des cas, les traitements appliqués ont souvent entraîné une amélioration de la tenue mécanique, parallèlement à une augmentation de la capacité d'adsorption. En effet les modifications chimiques altèrent les groupements fonctionnels de la biomasse et sa morphologie de surface favorisant ainsi la fixation des polluants. Les différentes méthodes de modification citées dans la littérature sont l'estérification, la polymérisation par greffage, l'enrobage, les traitements avec des acides, alcalis, méthanol, tensioactifs cationiques, formaldéhyde ou phosphate de triéthyle et nitrométhane. [47-50]. Les modifications appliquées à la biomasse morte, peuvent être également appliquées à une biomasse vivante, par modification génétique, qui permet l'introduction de gènes dans la biomasse permettant d'augmenter la résistance à l'effet toxique de certains polluants, ou qui augmentent l'absorption des polluants. [51-54].

II.4. Présentation de la biomasse



Figure. II. 1. Images de la biomasse : tiges de bambou.

Le choix approprié de l'adsorbant est basé sur son efficacité, son coût de préparation et son impact environnemental. Dans la présente étude le BAC (bambou activé chimiquement) est un biosorbant activé, préparé en transformant une biomasse végétale « tiges de bambou » par voie chimique à l'aide de saumure provenant d'une usine de dessalement. Il est utilisé pour éliminer

des colorants textiles (bleu de méthylène : MB et vert de cibacron : RG12) à partir des solutions aqueuses.

Le choix de la matière première ou précurseur pour préparer un adsorbant est une étape clé du procédé d'adsorption. En effet, les matériaux issus de ressources fossiles et le bois transformé en charbon actif ne sont pas des sources renouvelables, et leur utilisation comme adsorbants peuvent avoir un impact négatif sur l'écosystème. Le bambou est une biomasse qui présente certains avantages en raison de sa rapidité de croissance, plantation extensive et rendement élevé, ce qui lui permet d'être utilisé dans l'industrie des produits en bambou et ses dérivés sans appauvrissement significatif du matériau [55]. La bibliographie révèle également que la plupart des études, utilisant le bambou comme précurseur, se sont concentrées sur sa transformation en charbon actif, [56-59], ou biochar [60-63].

Selon la littérature, peu de travaux ont été consacrés à l'utilisation du bambou comme biosorbant sans aucun traitement. [64-66].

Cependant, d'un point de vue composition, le bambou est très proche du bois, ce qui en fait une source potentiellement précieuse pour un adsorbant efficace. Les principaux constituants des chaumes de bambou sont la cellulose (52-60%), l'hémicellulose (20- 25 %) et la lignine (20-30 %), qui représentent 90 % de la masse totale [67].

Ces composés ont un rôle important dans l'adsorption, ils sont considérés comme des polymères naturels, contenant divers groupes fonctionnels (carboxyle, aromatique, alcool, hydroxyle, aldéhyde, etc.), ces groupes fonctionnels disponibles expliquent le potentiel des tiges de bambou dans la dépollution des effluents chargés de colorants [68].

La teneur en oxygène et en carbone des espèces de bambou est d'environ (44%) [69].

Les fonctions oxygénées peuvent améliorer significativement les performances de l'adsorbant. En effet, la bibliographie révèle également que les principaux produits chimiques utilisés comme agents d'activation pour préparer les adsorbants peuvent être des acides (H_3PO_4 , H_2SO_4 , HCl), des alcalis (KOH , $NaOH$) ou des sels ($ZnCl_2$, $AlCl_3$, $CaCl_2$, K_2CO_3). Afin d'éliminer ces polluants, la mise en œuvre de nouveaux traitements chimiques des biomasses végétales permet de développer des adsorbants innovants et dans certains cas, améliorer ces capacités d'adsorption. Cependant, la saumure issue du dessalement, qui se caractérise par un haut degré d'alcalinité, pourrait être un agent potentiel d'activation de surface. La saumure est généralement rejetée dans l'environnement par plusieurs méthodes, dont le rejet dans les eaux de surface, le drainage, l'élimination et l'injection dans des puits plus profonds des bassins d'évaporation et l'épandage.

Dans le cadre, outre la possibilité de contribuer à résoudre le problème de la gestion du haut courant de salinité, il est possible d'utiliser la saumure comme effluent de valeur. Dans cette étude, une contribution pour résoudre le problème du rejet de saumure dans l'environnement est suggérée. Ainsi, pour fins de valorisation, la saumure est utilisée comme agent d'activation chimique dans la préparation d'un adsorbant efficace avec une structure poreuse appréciable. Compte tenu de la forte teneur en sel de la saumure et de l'utilisation de divers sels dans l'activation chimique conventionnelle des adsorbants, il est donc alors intéressant d'évaluer la faisabilité du processus d'activation du biosorbant par cet effluent, et de montrer que l'adsorbant préparé possède une certaine capacité à absorber des colorants à partir d'une solution aqueuse [70].

II.5. Mécanisme de la biosorption

La nature exacte des différentes interactions intervenant dans le procédé de biosorption est très peu connue [71]. Une grande variété de mécanismes chimiques et physiques peut être impliquée comme l'adsorption, la précipitation, la complexation et le phénomène d'échange d'ions.

La récupération d'un polluant (organique ou inorganique) en solution aqueuse par ce procédé a fait l'objet d'un grand nombre de publications. Les biosorbants utilisés présentent des compositions chimiques diverses, qui dépendent principalement de leur origine mais aussi de leur mode de préparation. Les groupes aminés (-NH₂), carboxyliques (-COOH), phosphates (-PO³⁻₄) et sulfates (-SO²⁻₄) constituent les principaux groupes fonctionnels qui vont intervenir au niveau de la fixation des polluants organiques [72].

L'affinité et la spécificité des agents biosorbants vis-à-vis des polluants vont dépendre des propriétés chimiques des sites actifs. Les processus physico-chimiques à l'interface solide/liquide, qui peuvent permettre la fixation des polluants, sont :

Adsorption : C'est un phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules se fixent sur la surface solide d'un substrat selon divers processus. Certains minéraux, comme les argiles ou les zéolites, sont d'excellents adsorbants, grâce à leurs très grandes surfaces spécifiques. On appelle désorption la transformation inverse de l'adsorption, par laquelle les molécules ou des atomes adsorbés se détachent du substrat. On distingue deux types d'adsorption, selon les mécanismes mis en jeu.

Précipitation : C'est le passage d'une espèce de l'état dissous à l'état solide. Les métaux peuvent précipiter dans l'eau des pores ou à la surface des particules solides. Dans un milieu naturel, les polluants précipitent principalement sous forme d'hydroxyde, de carbonates, de phosphates ou de sulfures.

Complexation : On parle de complexation de surface lorsqu'un ion métallique réagit avec un groupement anionique qui fonctionne comme un ligand inorganique (comme OH^- , Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-}) ; ainsi ces sites de surface forment des liaisons chimiques avec les ions en solution.

Echange d'ions : le phénomène d'échange ionique au sens large correspond au remplacement d'un ion fixé sur le solide par un autre en solution.

II.6. Modélisation des isothermes et cinétique de la biosorption

De nombreux modèles théoriques ont été développés pour décrire les isothermes d'équilibre d'adsorption. Ils sont classés selon le nombre de paramètres qu'ils comportent. Les plus utilisés sont les modèles à deux paramètres (Langmuir, Freundlich et Temkin), et ceux à trois paramètres (Sips Toth et Redich-Peterson). Les formules de ces modèles utilisés dans la présente étude sont regroupées dans le tableau II.1. Pour évaluer l'adéquation des modèles mathématiques aux données expérimentales, certaines fonctions d'erreur connues basées sur le calcul de la différence entre les valeurs expérimentales de la quantité de colorant adsorbée ($q_{e, \text{exp}}$) et celles calculées ($q_{e, \text{cal}}$) à partir de ces modèles donnés sous différentes formes ont été appliquées. Le tableau II.2 liste les fonctions d'erreur utilisées dans cette étude. Les formules de ces fonctions sont largement connues dans le domaine de la régression non linéaire.

Tableau.II.1. Modèles des isothermes appliqués. [73 -74]

Modèles d'isothermes à deux paramètres	
Langmuir	
$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$ (Eq. II. 1)	<p>q_e Quantité adsorbée à l'équilibre (mg.g⁻¹);</p> <p>C_e Concentration de l'adsorbat dans la solution à l'équilibre (mg.L⁻¹);</p> <p>q_{max} Capacité maximale d'adsorption (mg.g⁻¹);</p> <p>K_L Constante de Langmuir (L.mg⁻¹);</p>
Freundlich	
$q_e = K_F C_e^{1/n}$ (Eq. II. 2)	<p>K_F Constante de Freundlich (mg^{1-(1/n)} L^{1/n} g⁻¹);</p> <p>n Intensité d'adsorption ;</p> <p>C_e Concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg.L⁻¹);</p>
Temkin	
$q_e = \frac{RT}{\Delta Q} \ln(K_0 C_e)$ (Eq. II. 3)	<p>R Constante universelle de gaz parfait (kJ mol⁻¹ K⁻¹);</p> <p>T Température (K) ;</p> <p>ΔQ Variation de l'énergie d'adsorption (kJ mol⁻¹);</p> <p>K_0 Constante de Temkin (L mg⁻¹);</p>
Modèles d'isothermes à trois paramètres	
Redlich-Peterson	
$q_e = \frac{a_{R-P} C_e}{1 + K_{R-P} C_e^b}$ (Eq. II. 4)	<p>a_{R-P} 1^{ere} constante de l'isotherme Redlich–Peterson (L. g⁻¹);</p> <p>K_{R-P} 2^{eme} constante de l'isotherme Redlich–Peterson (L.mg⁻¹)^β;</p> <p>b_{R-P} Exposant qui varie entre 0 et 1;</p>
Toth	
$q_e = \frac{q_{ts} C_e}{(1/K_T + C_e^{m_T})^{1/m_T}}$ (Eq. II. 5)	<p>q_{ts} Capacité d'adsorption maximale de Toth (mg.g⁻¹);</p> <p>K_t Constante d'équilibre de Toth ;</p> <p>m_t Exposant du modèle de Toth ;</p>
Sips	
$q_e = \frac{q_{ms} K_S C_e^{m_S}}{1 + K_S C_e^{m_S}}$ (Eq. II. 6)	<p>q_{ms} Capacité d'adsorption maximale de Sips (mg.g⁻¹);</p> <p>K_S Constante de Sips (L .g⁻¹);</p> <p>m_S Exposant du modèle de Sips .</p>

Tableau.II.2. Fonctions d'erreur appliquée. [73-75]

Chi2 (χ^2)	$\sum_{i=0}^n \left[\frac{(q_{e, \text{exp}} - q_{e, \text{cal}})^2}{q_{e, \text{cal}}} \right]_i$	(Eq. II. 7)
Fonction d'erreur fractionnaire composite (HYBRID)	$\frac{100}{n-p} \sum_{i=1}^n \left[\frac{(q_{e, \text{exp}} - q_{e, \text{cal}})^2}{q_{e, \text{exp}}} \right]_i$	(Eq. II. 8)
Somme absolue de l'erreur (EABS)	$\sum_{i=1}^n \text{abs} (q_{e, \text{exp}} - q_{e, \text{cal}})_i$	(Eq. II. 9)

n est le nombre de paramètres de l'isotherme.

La cinétique de biosorption a été étudiée à l'aide des modèles de pseudo-premier ordre, de pseudo-second ordre et la diffusion Intraparticule. Les différents modèles cinétiques utilisés dans cette étude sont cités dans le tableau II.3. L'écart entre les données expérimentales et les valeurs prédites par le modèle est déterminé par la valeur du coefficient de détermination (R2) ; ainsi, plus R2 est proche de l'unité, plus le modèle est adéquat pour décrire correctement la cinétique de biosorption.

Tableau.II.3. Modèles cinétiques d'adsorption. [73 -74]

Pseudo-premier ordre $\log(q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{k_1}{2.303} \right) t$ (eq. II. 10)	k_1 Constante de vitesse du modèle de pseudo premier ordre (min^{-1}); q_e Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg. g^{-1});
Pseudo-second ordre $\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$ (eq. II. 11)	k_2 Constante de vitesse du modèle de pseudo second ordre ($\text{g mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$); q_e Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg. g^{-1});
diffusion Intra-particulaire $q_t = k_p t^{0.5} + C$ (eq. II. 12)	k_p Constante de vitesse du modèle de diffusion intra-particulaire ($\text{mg (g} \cdot \text{min}^{0.5})^{-1}$); C Épaisseur de la couche limite (mg. g^{-1});

II.7. Thermodynamique de la biosorption

L'étude thermodynamique de biosorption est basée sur la détermination de trois grandeurs thermodynamiques à savoir la variation de l'énergie libre de Gibbs standard (ΔG°), de l'enthalpie standard (ΔH°) et de l'entropie (ΔS°).

L'énergie libre de Gibbs standard (ΔG°) est une fonction d'état introduite par Willard Gibbsen en 1870. Elle est associée au deuxième principe de la thermodynamique. Dans un processus de la biosorption, cette énergie permet d'évaluer la spontanéité de la réaction. Autrement dit si $\Delta G^\circ < 0$, la réaction est thermodynamique spontanée. D'autre part, la biosorption est supposée plus favorable à des températures élevées si la négativité de ΔG° augmente avec l'augmentation de la température [76].

Cette énergie est calculée à l'aide de l'éq II.13 en utilisant le coefficient k_c calculé à partir de l'éq II.14

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(K_c \cdot \rho) \quad (\text{Eq. II.13})$$

$$K_c = \frac{q_e}{C_e} \quad (\text{Eq. II.14})$$

Avec :

K_c : la constante d'équilibre thermodynamique ($L \cdot g^{-1}$) ;

ΔG° : l'énergie libre standard ($kJ \cdot mol^{-1}$) ;

T : la température absolue (K) ;

R : la constante universelle des gaz ($8,314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$) ;

ρ : la densité de l'eau ($g \cdot L^{-1}$) ;

ΔS° : l'entropie standard ($kJ \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$) ;

ΔH° : l'enthalpie standard ($kJ \cdot mol^{-1}$).

q_e : la quantité d'adsorbat adsorbé par unité de poids d'adsorbant à l'équilibre ($mg \cdot g^{-1}$) ;

C_e : la concentration de soluté dans la solution à l'équilibre ($mg \cdot L^{-1}$)

L'enthalpie standard ΔH° est la mesure de l'énergie du système qui peut être dégagée sous forme de chaleur. Lors de l'adsorption, cette énergie correspond à la quantité de chaleur émise ou absorbée durant ce processus. Le type de la réaction pourra être déterminé selon le signe de (ΔH°). Si la valeur (ΔH°) < 0 , la réaction est exothermique, et si elle est positive, la réaction est endothermique. Le type d'adsorption pourra aussi être identifié selon la valeur ΔH° , une valeur entre 2 et 30 kJ /mol correspond à une physisorption, or une entre 20 et 400 kJ/mol correspond à une chimisorption [77].

L'entropie standard ΔS° permet d'obtenir des informations sur l'interface solide-liquide ainsi que l'infinité adsorbat-adsorbant durant le processus d'adsorption.

Ce processus est dit spontané et réversible, avec une affinité adsorbat-adsorbant et un désordre dans l'interface solide-liquide si la valeur de ΔS° est positive. Dans le cas contraire, il y aura une diminution dans le désordre à l'interface solide-liquide [78].

L'équation, de Van 't Hoff (Eq.II.15) permet de calculer l'enthalpie (ΔH°) et l'entropie standard (ΔS°).

$$\ln(K_c \rho) = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (\text{Eq. II.15})$$

II.8. Analyse des données de biosorption en colonne

La mise en œuvre d'un procédé d'adsorption en lit fixe est fondamentalement liée à la compréhension de la masse phénomènes de transfert et analyse des courbes de percée, dans lesquelles le rapport de la concentration en BM entre la sortie (C_t) et l'entrée (C_0) de la colonne est tracée en fonction du temps. L'application de modèles cinétiques préétablis tels que ceux de Thomas et Yoon-Nelson, et le calcul de les paramètres de performance du (CAB) en colonne à lit fixe, tels que le temps de passage (t_r), le temps d'épuisement (t_s), rendement d'adsorption (Y), volume total traité à saturation (V_{eff}), quantité totale adsorbée (q_{tot}) et quantité totale de BM envoyé à la colonne (mt_{tot}) permettent la meilleure analyse de la courbe de percée et de concevoir l'adsorption la plus efficace processus possible. Leurs expressions mathématiques sont répertoriées dans le tableau II.4.

Tableau.II.4. Paramètres de performance et modèles cinétiques de la colonne lit fixe [79].

Paramètre	Désignation
t_o and t_s (min)	Temps de repture et de saturation : temps auquel l'effluent sortant de la colonne atteint respectivement 5 % et 95 % de sa concentration initiale.
$V_{eff} = Q_v \cdot t_e$ (Eq .II.16)	Volume d'effluent total récupéré en sortie de colonne lorsque la saturation est atteinte (ml). Q_v est le débit volumétrique (mL.min ⁻¹).
$m_{tot} = \frac{C_0 Q_v t_{tot}}{1000}$ (Eq .II.17)	Quantité totale adsorbée (mg). C_0 : concentration initiale en polluant (mg.L ⁻¹). t_{tot} : temps d'écoulement total (min).
$m_{ads} = \frac{C_0 Q_v}{1000} \int_0^{t_{tot}} \left(1 - \frac{c_t}{C_0}\right) dt$ (Eq .II.18)	Masse d'adsorbant adsorbée (mg)
$MTZ = z * \left(\frac{t_e - t_b}{t_e}\right)$ (Eq .II.19)	La zone du lit où se produit l'adsorption laquelle la concentration de l'effluent passe de la concentration de percée C_b à la concentration de saturation C_e Z : hauteur du lit
$q_t = \frac{m_{ads}}{m_a}$ (Eq .II.20)	Capacité d'adsorption du lit d'adsorbant (mg.g ⁻¹) m_a masse d'adsorbant (g)
$Y\% = \frac{m_{ads}}{m_{tot}} * 100$ (Eq .II.21)	Rendement d'adsorption
Modèle de Thomas	
$\frac{c_t}{c_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\left(\frac{K_{Th} q_0 W}{Q_v}\right) - K_{Th} C_0 t\right)}$ (Eq .II.22)	K_{Th} : Constante de Thomas (mL (min mg) ⁻¹) q_0 : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg.g ⁻¹) C_0 : Concentration initiale du BM //RG12(mg.L ⁻¹) C_t : Concentration résiduelle du BM/RG12 à temps t (mg.L ⁻¹) W : Masse d'adsorbant (g). Q_v : Débit d'alimentation (mL.min ⁻¹).
Modèle de Yoon –Nelson	
$\frac{c_t}{c_0} = \frac{1}{1 + \exp(K_{YN}(\tau - t))}$ (Eq .II.23)	K_{YN} : Constante de Yoon–Nelson (min ⁻¹); τ : Temps à 50% de saturation (min)

II.9. Aperçu sur la photocatalyse hétérogène

II.9.1. Définitions et principe

Les procédés d'oxydation avancés (POA) font partie des techniques de traitement chimique les plus puissantes, fréquemment utilisées pour l'élimination des polluants organiques.

La dégradation photocatalytique est un procédé d'oxydation avancée qui implique la photoexcitation d'un semi-conducteur par absorption de la lumière et la réaction avec une molécule en phase adsorbée. Elle donne lieu à des modifications électroniques au niveau de sa structure, engendrant la formation de radicaux responsables de réactions d'oxydoréduction avec différents composés adsorbés à sa surface [80].

Le photocatalyseur est un semi-conducteur possédant une bande d'énergie interdite, qui se trouve entre deux bandes d'énergies, une bande complètement remplie (gamme d'énergie inférieur), appelée « bande de conduction ». Les matériaux catalyseurs employés sont des semi-

conducteurs à large bande interdite ou "gap", bien souvent des oxydes ou des sulfites (TiO_2 , ZnO , CeO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , CdS , ZnO , etc.).

La dégradation photocatalytique est un procédé dans lesquels des radicaux hydroxyles sont générés par irradiation de la lumière UV sur un catalyseur, pouvant conduire à une minéralisation ou à la formation d'intermédiaires plus biodégradables.

Le TiO_2 est le catalyseur le plus communément utilisé, car il présente une stabilité photochimique et une activité photocatalytique dans un large domaine de pH. Son application pour la dégradation d'une large gamme de molécules organiques, notamment les colorants, a été largement rapporté dans la littérature [81].

La photocatalyse repose sur l'absorption, par un semi-conducteur, d'une radiation lumineuse d'énergie supérieur ou égal à la largeur de la bande interdite " Gap" correspondante à l'énergie « E_g » du semi-conducteur.

Cette absorption d'énergie engendre l'excitation d'un électron de la bande de valence (liés à leurs atomes) vers la bande de conduction, et devenir des électrons de conduction. La place laissée vacante dans la bande de valence est appelée lacune électronique ou « trou ». Il y a 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 [82].

II.9.2. Description du photocatalyseur TiO_2

Le dioxyde de titane peut exister sous trois formes cristallines principales distinctes le rutile (structure tetragonale), l'anatase (structure tetragonale) et la brookite (structure orthorhombique). Seuls le rutile et l'anatase jouent un rôle dans les applications photocatalytiques, la brookite n'est jamais employée du fait de sa rareté. Anatase montre une activité photocatalytique supérieure à celle du rutile, c'est également une forme de dioxyde de titane cristallisant dans le système quadratique. Les mailles sont représentées sur la figure (II.2). [83].

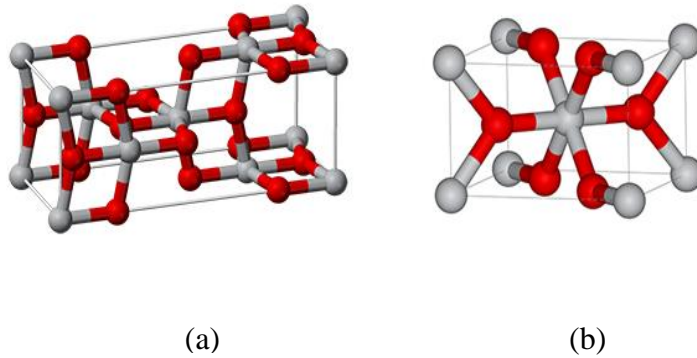


Figure. II.2. Structure cristalline des deux formes allotropiques les plus courantes de TiO₂ : anatase (a) et rutile (b)

II.9.3. Principes de la photocatalyse et voies mécanistiques

Le processus photocatalytique repose sur l'excitation de TiO₂ par un rayonnement lumineux de longueur d'onde inférieure à 387 nm, ce qui correspond à une énergie supérieure ou égale à la largeur de la bande interdite (3,2 eV) [84].

La figure (II.3), illustre le principe de la photocatalyse hétérogène sur une particule de semi-conducteur.

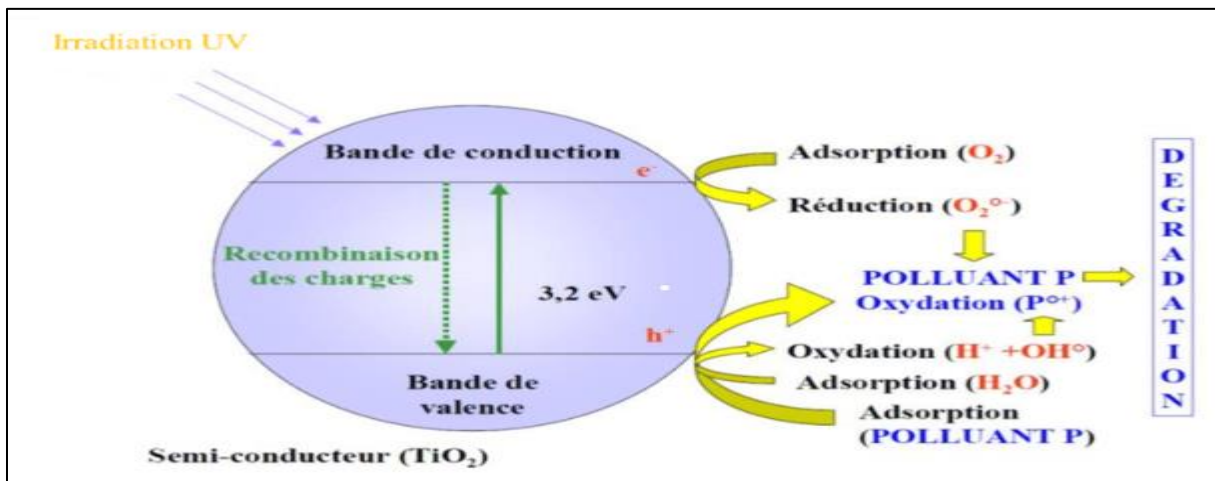
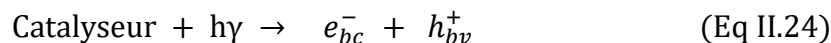


Figure. II.3. Schéma des principaux processus se déroulant à la surface d'une particule de semi-conducteur [85].

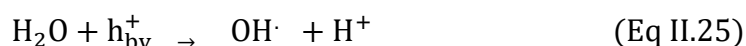
Diverses études portées sur la dégradation photocatalytique confirment l'efficacité de cette technique pour la dégradation des composés organiques. [86-88].

En effet, la décoloration photocatalytique d'un colorant suit le mécanisme suivant :

Lorsqu'un catalyseur est exposé aux rayons UV, les électrons passent de la bande de valence à la bande de conduction. Par conséquent, une paire électron-trou est produite (Eq II.24) [89].



Où e^-_{bc} et h^+_{bv} sont respectivement /les électrons de la bande de conduction et les électrons de la bande de valence. Ces deux entités peuvent migrer vers la surface du catalyseur, où ils peuvent entrer dans une réaction d'oxydoréduction avec d'autres espèces présentes à la surface. Dans la plupart des cas, le h^+_{bv} peut facilement réagir avec H_2O lié à la surface pour produire des radicaux $OH\cdot$ tandis que e^-_{bc} peut réagir avec O_2 pour produire un anion radical super oxydes d'oxygène [90]



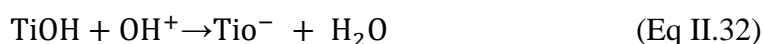
Cette réaction empêche la combinaison de l'électron et du trou qui sont produits dans la première étape. Les ions $OH\cdot$ « $OH\cdot$ » et « $O_2\cdot^-$ » sont produits de la manière décrite par les équations (Eq II. (27), (28)). Ils peuvent alors réagir avec le colorant pour former d'autres espèces qui sont responsables de la décoloration du colorant. (voir Eq II. (29), (30)).



II.9.4. Paramètres influençant le processus photocatalytique

II.9.4.1. Potentiel d'hydrogène de la solution colorée (pH)

Le pH a un effet important sur l'efficacité de la photodégradation des colorants. La variation du pH de la solution modifie la charge de surface des particules de TiO_2 et déplace les potentiels des réactions catalytiques. En conséquence, l'adsorption du colorant sur la surface change, ce qui entraîne une modification de la vitesse de réaction. Par exemple la surface du titane peut être protonée ou déprotonée selon les réactions suivantes :



Ainsi, la surface du titane restera chargée positivement en milieu acide et négativement en milieu alcalin. Le dioxyde de titane aurait une activité oxydante plus élevée à un pH plus bas, mais l'excès de H^+ à un pH très bas peut diminuer la vitesse de réaction. Par exemple, acid yellow17 (un colorant anionique) se dégrade davantage à un pH = 3 [91]. Tandis que l'Orange II et l'Amidon Black 10B ont montré une dégradation maximale à pH = 9 [92].

II.9.4.2. Dose de semi-conducteur

La dégradation du colorant est également influencée par la dose de photocatalyseur. La dégradation du colorant augmente avec l'augmentation de la dose du catalyseur entraînant une augmentation de nombre de sites actifs à la surface du photocatalyseur.

Cela engendre également une augmentation du nombre de radicaux OH^\cdot , qui peut participer à la décoloration réelle de la solution colorée. Au-delà d'une certaine limite de quantité de catalyseur, la solution devient trouble et bloque ainsi la pénétration des rayonnements UV ce qui induit à ralentir la réaction chimique, menant à une diminution du rendement de dégradation [93].

II.9.4.3. Concentration initiale du colorant

Dans une réaction photocatalytique le rendement de dégradation diminue avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant [94]. Cela, peut être interprétée par l'importance croissante de l'effet écran du polluant, rendant ainsi les photons indisponibles pour le TiO_2 , ou par une forte adsorption du polluant qui couvre alors une partie considérable des sites actifs, et par conséquent réduire la vitesse de formation des radicaux hydroxyles.

II.9.4.4. Température

Plusieurs travaux ont rapporté l'effet de la température sur le processus photocatalytique [95-97]. **Généralement**, une augmentation de la température est accompagnée par une augmentation de la recombinaison des porteurs de charge ainsi que le processus de désorption des espèces réactives adsorbées, résultant ainsi une diminution de l'activité photocatalytique. Ceci est confirmé avec l'équation d'Arrhenius, pour laquelle la constante de vitesse apparente du premier ordre K_{app} devrait augmenter linéairement avec $\exp(-1/T)$.

II.10. Études antérieures sur l'élimination et la dégradation du colorant étudié

Le colorant utilisé dans cette étude est un colorant azoïque, le vert de cibacron (RG12). Dans cette partie, nous présentons les données bibliographiques sur les différentes techniques utilisées pour dégrader ce colorant. Dans ce qui suit, nous citons quelques exemples avec un résumé des résultats trouvés concernant la dégradation de ce colorant.

K. Benabbas et al [97] ont étudié la capacité de biosorption du colorant en utilisant une biomasse prétraitée à l'acide Lemna minor (BM-H₃PO₄) auquel cette biomasse a été utilisée comme support pour le chargement des nanoparticules de CuO, pour étudier la capacité de biosorption du colorant et les performances photocatalytiques sous lumière visible artificielle. Les résultats ont montré que les groupes fonctionnels NH₂ et PO de (BM-H₃PO₄) peuvent attirer les ions cuivre (Cu²⁺), ce qui peut faciliter le chargement des nanoparticules de CuO. Par conséquent, des nanoparticules plus petites d'un diamètre moyen de 21 nm ont été obtenues. Il a également été constaté que lorsque le CuO était incorporé dans le BM-H₃PO₄ dans un rapport massique approprié de 0,4, l'efficacité de la biosorption était multipliée par 3 par rapport au BM-H₃PO₄ et atteignait un maximum de 91 %, à une concentration de colorant de 20 mg/L, pH de la solution égal à 5 et une température ambiante de 25 °C. De plus, le BM-H₃PO₄ modifié par CuO présente une meilleure activité photocatalytique que le CuO pur en présence de H₂O₂ et d'une irradiation à la lumière visible, où le colorant a été complètement éliminé et minéralisé après 240 min, comme en témoigne la mesure de la DCO. La régénération photocatalytique montre également que l'efficacité de biosorption a été maintenue à 91% Cibacron sur 3 cycles, indiquant la capacité d'auto-régénération importante du biosorbant.

N. Khellaf et al [98] ont étudié la biodégradation des polluants organiques par les boues activées (SA) en présence de glucose (2 g/L) comme source de carbone supplémentaire a été étudiée. L'AS (sans pré-acclimatation) a été librement suspendu dans des conditions aérobies. Trois colorants organiques représentatifs de l'industrie textile algérienne ont été sélectionnés : Cibacron Marine (CN), Solophenyl Scarlet (SS) et Green (CG). Les résultats ont montré qu'après 10 jours d'incubation, l'AS présentait de bonnes capacités de biodégradation atteignant des pourcentages d'élimination allant de 50,3 % à 89,4 % et réduction de la DCO allant de 93,1 % à 98,3 %.

En particulier, le colorant textile CN a été éliminé jusqu'à 89% avec réduction élevée de la DCO (94,7 %). Le développement microbien stimulé par le glucose atteint donc efficacement la décoloration des solutions contaminées et la dégradation des polluants. Bien qu'il soit supposé que les colorants peuvent être dégradés uniquement dans des conditions anaérobies, le traitement des eaux usées par AS apparaît donc adapté à l'élimination de différents types de teintures textiles avant décharge finale.

H. Zeghioud et al [99] ont étudié également la dégradation du colorant textile industriel récalcitrant (Reactive green 12) en solution aqueuse par du polyester imprégné de TiO₂ à température ambiante. La charge de TiO₂ sur le polyester a été optimisée à l'aide de différents

prétraitements de polyester (activation de surface par plasma et photons UV-C). Les prétraitements de surface appliqués ont conduit à une microstructure, des tailles cristallines et des activités photocatalytiques légèrement différentes.

Les deux tests de catalyseur n'ont montré aucune activité photocatalytique pour le polyester prétraité au plasma radiofréquence (désormais appelé « plasma RF ») sous la lumière visible et une activité inférieure par rapport aux tissus imprégnés prétraités aux UVC sous la lumière UV. Cela a été attribué à l'agrégation de TiO_2 à la surface du polyester activé par plasma RF. Cependant, les performances photocatalytiques du catalyseur activé par UV-C ont été étudiées en étudiant les conditions de réaction optimales telles que la concentration initiale du polluant, la lumière appliquée (UV ou visible), la charge du catalyseur et la présence de peroxyde d'hydrogène à différentes concentrations. Dans des conditions opératoires optimisées, à savoir une dose de catalyseur de 5,18 g/L et une concentration initiale de colorant de 2 mg/L, l'élimination du Reactive green 12 a atteint 100 % sous UV et 87,14 % sous lumière visible en 120 min.

De plus, la présence de peroxyde d'hydrogène a montré un impact positif sur la dégradation, puisque le temps nécessaire pour le colorant total a diminué à 80 min sous irradiation aux rayons UV pour un rapport $[\text{H}_2\text{O}_2]$ à $[\text{RG 12}]_0$ compris entre 20 et 30. Les résultats cinétiques ont montré que l'élimination de ce colorant récalcitrant suivait presque un modèle de Langmuir-Hinshelwood (L-H) avec une valeur de coefficient de régression (R^2) de 0,926. L'activité du catalyseur s'est avérée stable pendant plus de cinq cycles de réutilisation.

II.11. Procédés hybrides

Dans le domaine de traitement des eaux polluées, plusieurs techniques conventionnelles ont été employées, afin de préserver l'environnement aquatique [100-105]. Cependant, ces techniques restent limitées, et ne répondent pas conformément aux exigences internationales qui ne cessent d'être de plus en plus sévère.

Du fait de certains inconvénients tels que : la limite pour certaines concentrations, la spécification du traitement envers certains types de polluants, le cout et leur utilisation reste limités, ainsi que la complexité lors de la mise en œuvre à l'échelle industrielle.

Afin de pallier les limitations de chaque procédé, l'hybridation de procédés déjà existant offre une alternative viable économiquement et techniquement pour le traitement des eaux polluées. En effet, un processus hybride consiste à mettre en œuvre deux procédés ou plus au sein du même système, avec l'existence d'une synergie entre les différentes techniques de traitement. Contrairement au couplage qui consiste à mettre en séquence plusieurs procédés de traitement.

Dans la littérature plusieurs procédés d'hybridation photocatalyse/adsorption ont été étudiés [105-106].

En réalité, l'association de l'adsorption et de la photocatalyse a déjà montré son effet synergétique dans le traitement des eaux polluées, vu qu'elle permet :

- Une meilleure dispersion du catalyseur et de l'adsorbant dans la solution ;
- Un taux accru d'espèces radicalaires ;
- Un transfert de masse accéléré du polluant de la phase aqueuse vers la surface du catalyseur et de l'adsorbant.
- La diminution du coût du traitement avec une consommation moindre des produits chimiques ;
- L'élimination des produits intermédiaires de la photocatalyse par adsorption ;
- Réduction de la production des composés intermédiaires par rapport aux procédés conventionnels.

En outre, la photocatalyse présente d'autres avantages tels que la minéralisation complète des composés organiques, ou la réduction des composés inorganiques. Toutefois, la faisabilité économique reste un facteur qui limite ce procédé du traitement. A cet effet plusieurs recherches ont été menées sur le couplage ou l'association de cette technique avec d'autres procédés tels que les techniques membranaires, la coagulation chimique, la filtration sur charbon actif et le traitement biologique [107-110].

II.12. Travaux antérieurs sur les procédés hybrides et le couplage de l'adsorption et la photocatalyse

Le couplage des procédés adsorption/photocatalyse est une application de traitement des eaux dans un milieu aqueux. Elle porte sur le mode d'élaboration des matériaux utilisés dans ce procédé. Dans ce système il y a des interactions entre différents processus d'élimination et on cherche la synergie globale de ces procédés. La littérature révèle que la comparaison est difficile compte tenu des mises en œuvre des différents procédés. Les traitements risquent alors d'engendrer des rejets contenant des éléments indésirables après le traitement du composé cible. [110]. Dans ces conditions, un éventuel couplage adsorption/photocatalyse hétérogène pour éliminer la pollution restante s'avère nécessaire.

R. Farouq [110] a montré que l'élimination du Bleu de Méthylène (BM) et le Rouge de Maxilon (RM) par le couplage de photocatalyse/adsorption est plus efficace que les deux procédés utilisés séparément. L'utilisation de la paille de riz comme adsorbant a montré une capacité relativement remarquable pour l'élimination des deux colorants cibles (BM et RM), en système dynamique auquel un taux d'élimination a atteint 39,55 et 37,18% respectivement

pour le BM et RM. En effet, ce rendement pourrait atteindre 75,81 et 65,51% sous l'effet combiné de l'adsorption sur la paille de riz suivie d'une irradiation sous lumière visible.

Mekatel et al [109] ont étudié l'élimination du Rouge Basique 46 (RB46) par adsorption sur une argile activée chimiquement par l'acide, suivi par une photocatalyse sur ZnO. La combinaison La combinaison des deux procédés améliore le taux d'élimination RB46 jusqu'à 100%.

II.13. Conclusion

Les colorants considérés comme des composés organiques récalcitrants, sont à l'origine d'une pollution une fois évacués dans l'environnement, causant de graves problèmes aux écosystèmes naturels. Récemment, de nombreux articles publiés ont démontré l'efficacité de la biosorption comme processus utilisé pour leurs éliminations. Cependant le prétraitement des biosorbants par voie chimique a montré qu'il pouvait améliorer leur capacité de rétention vis-à-vis des polluants en faisant augmenté la surface spécifique et le nombre de sites actifs ce qui a eu pour effets d'augmenté les interactions avec les molécules des polluants.

La photocatalyse hétérogène est une technique efficace pour la réduction de polluants réfractaires et/ou toxiques présents dans les eaux usées. Elle permet la dégradation de ces polluants jusqu'à la minéralisation totale, et ce, afin d'éviter la formation de sous-produits plus dangereux que les composés initiaux.

Actuellement, l'hybridation ou le couplage des deux procédés est une alternative viable économiquement et techniquement pour le traitement des eaux polluées.

Chapitre III

Méthodologie des plans d'expérience

III.1 Introduction

La méthodologie des plans d'expérience consiste à combiner des techniques statistiques et mathématiques pour l'élaboration d'un modèle, en évaluant l'effet de plusieurs variables indépendantes. Elle permet aussi d'identifier d'éventuelles interactions entre les facteurs qui peuvent avoir un effet sur la réponse, en minimisant le nombre d'essais à effectuer, par un choix judicieux dans le domaine d'étude [111].

Il existe nombreux types de plans d'expérience qui peuvent être appliqués dans le domaine de la recherche scientifique. Ces plans sont choisis selon les objectifs préfixés par l'expérimentateur. Dans ce qui suit, nous allons exposer la méthodologie des surfaces des réponses que nous avons appliquées aux résultats expérimentaux.

III.2. Procédure de la méthodologie de surface de réponse

Dans la méthodologie des surfaces de réponse, les modèles construits dépendent des données de la conception expérimentale, décrivant le lien entre les facteurs (paramètres indépendants) et la ou les réponses (paramètres dépendants). Ces modèles sont utilisés pour évaluer l'influence des facteurs, des interactions sur la réponse et optimiser le processus. L'utilisation de la méthodologie des surfaces de réponse comme outil d'optimisation nécessite de nombreuses étapes qui consistent d'abord à choisir les facteurs et la méthode d'expérimentation, la sélection du modèle approprié, la vérification de l'adéquation du modèle, la représentation du modèle par graphique et enfin optimisation pour obtenir des conditions optimales [112].

III.2.1. Sélection et niveau des facteurs

Avant de concevoir la démarche à adopter dans l'optimisation par plan d'expérience, les facteurs qui influent sur le système doivent être identifiés. Parfois, ces facteurs sont déterminés par la méthode classique (une variable à la fois) ou criblé par la méthode factorielle à 2 niveaux [113]. Cependant l'optimisation, permet de déterminer les facteurs qui ont une influence statistiquement non négligeable sur les variations de la réponse. Le domaine d'étude de ces variables indépendantes (facteurs) est important. Le codage des facteurs sélectionnés est généralement étudié avant l'analyse de régression pour réarranger les paramètres.

Ces facteurs peuvent différer dans leurs unités et leur ordre de grandeur. La valeur réelle est convertie à la valeur codée dans l'équation III.1 [114].

$$x_i = \frac{z_i - z_0}{\Delta z} \quad (\text{Eq. III. 1})$$

Où

x_i : valeur codée sans dimension de la variable indépendante ;

z_i : valeur réelle la variable indépendante « i » ;

z_0 : valeur centrale entre le niveau haut (+1) et le niveau bas (-1) ;

Δz : valeur de changement de pas entre le niveau bas (-1) et le haut niveau (+1)

II.2.2. Types des surfaces de réponses

L'optimisation par les plans d'expérience peut être étudiée par différents modèles, la différence entre ces plans est basée sur le choix des points expérimentaux et le nombre d'expériences. Il existe trois types de plans des surfaces de réponses, le plan de Box-Behnken, les plans centraux composites, et le plan de Doehlert ; dans la présente étude, nous avons appliqué ce dernier.

Les plans composites centraux (PCC) sont des plans factoriels complets ou fractionnaires qui sont complétés par deux ensembles supplémentaires de points d'échantillonnage décrits comme des points « centraux » et « axiaux ou en étoile ». La figure (III.1(a)) illustre un plan composite pour deux facteurs. Le nombre total n d'essais à réaliser est la somme des essais du plan factoriel (n_f), des essais du plan en étoile (n_a) et des essais au centre (n_0). Le nombre total « n » des essais d'un plan composite est donné par la relation : $n = n_f + n_a + n_0$ [115] .

Le plan de Box – Behnken (PBB) est un plan des surfaces de réponse très efficace, il fournit des informations exclusivement sur l'effet des variables expérimentales et l'erreur expérimentale globale dans un nombre minimum d'exécutions requises. Ce plan possède une très bonne symétrie et capacité de rotation En tant que plan de surface de réponse, PBB nécessite trois niveaux (-1, 0, 1) et peut être applicable pour un nombre de facteurs compris entre 3 et 21.

Les points expérimentaux sont au milieu des arêtes de chacun des côtés du cube (figure III.1(b)) [116].

Les points expérimentaux du plan proposé par David H. Doehlert en 1970 remplissent de manière uniforme l'espace expérimental. Pour deux facteurs, les points expérimentaux sont situés aux sommets d'un hexagone régulier, avec un point au centre (figure III.1(c)). Ayant sept points expérimentaux, ce plan permet de calculer au moins sept inconnus, donc sept coefficients.

Ces plans permettent également l'introduction facile de nouveaux facteurs. Les nouvelles expériences viendront compléter les premières et aucune expérience ne sera perdue. Le seul inconvénient est de maintenir les facteurs non étudiés à une valeur constante (niveau 0) pendant l'étude des autres facteurs [117].

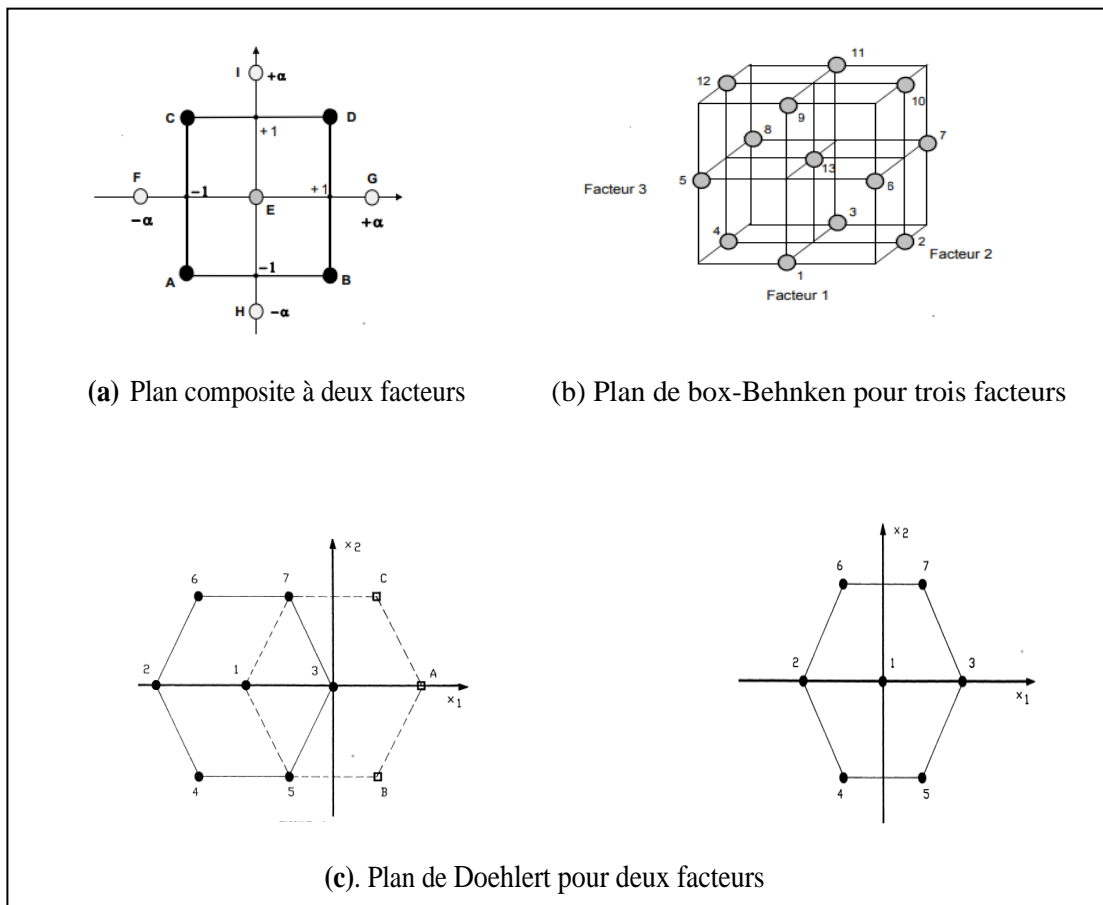


Figure III.1. Illustration géométrique des plans (a) composite centré, (b) Box-Behnken, (c) Doehlert

III.2.3. Choix du modèle prédictif

La plupart des critères pour la conception optimale des expériences sont associés avec le modèle mathématique du processus. En général, ces modèles mathématiques sont des polynômes du second ordre, en forme quadratique, qui permet de décrire l'interaction entre les facteurs. Le bon choix d'un plan d'expériences permet de réaliser un minimum d'essais et d'obtenir le maximum de précision sur les résultats visés [118].

Parfois, le modèle prédictif sélectionné doit être amélioré en réduisant la différence entre R^2 prédit et R^2 ajustée afin d'augmenter la précision du modèle. Ceci peut être réalisé en omettant les éléments insignifiants facteurs [119].

Equation (III.2) présente la forme générale de l'équation polynomiale du second ordre [120].

$$\hat{Y}_e = b_0 + \sum_{i=1}^n b_i x_i + \sum_{i=1}^n b_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n b_{ij} x_i x_j \quad (\text{EqIII.2})$$

Avec :

\hat{Y}_e réponse estimée, b_0 constante, b_i coefficient principal, b_{ij} coefficient quadratique, b_{ijk} coefficient d'interaction, x_i et x_j valeurs codées des variables.

Il est possible en utilisant le modèle d'estimer les effets d'interaction entre les facteurs et les points critiques.

III.2.4. Vérification de l'adéquation du modèle

Afin de vérifier si le modèle mathématique obtenu ajuste convenablement les résultats expérimentaux, une analyse statistique est effectuée, elle permet une meilleure visibilité des résultats d'essais, cette analyse peut être réalisée à l'aide de logiciels spécialisés.

L'analyse de la variance dans la littérature anglo-saxonne (analysis of variance) souvent abrégé par le terme ANOVA, propose des indicateurs numériques permettant de quantifier la qualité d'ajustement d'un modèle [121].

Afin d'évaluer l'adéquation des résultats expérimentaux avec le modèle de prédiction proposé, on peut faire appel à plusieurs critères statistiques, dans le cas de cette étude, nous avons utilisé le coefficient de corrélation (R^2), le coefficient de corrélation ajustée (R^2_{ajust}), ainsi que l'ANOVA.

La qualité de la régression de point de vue ajustement a été évaluée par R^2 et R^2_{ajust} , déterminés par les formules (Eq.III.3 et Eq.III.4)

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{Y}_i - \bar{Y})^2}{\sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2} \quad (\text{Eq.III.3})$$

$$R^2_{\text{ajust}} = 1 - \frac{(n-1)SCR}{(n-p)SCT} \quad (\text{Eq.III.4})$$

Avec :

\hat{Y}_i : réponses calculées ou estimées, Y_i réponses observées \bar{Y} , réponse moyenne observée.

SCR somme des carrés des résidus et SCT somme des carrés totaux sont donnés par les équations (Eq.III.5 et Eq.III.6)

$$SCR = \sum_{i=1}^n (Y_i - \hat{Y}_i)^2 \quad (\text{Eq.III.5})$$

$$SCT = \sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2 \quad (\text{Eq.III.6})$$

L'analyse des résidus a pour objectif de tester la validité d'un modèle de régression. Elle permet de déceler les défaillances d'un modèle, c'est pourquoi il est nécessaire de l'effectuer avant toute analyse de régression. En effet, la variance des résidus est la moyenne arithmétique des carrés des écarts entre les prévisions et les observations, c'est la valeur à minimiser dans le cadre d'une régression simple ou multiple. Le calcul de la variance résiduelle (ou carrés moyens résiduels) s'écrit comme suit (Eq.III.7).

$$\sigma = \frac{SCE}{n - p} \quad (\text{Eq. III. 7})$$

Où

(n-p) : le nombre de degré de liberté ;

SCE : la somme des carrés due à l'erreur déterminée par l'équation (Eq.III.8).

$$SCE = \sum_{i=1}^n (Y - \hat{Y}_i)^2 \quad (\text{Eq.III.8})$$

Afin d'évaluer la significativité du modèle préétabli, on réalise un test statistique connu sous « Le test de Fisher », ou test F, est un test d'hypothèse statistique qui permet de comparer deux variances sous forme de rapport, la valeur de ce rapport est ensuite comparée à une valeur critique déterminée à partir de la table de Fisher-Snedecor (disponible dans la bibliographie), pour un risque « α » fixé par l'utilisateur. On calcule alors le ratio donné par l'équation Eq.III.9

$$F_{obs} = \frac{SCE}{\sigma^2} \quad (\text{Eq. III. 9})$$

(Si le rapport F_{obs} est inférieur à la valeur critique on accepte l'hypothèse H_0 (hypothèse nulle) où la régression n'est pas significative, sinon on accepte l'hypothèse H_1 (hypothèse alternative) donc la régression est significative.

III.2.5. Analyse graphique du modèle

Un des grands avantages des plans d'expériences est la présentation des résultats sous forme graphique. En effet, les graphiques sont avant tout un outil d'aide à l'interprétation des résultats mais, ils permettent également de manière plus communicative de tirer plus rapidement des conclusions et ainsi d'orienter la poursuite d'une étude. Il existe différents types de graphiques pour analyser les résultats obtenus à partir des plans appliqués [122].

III.2.5.2. Courbes iso-réponse

Les courbes iso-réponses s'interprètent comme des courbes de niveaux, tracées sur la base des données simulées, ces dernières ne font intervenir que 2 facteurs à la fois, les autres devront être fixés à un niveau constant [122]

III.2.5.3. Diagramme de tendance et d'optimisation (fonction de désirabilité)

La fonction de désirabilité est un outil d'optimisation des réponses. Elle illustre les effets de différents paramètres expérimentaux sur les réponses prévues [123].

L'optimisation des réponses permet d'identifier la meilleure combinaison des valeurs de variables optimisant une réponse unique ou un ensemble de réponses. Ceci est utile lorsqu'on doit évaluer l'impact de plusieurs variables sur une réponse [124].

La désirabilité individuelle et la désirabilité composite déterminent dans quelle mesure une combinaison de variables satisfait aux objectifs définis pour les réponses. La désirabilité individuelle évalue dans quelle mesure les paramètres optimisent une réponse unique, tandis que la désirabilité composite évalue dans quelle mesure les paramètres optimisent un ensemble de réponses. La désirabilité est comprise entre zéro et un. La valeur de (1) représente le cas idéal, alors que celle de zéro (0) indique qu'une ou plusieurs réponses se situent en dehors des limites acceptables. [125]

III.2.6. Conclusion

L'approche par les plans d'expériences, consiste à organiser la démarche expérimentale et l'analyse décisionnelle en appliquant plusieurs outils et tests statistiques. L'intérêt des plans d'expérience est de conduire les essais expérimentaux de manière planifiée et organisée, et ce afin d'élaborer un modèle prédictif ajustant au mieux les résultats expérimentaux et les prévisions, puis de déterminer les meilleures conditions d'expérimentation pour atteindre les objectifs prédéfinis.

Références bibliographiques

- [1] Ben Mansour H , Boughzala O , Dridi D, Barillier D, Chekir-Ghedira L, Mosrati R (2011) Textiles dyes as a source of wastewater contamination: screening of the toxicity and treatment methods *Journal of Water Science* .24 :193-327 .
- [2] Centre d'information sur l'eau <https://www.cieau.com>.
- [3] Varjani S, Rakholiya P, Ng.HY, You S, Teixeira JA (2020) Microbial degradation of dyes : An overview. *Bioresource Technology*. 314 : 123728.
- [4] Singha NR, Chattopadhyay PK, Dutta A, Mahapatra M, Deb MSingha NR., Chattopadhyay PK, Dutta A, Mahapatra M (2019) Review on additives-based structure-property alterations in dyeing of collagenic matrices. *Journal of Molecular Liquids*. 293 : 111470.
- [5] Ding C, Ren T (2023) Near infrared fluorescent probes for detecting and imaging active small molecules. *Coordination Chemistry Reviews*, 482 : 215080.
- [6] Benkhaya S, M'rabet S, El Harfi A (2020) Review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes. *Inorganic Chemistry Communications*. 115 : 107891.
- [7] Ibrahim SA, Rizk HF, Aboul-Magd DS, Ragab A (2021) Design, synthesis of new magenta dyestuffs based on thiazole azomethine disperse reactive dyes with antibacterial potential on both dyes and gamma-irradiated dyed fabric. *Dyes and Pigments* 193 : 109504.
- [8] <https://www.revmed.ch> › revue-medicale-suisse-607.
- [9] Hamdaoui O, Merouani S, Idir MA, Benmahmoud H C, Dehane A, Alghyamah A (2022) Ultrasound/chlorine sono-hybrid-advanced oxidation process : Impact of dissolved organic matter and mineral constituents. *Ultrasonics Sonochemistry*. 83 : 105918.
- [10] Olas B, Białocki J, Urbańska K, Bryś.M(2021) The effects of natural and synthetic blue dyes on human health : A review of current knowledge and therapeutic perspectives. *Advances in Nutrition* 12(6,) : 2301-2311.
- [11] Ahmed S F, Kumar P S, Rozbu MR, Chowdhury AT, Nuzhat S, Rafa N, Mofijur M (2022).Heavy metal toxicity, sources, and remediation techniques for contaminated water and soil. *Environmental Technology & Innovation* .25 : 102114.
- [12] Halder M, Ansari Z, Ahammed S, Sen K (2017) Biogenic Nano-CuO-Catalyzed Facile C – N Cross-Coupling Reactions: Scope and Mechanism. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* . 5(1) :648–657.
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b02013>.
- [13] Kratochvil D, Volesky B (1998) Biosorption of Cu from Ferruginous Wastewater by Algal Biomass *Water Research*. 3 : 2760–2768.
- [14] DhirYJ (2021) Hazards of fashion and textile waste : Approaches for effective waste management. In: *Waste management in the fashion and textile industries*. Woodhead Publishing. 31-58.
- [15] Ali JS, Ain N, Naz S, Zia M (2020) Biomarker selection and imaging design in cancer: A link with biochemical pathways for imminent engineering. *Heliyon*.6(2).
- [16] Chung KT (2016). Azo dyes and human health: *J Environ Sci Health C Environ Carcinog Ecotoxicol Rev*,2016 Oct;34(4):233-261.
doi: 10.1080/10590501.2016.1236602.

[17] Singha K, Pandit P, Maity S, Sharma SR (2021). Harmful environmental effects for textile chemical dyeing practice. In: Green Chemistry for Sustainable Textiles. Woodhead Publishing. 153-164.

[18] Kyzas GZ, Athanasios DNB (2017) Mitropoulosa Chitosan adsorbents for dye removal : a Review. Society of Chemical Industry.66:1800–1811
doi 10.1002/pi.5467.

[19] Jin Q, Li Y, Yang D, Cui J (2018) Chitosan-derived three-dimensional porous carbon for fast removal of methylene blue from wastewater RSC Adv .8: 1255
doi: 10.1039/c7ra11770a.

[20] Velusamy S, Roy A, Sundaram.S, Kumar MT (2021) A review on heavy metal ions and containing dyes removal through graphene oxide-based adsorption strategies for textile wastewater treatment. The Chemical Record. 21(7) : 1570-1610.

[21] Gallego-Ramírez C, Chica E, Rubio-Clemente A (2022) Coupling of advanced oxidation technologies and biochar for the removal of dyes in water. Water. 14(16): 2531.

[22] Brillas E (2020) A review on the photoelectro-Fenton process as efficient electrochemical advanced oxidation for wastewater remediation. Treatment with UV light, sunlight, and coupling with conventional and other photo-assisted advanced technologies. Chemosphere. 250 : 126198.

[23] Awasthi.A, et al (2020) Adsorption of reactive blue-13, an acidic dye, from aqueous solution using magnetized activated carbon." Journal of Chemical & Engineering .65(4): 2220-2229.

[24] Paredes-Quevedo Laura C.et al (2021) Removal of a textile azo-dye (Basic Red 46) in water by efficient adsorption on a natural clay." Water, Air, & Soil Pollution .232 :1-19.

[25] Kadhom M, et al (2020) Removal of dyes by agricultural waste." Sustainable Chemistry and Pharmacy. 16: 100259.

[26] Z Carmen, S Daniela (2012) Textile Organic Dyes – Characteristics, Polluting Effects and Separation/Elimination Procedures from Industrial Effluents-A Critical Overview, Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention-Environmental and Analytical Update, Edition Dr. Tomasz Puzyn.55-87.

[27] Vieira WT, et al (2020) Removal of endocrine disruptors in waters by adsorption, membrane filtration and biodegradation. A review." Environmental Chemistry Letters. 18(4) : 1113-1143.

[28] Zhang Y, et al (2020) Thin-film nanocomposite reverse osmosis membranes with enhanced antibacterial resistance by incorporating p-aminophenol-modified graphene oxide." Separation and Purification Technology .234 :116017.

[29] Ayed L, Ksibi IE, Charef A, Mzoughi RE (2021) Hybrid coagulation-flocculation and anaerobic-aerobic biological treatment for industrial textile wastewater: pilot case study." The Journal of the Textile Institute .112(.2) : 200-206.

[30] Iqbal A, Yusaf A, Usman M, Hussain Bokhari T, Mansha A (2023) Insight into the degradation of different classes of dyes by advanced oxidation processes; a detailed review. International Journal of Environmental Analytical Chemistry. 1-35.

[31] Kapoor RT, Danish M, Singh R S, Rafatullah M, HPS AK (2021) Exploiting microbial biomass in treating azo dyes contaminated wastewater: Mechanism of degradation and factors affecting microbial efficiency." *Journal of Water Process Engineering* 43. : 102255.

[32] Dey S, Haripavan N, Basha S R, Babu G V (2021) Removal of ammonia and nitrates from contaminated water by using solid waste bio-adsorbents. *Current Research in Chemical Biology*, 1 : 100005.

[33] Razzak S A, Faruque MO, Alsheikh Z, Alsheikhmohamad L, Alkuroud D, Alfayez A, Hossain MM (2022) A comprehensive review on conventional and biological-driven heavy metals removal from industrial wastewater. *Environmental Advances*, 7 : 100168

[34] Kumwimba MN, Dzakpasu M, Li X (2020) Potential of invasive watermilfoil (*Myriophyllum* spp.) to remediate eutrophic waterbodies with organic and inorganic pollutants. *Journal of Environmental Management*, 270 : 110919.

[35] Brazesh B, Mousavi S M, Zarei M, Ghaedi M, Bahrani S, Hashemi S (2021) A Biosorption. In *Interface Science and Technology*. Elsevier, 587-628.

[36] Md Anawar H, Chowdhury R (2020) Remediation of polluted river water by biological, chemical, ecological and engineering processes. *Sustainability*, 12(17) : 7017.

[37] Carvalho Costa AWM, Guerhardt F, Ribeiro J, Canovas G, Vanale RM, de Freitas Coelho D, Ehrhardt DD, Rosa JM, BasileTambourgi E, Curvelo Santana JC et al (2020) Biosorption of Cr(VI) using coconut fibers from agro-industrial waste magnetized using magnetite nanoparticles. *Environ. Technol.*

[38] Taxi K, Gogoi A, Mazumder P, Bhattacharya SS, Kumar M (2019) Efficacy of vermitechnology integration with Upflow Anaerobic Sludge Blanket (UASB) and activated sludge for metal stabilization : A compliance study on fractionation and biosorption. *J. Environ. Manag*, 236: 603–612.

[39] Hussein MH, Hamouda RA, Elhadary AMA, Abuelmagd MA, Ali S, Rizwan M (2019) Characterization and chromium biosorption ion potential of extruded polymeric substances from *Synechococcus mundulus* induced by acute dose of gamma irradiation. *Environ. Sci Pollut. Res. Int*, 26:31998–32012.

[40] Franco DSP, Georgin J, Drumm FC, Netto MS, Allasia D, Oliveira MLS, Dotto GL (2020) *Araticum* (*Annona crassiflora*) seed powder (ASP) for the treatment of colored effluents by biosorption. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int*, 27:11184–11194.

[41] Medhi H, Chowdhury PR, Baruah PD, Bhattacharyya KG (2020) Kinetics of Aqueous Cu(II) Biosorption onto *Thevetia peruviana* Leaf Powder. *ACS Omega* , 5: 13489–13502.

[42] Wang Y, Huang K (2020) Biosorption of tungstate onto garlic peel loaded with Fe(III), Ce(III), and Ti(IV). *Environ. Sci. Pollut. Res. Int*, 27: 33692–33702.

[43] Zhang J, Wang P, Zhang Z, Xiang P, Xia S (2020) Biosorption Characteristics of Hg(II) from Aqueous Solution by the Biopolymer from Waste Activated Sludge. *Int. J. Environ. Res. Public Health* ,17: 1488.

[44] De Freitas GR, da Silva MGC, Vieira MGA(2019) Biosorption technology for removal of toxic metals: A review of commercial biosorbents and patents. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int*. 26 : 19097–19118

[45] Blagojev N, Kukic D, Vasic V, Sciban M, Prodanovic J, Bera O (2019) A new approach for modelling and optimization of Cu(II) biosorption from aqueous solutions using sugar beet shreds in a fixed-bed column. *J. Hazard. Mater*, 363: 366–375.

[46] Wernke G, Fagundes-Klen MR, Vieira MF, Suzaki PYR, Souza HKS, Shimabuku, Q.L, Bergamasco, R (2020) Mathematical modelling applied to the rate-limiting mass transfer step determination of a herbicide biosorption onto fixed-bed columns. *Environ. Technol*, 41 :638–648.

[47] Kocaman S (2020) Synthesis and cationic dye biosorption properties of a novel low-cost adsorbent: Coconut waste modified with acrylic and polyacrylic acids. *Int. J. Phytoremediat*, 22: 551–566.

[48] Zhang J, Chen X, Zhou J, Luo X (2020) Uranium biosorption mechanism model of protonated *Saccharomyces cerevisiae*. *J. Hazard. Mater*, 385: 121588.

[49] Ribeiro VR., Maciel GM, Fachi MM, Pontarolo R, Fernandes IAA, Stafussa AP, Haminiuk CWI (2019) Improvement of phenolic compound bio accessibility from yerba mate (*Ilex paraguariensis*) extracts after biosorption on *Saccharomyces cerevisiae*. *Food Res. Int*, 126: 108623.

[50] Villen-Guzman M, Gutierrez-Pinilla D, Gomez-Lahoz C, Vereda-Alonso C, Rodriguez-Maroto JM, Argon, B (2019) Optimization of Ni (II) biosorption from aqueous solution on modified lemon peel. *Environ. Res*, 179 :108849.

[51] Tan L, Cui H, Xiao Y, Xu H, Xu M, Wu H, Dong H, Qiu G, Liu X, Xie J (2019) Enhancement of platinum biosorption by surface-displaying EC20 on *Escherichia coli*. *Ecotoxicology. Environ. Saf*, 169: 103–111.

[52] Dong XB, Huang W, Bian YB, Feng X, Ibrahim SA, Shi DF, Qiao X, Liu Y (2019) Remediation and Mechanisms of Cadmium Biosorption by a Cadmium-Binding Protein from *Lentinula edodes*. *J. Agric. Food Chem*, 67:11373–11379.

[53] De Oliveira VH, Ullah I, Dunwell JM, Tibbett M (2020) Bioremediation potential of Cd by transgenic yeast expressing a metal othionein gene from *Populus trichocarpa*. *Ecotoxicol. Environ. Saf*, 202 :110917.

[54] Yang E, Yao C, Liu Y, Zhang C, Jia L, Li D, Fu Z, Sun D, KirkSR, Yin D (2018) Bamboo-derived porous biochar for efficient adsorption removal of dibenzothiophene from model fuel. *Fuel* 211:121–129. [https:// doi. org/ 10. 1016/j. fuel. 2017. 07. 099](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.07.099)

[55] Zhang YJ, Xing ZJ, Duan ZK, Li M, Wang Y (2014) Effects of steam activation on the pore structure and surface chemistry of activated carbon derived from bamboo waste. *Appl Surf Sci* 315:279–286. [https:// doi. org/ 10. 1016/j. apsus. 2014. 07. 126](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.07.126)

[56] Su C, Guo Y, Chen H, Zou J, Zeng Z, Li L (2020) VOCs adsorption of resin-based activated carbon and bamboo char: porous characterization and nitrogen-doped effect. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 601:124983. [https:// doi. org/ 10. 1016/j. colsu rfa. 2020. 124983](https://doi.org/10.1016/j.colsu.rfa.2020.124983)

[57] Kaur K, Kaur B, Kaur V (2018) Role of sugarcane bagasse and bamboo for adsorption of hydrolysed dyes from Textile effluent : An overview. *J Appl Nat Sci* 10:864–875.

[https:// doi. org/ 10. 31018/ jans. v10i3. 1700](https://doi.org/10.31018/jans.v10i3.1700)

[58] Liu H, Xu C, Wei X, Ren Y, Tang D, Zhang C, Zhang R, Li F, Huo C (2020) 3D hierarchical porous activated carbon derived from bamboo and its application for textile dye

removal: kinetics, isotherms, and thermodynamic studies. *Water Air Soil Pollut* 231:504.
[https:// doi. org/ 10. 1007/s11270- 020- 04883-6](https://doi.org/10.1007/s11270-020-04883-6)

[59] Yang E, Yao C, Liu Y, Zhang C, Jia L, Li D, Fu Z, Sun D, KirkSR, Yin D (2018) Bamboo-derived porous biochar for efficient adsorption removal of dibenzothiophene from model fuel. *Fuel* 211:121–129.

[https:// doi. org/ 10. 1016/j. fuel. 2017. 07. 099](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.07.099)

[60] Hou Y, Huang G, Li J, Yang Q, Huang S, Cai J (2019) Hydrothermal conversion of bamboo shoot shell to biochar: Preliminary studies of adsorption equilibrium and kinetics for rhodamine Removal. *J Anal Appl Pyrolysis* 143 :104694.

[https:// doi. org/ 10.1016/j. jaap. 2019. 104694](https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.104694)

[61] Shen Y, Guo JZ, Bai LQ, Chen XQ Li B (2021) High effective adsorption of Pb(II) from solution by biochar derived from torrefaction of ammonium persulphate pretreated bamboo. *Bioresour Technol* 323:124616.

[https:// doi. org/ 10. 1016/j. biortech. 2020.](https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020)

[62] Kayiranga A, Luo Z, Ndayishimiye JC, N kinahamira F (2021) Insights into thallium adsorption onto the soil, bamboo-derived biochar, and biochar amended soil in Pomelo orchard. *Biochar* 3:315–328.

[https:// doi. org/ 10. 1007/ s42773- 021- 00095-1](https://doi.org/10.1007/s42773-021-00095-1)

[63] Hu H, Gao Y, Wang T, Sun L, Zhang YF, Li H (2019) Removal of hexavalent chromium, an analogue of pertechnetate, from aqueous solution using bamboo (*Acidosasa edulis*) shoot shell, *J Radioanal Nucl Chem* 321 :427–437.

[https:// doi. org/ 10. 1007/s10967- 019- 06606-6](https://doi.org/10.1007/s10967-019-06606-6)

[64] Asberry HB, Kuo CY, Gung CH, Conte ED, Suen SY (2014) Characterization of water bamboo husk biosorbents and their application in heavy metal ion trapping. *Microchem J* 113:59–63.

[https:// doi. org/ 10. 1016/j. micro. 2013. 11. 011](https://doi.org/10.1016/j.micro.2013.11.011)

[65] Zhu L, Zhu P, You L, Li S (2019) Bamboo shoot skin: turning waste to a valuable adsorbent for the removal of cationic dye from aqueous solution. *Clean Technol Environ Policy* 21:81–92. [https:// doi. org/ 10. 1007/ s10098](https://doi.org/10.1007/s10098)

[66] Kaur K, Kaur B, Kaur V (2018) Role of sugarcane bagasse and bamboo for adsorption of hydrolysed dyes from Textile effluent : An overview. *J Appl Nat Sci* 10 :864–875.

[https:// doi. org/ 10.31018/ jans. v10i3. 1700](https://doi.org/10.31018/jans.v10i3.1700)

[67] Aniagor CO, Menkiti MC (2019) Synthesis, modification and use of lignified bamboo isolate for the renovation of crystal violet dye effluent. *Appl Water Sci* 9 :77.

[https:// doi. org/ 10. 1007/s13201- 019- 0962-4](https://doi.org/10.1007/s13201-019-0962-4)

[68] Hu H, Gao Y, Wang T, Sun L, Zhang YF, Li H (2019). Removal of hexavalent chromium, an analogue of pertechnetate, from aqueous solution using bamboo (*Acidosasa edulis*) shoot shell, *J Radioanal Nucl Chem* 321 :427–437.

[https:// doi. org/ 10. 1007/s10967- 019- 06606-6](https://doi.org/10.1007/s10967-019-06606-6)

[69] Panagopoulos A, Haralambous KJ, Loizidou M (2019) Desalination brine disposal methods and treatment technologies-A Review *Sci Total Environ* 693 :133545.

[https:// doi. org/ 10. 1016/j. scito env.2019. 07. 351](https://doi.org/10.1016/j.scitoenv.2019.07.351)

[70] Al-Ghouti MA et al (2020) Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models : A review. *Journal of hazardous materials*, vol. 393, p. 122383.

[71] Okor HK, Pandey S, Ogunkunle CO, Ngila CJ, Zvinowanda C, Jimoh I, Adeniyi AG (2022) Biosorbants à base de nanomatériaux : Adsorbant pour l'élimination efficace de certains polluants organiques des eaux usées industrielles. *Contaminants émergents*, 2022, vol. 8, p. 46-58.

[72] Doufene N, Berrama T, Nekaa C, Dadou S (2019) Determination of adsorption operating conditions in dynamic mode on basis of batch study : application for Dimethyl phthalate elimination on activated carbon prepared from *Arundo donax*. *Chem Eng Commun*. 206:1015–1034.
[https:// doi. org/ 10. 1080/ 00986 445. 2018.15423 01](https://doi.org/10.1080/00986445.2018.1542301)

[73] Yang T, Xu Y, Huang Q, Sun Y, Liang X, Wang L, Qin X, Zhao L (2021) Adsorption characteristics and the removal mechanism of two novel Fe-Zn composite modified biochar for Cd(II) in water. *Bioresour Technol* 333:125078.
[https:// doi. org/ 10. 1016/j. biortech. 2021. 125078](https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125078)

[74] Dadou S, Berrama T, Doufene N, Zekkaoui C, Beriber A (2020) Evaluating untreated clays adsorptive capacity to remove an anionic dye from aqueous solution. *Arab J Sci Eng* 44:9889–9903.
[https:// doi. org/ 10. 1007/ s13369- 019- 04100-5](https://doi.org/10.1007/s13369-019-04100-5)

[75] El Nemr A, El-Sikaily A, Khaled A (2010) Modeling of adsorption isotherms of Methylene Blue onto rice husk activated carbon. *Egypt J Aquat Res* 36:403–425

[76] Qu G, Zhou J, Liang S, Li Y, Ning P, Pan K, Tang H (2022) Thiol-functionalized multi-walled carbon nanotubes for effective removal of Pb (II) from aqueous solutions. *Materials Chemistry and Physics* 278 :125688.

[77] El-Bindary M.A, El-Desouky M G, El-Bindary AA (2022) Adsorption of industrial dye from aqueous solutions onto thermally treated green adsorbent : A complete batch system evaluation. *Journal of Molecular Liquids*. 346 : 117082.

[78] Abdelkhalek A, El-Latif M A, Ibrahim H, Hamad H, Showman M (2022) Controlled synthesis of graphene oxide/silica hybrid nanocomposites for removal of aromatic pollutants in water. *Scientific reports*. 12 :7060.

[79] Yahya MD, Aliyu AS, Obayomi KS, Olugbenga AG, Abdullahi UB (2020) Column adsorption study for the removal of chromium and manganese ions from electroplating wastewater using cashew nutshell adsorbent. *Cogent Eng* 7:1748470.
[_https:// doi. org/ 10.1080/ 23311 916. 2020. 17484 70](https://doi.org/10.1080/23311916.2020.1748470)

[80] Aumo HK, Dalhatou S, Katata-Seru LM, Kamdem, BP, Tijani JO, Vishwanathan V, Bahadur I (2021) Photocatalyseur assistés au TiO₂ pour la dégradation des polluants organiques émergents dans l'eau et les eaux usées. *Journal des liquides moléculaires*. 331 :115458.

[81] Rezaeifard A, Rezaei M, Keikha N, Jafarpour M, Chen P, Jiang H (2023) Enhanced Visible-Light-Induced Photocatalytic Activity in M (III) Salophen-Decorated TiO₂ Nanoparticles for Heterogeneous Degradation of Organic Dyes. *ACS omega*, 8 : 3821-3834.

[82] Wei, P, Gao J, Cai H., Zheng L, Wang Y, Li Y, He G (2023) heterojunction of C, N, S co-doped TiO₂/g-C₃N₄ nanosheet with high-speed charge transport toward highly efficient photocatalytic activity. *Research on Chemical Intermediates*, p. 1-18.

[83] Baqaei A, Sabbagh Alvani A A, Sameie H, Rosei F (2023) Role of pH in the Hydrothermal Synthesis of TiO₂ Nanorod Photocatalysts. *Chemistry Select*, 8(25) :202300792.

[84] Acosta-Silva YDJ, Toledano-Ayala M., Gallardo-Hernández S, Godínez LA ,Méndez-López A (2023) Investigation of TiO₂ Deposit on SiO₂ Films: Synthesis, Characterization, and Efficiency for the Photocatalytic Discoloration of Methylene Blue in Aqueous Solution. *Nanomaterials*.13(8) : 1403.

[85] Gâté V, Bernaud G, Veillas C, Cazier A, Jurlin Y, Langlet M, Coudray P (2012) New industrial and innovative writing machine for the fabrication of sol-gel TiO₂ based sub-micrometric period diffraction gratings. In : *Micro-Optics* . 301-306.

[86] Karthik KV, Raghu AV, Reddy KR, Ravishankar R., Sangeeta M, Shetti NP, Reddy CV (2022) Green synthesis of Cu-doped ZnO nanoparticles and its application for the photocatalytic degradation of hazardous organic pollutants. *Chemosphere*. 287: 132081.

[87] Shume WM, Murthy HA, Zereffa EA (2020) A review on synthesis and characterization of Ag₂O nanoparticles for photocatalytic applications. *Journal of Chemistry*, 2020, vol. 2020, p. 1-15. A review on synthesis and characterization of Ag₂O nanoparticles for photocatalytic applications. *Journal of Chemistry*. 1-15.

[88] Hayati F, Isari AA, Anvaripour B, Fattahi M ,Kakavandi B (2020) Ultrasound-assisted photocatalytic degradation of sulfadiazine using MgO@ CNT heterojunction composite : effective factors, pathway and biodegradability studies. *Chemical Engineering Journal*. 381 : 122636.

[89] MA Rauf, SB. Bukallah, A Hammadi, A Soliman, F Hammadi (2007) The effect of operational parameters on the photo induced decoloration of dyes using a hybrid catalyst V₂O₅/TiO₂, *Chemical Engineering Journal*.129:167–172.

[90] Khan I., Saeed K, Ali N, Zhang B, Sadiq M (2020) Heterogeneous photodegradation of industrial dyes : An insight to different mechanisms and rate affecting parameters. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 8, no 5, p 4811-4826

[91] Rafiq A, Ikram M, Ali S, Niaz F, Khan, M., Khan, Q, Maqbool M (2021) Photocatalytic degradation of dyes using semiconductor photocatalysts to clean industrial water pollution. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 97 : 111-128.

[92] M Qamar, M Saquib, M Muneer (2005) Photocatalytic degradation of two selected dye derivatives : chromotrope 2B and amido black 10B in aqueous suspensions of titanium dioxide, *Dyes and Pigments* .65 1–9.

[93] Khan F, Zahid M, Bhatti H N, Jamil Y (2023) Degradation of persistent organic pollutant using Ag-doped ZnO-ZnS–polyaniline composite as photocatalyst. *International Journal of Environmental Science and Technology*. 20(5):4811-4826

[94] Weldegebrerial GK (2020) Synthesis method, antibacterial and photocatalytic activity of ZnO nanoparticles for azo dyes in wastewater treatment: A review. *Inorganic Chemistry Communications*. 120: 108140.

- [95] Das A, Ningthoukhongjam P, Nair RGA (2022) Study on the crucial reaction parameters involved in photocatalytic and sono photocatalytic removal of organic pollutants. *Water, Air, & Soil Pollution*. 233(7): 282.
- [96] Mohammadi A, Bashirian S, Rahmani A R, Azarian G, Mehri F (2020) Are photocatalytic processes effective for removal of airborne viruses from indoor air A narrative review. *Environmental Science and Pollution Research* .28: 43007-43020.
- [97] Khaled B, Nassira Z, Imene H (2020) Eco-friendly synthesis of self-regenerative low-cost biosorbent by the incorporation of CuO: a photocatalyst sensitive to visible light irradiation for azo dye removal. *Environmental Science and Pollution Research*. 27 :31074-31091.
- [98] Khellaf N, Djelal H, Amrane A, Cabrol A (2018) Bio stimulation to improve the dye biodegradation of organic dyes by activated sludge. *Journal of Chemical Health Risks*. 7(4).
- [99] Zeghioud H, Khellaf N, Amrane A, Djelal H, Elfalleh W, Assadi AA Rtimi S (2017) Photocatalytic performance of TiO₂ impregnated polyester for the degradation of Reactive Green 12: Implications of the surface pretreatment and the microstructure. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 346 : 493-501.
- [100] Nassour C, Barton S J, Nabhani-Gebara S, Saab Y, Barker J (2020) Occurrence of anticancer drugs in the aquatic environment : a systematic review. *Environmental Science and Pollution Research*. 27: 1339-1347.
- [101] Sharma S, Bhardwaj A, Thakur M, Saini A (2023) Understanding microplastic pollution of marine ecosystem: a review. *Environmental Science and Pollution Research*. 1-44.
- [102] Carolin CF, Kumar PS, Saravanan A, Joshiba G J, Naushad, M (2017) Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment : A review. *Journal of environmental chemical engineering*. 5(3) :2782-2799.
- [103] Dursun S, Koyuncu S N, Kaya İC, Kaya GG, Kalem V, Akyildiz H (2020) Production of CuO–WO₃ hybrids and their dye removal capacity/performance from wastewater by adsorption/photocatalysis. *Journal of Water Process Engineering*. 36:. 101390.
- [104], Zhang M, Xiong J, Yang H, Wen Z, Chen R, Cheng G (2020) Potential/Wettability and Interface Charge Transfer Engineering of Copper-Oxide (Cu–MO_x, M= W, Ti, and Ce) Hybrids for Efficient Wastewater Treatment through Adsorption–Photocatalysis Synergy. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 59(35): 15454-15463.
- [105] Nguyen C H, Juang R S (2019) Efficient removal of methylene blue dye by a hybrid adsorption–photocatalysis process using reduced graphene oxide/titanate nanotube composites for water reuse. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 76 : 296-309.
- [106] Zhang C, Li Y, Shen H, Shuai D (2021) Simultaneous coupling of photocatalytic and biological processes : A promising synergistic alternative for enhancing decontamination of recalcitrant compounds in water. *Chemical Engineering Journal*. 403: 126365.
- [107] Chen H, Zhang YJ, He PY, Li CJ, Li H(2020) Coupling of self-supporting geopolymer membrane with intercepted Cr (III) for dye wastewater treatment by hybrid photocatalysis and membrane separation. *Applied Surface Science*. 515: 146024
- [108] AbdulrazzaqN.N, Al-Sabbagh BH, Shanshool HA (2021) Coupling of electrocoagulation and micro flotation for the removal of textile dyes from aqueous solutions. *Journal of Water Process Engineering*. 40: 101906.

[109] Jin Y, Tang W, Wang J, Chen Z, Ren F, Sun Z, Ren P (2022) High photocatalytic activity of spent coffee grounds derived activated carbon-supported Ag/TiO₂ catalyst for degradation of organic dyes and antibiotics. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical*

[110] Elhadj M, Samira A, Mohamed T, Djawad F, Asma A, Djamel N (2020) Removal of Basic Red 46 dye from aqueous solution by adsorption and photocatalysis : equilibrium, isotherms, kinetics, and thermodynamic studies. *Separation Science and Technology*. 55(5) : 867-885.

[111] Farouq R (2022) Coupling adsorption-photocatalytic degradation of methylene blue and Maxilon red. *Journal of Fluorescence*. 32(4) : 1381-1388.

[112] Breig SJM, Luti KJK (2021) Response surface methodology. A review on its applications and challenges in microbial cultures. *Materials Today: Proceedings*.42 :2277-2284.

[113] 7th Edition, (2010). WileyBlackwell publication. India, New Delhi.

[114] Heinze G, Wallisch C, Dunkler D (2018) Variable selection—a review and recommendations for the practicing statistician. *Biometrical journal*.60 (3) :431-449.

[115] Burton H, Xu H, Yi Z (2022) Design of computer experiments for developing seismic surrogate models. *Earthquake Spectral*. 38: 384-406.

[116] Beg S, Akhter S (2021) Box–Behnken designs and their applications in pharmaceutical product development. *Design of Experiments for Pharmaceutical Product Development: Basics and Fundamental Principles*. 77-85.

[117] Yeddes W, Djebali K, Wannas WA, Horchani-Naifer K, Hammami M, Younes I, Tounsi M S (2020) Gelatin-chitosan-pectin films incorporated with rosemary essential oil: Optimized formulation using mixture design and response surface methodology. *International Journal of Biological Macromolecules*.154:. 92-103

[118] Khanam N, Alam MI, Ali Y, Siddiqui AUR (2018) A review on optimization of drug delivery system with experimental designs. *Int J App Pharm*10 : 7-12.

[119] Mohammed S J, Kadhum KJ, waleed Hameed K (2018) Classical and statistical optimization of medium composition for promoting prodigiosin produced by local isolate of *Serratia marcescens*. *Al-Khwarizmi Engineering Journal*, 14 : 92-102.

[120] Box GEP, Hunter JS, Hunter WG (2005) *Statistics for experimenters*. In Wiley series in probability and statistics. Hoboken, NJ: Wiley. 47 : 455

[121] McCune Stein A, Bell C M, Ai Min Y (2020) A cross-cultural meta-analysis of servant leadership. *European Journal of Work and Organizational Psychology*, 29: 315-329

[122] Djafarzadeh N, Safarpour M, Khataee A (2014) Electrochemical degradation of three reactive dyes using carbon paper cathode modified with carbon nanotubes and their simultaneous determination by partial least square method. *Korean. J. Chem. Eng.*31 : 785-793
DOI: 10.1007/s11814 -013-0267-5

[123] Ghosh PS, Indu ST (2014) Enhanced removal of COD and color from landfill leachate in a sequential bioreactor. *Bioresour. Technol.* 170: 10–19

[124] Dong CH, Xie XQ, Wang XL, Zhan Y, Yao YJ (2009) Food and bioproducts processing, 87:139–144

[125] Xu S (2017) Predicted Residual Error Sum of Squares of Mixed Models- An Application to Genomic Prediction. *Genes, Genomes, Genetics*. 7(3): 895-909.

[126] Yang T, Xu Y, Huang Q, Sun Y, Liang X, Wang L, Qin X and Zhao L (2021) Adsorption characteristics and the removal mechanism of two novel Fe-Zn composite modified biochar for Cd(II) in water *Bioresource Technology* 333 :125078

<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125078>

[127] Sahi S, Djidjelli H, Touazi S, Boukerrou A(2021) Valorisation des déchets ligno-cellulosiques pour la préparation d'un nouveau matériau composite PVC/farine des noyaux de dattes. *Matériaux & Techniques*, 109(1) : 102.

<https://doi.org/10.1051/mattech/2021014>

Partie II

Chapitre IV

Matériels et méthodes

IV.1. Introduction

Ce chapitre a pour objectif de présenter la méthodologie et les techniques analytiques utilisées au cours des différentes étapes de la réalisation de ce travail. La première partie est consacrée à la préparation du biosorbant ainsi qu'à sa caractérisation par les différentes méthodes physico-chimiques. Les protocoles expérimentaux utilisés dans les deux processus, à savoir la biosorption et la photocatalyse hétérogène sont exposés dans le cas de l'étude en batch et en dynamique. Les conditions de réalisation des essais, et les méthodes d'analyse sont également décrites. La dernière partie est dédiée au couplage des deux procédés.

IV.2. Matériels et méthodes

IV.2.1. Colorants étudiés

Le bleu de méthylène (BM) ($C_{16}H_{18}C_1N_3S$) et le réactif green (RG12) ($C_{60}H_{29}Cl_3N_{16}NiO_{21}S_7$) ont été choisis comme molécules modèles dans la présente étude. Une solution mère ($1,00g.L^{-1}$) de chaque colorant a été préparée. Les concentrations opérationnelles des colorants ont été obtenues par dilution des solutions BM et RG12 dans l'eau distillée.

IV.2.2. Préparation du biosorbant

Les tiges de bambou, utilisées comme adsorbant dans cette étude, ont été récupérées auprès de l'établissement d'aménagement des espaces verts d'Alger. Une fois collectées, elles ont été coupées aux dimensions souhaitées, lavées à l'eau chaude, puis à l'eau distillée afin d'éliminer toutes les impuretés et matières hydrosolubles, puis séchées à l'étuve à $105 \pm 2^\circ C$ pendant 24 h. La masse séchée a été broyée puis tamisée pour obtenir une granulométrie moyenne de 0,8 mm (voir les figures IV.1).



Figure. IV.1. Précurseur utilisé : (a) : état brute, (b) état activé

La saumure est une solution électrolytique formée par un mélange homogène d'eau et de sels dissous sous forme d'espèces aqueuses. La saumure, utilisée comme agent d'activation dans la présente étude, a été récupérée de l'usine de dessalement d'Ain Benian, située à 40 km à l'ouest de la capitale (Alger).

Les tiges de bambou (précurseur) broyées ont été activées chimiquement à l'aide d'une solution de saumure, obtenue par dilution. Cette opération a été réalisée dans un ballon chauffé, surmonté d'un condenseur, dans lequel 20,0 g de précurseurs broyés ont été imprégnés dans une solution à 30 % de saumure avec un rapport massique 1:1 (précurseur /saumure), le mélange a été agité pour assurer un contact intime entre la saumure et le (précurseur) pendant 1h, à 100 ± 2 °C. Après activation, l'échantillon a subi un lavage avec de l'eau distillée plusieurs fois jusqu'à ce que le pH de l'eau après lavage devient constant. Le matériau a été ensuite séché à 105 ± 2 °C, stocké dans des flacons en verre jusqu'à leur utilisation ultérieure dans les expériences d'adsorption. L'adsorbant final obtenu, qui sera utilisé dans cette étude, est désigné par bambou activé chimiquement (BAC).

IV.3. Caractérisation du biosorbant élaboré

Le biosorbant élaboré a été caractérisé par plusieurs techniques, à savoir :

IV.3.1. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Pour identifier les principaux groupes fonctionnels du BAC, une analyse infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) a été réalisée à l'aide d'un spectroscope de marque (SAFAS MONACO DTD). Sa gamme spectrale s'étend de 4000 cm^{-1} à 600 cm^{-1} en réflexion avec une résolution de 5 cm^{-1} .

IV.3.2. Composition chimique

La spectrométrie de fluorescence X à dispersion de longueurs d'ondes (WD-XRF) est une technique d'analyse non destructive. Cette méthode permet de déterminer avec précision la composition chimique globale d'un échantillon solide, en éléments majeurs et en éléments traces jusqu'au niveau du $\mu\text{g/g}$, car le spectre de fluorescence X obtenu dépend très peu de l'arrangement chimique des éléments.

Les analyses chimiques permettent de connaître la composition du matériau, de déterminer d'une part les impuretés et les oxydes naturellement associés, et d'autre part la nature des cations interfoliaires. L'appareillage utilisé dans cette analyse est de marque BRUKER AXS :S8 TIGER

IV.3.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La morphologie externe du biosorbant, avant et après son activation chimique, a été déterminée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) de marque FEI QUANTA 650.

IV.3.4. Composition élémentaire

La composition élémentaire du biosorbant avant et après activation par la saumure a été évaluée à l'aide d'un spectromètre à rayons X à dispersion d'énergie de marque Philips (SEM 505 -EDS).

IV.3.5. Diffractomètre de rayon X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique puissante pour l'étude des cristaux à l'état solide. Elle permet d'accéder à leur structure cristalline. Elle est indispensable à l'identification des minéraux argileux, des argiles naturelles, ainsi que des minéraux « impuretés » associés. Le principe de cette technique est basé sur la diffusion des rayons X par la matière. Le diffractomètre utilisé était de marque PANALYTICAL EMPYREAN.

IV.3.6. Potentiel d'hydrogène au point de charge nulle (pH_{pzc})

Les titrages acido-basiques ou titrages potentiométriques consistent à mesurer la quantité de protons ou d'hydroxydes consommés par la surface d'un solide en suspension sous l'effet d'une variation de pH imposée. La différence entre la suspension et la solution seule donne la quantité d'ions consommée par la surface des particules et détermine leur charge de surface.

Cette méthode de détermination du pH au point de charge nulle consiste à introduire dans une série d'erlenmeyer un volume d'une solution aqueuse de KNO_3 (0,01M). Après avoir mesuré les pH initiaux de chaque solution ajustée par ajout de HCl et NaOH à température ambiante, on introduit dans chaque erlenmeyer une quantité « m » de biosorbant. L'ensemble est agité pendant un temps « t ». Après arrêt de l'agitation, on mesure le pH final de chaque solution. Le tracé du pH_f (final) en fonction du pH_i (initial) permet de déterminer le pH_{pzc} qui représente le point d'intersection de la courbe ($\text{pH}_i = f(\text{pH}_f)$) et la première bissectrice [126].

IV.3.7. Teneur en humidité et le taux de cendre

La teneur en eau du biosorbant correspond à sa perte de masse lors de son chauffage dans une étuve à $105 \pm 2^\circ\text{C}$ jusqu'à un poids constant. La teneur en eau est exprimée en pourcentage en masse par la formule suivante :

$$H(\%) = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} * 100 \quad (\text{Eq. IV. 1})$$

Où :

m_0 : la masse du creuset vide (g) ;

m_1 : la masse du creuset et la prise d'essai avant séchage (g) ;

m_2 : la masse du creuset et du résidu après séchage (g) ;

H (%) : taux d'humidité.

La teneur en cendre est basée sur l'élimination des matières organiques d'un matériau par calcination à température définie durant un temps donné. Il correspond au rapport de la masse du résidu obtenu après calcination à la masse initiale de l'échantillon, exprimé en pourcentage (%). Il consiste à déterminer par pesée les masses de l'échantillon avant et après calcination [127].

Le taux de cendre est alors donné par la formule suivante :

Un échantillon de 0,5 g de biosorbant, préalablement séché à l'étuve à 105°C pendant 24h, est introduit dans un four à moufle réglé à 650°C, et maintenu pendant 3 heures à cette température

Le taux de cendre est calculé selon la formule suivante :

$$TC(\%) = \frac{m_3 - m_0}{m} * 100 \quad (\text{Eq. IV.2})$$

Avec :

m_0 : la masse du creuset vide (g) ;

m_3 : la masse final du creuset et du résidu de l'échantillon du biosorbant calciné à 650°C (g) ;

m : la masse de l'échantillon du biosorbant avant la calcination (g) ;

TC (%) : taux de cendres du biosorbant.

IV.4. Adsorption du BM et RG12 en batch et en dynamique

Les essais d'adsorption en batch ont été réalisés dans un réacteur cylindrique à double paroi de 250 mL de capacité, relié à un bain thermostaté. Ces essais ont été réalisés pour examiner l'effet de chaque paramètre sur l'adsorption, à savoir le pH initial de la solution, la concentration initiale du colorant, la dose du BAC et de la température.

Après chaque essai d'adsorption, l'échantillon est centrifugé à une vitesse de 4000 (tr.min⁻¹) pendant 20 min, à l'aide d'une centrifugeuse de type Nahita Centrifuge Model 2698.

Le suivi du processus d'adsorption des deux colorants est effectué, en analysant les différents échantillons de ce composé, à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible, de marque (SPECORD 210 PLUS), à des longueurs d'ondes maximales de 665 nm et 662 nm, respectivement pour le BM et RG12. La concentration est déduite à partir de la courbe d'étalonnage, qui a été établie au préalable.

Le rendement d'élimination Y_e (%) du BM et RG 12 ainsi que la quantité adsorbée (qt) en mg.g⁻¹ sont calculés à l'aide des équations (IV.3 et IV.4) respectivement.

$$Y_e(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} * 100 \quad (\text{Eq. IV. 3})$$

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) * v}{m} \quad (\text{Eq. IV. 4})$$

Où

C_0 : est la concentration initiale en colorant (mg.L^{-1}) ;

C_t : est la concentration résiduelle en colorant à l'instant « t » (mg.L^{-1}) ;

V : est le volume de la solution (L) ;

m : est la masse de l'adsorbant (g) ;

C_e : correspond à la concentration en colorant à l'équilibre (mg.L^{-1}) ;

q_t : correspond à la quantité adsorbée de colorant à l'instant t (mg.g^{-1}).

L'étude de l'adsorption des deux colorants sur un lit fixe du biosorbant a été réalisée dans une colonne en verre de 33 cm de hauteur et de 1cm de diamètre interne (voir figure IV.2). Le lit de biosorbant est limité par deux couches de billes en verre, l'alimentation de la colonne en solution, contenant le polluant à traiter (BM/RG12), est assurée par une pompe péristaltique.

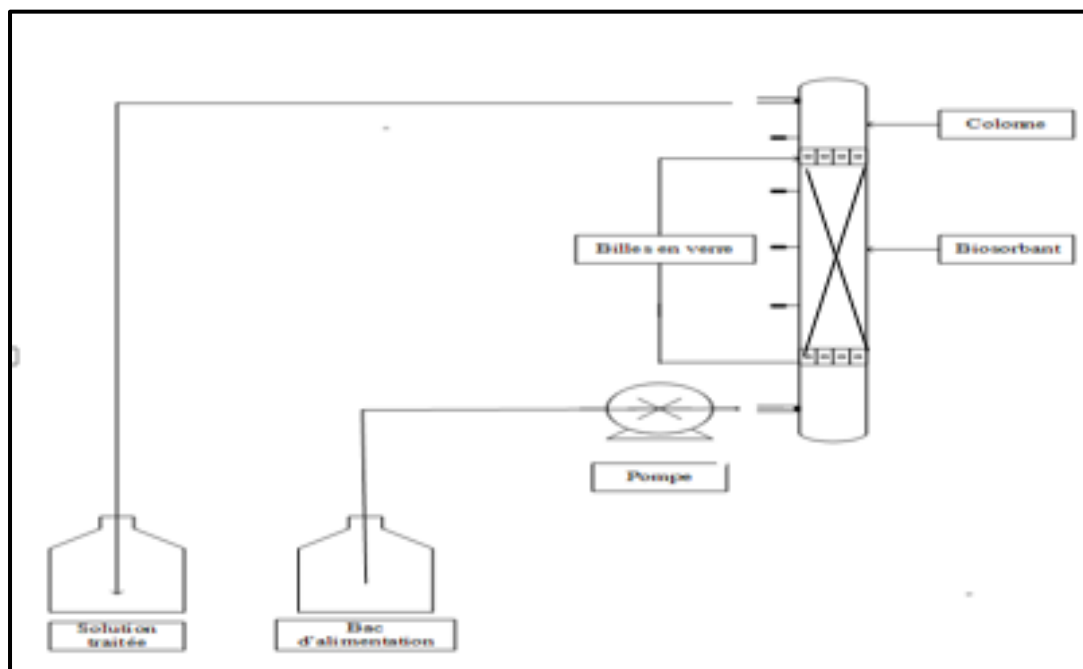


Figure. IV.2. Dispositif expérimental utilisé en mode dynamique

Pour le BM, les données expérimentales sont obtenues en faisant varier les paramètres suivants, à savoir la masse du BAC, exprimée en hauteur de lit fixe (H) (5,5, 9,5 et 13,5 cm), la concentration en BM dans l'alimentation (C_0) (20,0 ; 30,0 et 40,0 mg. L⁻¹), et le débit de la solution à traiter alimentant la colonne (Q_v) (1,0 ; 2,0 et 3,0 mL.min⁻¹).

Pour le RG12, nous avons entrepris l'analyse dynamique du processus de biosorption en examinant l'effet de deux paramètres, à savoir le débit d'alimentation (0,5 ; 1,0 mL.min⁻¹) ainsi que la concentration initiale (10,0 ; 20,0 mgL⁻¹) en maintenant la hauteur du lit fixe à 25,5 cm. Des échantillons sont prélevés régulièrement à la sortie de colonne, puis analysés avec le spectrophotomètre UV.

IV.5. Etude paramétrique

L'effet de chaque paramètre sur le rendement d'élimination de BM et RG12, et sur la capacité d'adsorption du BAC a été étudié en fonction du temps. Les résultats obtenus dans cette partie serviront aussi pour l'étude cinétique, l'étude des isothermes d'équilibre et l'étude thermodynamique.

IV.5.1. Effet du temps et détermination du temps d'équilibre

La détermination du temps d'équilibre qui correspond à la saturation de la biomasse par le colorant est très importante. Pour sa détermination, son effet sur la quantité adsorbée a été examiné pour une solution de concentration initiale en polluants de 50,0 mg.L⁻¹, et une dose du BAC de 2,0 g.L⁻¹ et 45,0 g.L⁻¹, respectivement pour le BM et RG12.

IV.5.2. Effet du pH

La forme ionique du colorant ainsi que la charge de la surface du biosorbant (BAC) jouent des rôles importants dans le phénomène de sorption. Ces deux états sont liés directement à la valeur du pH. L'influence du pH sur les cinétiques d'élimination du BM et RG12 a été étudiée pour une solution de concentration initiale de 50,0 mg.L⁻¹ pour des valeurs de pH comprises entre 2 et 9, l'ajustement du pH est effectué par l'ajout du HCl (0,1M) ou du NaOH (0,1M).

IV.5.3. Effet de la concentration initiale

L'influence de la concentration initiale des deux colorants sur la capacité d'adsorption du BAC a été étudiée dans une gamme de valeurs de concentration comprises entre 10,0-50,0 mg.L⁻¹ pour un temps optimal de contact de (60 min) et (120min), de doses du biosorbant de (2,0 g.L⁻¹), et (45,0g.L⁻¹) respectivement pour le BM et RG12. Ces essais d'adsorption ont été réalisés sans ajustement de pH, à une température de 20,0 ± 2 °C et une vitesse d'agitation de 400 tr/min.

IV.5.4. Effet de la dose du biosorbant

Afin de déterminer la dose optimale du biosorbant, des doses de BAC comprises entre 2,0 et 6,0 g.L⁻¹ pour le BM, et de 15,0 à 55,0 g.L⁻¹ pour le RG12 ont été utilisées.

Pour examiner son effet sur la biosorption de BM et RG12, une concentration de 50,0 mg.L⁻¹ en polluant a été utilisée, le pH des solutions n'a pas été ajusté. Ces essais ont été menés à 20,0 ±2°C et à une vitesse d'agitation de 400 tr.min⁻¹.

IV.5.5. Effet de la température

L'influence de la température sur la biosorption des deux colorants par le BAC a été étudiée pour une concentration initiale de 50,0 mg.L⁻¹ en BM et RG12, aux températures de 20,0 °C, 30,0 °C, et 40,0°C maintenues constantes à l'aide d'un bain thermostaté. Ces essais ont été effectués dans des conditions similaires à celles mentionnées plus haut à l'exception de la dose de la biomasse, qui est de 2,0 g.L⁻¹ pour le BM et de 45,0 g.L⁻¹ pour le RG12.

IV.6. Modélisation des isothermes d'équilibre et cinétiques d'adsorption

De nombreux modèles théoriques ont été développés pour décrire les isothermes d'équilibre d'adsorption. Ils peuvent être classés selon le nombre de paramètres qu'ils comportent. Parmi les plus utilisés sont les modèles à deux paramètres, tels que celui de Langmuir, Freundlich et Temkin, et ceux à trois paramètres, tels que celui de Sips Toth et Redich-Peterson. Les formules de ces modèles sont listées dans le (tableau II.1 du paragraphe II.6 chapitre. II)

Pour évaluer l'adéquation des modèles mathématiques aux données expérimentales, certaines fonctions d'erreur ont été appliquées. Elles sont basées sur le calcul de la différence entre les valeurs expérimentales de la quantité de colorant adsorbé ($q_{e, \text{exp}}$) et celles calculées ($q_{e, \text{cal}}$) à partir de ces modèles donnés sous différentes formes.

Les fonctions d'erreurs utilisées sont listées dans le tableau II.2 du chapitre.II.

La cinétique de biosorption a été étudiée à l'aide des modèles de pseudo-premier ordre, de pseudo-second ordre et la diffusion Intraparticulaire. Les différents modèles cinétiques utilisés dans cette étude sont cités dans le tableau II.3 du chapitre. II. L'écart entre les données expérimentales et les valeurs prédites par le modèle est déterminé par la valeur du coefficient de détermination (R^2) ; ainsi, plus R^2 est proche de l'unité, plus le modèle est adéquat pour décrire correctement la cinétique de biosorption.

IV.7. Etude thermodynamique

La détermination des paramètres thermodynamiques est très importante pour mieux comprendre les effets énergétiques du processus d'adsorption. Ces paramètres sont l'énergie

Chapitre IV : Matériels et méthodes

libre standard ΔG° , l'enthalpie libre ΔH° et l'entropie standard ΔS° . Pour ce faire, les expériences réalisées dans le cas de l'étude cinétique à différentes températures (20, 30 et 40 ° C) sont exploitées.

Les valeurs des paramètres thermodynamiques ont été déterminées en utilisant les équations (Eq. II.13), (Eq II.14) et (Eq II.15) citées dans le paragraphe II.7 chapitre. II.

IV.8. Analyse des données de biosorption en colonne

La mise en œuvre d'un procédé d'adsorption en lit fixe est fondamentalement liée à la compréhension des phénomènes de transfert de masse et l'analyse des courbes de percée, dans lequel le rapport de la concentration en colorant entre la sortie (C_t) et l'entrée (C_0) de la colonne est tracée en fonction du temps.

L'application des modèles cinétiques préétablis tels que ceux de Thomas et Yoon-Nelson, et le calcul des paramètres de performance de la colonne à lit fixe, tels que le temps de passage (t_b), le temps d'épuisement (t_e), le rendement d'adsorption (Y), le volume total traité à la saturation (V_{eff}), la quantité totale adsorbée (q_{tot}) et la quantité totale du colorant envoyée dans la colonne (m_{tot}) ont été déterminés en utilisant les expressions mathématiques répertoriées dans le tableau II.4 du paragraphe II.18 chapitre. II.

IV.9. Essais de dégradation du RG12 par photocatalyse hétérogène

Les essais de dégradation photocatalytique sont effectués dans un réacteur discontinu à double paroi, de capacité de 250 mL. Durant tout le processus, le système est maintenu sous agitation magnétique modérée (200 tr.min⁻¹). L'irradiation de la solution à traiter se fait à l'aide d'une lampe UV-C (de marque Philips) ayant une puissance de 25 Watt. La lampe émet une lumière UV ($\lambda=253,7$ nm), placée à 10 cm de la surface de la solution à traiter en position horizontale. L'ensemble (réacteur, agitateur et lampe) est placé dans une enceinte (35cm x 35cm x 30 cm) dont l'intérieur est couvert par de l'aluminium. Pour la phase adsorption, la solution contenant le photocatalyseur, est laissée sous agitation à l'obscurité.

Les méthodes d'analyse utilisées sont :

- Spectrophotométrie UV-visible pour le suivi de la décoloration, à l'instant « t » donné, la concentration « C_t » est mesurée. La valeur obtenue représente une concentration résiduelle par rapport à la concentration initiale « C_0 ». On symbolise par Y_1 (%): le taux de dégradation du colorant, calculé à partir de la relation donnée dans l'équation Eq. IV. 5)

$$Y_1(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} * 100 \quad (\text{Eq. IV. 5})$$

- Balayage spectral durant le processus de dégradation photocatalytique ;
- Demande Chimique en Oxygène (DCO) pour le suivi de la minéralisation totale de la solution aqueuse du colorant.

Afin de vérifier si le colorant a subi une minéralisation partielle ou totale, la demande chimique en oxygène (DCO) des mélanges réactionnels, contenant le colorant est déterminée en fonction du temps. On symbolise par Y_2 (%): le taux d'abattement de la DCO ,calculé à partir de la relation (Eq IV.6).

$$Y_2(\%) = \frac{DCO_0 - DCO_t}{DCO_0} * 100 \quad (\text{Eq. IV. 6})$$

IV.9.1. Application du plan de Doehlert

Le plan de Doehlert a été appliqué pour modéliser et optimiser les paramètres expérimentaux, à savoir la concentration du polluant $[RG12]_0$, la dose du semi conducteur $[TiO_2]$, ainsi que le temps d'irradiation « t ».

Les plages et les niveaux des variables étudiées dans cette étude sont donnés dans le tableau IV.1), où leurs niveaux bas (-1) et haut (+1) sont aussi mentionnés aussi. Ces domaines de variation des variables sont fixés sur la base des tests préliminaires. La matrice d'expérience est donnée dans le tableau IV.2

Tableau.IV.1. Domaines expérimentaux et niveaux des facteurs étudiés.

Symbole	Variable	Niveaux	
		-1	+1
X_1	Dose du semi-conducteur ($g.L^{-1}$)	0,5	2,5
X_2	Concentration initiale de RG12 ($mg.L^{-1}$)	10	30
X_3	Temps de la photodégradation (h)	4	6

Chapitre IV : Matériels et méthodes

Tableau IV.2. Matrice du plan de Doehlert

Essai N°	Variables codées			Variables réelles		
	X ₁	X ₂	X ₃	[TiO ₂] (g.L ⁻¹)	[RG] ₀ (mg.L ⁻¹)	t (heure)
1	0,000	0,000	0,000	1,50	20,00	5,000
2	1,000	0,000	0,000	2,50	20,00	5,000
3	0,500	0,866	0,000	2,00	28,66	5,000
4	-0,500	0,866	0,000	1,00	28,66	5,000
5	-1,000	0,000	0,000	0,50	20,00	5,000
6	-0,500	-0,866	0,000	1,00	11,34	5,000
7	0,500	-0,866	0,000	2,00	11,34	5,000
8	0,500	0,289	0,816	2,00	22,89	5,816
9	-0,500	0,289	0,816	1,00	22,89	5,816
10	0,000	-0,577	0,816	1,50	14,23	5,816
11	0,500	-0,289	-0,816	2,00	17,11	4,184
12	-0,500	-0,289	-0,816	1,00	17,11	4,184
13	0,000	0,577	-0,816	1,50	25,77	4,184

IV.9.2. Analyse statistique

L'analyse des résultats est réalisée à l'aide de logiciel JMP. L'analyse de la variance (ANOVA) fournit des paramètres statistiques permettant de quantifier la qualité de l'ajustement du modèle. Les différents paramètres utilisés dans cette analyse sont cités dans le paragraphe III.2.4.(Chapitre III).

IV.10. Elimination du RG12 par biosorption en mode continu

Le dispositif expérimental de la biosorption en boucle fermée est composé d'un bac agité contenant la solution à traiter et une dose appropriée d'adsorbant, celle-ci est introduite à l'aide d'une pompe à un débit constant dans le réacteur, la solution sortante du réacteur est réintroduite dans le bac du mélange initial, le suivi de l'évolution de la concentration résiduelle est déterminée par UV jusqu'à ce que la valeur devient constante. La figure. IV.3 illustre le dispositif expérimental utilisé.

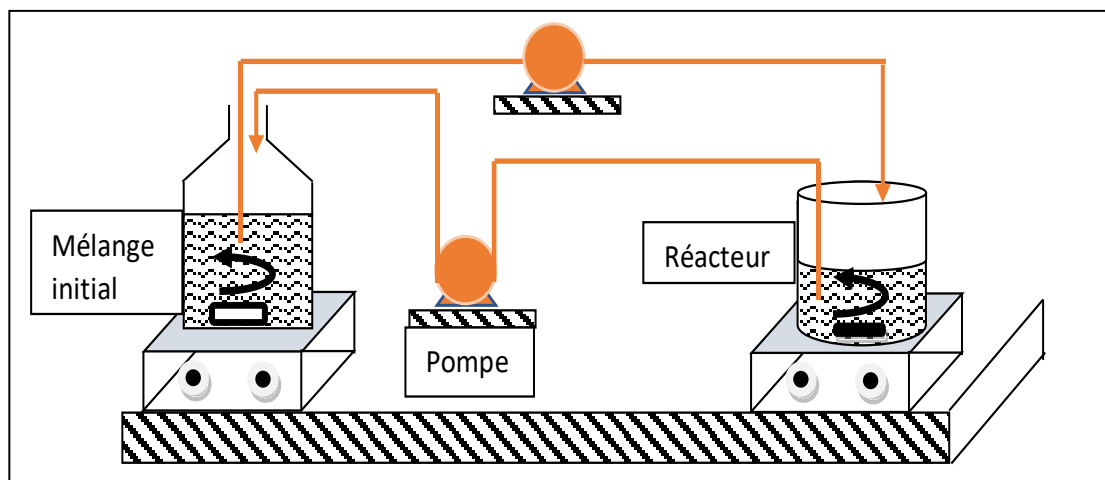


Figure. IV.3. Schéma de dispositif expérimental de la biosorption en boucle fermée

IV.11. Dégradation du RG12 par photocatalyse en mode dynamique

Le dispositif expérimental utilisé dans cette partie est composé d'un bac agité contenant une solution en polluant et une dose appropriée du catalyseur. Le bac assure l'alimentation du mélangeur par une pompe (ISMATEC type ISM834C) avec un débit constant. (Voir figure.IV.4)

En premier lieu, des expériences d'adsorption en absence d'irradiation sont réalisées, le temps d'adsorption sur le TiO_2 est fixé à 60 minutes.

Le suivi du processus de dégradation est effectué en déterminant la concentration résiduelle du polluant à partir de la courbe d'étalonnage préparée en mesurant l'absorbance à 662 nm.

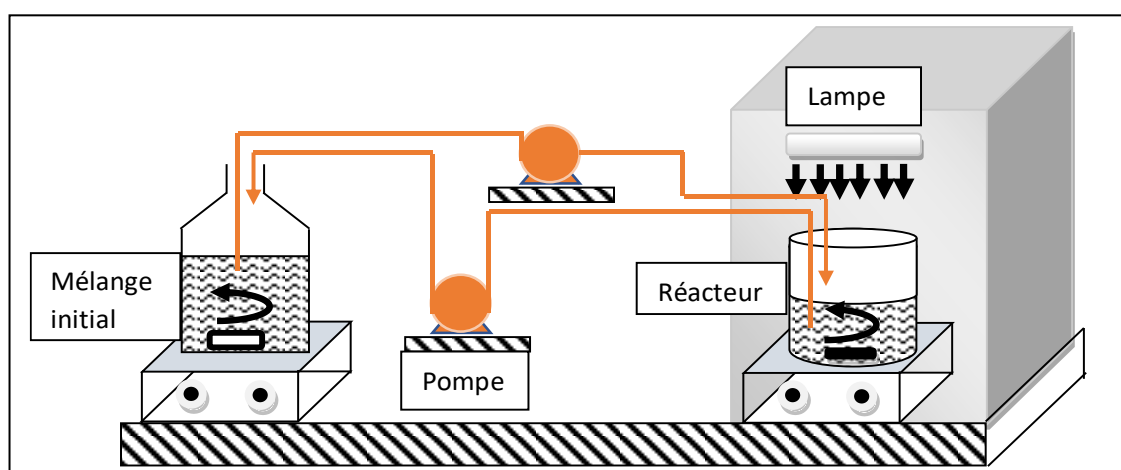


Figure. IV.4. Schéma de dispositif expérimental de la dégradation photocatalytique en boucle fermée

IV.12. Dégradation du RG12 par couplage des deux procédés biorption/photocatalyse

Dans l'objectif d'améliorer l'élimination/dégradation du colorant RG12, un couplage en hybride de deux procédés biosorption/photocatalyse est mis en œuvre. Nous avons testé deux modes de fonctionnement, le premier en système ouvert (voir figure IV.5) et le deuxième en système fermé identique à celui décrit dans le paragraphe IV.11 (voir figure IV.4).

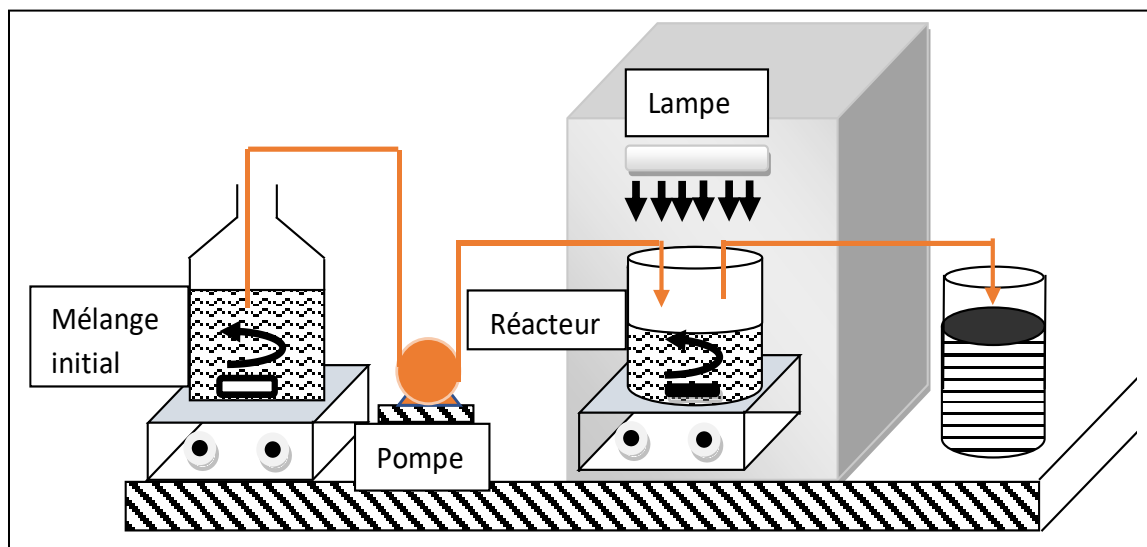


Figure. IV.5. Schéma représentatif de dispositif expérimental du couplage hybride en système ouvert

Les conditions opératoires choisies pour le circuit ouvert sont :

- $[RG12]_0 = 20,0 \text{ mg.L}^{-1}$;
- $[TiO_2] = 1,0 \text{ g.L}^{-1}$;
- $[BAC] = 20,0 \text{ g.L}^{-1}$;
- $Q_v = 1,0 \text{ ml.min}^{-1}$.
- Pour le système fermé cinq concentrations de semi-conducteur (TiO_2) ont été testés : $1,0 \text{ g.L}^{-1}$, $2,0 \text{ g.L}^{-1}$, $3,0 \text{ g.L}^{-1}$, $4,0 \text{ g.L}^{-1}$ et $5,0 \text{ g.L}^{-1}$, les autres conditions opératoires constantes .

Partie III : Partie expérimentale

Chapitre V

Etude de l'élimination du bleu de méthylène et du réactif green par biosorption

V.1. Introduction

Dans ce chapitre, l'exploitation des résultats de l'étude de l'élimination du BM et RG12 par biosorption est présentée. Le biomatériau utilisé est à base de tiges de bambou activé chimiquement (BAC). L'étude de la biosorption des deux colorants, en mode batch, a été réalisée pour déterminer l'effet des différents paramètres. L'étude cinétique de la biosorption, des isothermes d'équilibre, et de la thermodynamique de la biosorption a été effectuée afin de comprendre les différents phénomènes intervenant lors de la biosorption. L'étude du procédé de la biosorption en mode dynamique a été également étudiée, des modèles cinétiques préétablis, tels que celui de Thomas et de Yoon–Nelson ont été appliqués. Divers paramètres caractérisant les courbes de percée ont été déterminés.

V.2. Caractérisation du biosorbant

La caractérisation du biosorbant élaboré est une étape importante, car elle permet d'évaluer l'effet de l'activation chimique sur le précurseur, mais aussi de comprendre et d'interpréter les résultats obtenus lors du processus de biosorption des deux colorants.

L'analyse FTIR du biosorbant non traité et traité, avant et après adsorption, a été réalisée afin de déterminer les groupements fonctionnels en surface. Les spectres obtenus sont présentés dans les figures (V. (a), (b), (c)).

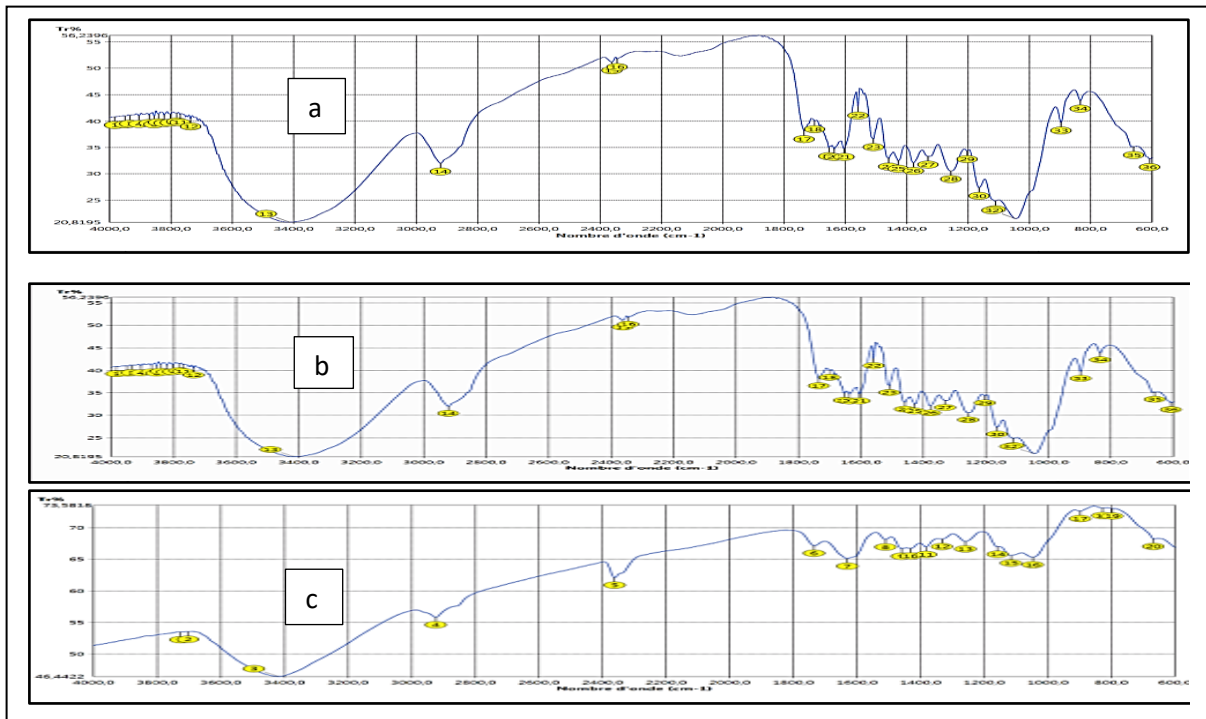


Figure V.1. Spectre IRTF de (a) :biosorbant non traité (b) :BAC avant adsorption (c) : BAC après adsorption.

On peut constater qu'ils présentent des pics très similaires mais d'intensités variables, notamment ceux du BAC après adsorption, montrant ainsi la contribution de certains groupes fonctionnels du biosorbant dans l'adsorption.

La large bande à 3436 cm^{-1} peut être attribuée aux vibrations d'étirement du groupe hydroxyle (OH) [1]. Ce groupe est un composant de la cellulose, de l'hémicellulose et de la lignine, par contre la faible bande à 2921 cm^{-1} peut être assignée à la vibration d'étirement C-H des groupes [2] qui est asymétrique dans le matériau lignocellulosique [3]. Le pic dans la région de 2300 à 2400 cm^{-1} peut être attribué au dioxyde de carbone (CO_2) [4]. Les bandes de 1740 à 1640 cm^{-1} ont été attribuées aux vibrations d'étirement de $\text{C}=\text{O}$ et $\text{C}=\text{C}$, respectivement sur les aldéhydes et les cétones [5], ou à la liaison CO des acides carboxyliques [5]. Le pic à 1250 cm^{-1} a été attribué à la formation d'étirement de $-\text{OH}$ et à la vibration de déformation de $\text{C}=\text{O}$ des acides carboxyliques et des phénols [5]. La forte bande vers 1070 cm^{-1} confirme la présence de la fonction $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ dans la cellulose et de la lignine qui sont les principaux composés de BAC [6]. Plusieurs bandes intenses peuvent être attribuées aux groupes fonctionnels présents dans la cellulose et la lignine qui sont les principaux composés du BAC.

Le spectre obtenu est comparable aux spectres des principaux constituants du bambou, à savoir la cellulose, l'hémicellulose et la lignine, décrits dans la littérature [7-8].

La figure V.2.c indique que des interactions entre BM et le BAC ont eu lieu. En effet tous les groupements fonctionnels du biosorbant sont identifiés à leurs intensités d'onde initiales, mais avec une diminution dans leurs intensités, ceci confirme que les interactions sont de nature physique, puisqu'il n'y a ni apparition ni disparition de pics dans le spectre des tiges de bambou naturelles ou traitées.

Les images de la microscopie électronique à balayage (fig. V.2) ont permis de visualiser la morphologie externe de la matière première non traitée, activée et après adsorption du biosorbant.

L'analyse par le MEB de l'état brut de la matière (non traitée) (figV.2. a-b) révèle une surface assez irrégulière avec une structure hétérogène, il montre aussi la présence de certain vide intercellulaire.

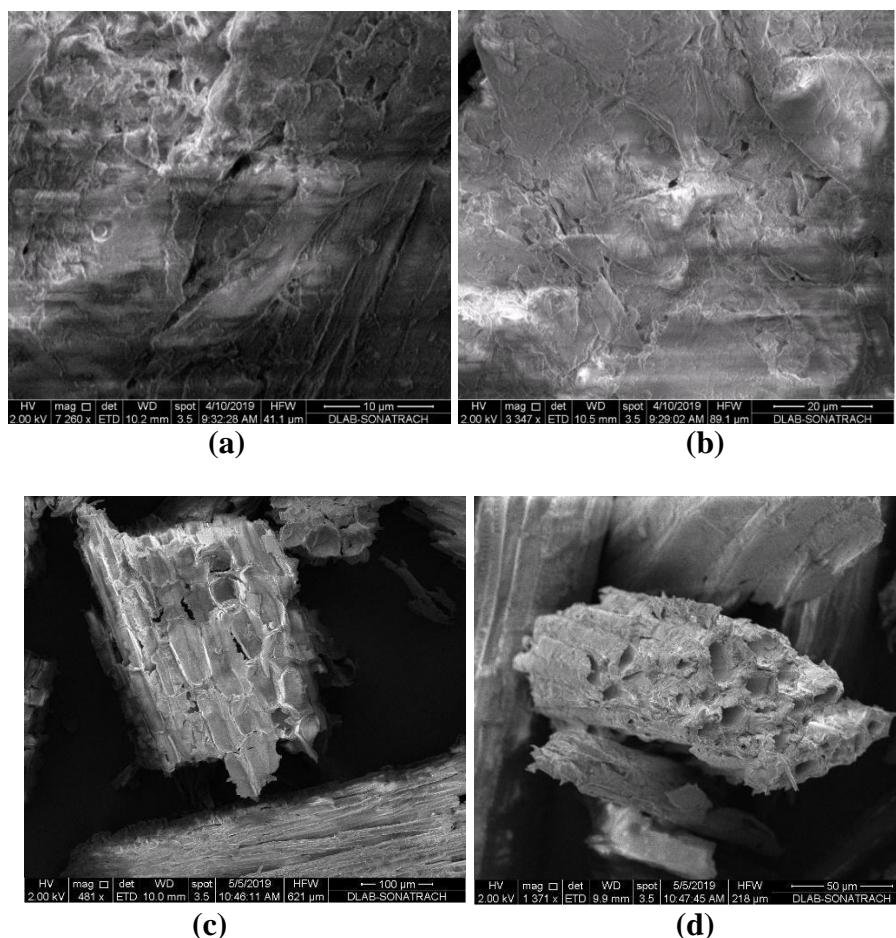


Figure V.2. Images de la microscopie électronique à balayage (MEB) de biosorbant (a-b) non traité, c) avant adsorption, d) après adsorption.

Il est évident qu'une telle structure de surface ne peut pas être favorable à la rétention des polluants dans les pores car ceux-ci sont quasi inexistantes. Les images (fig V.2.c –d) du BAC avant et après adsorption montrent un réarrangement plus organisé dans une structure stratifiée homogène d'arrangement étagé avec la présence de pores, qui illustre l'effet du traitement de la saumure sur le matériau, ainsi que la rétention du polluant dans les pores. Ces résultats sont en concordance avec les travaux de recherche consacrés à la modification chimique des biosorbants, car il est indiqué que les principaux changements pouvant survenir, suite à un traitement chimique, sont au niveau de la morphologie, la structure et/ou la composition chimique [9]. Ces modifications, dues au traitement, peuvent entraîner divers types de structures. En effet la morphologie a été modifiée en améliorant la porosité, avec des arrangements définis et parallèles en motifs cylindriques creux ou en forme de tige qui se chevauchent ; quelques chercheurs ont rapporté des résultats similaires [10]. Il faut noter que certains composants de surface sont expulsés à l'extérieur, créant ainsi des vides sur la surface.

Comme ces vides forment des structures et des pores d'insertion de polluant sur le surface, un biosorbant avec une surface spécifique améliorée peut être ainsi produit [11].

La composition chimique du BAC déterminée par XRF est donnée dans le tableau.V.1. La matière organique représente 99,33 % de la composition chimique. Ceci est prévisible pour une matière végétale. Puisque la perte au feu (LOI) représente le taux de la matière organique et la teneur en cendres (%) est estimée à partir de $100 - \text{LOI}$ (voir tableauV.1). On peut remarquer que la teneur en minéraux (cendres) dans le BAC est très faible, cela indique que ce matériau peut être considéré comme un bon adsorbant. En effet, une teneur élevée en cendres peut réduire la surface spécifique, c'est-à-dire les sites d'adsorption ne peuvent pas être générés correctement et la surface libre exposée à l'adsorbant sera moindre. La nature inorganique des cendres rend le processus d'activation difficile en obstruant les pores de la structure carbonée [12]. Le biosorbant présente également une faible teneur en humidité, (un taux < 5%) reflétant la faible rétention d'eau. La valeur de ce paramètre doit être faible pour faciliter le processus d'adsorption. [13] Certains travaux de recherche ont rapporté la diminution de l'inefficacité des adsorbants contenant un taux élevé d'humidité. Mihayo et ses co-auteurs [14] ont attribué ceci à 3 facteurs : (i) le mouillage superficiel de l'adsorbant provoqué par l'humidité remplissant certains des sites adsorbants, (ii) la compétition des molécules d'eau (humidité) et de l'adsorbant pour les sites actifs de l'adsorbant, et (iii) les molécules d'eau empêchent la pénétration rapide du polluant dans les canaux des pores de l'adsorbant. Généralement, ces caractéristiques (humidité et teneur en cendres) représentent la partie inorganique, inerte, amorphe et inutilisable des biosorbants [15].

Tableau.V.1. Principales caractéristiques du BAC

Composition chimique élémentaire en masse (%) du BAC											
Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	V ₂ O ₅
0,05	0,11	0,06	0,12	0,020	0,04	0,0057	0,07	<0,01	<0,01	0,02	<0,01
Cr ₂ O ₃	NiO	CuO	ZnO	Rb ₂ O	SrO	ZrO ₂	MoO ₃	BaO	PbO	Cl	LOI
<0,01	0,0007	0,0012	0,0007	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,09	99,73
Taux de cendre =100- LOI=0,27			Taux d'humidité <5%				pH _{zc} =6,60				
Biosorbant non traité				O/C =0,84				BAC		O/C=0,82	
%C(54,35), %O(45,65)				%C(55,01), %O(44,99)							

L'analyse par rayons X à dispersion d'énergie (EDS) a permis d'identifier la composition élémentaire du biosorbant avant et après activation. Cette analyse a montré que l'oxygène et le carbone sont les principaux composants (Voir tableau V.1). Il est clairement démontré qu'aucun changement significatif de la composition élémentaire n'a été enregistré. La teneur élevée en oxygène s'explique par le fait que ce biosorbant contient différents composés *oxygénés*, confirmé précédemment par l'analyse de FTIR. Cela peut être considéré comme un résultat intéressant. La teneur élevée en oxygène permet une meilleure attraction du colorant cationique. Généralement, l'activation conduit à une réduction de la teneur en oxygène à la surface [16].

V.3. Effet des paramètres opératoires sur la biosorption des colorants

V.3. 1. Effet du temps de contact

La détermination du temps d'équilibre pour la dégradation des deux colorants correspond à la saturation de la biomasse par les polluants. La figure (V.3(a) et V.3(b)) montre que l'adsorption du BM et RG12 est un phénomène relativement rapide, qui peut atteindre 30 min et 60 min avec une quantité maximale d'adsorption de 15,4 mg.g⁻¹ et 0,39 mg.g⁻¹ respectivement pour le BM et RG12.

Les courbes de la quantité adsorbée pour les deux polluants présentent deux phases de sorption, la première phase très rapide s'explique par la disponibilité des sites de sorption, facilement accessibles au BM et RG12, puis, la deuxième phase plus lente, où la vitesse de sorption atteint le stade d'équilibre .Par conséquent, aucun site n'est disponible ou accessible aux solutés.

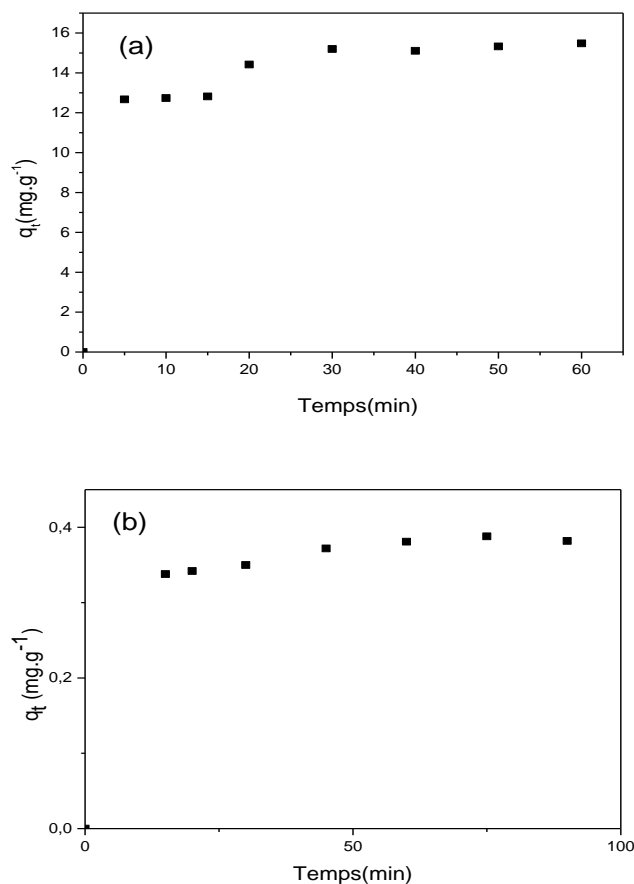


Figure V.3. Evolution de la quantité adsorbée en fonction du temps : (a) BM ($T = 20,0 \pm 2$ °C, $\text{pH} = 5,88$, $m_{\text{BAC}} = 2,0 \text{ g.L}^{-1}$, $V = 400 \text{ tr/min}$) (b) RG12 ($T = 20,0 \pm 2$ °C, $\text{pH} = 5,9 \pm 0,2$, $m_{\text{BAC}} = 45,0 \text{ g.L}^{-1}$, $V = 400 \text{ tr/min}$)

V.3. 2. Effet du pH initial de la solution

Le caractère ionique du colorant et la charge à la surface du BAC sont deux paramètres très importants dans le processus d'adsorption. Ces deux facteurs sont strictement liés à la valeur du pH. Ainsi, il est nécessaire d'étudier l'effet du pH initial de la solution sur l'adsorption.

L'étude a été effectuée dans une plage de pH de 2,00 à 9,00 et une concentration initiale en polluant de $50,0 \text{ mg.L}^{-1}$. Le pH initial des solutions est ajusté à la valeur désirée en ajoutant du HCl (0,05M) ou NaOH (0,01M). La figure V.4 montre un accroissement de l'élimination de BM par adsorption sur le BAC dans le domaine du pH étudié.

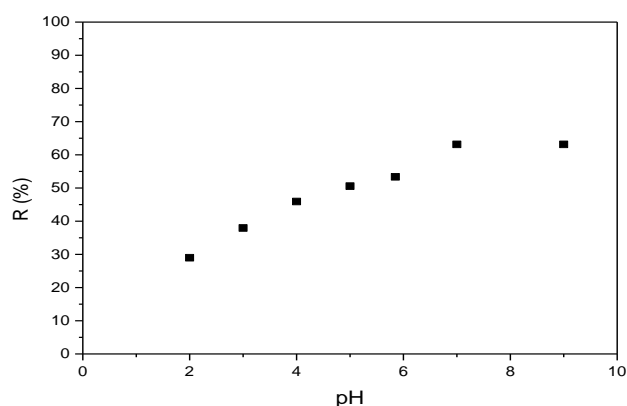
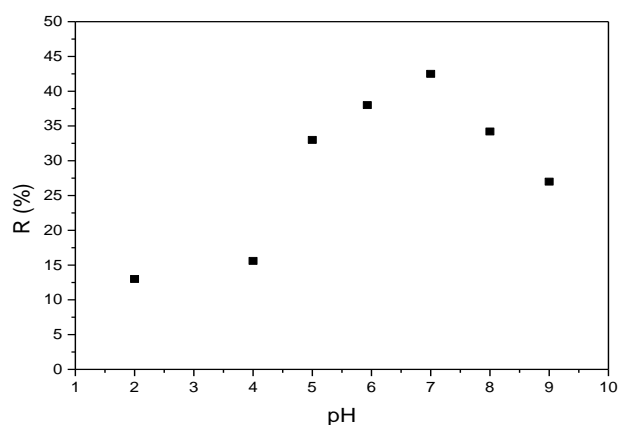


Figure V.4. Effet du pH initial sur l'élimination du BM ($T = 20,0 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{BM}] = 50\text{mg.L}^{-1}$, $m_{\text{BAC}} = 2,0 \text{ g.L}^{-1}$, $V = 400 \text{ tr/min}$)

Dans les systèmes d'adsorption en milieu aqueux, le pH de la solution est un facteur important qui contrôle les phénomènes impliqués dans la fixation des colorants à la surface de l'adsorbant. Le degré d'ionisation des molécules de colorants, en milieu aqueux, dépend fortement de la répartition des charges sur la surface de l'adsorbant. Les deux espèces ioniques de l'eau (H^+ et OH^-) peuvent s'adsorber fortement à la surface de l'adsorbant, en synergie ou en compétition, selon la valeur du pH de la solution. Cela génère des effets sur les caractéristiques du processus d'adsorption en termes de cinétique et d'équilibre. La valeur du pH_{pzc} du BAC est de 6,60 (tableau V.1). Ce paramètre permet d'identifier la charge de la surface de l'adsorbant. Lorsque le pH de la solution est inférieur au pH_{pzc} , la surface du BAC est chargée positivement, et lorsqu'il y est supérieur, la surface du BAC est chargée négativement [17].

L'accroissement de l'adsorption de BM avec le pH est dû à l'interaction électrostatique des espèces cationiques du BM avec la charge de surface du BAC, qui devient de plus en plus négative. L'élimination maximale du BM est atteinte à peu près à un pH neutre ($\text{pH} \approx 7$). Certains chercheurs ont rapporté ce comportement d'adsorption du bleu de méthylène pour divers adsorbants. [5][18].

En effet, selon la littérature [8], le pH_{pzc} du bambou non traité, utilisé comme biosorbant, en milieu aqueux, est de l'ordre de 2 à 3, et le pH optimal (charge négative maximale à la surface du biosorbant) a été obtenue à ($\text{pH}=5$), cela implique que la mise en œuvre d'une opération d'adsorption pourrait se faire sans acidification, ainsi cette opération supplémentaire a été évitée.



FigureV.5. Effet du pH initial sur l'élimination du RG12($T = 20,0 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{RG12}] = 50,0 \text{ mg. L}^{-1}$, $m_{\text{BAC}} = 15,0 \text{ g.L}^{-1}$, $V = 400 \text{ tr/min}$)

En revanche, l'effet de l'élimination du RG12, en faisant varier le pH de la solution, peut être interprété en fonction de la charge de la surface du BAC, et l'état d'ionisation du colorant (valeurs de pKa). Pour des $\text{pH} < 7$ (intervalle contenant le pH_{pzc}) une augmentation remarquable du rendement d'élimination du colorant est obtenue (figureV.5). La charge positive développée sur la surface de la biomasse attire les charges négatives des groupements sulfonates du colorant. Cette charge devient neutre puis négative, le colorant est supposé être chargé positivement grâce aux fonctions amines secondaires et des groupes imines. Quand le $\text{pH} > 7$ (en s'écartant du pH_{pzc}), la charge nette positive du colorant est considérablement réduite et devient négative. Elle induit alors une diminution de la biosorption [19].

V.3. 3.Effet de la dose de biomasse

Dans le but de déterminer la dose optimale du BAC, des quantités allant de $2,0$ à $6,0 \text{ g L}^{-1}$ et de $15,0$ à $55,0 \text{ g L}^{-1}$ ont été utilisées, respectivement pour le BM et RG12. La concentration initiale des deux colorants a été fixée à $50,0 \text{ mg L}^{-1}$, le pH de la solution est pris à sa valeur libre (sans ajustement). Les figures (V.6(a), V.6(b)) montrent que la capacité d'adsorption à l'équilibre (q_e) et le rendement d'adsorption (R%) sont affectés par la masse de l'adsorbant. Pour les deux colorants, on constate que la capacité d'adsorption (q_e) diminue avec l'augmentation de la masse du biosorbant. Dans ce cas, on considère que le nombre relativement élevé de sites disponibles sur l'adsorbant (inoccupés) augmente avec l'augmentation de la masse du biosorbant. La courbe (q_e) révèle que lorsque la masse de l'adsorbant est de $5,0 \text{ g.L}^{-1}$, l'élimination maximale du BM est atteinte, tandis que celle de RG12 est atteinte à $55,0 \text{ g.L}^{-1}$. Par conséquent, ces deux doses sont considérées comme des doses optimales permettant un

maximum d'élimination. Cela peut être lié à l'agglomération ou le regroupement des particules d'adsorbant, au-dessus de ces deux doses entraînant une réduction du nombre de sites actifs[20].

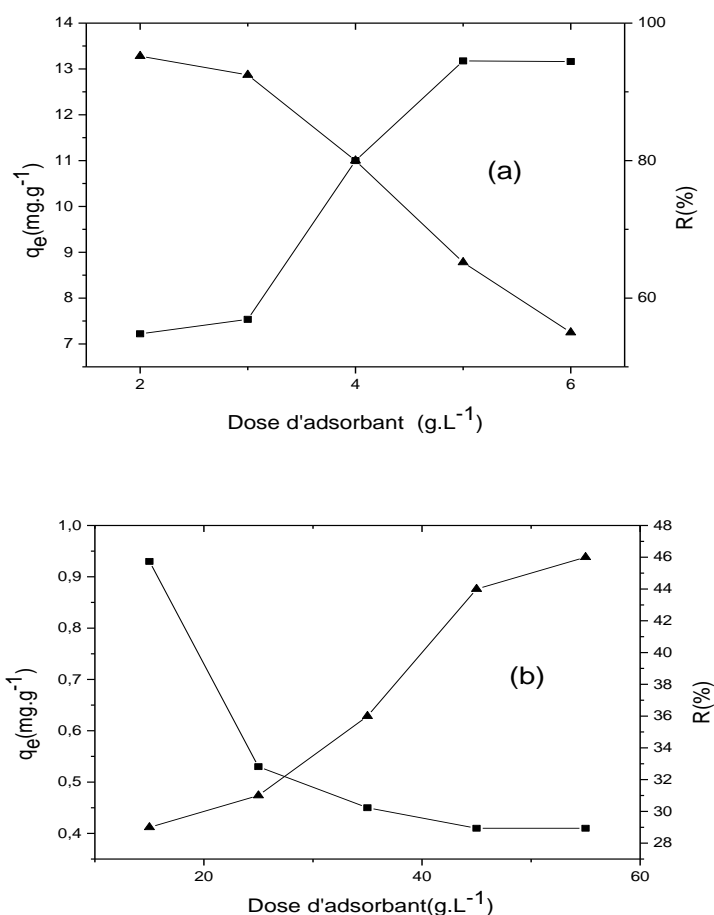


Figure V.6. Effet de la dose de la biomasse sur l'adsorption : (a) BM ($T = 20,0 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 5,88$ [BM] = $50,0 \text{ mg.L}^{-1}$; $V = 400 \text{ tr/min}$). (b) RG12 ($T = 20,0 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 5,9 \pm 0,2$; [RG12] = $50,0 \text{ mg.L}^{-1}$; $V = 400 \text{ tr/min}$)

V.3.4. Effet de la concentration initiale des deux colorants

L'influence de ce paramètre sur l'adsorption du BM par le biosorbant a été examinée dans la gamme de concentration allant de $10,0$ – $100,0 \text{ mg.L}^{-1}$. Les expériences ont été menées dans les conditions opératoires suivantes : temps de contact (60 min , 120 min), dose du BAC ($2,0 \text{ g.L}^{-1}$, 45 g.L^{-1}) respectivement pour le BM et RG12.

Dans la gamme étudiée des concentrations initiales, la quantité adsorbée à l'équilibre (q_e) passe de $5,4$ à $15,3 \text{ mg.g}^{-1}$ pour le BM et de $0,10$ à $0,47 \text{ mg.g}^{-1}$ pour le RG12.

Les figures (V.7(a), V.7(b)) montrent également que (q_e) augmente rapidement aux faibles concentrations initiales, puis devient constante à des niveaux élevés de concentration. Cela peut

être expliqué par le fait que (i) pour une dose constante de BAC, et lorsque la concentration initiale de colorant augmente, le nombre des sites libres d'adsorption pour piéger les molécules de BM et RG12 diminuent d'une manière significative au cours de l'adsorption, l'adsorption devient alors moins importante, et (q_e) ne change plus ; (ii) la résistance au transfert de masse entre le BAC et la solution augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en BM et RG12, le milieu est plus concentrée. Cependant la force motrice fournie devient insuffisante pour surmonter cette résistance et maintenir un transfert de BM/RG12 élevé vers la surface du BAC. [5,16]

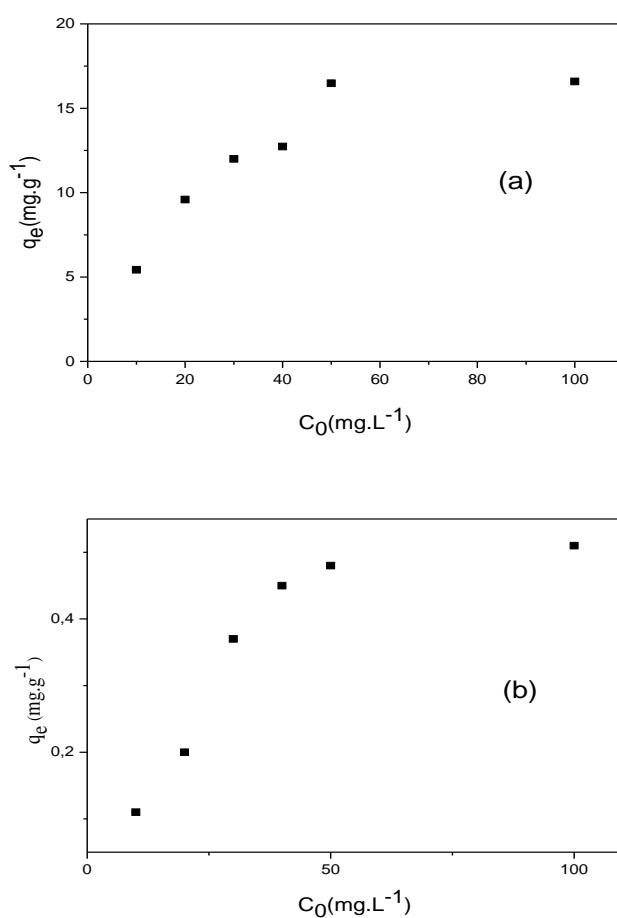


Figure. V.7. Effet de la concentration initiale sur la capacité d'adsorption (a)BM ($T = 20,0 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 5,85$ $m_{\text{BAC}} = 2,0 \text{ g/L}$; $V = 400 \text{ tr/min}$). (b) RG12 ($T = 20,0 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 5,9 \pm 0,2$ $m_{\text{BAC}} = 45,0 \text{ g/L}$; $V = 400 \text{ tr/min}$)

V.3.5.Effet de la température

Pour étudier l'effet de ce paramètre, des expériences d'adsorption ont été réalisées à 20,0 ; 30,0 et 40,0 °C. La concentration initiale des colorants a été fixée à 50,0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ et les doses d'adsorbant utilisées ont été maintenues à 6,0 et 45,0 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ respectivement pour le BM et RG12.

Les figures (V.8(a), V.8(b)) illustrent la dépendance du rendement d'élimination des deux colorants (BM/RG12) et du temps aux différentes températures. Les courbes obtenues montrent la même tendance de variation avec deux étapes, la première est très rapide, alors que la seconde est relativement lente. Cependant le rendement d'élimination atteint 95 % pour le BM et 46% pour le RG12. La température peut jouer un rôle important dans les phénomènes de diffusion, lorsque la température augmente, la viscosité de la solution diminue ce qui facilite le transfert de molécules. A l'équilibre, la variation de la température n'affecte pas de manière significative l'élimination des deux colorants, cela peut être expliqué par le fait que les deux colorants sont facilement bien adsorbés et l'équilibre d'adsorption est atteint rapidement. Par conséquent, on peut dire que la capacité d'adsorption à la saturation est indépendante de la température. Des résultats similaires ont été obtenus par certains chercheurs.[21-22].

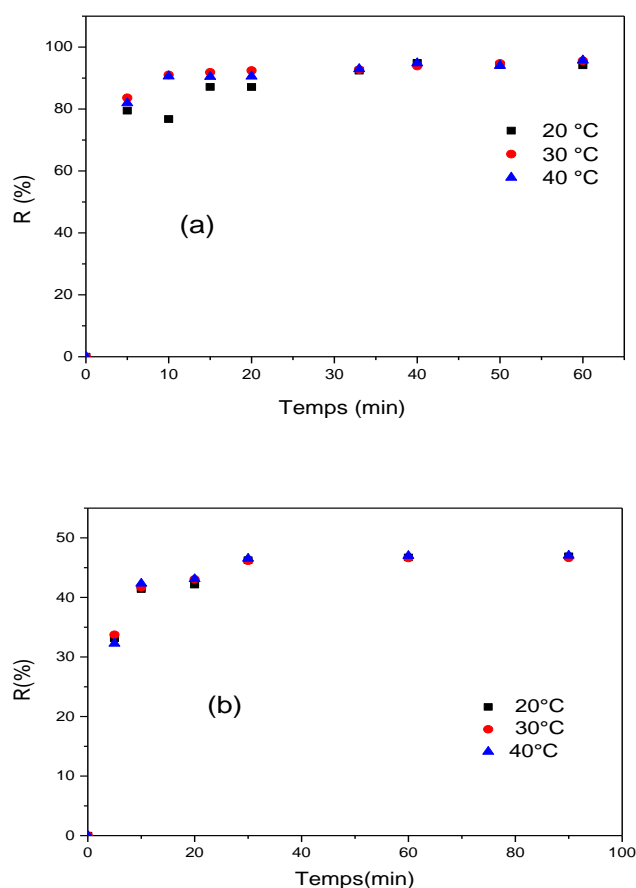


Figure V.8. Effet de la variation de la température sur le rendement de l'élimination (a) BM (pH = 5,88, [MB]= 50,0 mg. L⁻¹, m_{CAB} =6, 0 g.L⁻¹, V = 400 rpm).(b)RG12(pH = 5,9±0,2, [RG12] = 50, 0mg.L⁻¹, m_{CAB} =45,0g.L⁻¹, V = 400 rpm)

V.3.6. Analyse de régression non linéaire des isothermes

Les isothermes d'adsorption permettent de mieux comprendre le mécanisme d'adsorption, et donnent une indication sur les propriétés de surface, la capacité d'adsorption, l'affinité adsorbant/adsorbat et une estimation de l'énergie des liaisons entre le polluant et l'adsorbant.

Différents modèles mathématiques sont proposés pour représenter l'équilibre d'adsorption du BM/RG12 sur l'adsorbant, il s'agit des modèles de Langmuir,

Freundlich, Temkin, Sips, Toth et Redlich-Peterson. Pour déterminer les valeurs des paramètres de ces modèles, la méthode de la régression non-linéaire est appliquée en utilisant le logiciel Origin Pro8. Pour ce faire, nombreuses fonctions d'erreurs sont appliquées (Voir tableau. II.1 du paragraphe II.1.6). Les valeurs des paramètres d'adsorption et des coefficients de corrélation (R^2), ainsi que les fonctions d'erreur sont regroupées dans le tableau V.2. Les figures (V.9) et (V.10) montrent les données expérimentales et les courbes d'équilibre prédit en utilisant la méthode de régression non linéaire.

La comparaison des modèles des isothermes d'équilibre permet de suggérer ce qui suit :

Pour le BM : à l'exception de Langmuir, les autres modèles ont un coefficient de régression (R^2_{ajust}) supérieur à 0,96 ; en outre, les valeurs des fonctions d'erreur (EABS, χ^2 et HYBRID) permettent de les classer comme suit : Sips > Temkin > Redlich-Peterson > Toth > Freundlich > Langmuir. Ainsi, Sips décrit l'équilibre d'adsorption du BM de manière très satisfaisante et Langmuir est le moins bon. Le modèle de Sips est une combinaison des isothermes de Langmuir et de Freundlich. Il décrit l'adsorption sur des surfaces hétérogènes. Pour des faibles concentrations en adsorbat, il se réduit à l'isotherme de Freundlich et donc ne suit pas la loi d'Henry. Cependant, pour une forte concentration en adsorbat, il prévoit une adsorption monocouche, propre au modèle de Langmuir [23].

Dans la gamme de concentration étudiée, les valeurs calculées du facteur de séparation « R_L » varient entre 0,068 et 0,341 [24], et le facteur d'hétérogénéité du modèle de Freundlich ($1/n$) est égal à 0,207. Ces résultats montrent que l'adsorption de BM sur le biosorbant est favorable [5]

Tableau V.2. Paramètres des modèles d'isothermes pour l'adsorption du colorant BM sur le biosorbant.

Paramètres du modèle		Fonctions d'erreur			
Modèles à deux paramètres		R ² ajust	EABS	χ^2	HYBRID
Langmuir	$K_L (L.mg^{-1}) = 0,38$ $q_m (mg.g^{-1}) = 16,32$	0,939	6,620	0,827	63,3
Freundlich	$K_F (mg.g^{-1})(L.mg^{-1})^{1/n} = 7,148$ $1/n = 0,207$	0,953	4,670	0,599	30,0
Temkin	$A_T(L.mg^{-1}) = 13,02$ $b_T(kJ.mol^{-1}) = 2,47$	0,970	3,522	0,309	15,5
Modèle à trois paramètres					
Spis	$q_m (mg.g^{-1}) = 21,28$ $a_S(L.mg^{-1}) = 0,40$ $1/n = 0,52$	0,968	3,470	0,297	15,4
Toth	$K_T(L.mg^{-1}) = 1,57$ $mt = 0,36$ $q_m (mg.g^{-1}) = 23,77$	0,967	3,785	0,375	21,0
Redich-Peterson	$K_{R-P}(L.mg^{-1}) = 18,23$ $a_{R-P} = 1,92$ $b_{R-P} = 0,86$	0,960	3,744	0,347	17,4

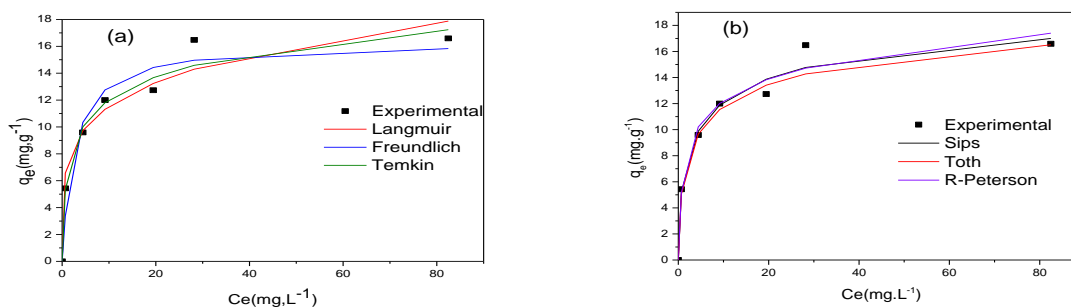
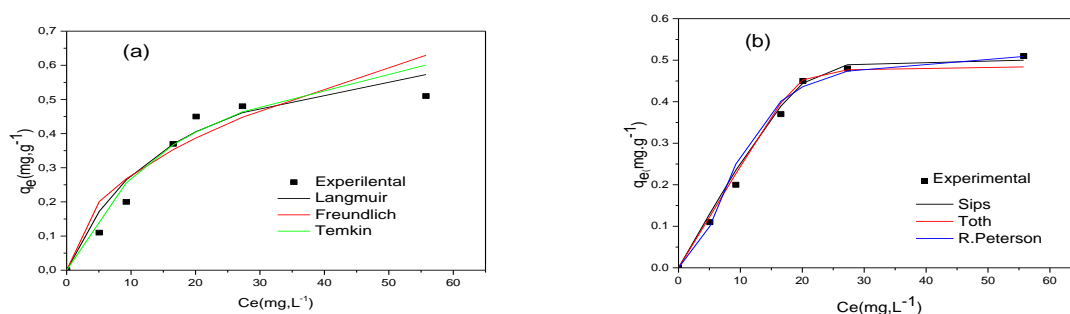

Figure V.9. Valeurs expérimentales et simulées de C_e en fonction de q_e pour les isothermes (a) À deux paramètres et (b) à trois paramètres. (Cas du BM)

Tableau V.3. Paramètres des modèles d'isothermes pour l'adsorption du colorant RG12 sur le biosorbant.

Paramètres du modèle		Fonctions d'erreur			
Modèles à deux paramètres		R ² ajust	EABS	χ^2	HYBRID
Langmuir	$K_L (L.mg^{-1}) = 0,059$ $q_m (mg.g^{-1}) = 0,746$	0,940	0,797	0,687	13,742
Freundlich	$K_F (mg.g^{-1})(L.mg^{-1})^{1/n} = 0,093$ $1/n = 0,475$	0,888	0,383	0,138	2,760
Temkin	$A_T(L.mg^{-1}) = 0,192$ $b_T(kJ.mol^{-1}) = 0,410$	0,943	0,241	0,045	0,905
Modèles à trois paramètres					
Spis	$q_m (mg.g^{-1}) = 0,518$ $a_S(L.mg^{-1}) = 0,006$ $1/n = 2,245$	0,983	0,122	0,014	0,274
Toth	$K_T(L.mg^{-1}) = 7,7 E-14$ $mt = 9,347$ $q_m (mg.g^{-1}) = 0,487$	0,998	0,031	0,001	0,196
Redich-Peterson	$K_{R-P}(L.mg^{-1}) = 4,85$ $a_{R-P} = 0,026$ $b_{R-P} = 2,723$	0,996	0,110	0,041	0,820

Pour le RG12 : en se basant sur les résultats des fonctions d'erreur obtenues, les modèles testés peuvent être classés comme suit : Toth> Sips> Redlich –Peterson >Temkin> Langmuir>Freundlich, les résultats obtenus révèlent que les données d'équilibre étaient mieux ajustées par les modèles à trois paramètres que ceux à deux paramètres avec des coefficients de régression ajustés ($R^2_{adj} > 0,98$). On constate également que le modèle de Temkin à deux paramètres ajuste de manière satisfaisante la biosorption du RG12 avec un coefficient de régression de 0,943.



FigureV.10. Valeurs expérimentales et simulées de C_e en fonction de q_e pour les isothermes (a) À deux paramètres et (b) à trois paramètres (Cas du RG12).

V.3.7. Étude cinétique

L'étude cinétique d'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour optimiser le phénomène d'adsorption, car elle fournit des informations sur la vitesse d'adsorption et le mécanisme qui la contrôle. La cinétique d'adsorption de BM /RG12 sur le biosorbant a été examinée en utilisant les équations déjà décrites dans le tableau II.3 du paragraphe II.1.6. Pour décrire les données expérimentales de cette adsorption au cours du temps, l'effet de la concentration initiale, dans une plage de concentrations allant de 10,0 - 50,0 mg.L⁻¹ à 298 K, ont été exploitées dans la suite de la modélisation.

V.3.7. 1.Modèle de pseudo-premier ordre

L'ajustement de la forme linéaire du modèle pseudo-premier ordre aux données expérimentales a été examiné. Les valeurs des coefficients de corrélation obtenues sont comprises entre 0,485 - 0,933 et 0,829 - 0,922 respectivement pour BM et RG12. Sur la base de ces résultats, on peut dire que le modèle de pseudo-premier ordre ne décrit pas l'adsorption de BM/RG12 sur le biosorbant de manière satisfaisante.

V.3.7. 2. Modèle de pseudo-deuxième ordre

Les paramètres du modèle de pseudo-second ordre (k_2 , q_e) ont été déterminés à partir du tracé (t/q_t) en fonction du temps (t) (Figure V.11(a), V.11(b)). Les valeurs des coefficients de détermination (R^2) (tableaux V.4 et V.5) sont comprises entre (0,965 à 0,999) et (0,990 et 0,999) respectivement pour le BM et RG12. Les quantités maximales de BM /RG12 adsorbées (q_{ecal}) calculées par le modèle de pseudo second ordre sont très proches de celles déterminées expérimentalement, ce qui pourrait confirmer que la cinétique d'adsorption du BM/RG12 par le biosorbant est bien représentée par le modèle pseudo second ordre. On constate également que les valeurs de la constante de vitesse (k_2) diminuent lorsque la concentration initiale de BM/RG12 augmente, cela peut être expliqué par le fait que lorsque la quantité du polluant augmente, la compétition entre les molécules et les sites d'adsorption devient plus importante, provoquant le ralentissement de l'adsorption [25].

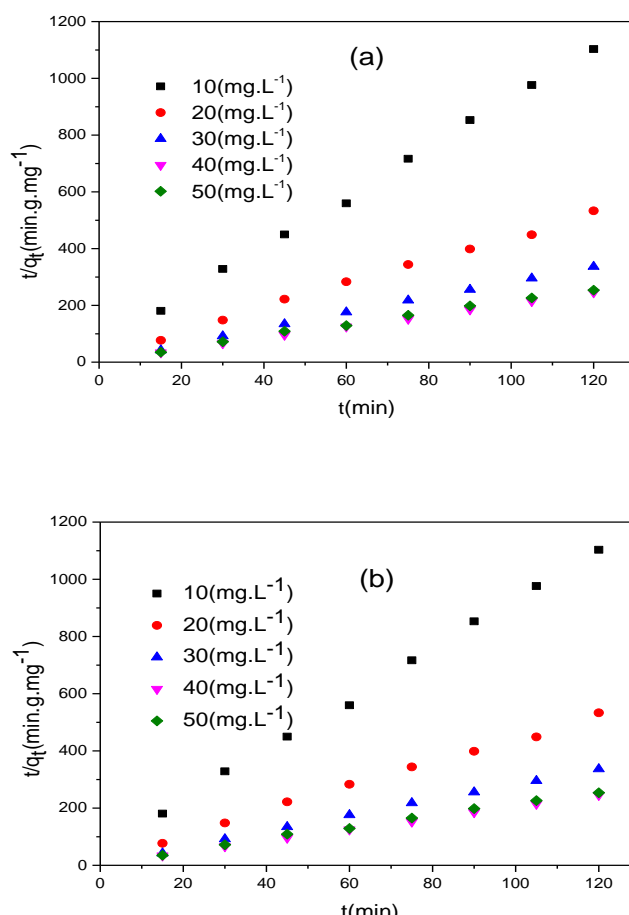


Figure.V.11. Modèle cinétique « pseudo-second-ordre » appliqué à l'adsorption (a) BM (pH = 5,88 ; T=20°C ; [BM] = 50, 0mg.L⁻¹ ; m_{BAC}=2, 0 g.L⁻¹). (b) RG12 (pH = 5, 9±0,2 ; T=20°C, [RG12] = 50, 0mg.L⁻¹ ; m_{BAC}=45. 0 g.L⁻¹) sur le biosorbant.

TableauV.4. Paramètres du pseudo 2nd ordre relatifs à l'adsorption du BM sur le biosorbant.

Concentration initiale (mg. L ⁻¹)	k ₂ (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	q _{e,cal} (mg. g ⁻¹)	q _{e,exp} (mg.g ⁻¹)	R ²
10	0,0057	5,58	5,43	0,999
20	0,0020	10,30	9,39	0,991
30	0,0015	13,15	11,82	0,990
40	0,0010	17,24	15,38	0,965
50	0,0010	26,31	25,41	0,973

TableauV.5. Paramètres du pseudo 2nd ordre relatifs à l'adsorption du RG12 sur le biosorbant.

Concentration initiale (mg. L ⁻¹)	k ₂ (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	q _{e,cal} (mg. g ⁻¹)	q _{e,exp} (mg.g ⁻¹)	R ²
10	0,893	0,121	0,110	0,990
20	0,745	0,238	0,228	0,996
30	1,117	0,361	0,354	0,998
40	0,858	0,499	0,468	0,999
50	0,481	0,481	0,483	0,997

V.3.7. 3. Modèle intra-particulaire

Afin de mettre en évidence l'importance des phénomènes de diffusion qui ne sont pas pris en considération dans les modèles cinétiques précédents, le modèle de diffusion intra-particulaire a été appliquée. Les tracés de (q_t) en fonction (t^{1/2}) (figureV.12 (a) etV.12 (b)) illustre la présence de deux sections linéaires observées pour l'adsorption de BM/RG12. Ce qui indique que le mécanisme d'adsorption dans ce cas est contrôlé par deux étapes. La première étape est liée au transfert de masse vers la surface extérieure de biosorbant, alors que la deuxième étape correspond à la diffusion intra particulaire proprement dite. [26-27].

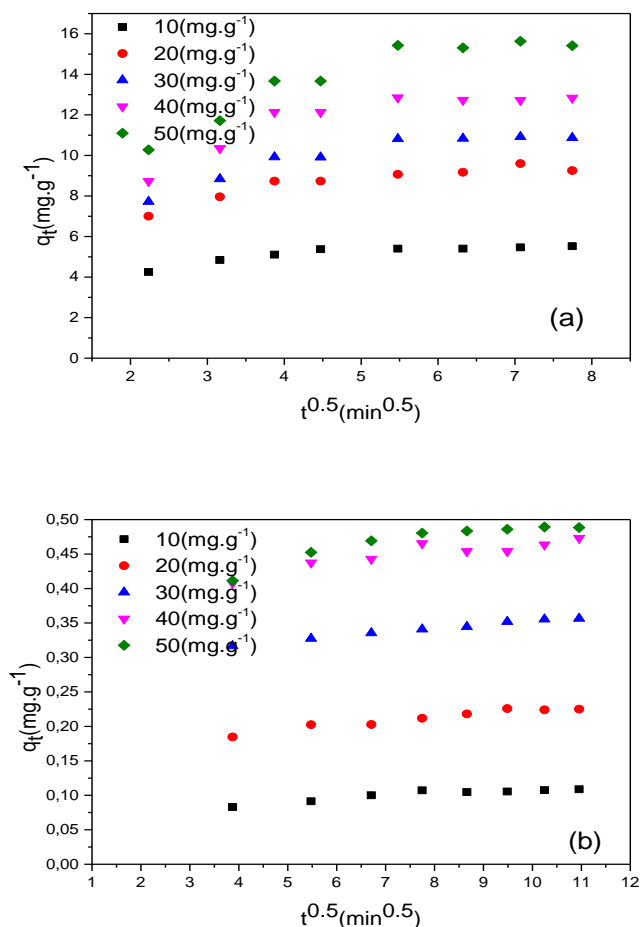


Figure V.12. Modèle cinétique de la diffusion intraparticulaire appliqué à l'adsorption du (a) BM (pH = 5,88 ; T=20°C ; [BM] = 50, 0 mg.L^{-1} ; $m_{\text{BAC}}=2, 0 \text{ g.L}^{-1}$). (b) RG12 (pH = 5, 9 \pm 0,2 ; T=20°C [RG12] = 50, 0 mg.L^{-1} ; $m_{\text{BAC}}=45, 0 \text{ g.L}^{-1}$) sur le biosorbant.

V.4 Etude thermodynamique

La détermination des paramètres thermodynamiques est très importante pour comprendre les effets énergétiques de l'adsorption. Pour ce faire, le tracé de $\text{Ln}(\rho K_C)$ en fonction $1/T$ est effectué (Voir Eq II.15 du paragraphe II.1.7), avec $\Delta H^\circ/R$ représente la pente de la droite et $\Delta S^\circ/R$ représente l'ordonnée à l'origine. Les paramètres thermodynamiques de ce processus pour les deux colorants sont donnés dans le tableau (V.6).

TableauV.6. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du BM/RG12 sur le biosorbant.

Cas BM			
T°(K)	ΔG° (kJ.mol ⁻¹)	ΔS° (J.mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔH° (kJmol ⁻¹)
293	-4,91	1,5	-4,48
303	-4,93		
313	-4,95		
Cas RG12			
T°(K)	ΔG° (kJ.mol ⁻¹)	ΔS° (J.mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔH° (kJ.mol ⁻¹)
303	- 6,25	52,3	9,05
313	-6,75		
293	-7,25		

Pour le BM, les valeurs (ΔG°) négatives (tableauV.6) indiquent que l'adsorption est spontanée et thermodynamiquement favorable [28]. La valeur négative de l'enthalpie standard (ΔH°) indique que cette adsorption est exothermique [29]. La valeur positive de l'entropie standard (ΔS°) reflète l'augmentation du désordre à l'interface solide-liquide au cours du processus d'adsorption, indiquant l'existence d'une affinité entre BM et l'adsorbant [30].

De même pour le RG12, les valeurs (ΔG°) sont négatives, et leur négativité augmente avec l'augmentation de la température (tableauV.6), cela indique que l'adsorption de RG12 sur le biosorbant est spontanée, et thermodynamiquement favorable. La valeur positive de l'enthalpie standard (ΔH°) indique la nature endothermique du processus de biosorption, et la valeur positive de l'entropie standard (ΔS°) confirme l'augmentation du caractère aléatoire à l'interface solide/solution lors de l'adsorption du RG12 [31].

V.5.Etude de la faisabilité en mode dynamique de l'adsorption de BM

V.5.1. Introduction

Après avoir étudié la biosorption du BM dans un réacteur fonctionnant en discontinu, il serait intéressant d'explorer ce procédé en mode dynamique. Contrairement au procédé batch, l'étude de la biosorption en colonne en fonction du temps, permet de tracer l'évolution de la concentration, appelée courbe de percée, cette courbe est obtenue en effectuant des prélèvements à la sortie de la colonne.

Le principe de fonctionnement consiste à faire passer la solution contaminée par le polluant dans une colonne remplie de biosorbant, et de suivre l'évolution de sa concentration à la sortie

de la colonne d'adsorption en fonction du temps. Dans ce type de dispositif expérimental, la variation de la concentration du colorant, de la hauteur du lit adsorbant et du débit du liquide sont les paramètres étudiés, et ce afin de déterminer leur influence sur l'élimination du colorant par la biosorbant. Enfin, une modélisation des courbes de percée est réalisée grâce aux modèles disponibles dans ce domaine, tels que celui de Thomas et Yoon–Nelson.

V.5.2. Étude des paramètres de biosorption

Une bonne conception d'une colonne d'adsorption doit être basée sur des informations détaillées obtenues à partir des résultats de son fonctionnement à l'échelle de laboratoire. Dans la présente étude, l'adsorption du BM sur BAC est étudiée en faisant varier les paramètres cités plus haut. Le dispositif expérimental utilisé, ainsi que les paramètres étudiés sont décrits dans le paragraphe IV.4 du chapitre (IV). Les courbes obtenues sont représentées dans la figure V.13(a), (b) et (c)

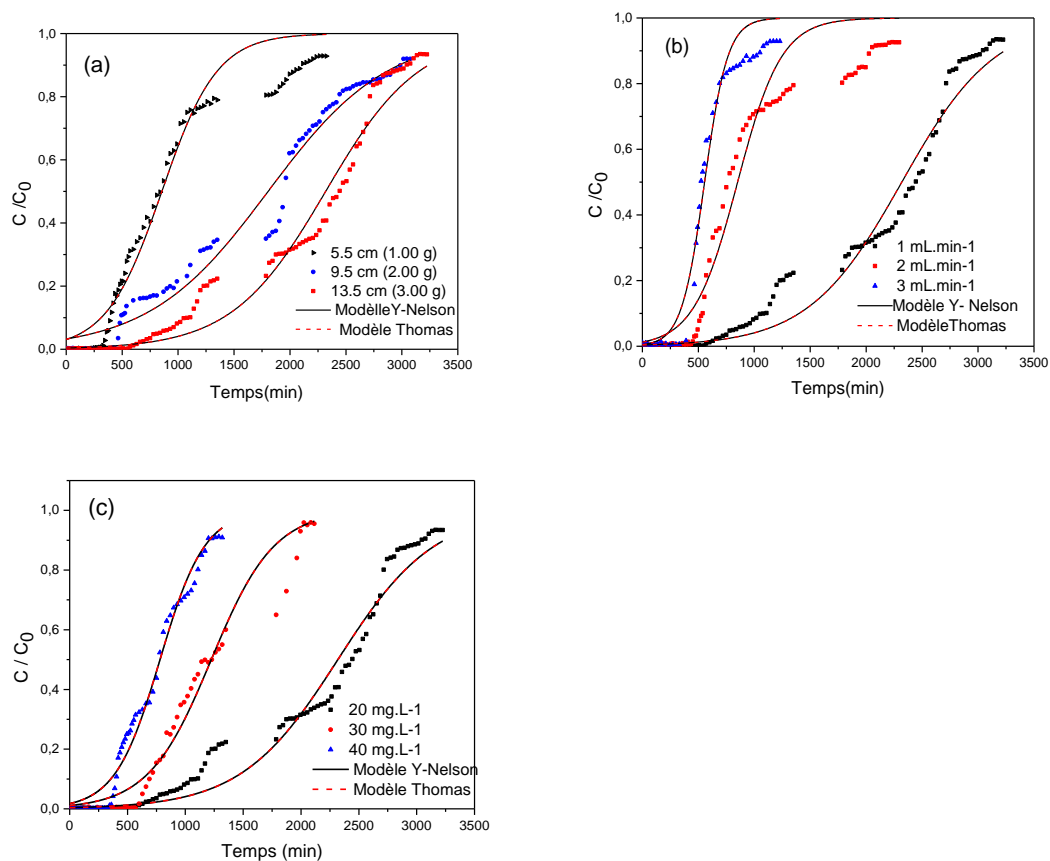


Figure V.13. Courbes de percée pour les différents paramètres de la colonne :
 (a) Hauteur du lit (b) Débit et (c) Concentration initiale de BM.

Le graphique (figureV.13(a)) montre que la forme des courbes de percée est d'autant plus allongée lorsque la hauteur du lit augmente. En effet lorsque la masse du lit est faible 1,00 g (hauteur = 5,5 cm), la courbe est plus proche de la forme idéale (courbe en S moins allongée), donc lorsqu'une plus grande hauteur de biosorbant est utilisée, cela provoque un décalage des courbes vers la droite, provoquant ainsi une saturation moins rapide du lit.

Les paramètres de performance de la colonne, rassemblés dans le tableau V.7 montrent que l'augmentation de la hauteur du lit entraîne une augmentation de tous les paramètres de performance du lit. En effet, la capacité du lit à retenir le polluant augmente (augmentation de t_b et t_e), donc le volume total traité à la saturation 'Veff' est plus élevé.

La zone de transfert de masse en lit fixe évolue dans le sens de la circulation de la solution polluée. Ainsi, une augmentation de la hauteur du lit entraîne un trajet plus long de la zone de transfert de masse, ce qui engendre une augmentation du temps de percée, du temps de saturation et donc du volume total traité à la saturation 'Veff' [32]. Il est évident qu'un temps de percée (t_b) important implique une capacité d'adsorption élevée, certains chercheurs attribuent cela à l'augmentation de la diffusion intra-particulaire [33].

En ce qui concerne l'effet du débit, on peut remarquer que la forme des courbes de percée (figure V. 13(b)) s'allonge au fur et à mesure que le débit diminue, aux débits de 2,0 et 3,0 mL.min⁻¹, les courbes de percée sont proches de la forme sigmoïde, l'épuisement du lit d'adsorbant est atteint plus rapidement lorsque le débit d'alimentation de la solution à traiter est élevé. De ce fait avec l'augmentation du débit, les courbes de percée se déplacent vers la gauche. Le temps de percée et d'épuisement diminuent de 840 à 435 min et de 3135 à 1140 min, respectivement. D'après ces résultats, l'adsorption est plus favorable au faible débit (1,0 mL.min⁻¹) avec un rendement d'élimination acceptable (70,9%). Il est probable qu'à fort débit il y ait un phénomène de turbulence qui peut entraîner une diminution de la résistance au transfert de masse par diffusion dans le film extérieur, le BM est plus facilement transféré dans le BAC d'où une saturation rapide [34 -35]. De plus, la masse de BM adsorbée (m_{ad}), la quantité maximale de BM adsorbée (q_t) ainsi que le rendement d'élimination de BM (Y_e) diminuent avec l'augmentation du débit, ce comportement peut s'expliquer par la limitation de la diffusion du soluté dans les pores du sorbant à des débits élevés [36].

Lorsque la concentration initiale de BM augmente dans la solution d'alimentation, les courbes de percée ressemblent davantage à la forme en S (figureV.13(c)), il est à noter que plus la concentration est élevée, plus les courbes de percée ont des allures moins prolongées, donc une pente plus importante. L'augmentation de la concentration initiale en soluté entraîne une

diminution du temps de rupture « t_b », du temps de saturation « t_e » et du volume total traité à la saturation « V_{eff} », des résultats identiques sont obtenus par certains chercheurs [37].

A noter également, que le rendement et la quantité adsorbée à l'équilibre ont tendance à diminuer, cela peut s'expliquer par le fait qu'aux concentrations élevées, les molécules de BM sont mal adsorbées du fait de la saturation des sites, ce qui engendre une diminution de l'efficacité de l'adsorbant.

Cependant, il ressort de l'ensemble des résultats expérimentaux que les meilleures conditions de fonctionnement du lit d'adsorbant sont $C_0 = 20 \text{ mg.L}^{-1}$, $h = 13,5 \text{ cm}$ et $Q_v = 1,0 \text{ mL.min}^{-1}$.

Tableau V.7. Évaluation des paramètres de performance de l'adsorption de BM sur le biosorbant.

		Paramètres opératoires								
		Hauteur du lit (cm)			Débit alimentation (mL.min ⁻¹)			Concentration initiale BM (mg.L ⁻¹)		
		5,5	9,5	13,5	1,0	2,0	3,0	20	30	40
Paramètres de Performances	t_b (min)	360	480	840	840	495	435	840	630	380
	t_e (min)	2235	2595	3135	3135	2050	1140	3135	2025	1200
	V_{eff} (mL)	2235	2595	3135	3135	4100	3420	3135	2025	1200
	m_{tot} (mg)	42,4	47,3	93,3	93,3	74,8	67,3	93,3	62,5	49,1
	m_{ads} (mg)	13,9	30,2	66,3	66,3	39,7	34,1	66,3	51,4	27,5
	MTZ (cm)	4,6	7,7	9,8	9,8	10,2	10,4	9,8	9,3	9,2
	q_t (mg.g ⁻¹)	13,9	15,1	21,2	21,2	13,2	11,3	22,1	12,1	9,2
	Y (%)	32,7	63,8	70,9	70,9	53,3	50,6	70,9	62,1	56,1

V.5.2. Modélisation de la courbe de percée

Les données expérimentales relatives à la variation de la hauteur du lit, à la concentration initiale en BM ainsi qu'au débit d'alimentation ont été modélisées à l'aide des modèles de Thomas et Yoon-Nelson. La qualité d'ajustement de ces modèles est évaluée en calculant le coefficient de corrélation ajusté (R^2_{ajust}). Les paramètres du modèle sont déterminés et donnés dans le tableau V.8. Les courbes d'ajustement pour les deux modèles sont très proches, car pour chaque cas la même courbe d'ajustement est obtenue. La figure V.13 montre que la courbe du modèle de Thomas (ligne en pointillée) et celle du modèle de Yoon-Nelson (ligne continue) se chevauchent.

TableauV.8. Paramètres des modèles de Thomas et Yoon-Nelson.

Paramètres Opérateires	Paramètres de Thomas			Paramètres de Yoon-Nelson		
	K_{Th} (ml.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	q_{Th} (mg.g ⁻¹)	R^2_{adj}	K_{YN} (L.mg ⁻¹ min ⁻¹)	τ (min)	R^2_{adj}
Z(cm) or W(g) ; C0=20,0mg.L⁻¹ ;Q=1,0ml.min⁻¹						
5,5	2,02 E-4	17,10	0,957	0,00405	855	0,957
9,5	0,94 E-5	18,04	0,977	0,00188	1804	0,977
13,5	1,20 E-4	15,45	0,973	0,00239	2319	0,973
C₀ (mg.L⁻¹) ; W = 3,0 g ; Q = 1,0mL.min⁻¹						
20,0	1,20 E-4	15,45	0,973	0,00239	2319	0,973
30,0	1,22 E-4	12,24	0,967	0,00368	1224	0,967
40,0	1,29 E-4	10,41	0,979	0,00516	781	0,979
Q (ml.min⁻¹) ; C₀ = 20,0 mg.L⁻¹ ; W = 3,0 g						
1,00	1,20 E-4	15,45	0,973	0,00239	2319	0,973
2,00	2,55 E-4	11,34	0,947	0,00511	851	0,947
3,00	4,84 E-4	11,12	0,972	0,00968	556	0,972

En se basant sur les valeurs de R^2_{ajust} obtenues (tableauV.8), on constate que les deux modèles s'ajustent très bien aux données expérimentales, et ce quel que soit le paramètre étudié. En se basant sur les hypothèses du modèle de Thomas, on peut dire que le processus d'adsorption suit une cinétique de second ordre réversible, qui peut être régie par l'isotherme de Langmuir sans dispersion axiale. Notez que la constante du modèle (K_{Th}) augmente avec l'augmentation du débit d'alimentation. Cela peut être attribué au transfert de masse plus rapide qui a eu lieu à des forts débits (la saturation du lit est atteinte plus rapidement).

Pour la quantité adsorbée à l'équilibre (q_0), la tendance inverse peut être observée. Cela est probablement dû à un temps de séjour plus court de la solution BM dans la colonne. Le même résultat a été rapporté dans la littérature [38].

La valeur maximale de (q_0) obtenu est de 15,45 mg g⁻¹ aux conditions opératoires suivantes : concentration initiale de 20,0 mg. L⁻¹, hauteur du lit de biosorbant de 13,5 et débit de 1,0 mL. min⁻¹. Concernant la hauteur du lit, elle affecte inversement à la fois K_{Th} et q_0 (la valeur de 9,5 cm n'est pas prise en compte). En effet, à Q_v et C_0 constants, la quantité de BM traitée est constante. Lorsque la masse du lit varie, le nombre de sites d'adsorption varient également.

Pour de petites quantités de biosorbant (faible valeur de la hauteur), les sites d'adsorption sont occupés plus rapidement (K_{Th} est élevé). La concentration initiale de BM dans la solution à traiter affecte les valeurs de K_{Th} et q_0 . En effet, lorsque la masse du lit est constante, le nombre des sites d'adsorption est également constant. Le taux d'adsorption du BM dépend de la force motrice liée au gradient de concentration.

En effet lorsque la concentration de la solution est élevée, la force conductrice est grande et le processus d'adsorption est accéléré, donc K_{Th} est élevée, en revanche, l'accessibilité du site devient relativement difficile, et l'adsorption est moindre, entraînant une diminution de q_0 [38]. D'après les résultats rapportés dans le tableau V.8, la constante de Yoon-Nelson (K_{YN}) varie de la même manière que la constante de Thomas pour les différents paramètres étudiés, ce qui permet de reconduire la même analyse. Concernant le deuxième paramètre de ce modèle, à savoir le temps nécessaire pour atteindre 50% de saturation (τ), il diminue avec l'augmentation de la concentration initiale de BM et du débit d'alimentation, mais augmente considérablement avec l'augmentation de la hauteur du lit. Des résultats similaires ont été obtenus par certains chercheurs. [38 -39]

V.6.Comparaison de l'efficacité d'élimination du biosorbant développé à celle d'autres biosorbants

Une fois qu'un nouveau adsorbant est élaboré ou préparé, son efficacité d'éliminer ou de retenir, par adsorption, une molécule modèle à partir d'une solution, doit être testée, puis comparée à d'autres adsorbants pour l'adsorption de la même molécule. A cet effet, les résultats de performance d'adsorption du BAC, en batch et en dynamique (colonne à lit fixe) sont comparés à d'autres biosorbants pour l'élimination du bleu de méthylène présent dans une solution aqueuse. Plusieurs paramètres d'adsorption ont été choisis comme critères de comparaison. Pour l'adsorption en mode batch, la capacité d'adsorption (q_m), la concentration initiale en BM (C_0), la dose d'adsorbant (m_{ads}) et le temps d'équilibre (t_{eq}) ont été pris en compte, et en mode dynamique, le débit d'alimentation de la colonne (Q_v), la concentration initiale (C_0), la masse du biosorbant (m), le temps de percé (t_b) et le rendement d'élimination du BM (Y_e) ont été pris en compte (Voir Tableau V.9).

Seules les valeurs maximales de ces paramètres ont été utilisées dans cette comparaison. Ainsi, il faut noter que le temps de percée a été défini, selon les auteurs, de différentes manières.

Selon certains chercheurs, il correspond à l'instant où C_t/C_0 atteint la valeur de 1% en sortie de colonne, alors que d'autres ont utilisé la valeur de 5% ou 50%.

Les résultats du présent travail révèlent que la capacité d'adsorption en utilisant $2,0 \text{ g L}^{-1}$ du BAC pour traiter une concentration en BM de $50,0 \text{ mg L}^{-1}$, était de $16,32 \text{ mg g}^{-1}$. Cependant, les études rapportées dans le tableau V.9, pour une concentration initiale similaire ($C_0 = 50,0 \text{ mg L}^{-1}$) ou proche ($60,0 \text{ mg L}^{-1}$), et $5,0 \text{ g L}^{-1}$ de dose adsorbante, les capacités d'adsorption (q_m) étaient de $9,83 \text{ mg g}^{-1}$, $8,10 \text{ mg g}^{-1}$, et $5,72 \text{ mg g}^{-1}$, respectivement. Dans les études de l'adsorption en dynamique, la comparaison avec les résultats obtenus par d'autres chercheurs est relativement difficile, car généralement, les conditions opératoires sont très différentes.

Dans ce travail, la masse de BAC utilisée ($3,0 \text{ g}$) peut être considérée comme relativement faible, mais efficace, car elle permettait d'atteindre un temps de passage de 840 min et un rendement d'adsorption de 70% , considéré comme relativement élevé par rapport aux résultats donnés dans Tableau.V.9. Il convient toutefois de noter que certains biosorbants donnent, dans diverses conditions, des capacités d'adsorption plus élevées.

Ainsi, l'adsorbant peut être considéré comme un matériau prometteur qui pourrait être utilisé comme nouvel adsorbant compétitif si l'on prend compte le fait que le biosorbant brute a été traité avec un rejet industriel. De plus, cet adsorbant a montré des performances intéressantes pour retenir le bleu de méthylène en mode dynamique, d'où la faisabilité de l'élimination du colorant en colonne à lit fixe.

Chapitre V :Etude de l'élimination du bleu de méthylène et du réactif green par biosorption

Tableau.V.9. Comparaison de la capacité d'adsorption du BAC avec certains adsorbants pour l'élimination du bleu de méthylène.

Etude en batch				
Adsorbant	Conditions opératoires			Réf
Balle de riz	$q_m = 9,83 \text{ mg.g}^{-1}; C_0 = 60 \text{ mg.L}^{-1}; m_{ad} = 0,5 \text{ g}$			[40]
Phymassede <i>Typha angustata</i>	$q_m = 8,10 \text{ mg.g}^{-1}; C_0 = 50 \text{ mg.L}^{-1}; m_{ads} = 5 \text{ g.L}^{-1}; t = 120 \text{ min}$			[41]
Phragmites australiennes	Biomasse brute	$q_m = 22,7 \text{ mg.g}^{-1}, C_0 = 50 \text{ mg.L}^{-1}; m_{ads} = 5 \text{ g.L}^{-1}; t = 90 \text{ min}$		[42]
	Biomasse modifiée	$q_m = 46,8 \text{ mg.g}^{-1}, C_0 = 5 \text{ mg.L}^{-1}; m_{ads} = 5 \text{ g.L}^{-1}; t = 120 \text{ min}$		
Graine de cumin noir lavée à l'acide	$q_m = 73,5 \text{ mg.g}^{-1}, C_0 = 10 \text{ mg.L}^{-1}; m_{ads} = 1 \text{ g.L}^{-1}; t = 30 \text{ min}$			[43]
Catus du Maroc	Naturelle	$q_m = 3,44 \text{ mg.g}^{-1}; C_0 = 10 \text{ mg.L}^{-1}; m_{ads} = 6 \text{ g.L}^{-1}, t = 60 \text{ min}$		[44]
	Séchée	$q_m = 14,04 \text{ mg.g}^{-1}; C_0 = 10 \text{ mg.L}^{-1}; m_{ads} = 0,8 \text{ g.L}^{-1}, t = 60 \text{ min}$		
Coque de café activée.	$q_m = 6,82 \text{ mg.g}^{-1}; C_0 = 20 \text{ mg.L}^{-1}; m_{ads} = 16 \text{ g.L}^{-1}, t = 50 \text{ min}$			[45]
Moringa ptérygosperme	$q_m = 2 \text{ mg.g}^{-1}, C_0 = 5 \text{ mg.L}^{-1}; m_{ads} = 1 \text{ g.L}^{-1}; t = 30 \text{ min}$			
Phyllanthus Emblica	$q_m = 3 \text{ mg.g}^{-1}, C_0 = 5 \text{ mg.L}^{-1}; m_{ads} = 1 \text{ g.L}^{-1}; t = 30 \text{ min}$			[46]
Strychnos pomme de terre	$q_m = 1 \text{ mg.g}^{-1}, C_0 = 5 \text{ mg.L}^{-1}; m_{ads} = 1 \text{ g.L}^{-1}; t = 30 \text{ min}$			
lie de noix de coco	$q_m = 5,72 \text{ mg.g}^{-1}; C_0 = 50 \text{ mg.L}^{-1}; m_{ads} = 5 \text{ g.L}^{-1}; t = 240 \text{ min}$			[47]
BAC	$q_m = 16,32 \text{ mg.g}^{-1}; C_0 = 50 \text{ mg.L}^{-1}; m_{ads} = 2 \text{ g.L}^{-1}, t = 30 \text{ min}$			Cette étude
Etude en dynamique				
Adsorbant	Adsorbant	$t_b^*(\text{min})$	Y(%)	Réf
Biomasse d'écorce d'eucalyptus sheathiana	Bleu de méthylène. $Z = 15 \text{ cm} (m = 8.05 \text{ g}), Q_v = 12 \text{ mL.min}^{-1}; C_0 = 75 \text{ mg.L}^{-1}$	105 (1%)	48.0	[48]
poudre de feuilles d'arbre phénix	Bleu de méthylène. $Z = 30 \text{ cm}, Q_v = 8 \text{ mL.min}^{-1}; C_0 = 50 \text{ mg.L}^{-1}$	N.C	60.7	[49]
Déchets de plage <i>Posidonia oceanica</i> feuilles mortes	Bleu de méthylène. $Z = 9 \text{ cm}, Q_v = 3.64 \text{ mL.min}^{-1}; C_0 = 1000 \text{ mg.L}^{-1}$	610.5 (1%)	79.26	[50]
Balle de riz modifiée par NaOH	Bleu de méthylène. $Z = 9 \text{ cm}, Q_v = 5 \text{ mL.min}^{-1}; C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$	990 (1%)	95.13	[51]
Graines de baies brésiliennes (<i>Eugenia uniflora</i>)	Bleu de méthylène . $m = 27.8 \text{ g}, Q_v = 20 \text{ mL.min}^{-1}; C_0 = 100 \text{ g.L}^{-1}$	840 (1%)	56.4	[52]
Bagasse de canne à sucre modifiée		660 (100%)	51,0	
Bagasse de canne à sucre non modifiée	$m = 1 \text{ g}, Q_v = 4.5 \text{ mL.min}^{-1}; C_0 = 3.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} (96 \text{ mg.L}^{-1})$	870 (100%)	77,0	[53]
Luffa cylindrica non modifié	$m = 2.8 \text{ g} (20 \text{ cm}), Q_v = 5 \text{ mL.min}^{-1}$	660 (100%)	51	
Luffa cylindrica modifié par NaOH.	$C_0 = 39 \text{ mg.L}$	870 (100%)	77	[54]
pomme de pin	$Z = 12 \text{ cm}, Q_v = 10 \text{ mL.min}^{-1}$ $C_0 = 70 \text{ mg.L}^{-1}$	115 (1%)	46.5	[55]
BAC	$Z = 13.5 \text{ cm}, Q_v = 1 \text{ mL.min}^{-1}$ $C_0 = 20 \text{ mg.L}^{-1}$	840(5%)	70,0	Cette étude

*La valeur « t_b », donnée dans le tableau, correspond à C/C0 (%) indiqué entre parenthèses. ** N.C. : Non communiqué

V.7.Etude de la faisabilité de l'adsorption de RG12 en colonne à lit fixe (mode dynamique).

L'analyse du mode dynamique du processus de biosorption est effectuée pour examiner l'effet de deux paramètres à savoir, le débit d'alimentation et la concentration initiale, en maintenant la hauteur du lit fixe. L'estimation de certains paramètres caractérisant le lit sont déterminés (Voir tableau V.10). Enfin, une modélisation des courbes par le modèle de Thomas et Yoon Nelson a été réalisée.

V.7.1. Effet des paramètres de fonctionnement sur le comportement du lit de biosorbant

L'effet du débit volumique sur la performance de la colonne à lit fixe est étudié en le faisant varier entre (0,5 et 1,0 ml.min⁻¹), et en maintenant la concentration initiale en soluté à 20,0 mg.L⁻¹ et la hauteur du lit à 25,5 cm, les résultats obtenus sont représentés sur la figure (V.14) et dans le tableau V.10. En revanche, l'effet de la concentration initiale du RG12 est examiné en faisant varier sa concentration entre 10,0 et 20,0 mg.L⁻¹, et en maintenant le débit et la hauteur du lit à 0,5 mL.min⁻¹ et 25,5 cm, respectivement.

V.7.2. Analyse des paramètres de performance du lit de biosorbant

L'analyse des données expérimentales a permis de déterminer les paramètres de performance de la colonne, rassemblés dans le tableau V.10. En générale, les faibles débits se caractérisent par des temps de séjour importants, ce qui augmente le temps de contact entre le colorant RG12 et le BAC, provoquant ainsi une augmentation du volume de la solution traitée.

La figure (V.14) montre que l'augmentation de la concentration initiale en soluté provoque une légère diminution du temps de percée « t_b », du temps de saturation « t_e », et du volume total traité à la saturation « V_{eff} ».

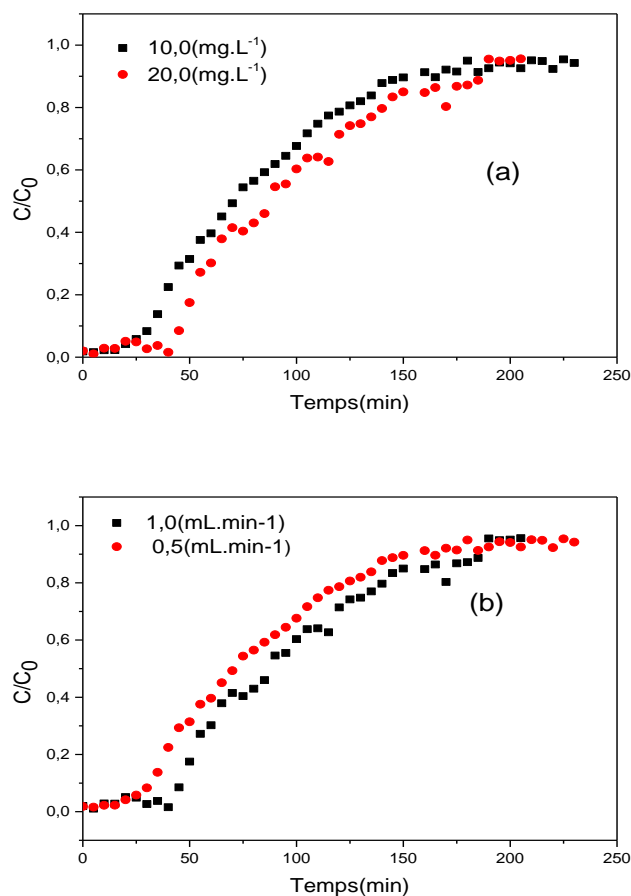


Figure V.14. Courbes de percée : (a) effet de la concentration initiale de RG12, (b) effet du débit d'alimentation

Tableau V.10. Paramètres de performance de la colonne en fonction des paramètres opératoires.

		Paramètres opératoires			
		Débit d'alimentation (mL.min ⁻¹)		Concentration initiale RG12 (mg.L ⁻¹)	
		0,5	1,0	10,0	20,0
Paramètres de Performances	t _b (min)	34	24	48	34
	t _e (min)	240	190	265	240
	V _{eff} (mL)	120	190	132,5	120
	m _{tot} (mg)	2,58	4,04	1,40	2,58
	m _{ads} (mg)	1,40	3,14	0,86	1,40
	MTZ (cm)	0,11	0,10	0,09	0,11
	q _t (mg.g ⁻¹)	0,15	0,35	0,10	0,15
	Y (%)	54,00	77,90	61,40	54,00

V.7.3. Modélisation de la courbe de percée d'adsorption du RG12

Les données expérimentales relatives à la variation de la concentration initiale du RG12 ainsi qu'au débit d'alimentation sont modélisées à l'aide du modèle de Thomas et Yoon- Nelson. Le degré d'ajustement de chaque modèle est évalué en calculant R^2_{ajust} . Les constantes du modèle de Thomas (K_{TH} et q_0), et celui de Yoon-Nelson (K_{YN} et τ) sont déterminées et données dans le Tableau V.11.

Tableau V.11. Paramètres des modèles de Thomas et Yoon-Nelson.

Paramètres Opérateurs	Paramètres de Thomas			Paramètres de Yoon-Nelson		
	K_{Th} ($mL \cdot min^{-1} \cdot mg^{-1}$)	q_{Th} ($mg \cdot g^{-1}$)	R^2_{ajust}	K_{YN} ($L \cdot mg \cdot min^{-1}$)	τ (min)	R^2_{adj}
C_0 (mg/L)						
10,0	3,32	0,05	0,982	0,0332	91	0,982
20,0	1,11	0,19	0,974	0,0019	87	0,980
Q ($ml \cdot min^{-1}$)						
0,50	1,11	0,19	0,974	0,0019	87	0,980
1,00	1,67	0,08	0,980	0,0222	77	0,970

D'après les valeurs de R^2_{ajust} ($> 0,97$), on peut dire que le modèle de Thomas-et de Yoon-Nelson ajustent très bien les courbes de percée, et cela quel que soit le paramètre étudié.

Il est à noter que la constante du modèle (K_{TH}) diminue avec l'augmentation de la concentration initiale, et augmente avec l'augmentation du débit. Même comportement est observé pour la constante de Yoon-Nelson.

V.8. Comparaison de la capacité d'adsorption du BAC avec quelques adsorbants pour l'élimination du réactif green.

Peu de travaux sur l'élimination du RG12 par adsorption sont recensés dans la littérature. Malgré ce manque, nous avons essayer de comparer la performance du BAC pour l'élimination du RG12 avec d'autres biosorbants à partir des résultats de travaux disponibles (voir tableau.V.12). Les paramètres choisis comme critères de comparaison sont la concentration initiale en RG12 (C_0), le temps d'équilibre (t_{eq}), et le rendement d'élimination (Y_e).

L'utilisation de $45,0 \text{ g L}^{-1}$ de BAC pour traiter une concentration de $50,0 \text{ mg L}^{-1}$ en RG12 a permis d'atteindre un rendement d'élimination de 46%. En ce qui concerne les études rapportées dans tableau V.12, nous constatons que les conditions opératoires sont très différentes pour pouvoir faire une comparaison judicieuse, néanmoins le travail que nous avons

mené a bien montrè la faisabilité de l'élimination du RG12 en mode dynamique avec taux d'élimination, non négligeable. Les résultats d'élimination du RG12 présentés dans le tableau sont très variables et montrent que pour une concentration en RG12, relativement élevée (50,0 mg.L⁻¹), l'élimination est relativement faible (24,92%).

Tableau.V.12. Comparaison de la performance d'adsorption du BAC avec quelques adsorbants pour l'élimination du réactif green.

Adsorbant	Conditions opératoires	Réf
Lemna minor modifiée par H ₃ PO ₄	C ₀ = 50,0 mg.L ⁻¹ ; m _{ad} = 5,0 g.L ⁻¹ ; t = 90 min ; Ye=24,92%	[56]
Boues activées prétraitées par photocatalyse pendant 4h et 8h	C ₀ = 10,0 mg.L ⁻¹ ; t = 7jours ; Ye=59,6% ; Ye=74,9%	[57]
BAC	C ₀ = 50mg.L ⁻¹ ; m _{ad} = 45,0 g.L ⁻¹ ; t = 60 min ; Ye=46%	Cette étude

V.9.Conclusion

En mode batch, le BAC a montré des performances appréciables pour l'élimination de BM et RG12 par adsorption à partir des solutions synthétiques.

La faisabilité de l'adsorption des deux colorants en mode dynamique, dans une colonne à lit fixe, a été également démontrée. Trois paramètres du procédé d'adsorption en colonne ont été examinés, à savoir le débit de la solution à traiter, la concentration initiale en polluant et la masse du lit. La modélisation des courbes de percée est effectuée, et les résultats d'ajustement obtenus sont très satisfaisants avec des R²_{ajust} dépassant les 90%, les valeurs des paramètres de performance de l'adsorption en dynamique sont également déterminées.

Chapitre VI
Étude de la dégradation du RG12 par
photocatalyse hétérogène

VI.1. Introduction

Dans cette partie du présent travail, l'étude de la dégradation photocatalytique (UVC/TiO₂) du colorant réactif green (RG12), en utilisant le dioxyde de titane (TiO₂) comme semi-conducteur, est menée. L'optimisation de la photodégradation en utilisant la méthodologie de la surface des réponses (RSM) est appliquée, cette dernière permet d'organiser les expériences, d'évaluer les effets des paramètres opérationnels individuels et de leurs effets d'interaction, et d'optimiser les paramètres, avec une réduction significative du nombre d'expériences. Le plan de Doehlert, considéré comme méthode de surface de réponse, est appliqué.

Deux objectifs principaux sont visés :

- Établir un modèle de regression rassemblant les principales variables opérationnelles (facteurs) pour les deux réponses à savoir le rendement de dégradation photocatalytique et l'abattement de la DCO ;
- Analyser et optimiser les effets des paramètres étudiés sur les deux réponses

VI.2. Détermination du temps d'équilibre d'adsorption

La procédure consiste à mettre en contact le photocatalyseur avec le colorant étudié en solution, puis suivre la variation de sa concentration (colorant) au cours du temps à l'obscurité jusqu'à atteindre l'équilibre d'adsorption. L'évolution de la quantité adsorbée du RG12 sur TiO₂, au cours du temps, est présentée dans la figure VI.1.

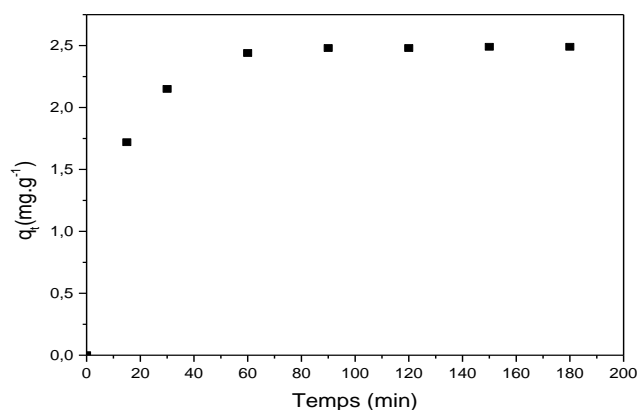


Figure.VI.1. Évolution de la quantité adsorbée du RG12 sur le TiO₂ au cours du temps ([RG12] = 20,0 mg. L⁻¹, pH = 5,9±0,2 ; dose de TiO₂ = 1,0 g.L⁻¹ et T = 25,0±2°C)

La figure VI.1 montre que la quantité du RG12 adsorbée par TiO₂ augmente avec le temps de contact, pour atteindre le palier d'équilibre au bout de 60 minutes. L'analyse de la courbe (figure VI.1) montre également que l'adsorption se produit en deux étapes : une première rapide et une seconde plus lente. Ce résultat est observé souvent dans les processus d'adsorption. La

rapidité de la phase initiale s'explique par l'échange d'ions à la surface de l'adsorbant en majorité libre [58], la lenteur de la vitesse de la seconde phase est due probablement à la saturation des sites responsables de la fixation des molécules par les grains du photocatalyseur [59].

VI.3. Influence du pH

En raison du comportement amphotère de la plupart des oxydes métalliques, l'étude de l'influence du pH sur la dégradation photocatalytique est une étape primordiale [60].

Dans cette étude, l'effet du pH sur la décoloration de la solution du RG12 a été examiné. Le pH initial du mélange réactionnel est ajusté pour des valeurs comprises dans l'intervalle de 2,0 – 10,0 ($C_0 = 20,0 \text{ mg L}^{-1}$ et une dose de TiO_2 de $1,0 \text{ g L}^{-1}$).

La photo décoloration du RG12 au cours du temps, pour différentes valeurs de pH, est exprimée par la diminution progressive de l'absorbance (voir la Figures VI.2). Les spectres enregistrés, dans le domaine 200-900 nm aux différents pH, montrent une décroissance de l'absorbance indiquant ainsi une décoloration de la solution du RG12.

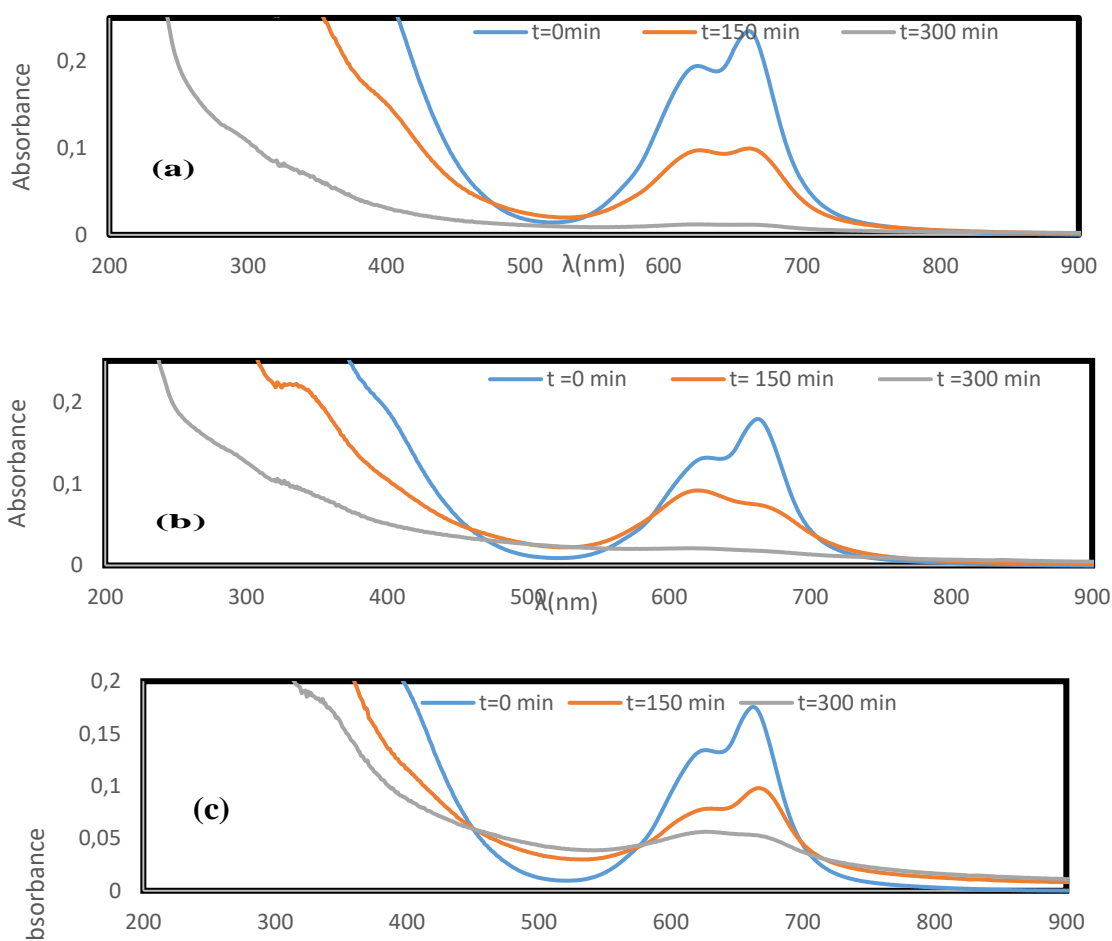


Figure.VI.2. Evolution du spectre d'adsorption du RG12 sous irradiation UV ($[\text{RG12}]_0 = 20,0 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{TiO}_2] = 1,0 \text{ g.L}^{-1}$), (a) :pH = 4 , (b) :pH = 5,94 , (c) :pH = 10

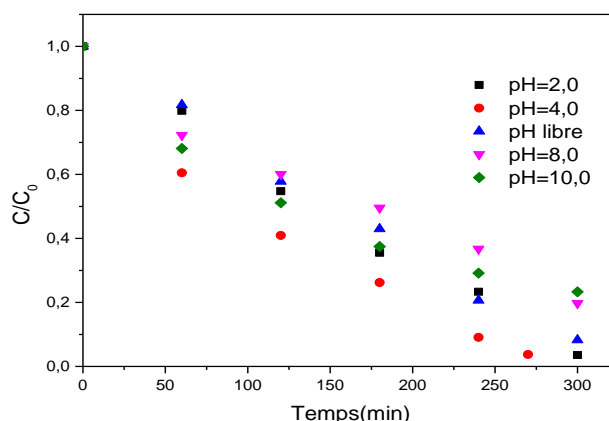
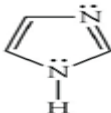
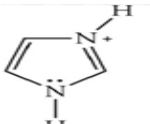


Figure.VI.3. Evolution temporelle de (C/C_0) aux différents pH pour la photodégradation du RG12 sur TiO_2 ($[RG12]_0 = 20,0 \text{ mg.L}^{-1}$, $[TiO_2] = 1,0 \text{ g.L}^{-1}$, $T = 22,0^\circ\text{C}$)

Les résultats illustrés dans la figure (VI.3) montrent que quel que soit la valeur du pH, la concentration en RG12 diminue, ce qui signifie que ce colorant a bien subi une dégradation, mais à des taux différents. Cette différence dans le taux de dégradation peut être interprétée en tenant compte de la charge superficielle du photocatalyseur (pH_{pzc}) et l'état d'ionisation du colorant (valeurs de pK_a) en fonction du pH [61]. Globalement, les valeurs de pH basiques sont relativement moins favorables à la dégradation photocatalytique par rapport aux valeurs acides. La molécule de RG12 possèdent plusieurs fonctions acides, donc plusieurs pK_a .

Le tableau VI.1 regroupe les différentes fonctions avec leurs pK_a

Tableau VI.1. Principaux groupements fonctionnels du RG12 [62].

Groupe fonctionnel	Forme chimique	Forme ionique	pK_a
Sulfonate	RSO_3H	RSO_3^-	-2,8
Imidazole			6,9
Amine secondaire	R_1-NH-R_2	$R_1-^+NH_2-R_2$	10,5
Imine	$R_1-N=R_2-R_3$	$R_1-^+NH=R_2-R_3$	11,0
Enol	$R_1-R_2=OH-R_3$	$R_1-R_2=O^-R_3$	11,0

La figure VI.4 illustre aussi les différents domaines d'ionisation et des fonctions susceptibles d'être présentes dans le milieu pour les deux composés de la réaction photocatalytique, à savoir le RG12 et le TiO₂.

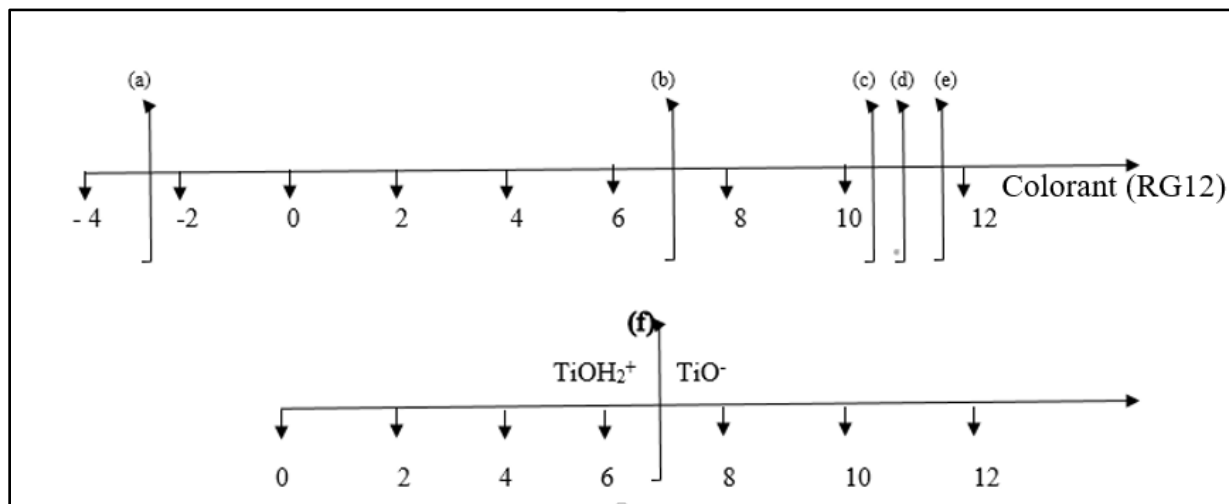


Figure VI.4. Diagramme des espèces prédominantes du TiO₂ et RG12 (a) $pK_1(\text{sulfonate}) = -2,8$; (b) $pK_2(\text{imidazole}) = 6,9$; (c) $pK_3(\text{amine secondaire}) = 10,5$; (d) $pK_4(\text{imine}) = 11,0$; (e) $pK_5(\text{énol}) = 11,5$; (f) $pH_{pzc} = 6,8$ pour le TiO₂ Degussa P25 [62] .

En se basant sur les différentes valeurs de pK_a et la valeur du pH_{pzc} du TiO₂, les résultats obtenus peuvent être interprétés comme suit :

- ❖ Pour des valeurs de $pH < pH_{pzc}$ ($= 6,8$) et $> pK_1$ mais $< pK_2$, l'efficacité photocatalytique est très importante, cette efficacité est traduite par la dégradation quasi-totale (le taux de dégradation est maximum = 96 %) du colorant au bout de 270 min. Cela peut être expliquée par le fait que la surface du TiO₂ est chargée positivement, contrairement à la charge négative du colorant, due aux groupements sulfonates, favorisant ainsi l'adsorption des molécules du colorant sur la surface du photocatalyseur sous l'effet des forces d'attraction électrostatiques, suivie par leur dégradation [63]. Il faut noter que la présence de plusieurs groupements « sulfonate » dans la molécule du colorant augmente considérablement la charge négative du RG12, dans ce domaine de pH , ce qui pourra contribuer fortement dans l'adsorption, et donc la dégradation du colorant. Lorsque le pH de la solution est égal au pH libre ($= 5,9 \pm 0,2$), le taux de dégradation photocatalytique est de 91%, cette faible diminution est due probablement à la décroissance de la charge négative sur la molécule du colorant et donc à une diminution de l'attraction entre le colorant et le photocatalyseur.

- ❖ Pour des valeurs de $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}} (= 6,8)$, la charge superficielle de TiO_2 devient d'abord neutre, puis négative, le colorant est supposé être chargé positivement grâce aux fonctions amines secondaires et des groupes imines, dans ce cas un taux de dégradation maximum atteint est de 80%.
- ❖ Pour des valeurs de $\text{pH} > 8$ mais $< \text{pK}_3, \text{pK}_4$ et pK_5 , trois espèces ioniques peuvent coexister, à savoir les ions OH^- de la fonction éinol, les espèces $\text{R}_1\text{-}^+\text{NH}_2\text{-R}_2$ de la fonction amine et les espèces $\text{R}_1\text{-}^+\text{NH}=\text{R}_2\text{-R}_3$ de la fonction imine, ces espèces de charges opposées ne permettent pas des effets synergétiques d'attraction, mais bien au contraire peuvent ralentir le processus d'adsorption. On peut dire que la fonction éinol engendre par sa charge négative, des forces répulsives défavorables à l'adsorption du colorant, réduisant ainsi l'efficacité photocatalytique[64]. Les résultats des expérimentations montrent qu'une diminution de la photodécoloration est obtenue au $\text{pH} = 10$ avec un taux de dégradation de 76%, ceci confirme bien l'interprétation précédente.

VI.4. Application du plan de Doehlert

Lors de l'étude expérimentale, la variation du rendement d'adsorption du RG12 n'est pas toujours linéaire pour l'ensemble des facteurs étudiés, cela implique qu'au minimum trois niveaux de variation des facteurs doivent être considérés.

Pour le plan de Doehlert appliqué, les plages et les niveaux des variables étudiées sont donnés dans le tableau (III.7) du chapitre III.

Le taux de dégradation photocatalytique obtenu (91%) pour un pH-libre (sans ajustement) est relativement proche du taux de dégradation maximum (96%) atteint au $\text{pH}=4$. De ce fait, le pH opératoire du milieu réactionnel choisi pour la suite des essais est le pH libre.

Dans le plan de Doehlert appliqué, 13 essais sont nécessaires et deux réponses seront prises en considération, à savoir le rendement d'élimination du colorant par photocatalyse et l'abattement de la DCO. Les conditions opératoires, ainsi que les résultats obtenus à la suite des expériences, réalisées selon la matrice expérimentale, sont représentés dans le tableau (VI.2).

Tableau.VI.2. Matrice du plan Doehlert avec les réponses obtenues : le rendement de décoloration du RG12 (Y_1) et l'abattement de la DCO (Y_2).

Essai N°	Variables codées			Variables réelles			Rendement de décoloration Y_1 (%)	Abattement DCO Y_2 (%)
	X_1	X_2	X_3	[TiO ₂] (g.L ⁻¹)	[RG12] ₀ (mg.L ⁻¹)	t (heure)		
1	0,000	0,000	0,000	1,5	20,0	5,0	81,5	42,1
2	1,000	0,000	0,000	2,5	20,0	5,0	70,5	62,5
3	0,500	0,866	0,000	2,0	28,7	5,0	65,1	48,9
4	-0,500	0,866	0,000	1,0	28,7	5,0	55,2	44,2
5	-1,000	0,000	0,000	0,5	20,0	5,0	65,0	38,4
6	-0,500	-0,866	0,000	1,0	11,3	5,0	93,7	79,3
7	0,500	-0,866	0,000	2,0	11,3	5,0	95,2	76,9
8	0,500	0,289	0,816	2,0	22,9	5,8	79,7	69,4
9	-0,500	0,289	0,816	1,0	22,9	5,8	75,5	55,6
10	0,000	-0,577	0,816	1,5	14,2	5,8	85,0	45,4
11	0,500	-0,289	-0,816	2,0	17,1	4,2	75,0	79,3
12	-0,500	-0,289	-0,816	1,0	17,1	4,2	67,2	76,9
13	0,000	0,577	-0,816	1,5	25,8	4,2	55,0	44,8

VI.5. Modélisation et optimisation

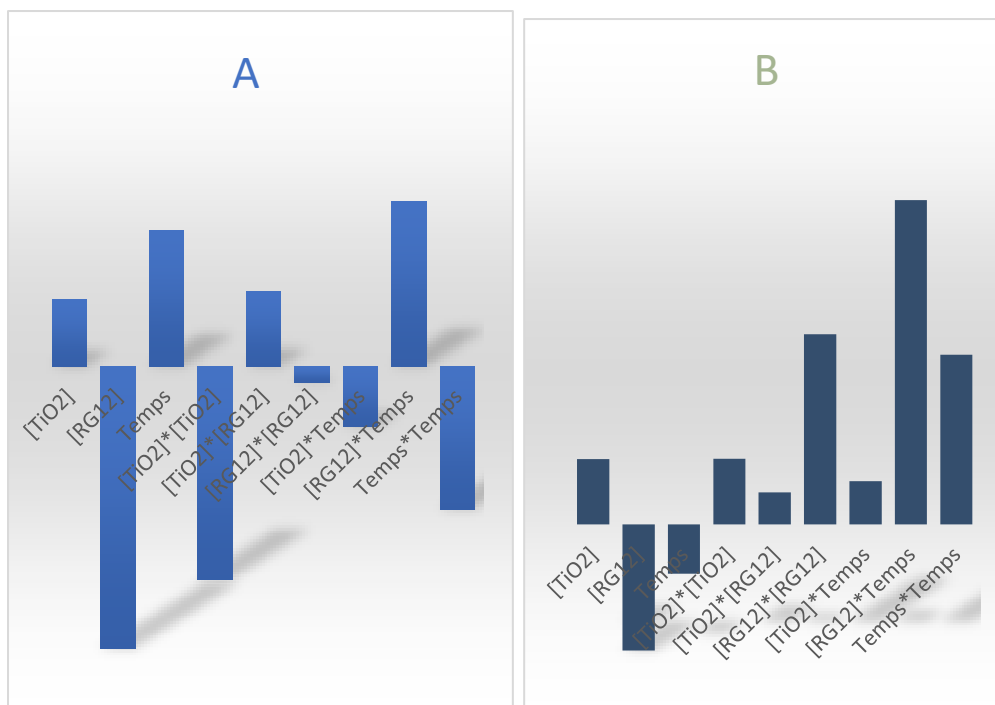
L'estimation des différents coefficients des facteurs, ainsi que l'élaboration des modèles de régression sont réalisées à l'aide de logiciel JMP. Dans ce qui suit, l'analyse des résultats sera menée en prenant en compte chaque réponse séparément, puis les deux réponses en même temps, et ce, afin de déterminer les conditions optimales.

VI.5.1. Cas où les deux réponses sont prises séparément

Cette démarche permet de comparer l'analyse des résultats de la photodégradation par rapport aux deux réponses d'une manière indépendante.

Les diagrammes de Pareto (fig VI.5A et VI.5B) sont construits en représentant tous les coefficients des paramètres étudiés. Ils permettent de comparer l'importance des effets des facteurs sur les réponses (décoloration et l'abattement de la DCO). D'après ces graphiques, on

peut dire que d'une manière générale, les facteurs et leurs interactions (mixtes ou quadratiques) n'affectent pas les réponses de la même manière.



FigureVI.5. Diagramme de Pareto des deux réponses. A) Rendement de décoloration (Y_1), B) abattement de la DCO(Y_2)

VI.5.1.1. Etude des effets des facteurs principaux

En ce qui concerne le rendement de la décoloration (Y_1), les trois facteurs principaux influencent la réponse dans l'ordre décroissant suivant : i) [RG12], ii) temps, iii) [TiO₂] ; dans le cas de la réponse Y_2 , l'ordre d'influence est : i) [RG12], ii) [TiO₂], iii) temps .

● Effet de [RG12]

La concentration initiale du colorant [RG12] est le facteur le plus influant sur la réponse (Y_1). La valeur négative de ce paramètre indique qu'une faible concentration initiale en RG12 serait favorable à la décoloration photocatalytique de la solution colorée, Dans le cas où la réponse est l'abattement de la DCO, étant donné que le coefficient du paramètre [RG12] est négatif, cela implique que l'abattement de la DCO est meilleur aux faibles concentrations. Ces constats, pour les deux réponses, peuvent être interprétés par le fait qu'en photocatalyse, l'efficacité de la dégradation, ainsi que l'abattement de la DCO sont inversement affectés par la concentration initiale du colorant. Certains chercheurs supposent qu'une fraction de la lumière UV peut être absorbée par les molécules du colorant plutôt que par la surface du TiO₂ [65], en effet les

molécules du colorant peuvent absorber une quantité significative de lumière à la place du catalyseur réduisant ainsi la production de paires (h^+ / e^-).

- **Effet de la dose du photocatalyseur ($[TiO_2]$)**

L'effet de la dose de $[TiO_2]$ sur l'efficacité de la photocatalyse a été étudié par de nombreux chercheurs. [66-67]. Dans la présente étude, l'effet de la dose du photocatalyseur sur le rendement de l'élimination (décoloration) est significatif, mais elle est moins importante que l'effet de la concentration initiale du polluant avec un coefficient de (4,3), sa contribution dans l'effet sur le rendement de la décoloration est plus que quatre fois moins par rapport à celui de [RG12]. Cependant, il faut noter que l'effet quadratique de ce paramètre est négatif, ce qui pourra (mathématiquement) réduire le taux de décoloration estimé.

En ce qui concerne l'abattement de la DCO, de même, ce facteur a un effet positif, son augmentation permet une meilleure réduction de la DCO avec un effet égal à la moitié que celui de la concentration initiale, mais le terme quadratique semble être faible

En conclusion, la dose $[TiO_2]$ est un facteur aussi important vu qu'il influe positivement sur le rendement de décoloration du RG12 et l'abattement de la DCO.

Généralement, on admet que l'augmentation de la dose du photocatalyseur implique une augmentation du nombre de sites actifs sur la surface du photocatalyseur, provoquant ainsi une augmentation du nombre de photons absorbés, et par conséquent une production plus importante des radicaux $HO\cdot$.

- **Effet du temps de réaction**

Le temps d'irradiation, qui représente aussi le temps de réaction, est un paramètre important qui peut contribuer à la dégradation d'un polluant. Dans le cas de la réponse Y_1 , ce paramètre a un effet positif, relativement important.

En ce qui concerne l'abattement de la DCO (Y_2), le temps comme facteur principal fait diminuer Y_2 quand il croit. La tendance baissière que peut causer ce paramètre sur cette réponse fait que sa fixation (le maintenir à une valeur constante optimale) est la meilleure solution pour garder un abattement relativement important.

Il faut noter que le taux de décoloration d'un colorant est très dépendant de sa structure moléculaire, la plupart des polluants organiques sont complètement minéralisés lorsque le temps d'irradiation est suffisant [68].

VI.5.1.2. Etude de la validation des modèles de prédiction

Cas où la réponse est le rendement (Y1)

L'analyse des coefficients des paramètres étudiés est, dans un premier temps, réalisée à l'aide du paramètre de Student (t-Student). (Les résultats détaillés sont donnés en annexe dans le tableau A.VI.1). On peut remarquer, d'après ces résultats, que les paramètres statistiquement significatifs, avec une valeur de probabilité ($\leq 5\%$), sont : [RG12], « temps » et $[\text{TiO}_2]^2$. Dans ce cas, l'analyse de la variance montre que le modèle est significatif avec une probabilité de 0,02. Une analyse approfondie a permis d'améliorer la significativité du modèle ($p = 0,003$) avec plus de paramètres statistiquement significatifs (six paramètres au lieu de trois), qui pourront être inclus dans le modèle prédictif final. (Les résultats obtenus par l'analyse de la variance ANOVA sont donnés en annexe dans le tableau A.VI.3)

Dans ce cas, le modèle proposé est donné par l'équation VI.2.

$$\hat{Y}_1 = 80,8 + 4,3 [\text{TiO}_2] - 18,2 [\text{RG12}] + 8,8 \text{ temps} - 13,2 [\text{TiO}_2]^2 + 10,8 [\text{RG12}] * \text{ temps} - 8,6 (\text{temps})^2. \quad (\text{Eq.VI.2})$$

De point de vue ajustement, les données expérimentales sont représentées avec un coefficient de régression de 0,969, très proche du coefficient de régression ajusté, qui est de 0,939.

- **Cas où la réponse est l'abatement de la DCO (Y2)**

En suivant la même procédure, l'analyse à l'aide du paramètre de Student (t-student) montre que seulement deux coefficients sont statistiquement significatifs avec une probabilité $< 5\%$ (voir en annexe le tableau A.VI.2), à savoir [RG12] et $[\text{RG12}] * \text{ temps}$.

Dans ce cas, l'analyse de la variance a montré que le modèle n'est pas statistiquement significatif ($p = 0,07 > 0,05$). L'analyse approfondie à l'aide de JMP a permis d'améliorer la significativité du modèle initial avec plus de coefficients. (Les résultats obtenus par l'analyse de la variance ANOVA pour ce cas sont donnés en annexe dans le tableau A.VI.4)

Dans ce cas, le modèle prédictif final est donné par l'équation VI.3.

$$\hat{Y}_2 = 47,7 + 8,3 [\text{TiO}_2] - 16,0 [\text{RG12}] + 19,5 [\text{RG12}]^2 + 16,5 (\text{temps})^2 + 42,5 [\text{RG12}] * \text{ temps} \quad (\text{Eq.VI.3})$$

Les données expérimentales sont ajustées avec un coefficient de régression de 0,872, qui est moins bon par rapport au cas précédent, avec un écart d'environ 9 % par rapport au coefficient

de régression ajusté, qui est de 0,780. Les graphiques des figures VI.6A et VI.6B montrent la distribution des points expérimentaux.

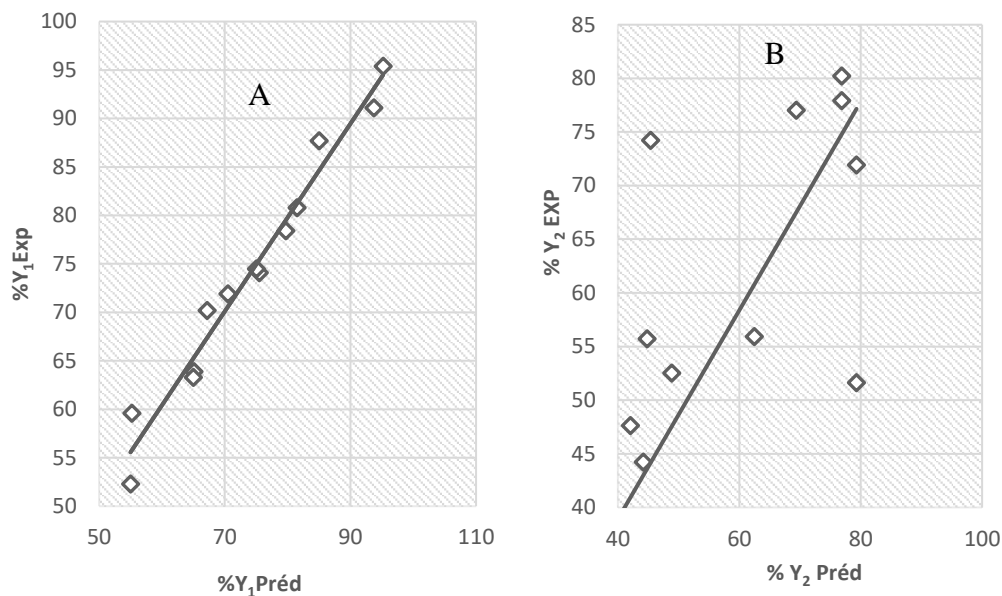
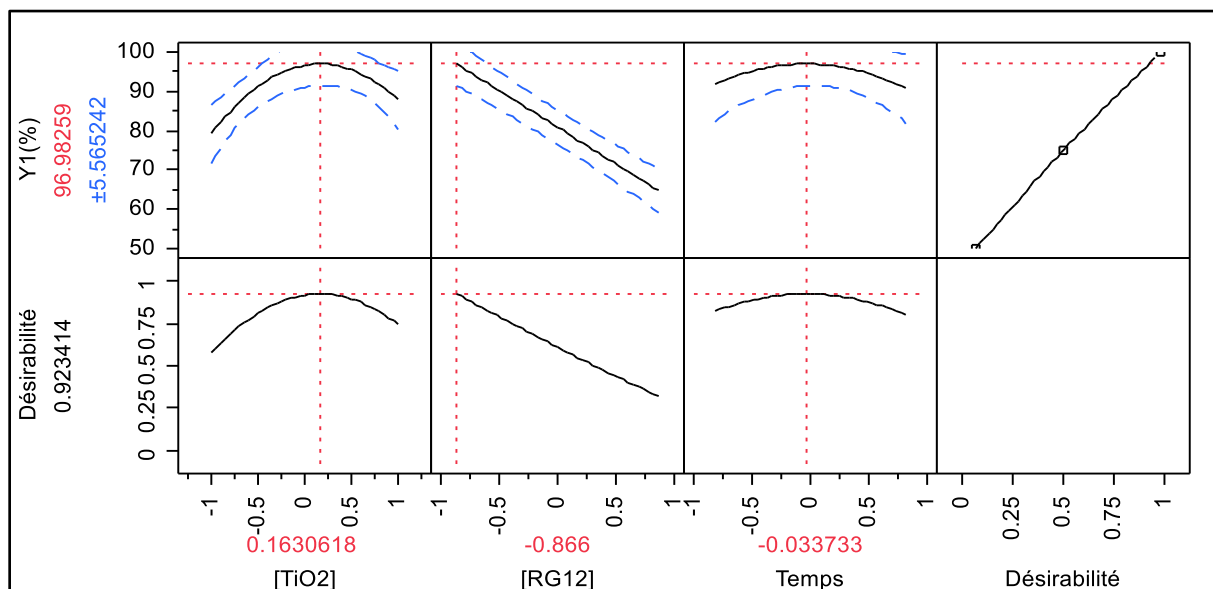


Figure.VI.6. Valeurs des réponses expérimentales en fonction des valeurs estimées Rendement de décoloration photocatalytique(Y₁) et (B) Abattement de la DCO(Y₂)

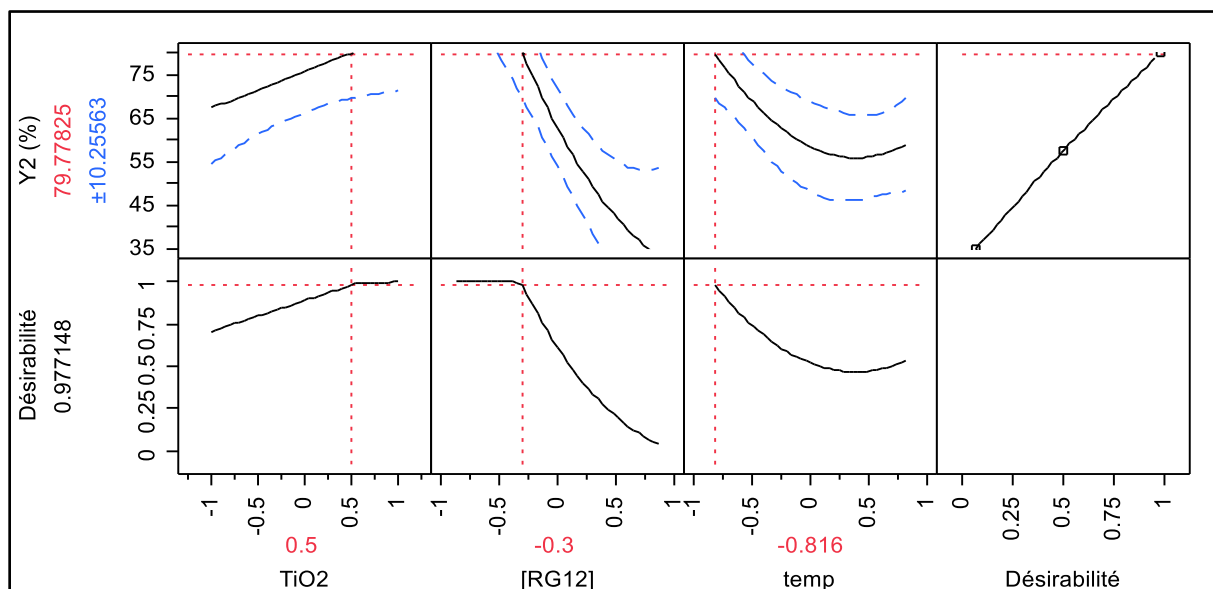
VI.5.1.3. Détermination des conditions optimales

La détermination analytique des conditions optimales, pour chacune des deux réponses, à partir des expressions mathématiques des deux modèles (Eq.VI.2, Eq.VI.3), montre que « Y₁(%) » possède un point critique de type selle de cheval (pas de maximum) et « Y₂(%) » montre l'existence d'un extrémum de type minimal, donc pas de maximum.

Le logiciel JMP permet de déterminer, à l'aide de la fonction de désirabilité individuelle, les conditions optimales. Les figures IV.7 (A) et (B) représentent l'évolution (profils simulés) des deux réponses (Y₁ et Y₂) en même temps que celle de la fonction de désirabilité, en fonction des trois paramètres étudiés.



(A)



(B)

Figure.VI.7. Profils des réponses et de la fonction de désirabilité individuelle tracés à l'aide de logiciel JMP pour (A) le rendement de décoloration Y_1 (%) et (B) l'abattement de la Y_2 (%)

Les conditions opératoires permettant d'obtenir le maximum de rendement de décoloration « Y_1 (%) », du pourcentage d'abattement de la DCO « Y_2 (%) » et de désirabilité sont données dans le tableau VI.3

Tableau VI.3. Valeurs optimales déduites des courbes de prévisions (logiciel JMP)

Conditions optimales					
	[RG12]	Temps	[TiO ₂]	Réponse	Désirabilité
Valeurs codées	-0,866	-0,033	0,163	Y₁(%) : 97,0	0,923
Valeurs réelles	11,34 mg.L ⁻¹	4,96 h	1,66 g.L ⁻¹		
Valeurs codées	-0,300	-0,816	0,500	Y₂ (%) : 79,8	0,977
Valeurs réelles	17,00 mg.L ⁻¹	4,18 h	2,00 g.L ⁻¹		

Les résultats du tableau (VI.3) montrent que les valeurs des facteurs, relatives aux conditions d'obtention du maximum de désirabilité, pour les deux réponses, sont différentes, par conséquent, il faut déterminer ces conditions optimales, en prenant en compte les deux réponses en même temps.

VI.5.2. Cas où les deux réponses sont considérées simultanément

Dans ce cas, l'approche est différente, les facteurs inclus dans les deux modèles doivent être les mêmes. L'analyse par le logiciel JMP permet de déterminer les conditions optimales en considérant la fonction de désirabilité globale. Les deux modèles retenus sont donnés par les équations (VI.4 et IV.5).

$$\hat{Y}_1 = 81,5 + 4,3 [\text{TiO}_2] - 18,2 [\text{RG12}] + 8,7 \text{ temps} - 13,7 [\text{TiO}_2]^* [\text{TiO}_2] - 1,0 [\text{RG12}] * [\text{RG12}] + 10,6 [\text{RG12}] * \text{temps} - 9,2 \text{ temps} * \text{temps} \quad (\text{Eq. VI.4})$$

$$\hat{Y}_2 = 42,1 + 8,3 [\text{TiO}_2] - 16,0 [\text{RG12}] - 6,2 \text{ temps} + 8,3 [\text{TiO}_2]^* [\text{TiO}_2] + 24,1 [\text{RG12}] * [\text{RG12}] + 41,2 [\text{RG12}] * \text{temps} + 21,5 \text{ temps} * \text{temps} \quad (\text{Eq. VI.5})$$

Les coefficients de régression calculés sont 0,970 et 0,939, respectivement pour « Y₁(%) » et « Y₂(%) », alors que les coefficients de régression ajustés sont 0,928 et 0,854, respectivement pour %R et % DCO. L'analyse de la variance (ANOVA) montre que les deux modèles sont statistiquement significatifs avec des valeurs de probabilité de 0,0016 et 0,0089, largement inférieures à 0,05, respectivement pour Y₁ et Y₂. Ces différentes valeurs permettent de valider les deux modèles qui seront exploités pour déterminer les conditions optimales à l'aide de la fonction de désirabilité.

La figure .VI.8 montre les allures des courbes de rendement (Y_1), de l'abattement de la DCO (Y_2) et de la fonction de désirabilité en fonction des trois paramètres étudiés. Les conditions optimales, donnant le maximum de désirabilité, sont regroupées dans le tableau IV.4

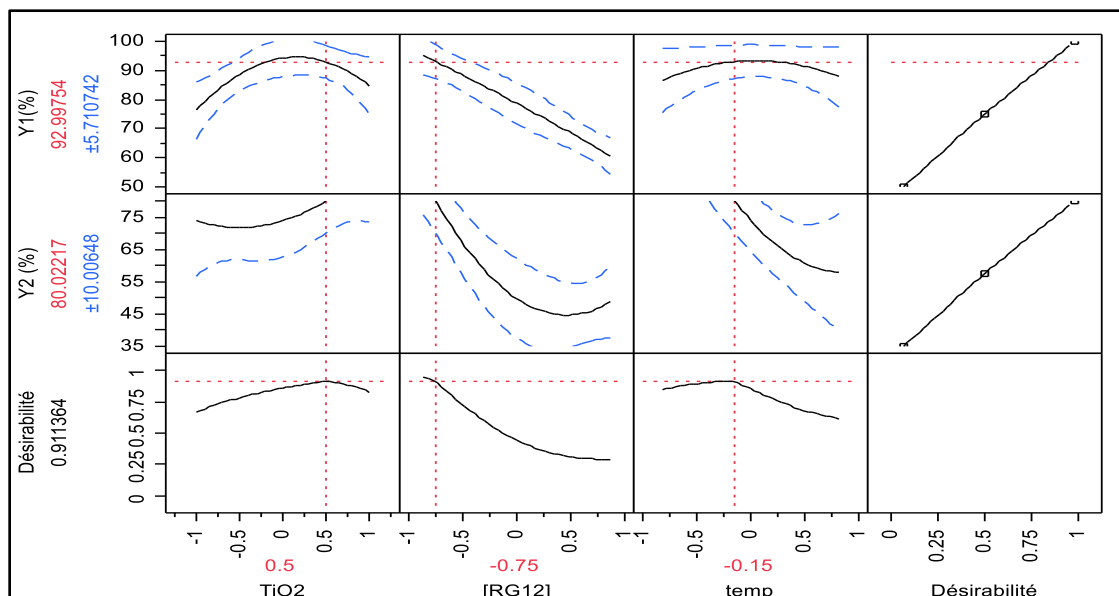


Figure.VI.8. Profils des réponses et de la fonction de désirabilité tracés simultanément à l'aide de logiciel JMP pour (A) le rendement de décoloration Y_1 (%) et (B) l'abattement de la Y_2 (%)

Tableau VI.4. Valeurs optimales déduites des courbes de prévisions (logiciel JMP)

Conditions optimales	Réponse			Désirabilité
	[RG12]	Temps	[TiO ₂]	
Valeurs codées	-0,75	-0,15	0,50	Y_1 (%) : 93,0 0,911
Valeurs réelles	12,50 mg.L ⁻¹	4,85 h	2,00 g.L ⁻¹	Y_1 (%) : 80,0

VI.5.2.1. Analyse de l'effet des interactions des facteurs dans les conditions optimales

En plus de la modélisation et de l'optimisation, l'analyse des effets mutuels entre les paramètres étudiés sur les réponses est une partie très importante, car elle permet de comprendre comment les paramètres opératoires peuvent influencer les réponses d'une manière simultanée lors de la photodégradation du polluant considéré.

Cette analyse peut être faite à l'aide des diagrammes d'interactions (Figure.VI.9)

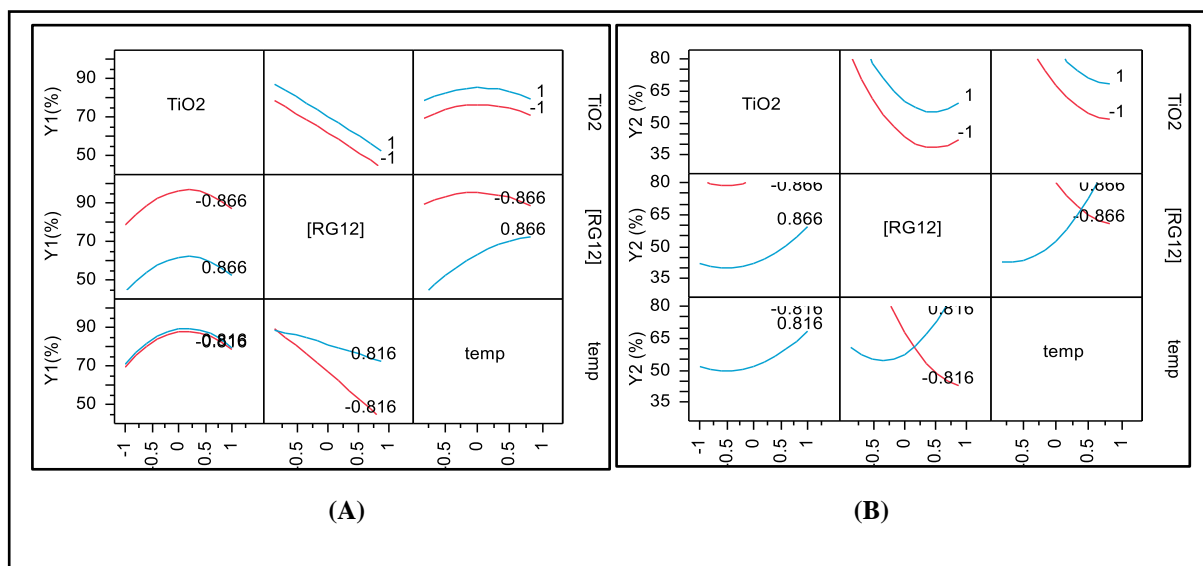


Figure.VI.9. Diagramme des effets des interactions des facteurs étudiés à l'aide de logiciel JMP pour : (A). Le rendement de décoloration (Y_1) et (B) l'abattement de la DCO (Y_2)

- **Cas de la réponse « Y_1 »**

L'évolution de Y_1 en fonction de la variation de deux paramètres d'une manière simultanée permet de déterminer l'importance de l'effet des interactions.

Les interactions ($[TiO_2]*[RG12]$) et ($temps*[TiO_2]$) ne semblent pas avoir des effets significatifs sur le rendement de décoloration de la solution, ce constat est confirmé par le fait qu'ils sont statistiquement non-significatifs. Cependant, l'interaction ($temps*[RG12]$) semble avoir un effet significatif sur la réponse Y_1 , ceci est confirmé par la valeur du coefficient de ce paramètre, qui est relativement élevé (+10,7). Ces deux paramètres influencent la réponse de la même manière (dans le même sens). En effet, aux faibles concentrations en polluant, le temps requis pour la décoloration de la solution ne sera pas important, en revanche, des solutions plus concentrées en colorant nécessitent plus de temps pour leur décoloration.

- **Cas de la réponse « Y_2 »**

En ce qui concerne l'abattement de la DCO, le même constat est reconduit pour les interactions ($[TiO_2]*[RG12]$) et ($temps*[TiO_2]$), c'est-à-dire que ces facteurs n'interagissent pas entre eux pour provoquer une variation significative sur la réponse. Cependant, l'interaction du [RG12] avec le temps est de (41,2). Donc, aux faibles concentrations, la dégradation est très favorable, mais elle reste dépendante du temps. L'interaction entre le temps et la concentration est logique et cohérente, en effet la teneur et le temps varient de la même manière de telle sorte que leur

produit soit positif. En faible teneur en polluant, le temps de dégradation sera réduit, il sera important si la teneur augmente.

VI.6. Conclusion

Cette partie de l'étude a pour objectif d'explorer la dégradation photocatalytique (UVC/TiO₂); du colorant réactif green (RG12) en mode discontinu, en adoptant l'approche expérimentale planifiée selon le plan de Doehlert. Cette méthode a permis de rassembler les paramètres les plus significatifs dans deux modèles de régression, qui ont été validés par les techniques statistiques. Les différentes analyses statistiques ont montré que les trois paramètres étudiés influencent différemment les réponses (Y_1 et Y_2) et que la seule interaction qui pourra influencer positivement les deux réponses est [RG12] *temps. La détermination des conditions optimales, pour chacune des deux réponses à partir des expressions mathématiques des deux modèles, a été effectuée en faisant appel à la fonction de désirabilité globale, cette dernière peut atteindre une valeur de 0,91 pour des réponses maximales de $Y_1 = 93\%$ et $Y_2 = 80\%$.

Chapitre VII
Etude de couplage de procédés
photocatalytique- biosorption
pour le traitement d'une eau polluée
par RG12

VII.1 Introduction

Les procédés de biosorption et de photocatalyse, appliqués séparément, peuvent présenter un certain niveau, considéré comme relativement faible, de performance de dégradation ou d'élimination, vis-à-vis des polluants organiques. Pour pallier à cette situation de non-performance, la démarche de combinaison des procédés (couplage) peut être envisagée. Le couplage de procédés peut se faire sous plusieurs configurations, et ce en fonction des possibilités et des contraintes techniques qui peuvent se présenter lors de sa mise en œuvre. La photocatalyse utilise des catalyseurs en poudre qui nécessitent une élimination après l'achèvement de l'opération, de plus elle ne permet pas de traiter de grandes quantités des eaux polluées. La biosorption nécessite, dans certain cas, et selon le mode de contact choisi, la séparation de l'adsorbant ainsi que sa régénération après saturation. En vertu de ce qui a été dit plus haut, nous avons envisagé la mise en œuvre d'un couplage des procédés de biosorption et de photocatalyse pour le traitement d'une eau contenant le RG12. Cette opération nécessite la compréhension et la maîtrise des deux procédés appliqués séparément. Dans une première étape, l'étude en mode continu de l'élimination/dégradation du RG12 par biosorption et photodégradation est réalisée, puis dans une seconde étape, des essais de leur couplage ont été réalisés.

VII.2. Etude de la biosorption du réactif green (RG12) en boucle fermée

L'étude de l'adsorption du colorant RG12 en mode dynamique est réalisée en utilisant le dispositif illustré dans la figure (IV.3) (paragraphe IV.10 du chapitre IV.) La solution à traiter, mélangée avec l'adsorbant, circule en boucle fermée à l'aide d'une pompe péristaltique, le mélange réactionnel est aspiré à partir d'un réservoir d'alimentation, à un débit « Q » réglé à l'aide de la pompe, et maintenu constant au cours de l'opération. Le suivi de l'élimination RG12 par biosorption est déterminé par la mesure de la concentration résiduelle « C_t ». La figure VII.1 montre l'évolution de C_t/C_0 e au cours du temps.

Les résultats illustrés dans la figure VII.1 montre qu'en dynamique l'élimination du RG12 présent en solution aqueuse est relativement limité , l'adsorption n'est pas importante. Un taux d'élimination de 34,1 % est atteint après 40 min de conact.

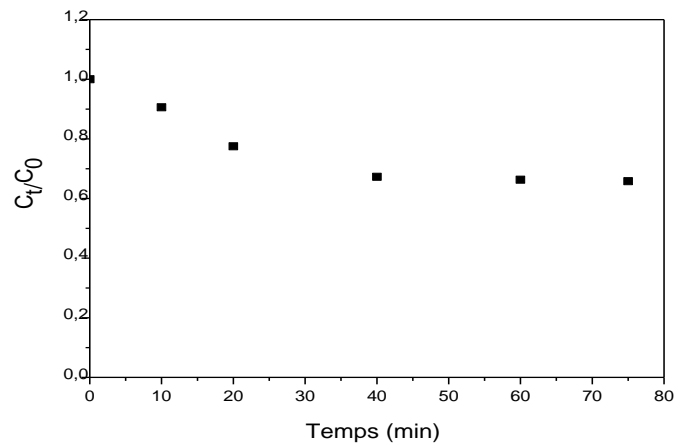


Figure VII.1. Cinétique d'adsorption RG12 en circuit fermé ($[RG12] = 20,0 \text{ mg.L}^{-1}$; $[BAC] = 20,0 \text{ g.L}^{-1}$; $\text{pH} = 5,94 \pm 0,2$; débit = $1,0 \text{ mL.min}^{-1}$).

VII.3. Etude de la photodégradation du RG12 en boucle fermée

Dans un réacteur photocatalytique, la photo-excitation du semi-conducteur sous rayonnement ultra-violet (UV) assure la production du radical hydroxyle, considéré comme l'une des espèces oxydantes qui conduit à une minéralisation des polluants. Le semi-conducteur utilisé dans la présente étude est le (TiO_2), il est mis en suspension dans le photoréacteur permettant ainsi d'offrir une surface de réaction appréciable.

Dans le dispositif expérimental utilisé, la solution à traiter est aspirée à partir du réservoir d'alimentation, qui joue aussi le rôle du bac de réception, à l'aide d'une pompe péristaltique, puis envoyée dans le réacteur où elle est irradiée par la lampe UV-C, placée à 10 cm de la surface de la solution à traiter en position horizontale (voir figure IV.4 du paragraphe IV.11). Avant le lancement de la photocatalyse, le système est mis en fonctionnement jusqu'à l'obtention de l'équilibre hydrodynamique et d'adsorption du colorant sur le TiO_2 en obscurité. Pour le suivi de la dégradation, des prélèvements sont effectués à l'intérieur du bac d'alimentation et à la sortie du photoreacteur à des intervalles de temps bien déterminés, puis la concentration résiduelle « C_t » est déterminée à l'aide de spectrophotomètre UV.

Cette étude a été réalisée pour deux doses de TiO_2 , à savoir $1,0$ et $5,0 \text{ g.L}^{-1}$, les autres conditions opératoires sont maintenues constantes ($[RG12] = 20,0 \text{ mg.L}^{-1}$; $Q = 1,0 \text{ mL.min}^{-1}$; $\text{pH} = 5,9 \pm 0,2$). Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure (VII.2).

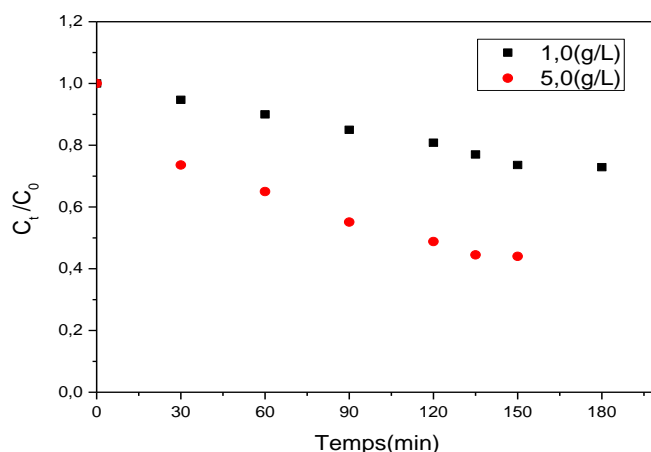


Figure VII.2. Evolution temporelle de (C_t/C_0) de la photodégradation en circuit fermé ($[RG12] = 20,0 \text{ mg.L}^{-1}$; $\text{pH} = 5,9 \pm 0,2$; $Q = 1,0 \text{ mL.min}^{-1}$).

Les résultats illustrés dans la figure VII.2 montrent que la dégradation photocatalytique du RG12 en circuit fermé fonctionnant en mode dynamique présente pratiquement les mêmes allures pour les deux doses testées. Cependant, au bout de 135 min d'irradiation, un taux de dégradation photocatalytique de 56% est atteint pour une dose de $5,0 \text{ g.L}^{-1}$ de TiO_2 , alors que pour la deuxième dose utilisée, qui est de $1,0 \text{ g.L}^{-1}$, le taux de dégradation photocatalytique était de 27% après 150 min d'irradiation.

Ces résultats démontrent bien que la faisabilité de l'adsorption et de la photodégradation est possible. En effet, malgré que l'efficacité reste très limitée, ces deux procédés appliqués séparément pour le traitement d'une eau contenant le RG12 comme polluant, sont capables d'éliminer ou dégrader le polluant. Donc, il serait plus commode, de point de vue traitement, d'explorer le couplage de ces deux procédés afin d'améliorer l'élimination/la dégradation de ce polluant.

VII.4. Etude de l'élimination et de la dégradation du RG12 par couplage photocatalyse /adsorption

La recherche d'un effet de synergie de ces deux procédés s'avère une technique émergente dans le domaine de traitement des eaux colorées [69].

En réalité, le couplage des deux procédés biosorption/photocatalyse vise à réduire le temps de traitement de la solution polluée d'une part, et d'augmenter la durée de vie (ou le taux d'utilisation) de l'adsorbant d'une autre part. Dans ce contexte, et afin d'atteindre une élimination quasi-totale, un couplage en hybride des deux procédés photocatalyse/biosorption est mis en œuvre dans le cas d'un système ouvert et fermé respectivement.

VII.4.1. Etude en système ouvert

L'étude est réalisée dans l'installation schématisée dans la figure IV.5 (paragraphe IV.12 du chapitre IV). L'installation proposée est composée d'un réacteur agité, alimenté par une pompe péristaltique à débit constant, à partir d'un bac contient la solution à traiter, une dose appropriée du TiO_2 et du BAC, fonctionnant à boucle ouvert (sans recyclage). Le contenu du réacteur est irradié par une lampe UV-C (25 Watt) placée à 10 cm de la surface de la solution à traiter en position horizontale.

Les prélèvements sont effectués à la sortie de photoréacteur, à des intervalles de temps bien déterminés.

Les résultats obtenus (figure VII.3) indiquent une diminution de la concentration temporelle est obtenue après 225 min de traitement, avec un taux 59%. Le couplage proposé dans cette partie permet de maintenir une pollution en colorant au-dessous de 41% de la concentration initiale en RG12.

Il est clair que cette configuration de procédé reste limitée, car son efficacité n'est pas très importante.

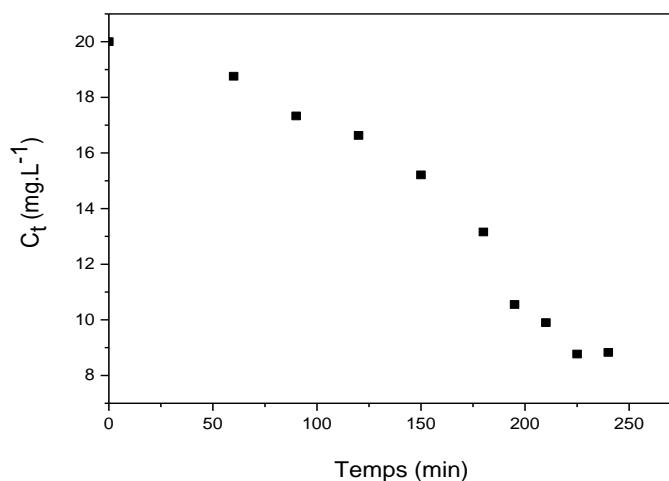


Figure VII.3. Evolution de la concentration temporelle du RG12 au cours du procédé de couplage photocatalyse -biosorption en boucle ouverte ($[\text{RG12}]_0 = 20,0 \text{ g.L}^{-1}$; $[\text{BAC}] = 20,0 \text{ g.L}^{-1}$; $[\text{TiO}_2] = 1,0 \text{ g.L}^{-1}$; $\text{pH} = 5,9 \pm 0,2$; $Q = 1,0 \text{ mL.min}^{-1}$).

VII.4.2 Etude en système fermé

Dans cette partie, nous avons examiné l'élimination /dégradation du RG12 par adsorption sur le biosorbant et la photocatalyse par TiO_2 /UVC en système fermé. Le dispositif expérimental utilisé est le même que celui appliqué dans la partie VII.3 Une dose appropriée du BAC est introduite dans le bac du mélange initial . Dans le but d'optimiser la dose du photocatalyseur (TiO_2) cinq valeurs ont été utilisées, de 1,0 à 5,0. g.L^{-1} . Lorsque le régime permanent de fonctionnement est atteint, des prélèvements sont effectués à l'intérieur du bac d'alimentation et à la sortie de photoreacteur à des intervalles de temps bien déterminés.

Les courbes de cinétique obtenues (voir figure VII.4) présentent pratiquement les mêmes allures où on peut remarquer la présence de deux phases. Une première étape où la concentration en RG12 baisse rapidement, suivie d'une deuxième étape où la concentration baisse moins rapidement, qui se termine par un palier. Ces phases de variation de la concentration au cours du temps sont en relation avec la disponibilité de sites actifs et de leur nombre.

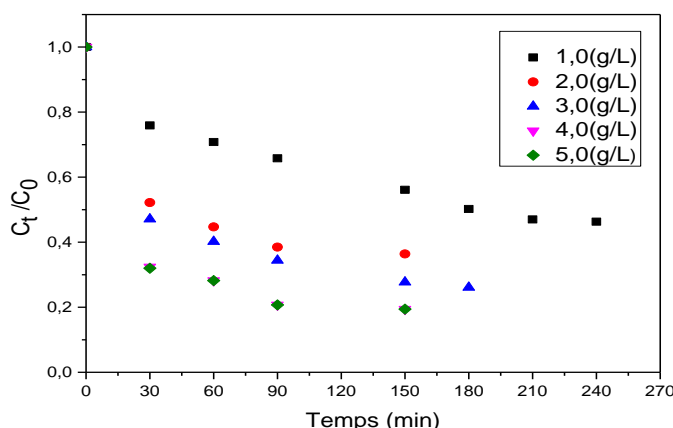


Figure. VII.4. Evolution temporelle de (C_t/C_0) au cours du couplage photocatalyse - biosorption en boucle fermée pour les différentes doses de TiO_2 . ($[\text{RG12}]_0 = 20,0 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{BAC}] = 20,0 \text{ g.L}^{-1}$; $\text{pH} = 5,9 \pm 0,2$; débit = $1,0 \text{ mL.min}^{-1}$).

Il est à noter que la vitesse de processus ne semble pas être influencée par la variation de la dose du photocatalyseur (même pente), cependant la durée de traitement est améliorée. En effet lorsque la dose est de $1,0 \text{ g.L}^{-1}$, le temps de traitement pour atteindre une valeur constante de C_t/C_0 dépasse 200 min, il est seulement de 90 min lorsque la dose est de 4 ou 5 g.L^{-1} .

Une meilleure efficacité de traitement est obtenue avec un abattement de la concentration initiale qui peut atteindre 80,50 % après 90 min de contact pour des doses de catalyseur de $4,0\text{g.L}^{-1}$ et $5,0\text{g.L}^{-1}$.

Donc, à une concentration initiale en $[\text{RG12}]_0 = 20\text{ mg.L}^{-1}$, une dose de $20,0\text{ g.L}^{-1}$, et $5,0\text{ g.L}^{-1}$ de BAC et de TiO_2 respectivement, le couplage est relativement plus efficace, car il a permis de maintenir une pollution en colorant au-dessous de 19 % de la concentration initiale après 90 min de fonctionnement.

VII.5. Comparaison des trois procédés de traitement biosorption, photocatalyse et le couplage (biosorption/photocatalyse)

Le taux d'abattement de la concentration initiale du colorant (RG12) de la solution traitée par biosorption seule sur l'adsorbant BAC, ou par photocatalyse seule en présence de TiO_2/UVC , ou par leur combinaison ont été comparés (figure VII.5). Les résultats montrent que la biosorption réduit la concentration du RG12 contenue dans la solution aqueuse de 20 à 13 mg.L^{-1} avec un taux de décoloration de 34%. En présence d'irradiation UVC et de TiO_2 , la décoloration de la solution aqueuse du RG12 atteint un taux de 56% après 135 min d'irradiation. Cela montre bien que la molécule du colorant a subi une dégradation.

Cependant la réduction de la teneur en RG12 par couplage de biosorption /photocatalyse (TiO_2/UVC) a permis d'atteindre un taux de 80,5%, réduisant ainsi la concentration initiale du RG12 de $20,0\text{ mg.L}^{-1}$ à $4,0\text{ mg.L}^{-1}$. Un effet synergique des deux procédés a donc été observé en accord avec les résultats de la littérature [70].

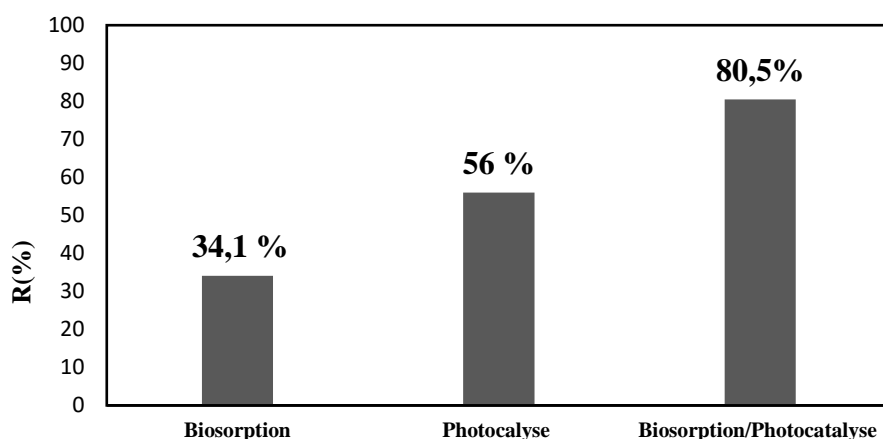


Figure VII.5. Comparaison de trois procédés de traitement de solution de RG12 par biosorption, photodégradation et couplage (biosorption- photocatalyse) ($[\text{RG12}]_0 = 20,0\text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{BAC}] = 20,0\text{ g.L}^{-1}$; $\text{pH} = 5,9 \pm 0,2$; $Q = 1,0\text{ mL.min}^{-1}$).

VII.6. Conclusion

Cette étude a pour ojectif de démontrer la faisabilité de traitement d'une solution aqueuse contenant le RG12 comme colorant, en circuit fermé ou ouvert. Pour ce faire, différentes configurations de montages expérimentaux ont été testées. Les essais de traitement, en boucle fermée ou ouverte, par les procédés de biosorption et photocatalyse, pris séparément, ont montré les limites de ces procédés, de point de vue taux d'abattement de la concentration initiale du RG12. La combinaison de ces deux procédés, en circuit fermé, a permis d'obtenir des résultats meilleurs, ce qui pourrait être considéré comme encourageant, en ce qui concerne ce mode de traitement, confirmant ainsi sa faisabilité. Le meilleur rendement ou abattement de la teneur en RG12 est obtenu dans les conditions opératoires : ($[RG12] = 20,0 \text{ g.L}^{-1}$; $[BAC]= 20,0 \text{ g.L}^{-1}$ $\text{pH}=5,9\pm 0,2$; $Q = 1,0 \text{ mL.min}^{-1}$, $[\text{TiO}_2] =4,0 \text{ g.L}^{-1}$)

En fin, cette étude a permis de proposer un procédé combinant deux procédés importants, qui vise à aller au-delà des limites des procédés appliqués individuellement, ceci semble être une voie intéressante pour le traitement des eaux colorées par des composés difficiles à éliminer ou dégrader.

Conclusion générale

Conclusion générale

Conclusion générale

Le présent travail est multiobjectif car, d'une part, il s'intéresse à l'étude de la valorisation d'une biomasse végétale et d'un déchet (rejet) pour application environnementale, et d'autre part, il propose une combinaison de procédés permettant d'éliminer et de dégrader des polluants de type colorant textile. Il s'agit d'explorer le procédé de la biosorption et de la photocatalyse hétérogène.

La biomasse végétale est issue des « tiges de bambou » activée chimiquement (BAC) par de la saumure récupérée d'usine de dessalement, Cette double valorisation peut être considérée comme une voie très intéressante pour contribuer et innover dans ce domaine, car souvent l'activation chimique se fait à l'aide de produits chimiques. La caractérisation physico-chimique, analytique et structurale de la biomasse activée, a bien montré la présence de pores d'adsorption et de sites chimiquement actifs, capables de retenir des polluants.

En biosorption, le BAC s'est montré particulièrement efficace pour retenir le bleu de méthylène (BM) colorant cationique et le réactif green (RG12) colorant anionique en batch et en dynamique. En batch, l'étude paramétrique a montré que la biosorption de BM et RG12 dépend fortement des paramètres opératoires à savoir le pH de la solution, un meilleur rendement d'élimination pour les deux colorants est obtenu à pH neutre. Les capacités d'adsorption augmentent avec l'augmentation de la concentration initiale des deux colorants et diminuent avec l'augmentation des doses de l'adsorbant.

L'étude cinétique a montré que l'équilibre est atteint au bout de 30 min et 60 min respectivement pour BM et RG12, et la réaction pourrait être considérée comme de type pseudo deuxième ordre pour les deux colorants.

Pour les modèles d'isothermes testés, et en se basant sur les fonctions d'erreur calculées, les modèles à trois paramètres décrivent mieux la biosorption de BM et RG12 par rapport à ceux à deux paramètres avec des coefficients de régression supérieurs à 0,96 et 0,98 obtenus respectivement pour le BM et RG12 .

Du point de vue thermodynamique, la réaction d'adsorption est exothermique pour le BM et endothermique pour le RG12. Les valeurs positives de l'entropie indiquent un caractère aléatoire à l'interface solide/solution lors de la biosorption du BM et RG12 sur BAC.

Pour les deux colorants, les valeurs de l'énergie libre de Gibbs standard sont négatives d'où l'existence d'une certaine spontanéité dans la réaction.

Conclusion générale

Les phénomènes de diffusion ne sont pas les étapes limitantes dans le mécanisme d'adsorption. L'étude d'équilibre isotherme a montré que l'adsorption est favorable et l'hétérogénéité de la surface est confirmée.

En mode dynamique, l'effet des trois paramètres à savoir, la hauteur du lit, le débit d'alimentation et la concentration initiale en BM, ont été examinés. Les meilleures conditions de fonctionnement du lit d'adsorbant obtenus sont $C_0 = 20,0 \text{ mg.L}^{-1}$, $h = 13,5 \text{ cm}$ et $Q_v = 1,0 \text{ mL.min}^{-1}$. Parmi les modèles applicables aux courbes de percée, ceux de Thomas et Yoon – Nelson donnent de très bon ajustement avec $R^2_{\text{adj}} > 0,94$.

La faisabilité du processus de biosorption du RG12 en dynamique a été également démontrée où l'effet de la concentration et du débit d'alimentation ont été examinés.

La dégradation photocatalytique (UVC/TiO₂)_r du colorant réactif green (RG12) a été étudiée en mode discontinu. La démarche expérimentale choisie est basée sur l'application des plans d'expérience, en l'occurrence le plan de Doehlert. Dans ce cas, deux modèles de regression, prenant en compte deux réponses, à savoir, le taux de décoloration (Y_1) et l'abattement de la DCO (Y_2), ont été établis. En utilisant la fonction de désirabilité globale, les conditions optimales de dégradation de RG12 étaient de : $[\text{RG12}] = 12,5 \text{ mg.L}^{-1}$, temps d'irradiation = 4,85h, $[\text{TiO}_2] = 2 \text{ g.L}^{-1}$.

Les tests d'adsorption et de photodégradation, en circuit fermé et ouvert, ont permis de montrer la faisabilité de traitement en mode dynamique, cependant les taux d'élimination et de dégradation restent relativement faibles. Le montage couplant ces deux procédés a permis d'améliorer l'élimination/dégradation du RG12, un taux de 80 % a été atteint.

Les travaux menés dans le cadre de cette étude peuvent ouvrir d'autres axes de recherche. On peut citer :

- Tester photocatalyse sous irradiation du soleil ;
- Tester d'autres photocatalyseurs afin de déterminer leur comportement vis-à-vis de ces polluants ;
- Tester le procédé de couplage pour d'autres types de composés, puis avec des mélanges de plusieurs composés.
- Identifier et caractériser les sous-produits (les produits intermédiaires) de la réaction de dégradation du colorant (RG12).
- Tester le procédé de couplage dans le cas des effluents réels.

Références bibliographiques

[1] Zawawi NM, Hamzah F, Nasarudin NA, Azman NN (2017) Comparison on the properties of activated carbon derived from rubber seed shell and bamboo. *Adv Sci Lett* 23 :3921–3925)

[2]. Huan L, Chao X, Xueling W, Yiming R, Dingxing T, Cuige Z, Rongli Z, Fang L, Chaofei H (2020) 3D Hierarchical Porous Activated Carbon Derived from Bamboo and Its Application for Textile Dye Removal : Kinetics, Isotherms, and Thermodynamic Studies. *Water Air Soil Pollut* 231: 504

<https://doi.org/10.1007/s11270-020-04883-6>

[3] Ismail IS, Rashidi NA, Yusup S (2022) Production and characterization of bamboo-based activated carbon through single-step H₃PO₄ activation for CO₂ capture. *Environmental Science and Pollution Research*, 29(9) : 12434-12440.

[4] Mafra MR., Igarashi-Mafra L , Zuim DR, Vasques EC, Ferreira MA. (2013) Adsorption of remazol brilliant blue on an orange peel adsorbent. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 30 : 657-665.

[5] Zhu L, Zhu P, You L, Li S (2019) Bamboo shoot skin: turning waste to a valuable adsorbent for the removal of cationic dye from aqueous solution. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 21 : 81-92.

<https://doi.org/10.1007/s10098-018-1617-0>

[6] Zhu X, Yu S, Xu K, Zhang Y, Zhang LM, Lou GB, Zhu EH, Chen H, Shen ZH, Bao BF, Fu SY (2018) Sustainable activated carbons from dead ginkgo leaves for super capacitor electrode active materials. *Chemical Engineering Science*, 181 : 36–45.

[7] Xie J, Hse CY, Cornelis F, Hu T, Qi J, Shupe TF. (2016) Isolation and characterization of cellulose nanofibers from bamboo using microwave liquefaction combined with chemical treatment and ultrasonication. *Carbohydrate polymers*, 151 :725-734.

[8] Asberry HB, Kuo CY, Gung CH, Conte ED, Suen SY (2014) Characterization of water bamboo husk biosorbents and their application in heavy metal ion trapping. *Microchemical Journal*, 113 :59-63.

[9] Dey S, Sreenivasulu A, Veerendra GTN, Phani Manoj AV, Haripavan N (2022) Synthesis and characterization of mango leaves biosorbents for removal of iron and phosphorous from contaminated water. *Appl Surf Sci Advances* 11:100292.

<https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2022.100292>

[10] Ajala EO, Ayanshola AM, Obodo CI, Ajala MA, Ajala OJ (2022) Simultaneous removal of Zn(II) ions and pathogens from pharmaceutical wastewater using modified sugarcane bagasse as biosorbents. *RINENG* 15:100493.

<https://doi.org/10.1016/j.rineng.2022.100493>

[11] Joo G, Lee W, Choi Y (2021) Heavy metal adsorption capacity of powdered *Chlorella vulgaris* biosorbent: effect of chemical modification and growth media. *Environ Sci Pollut Res* 28:25390–25399.

<https://doi.org/10.1007/s11356-021-12396-w>

[12] Poonam BSK, Kumar N (2018) Kinetic study of lead (Pb²⁺) removal from battery manufacturing wastewater using bagasse biochar as biosorbent. *Appl Water Sci* 8:119.

<https://doi.org/10.1007/s13201-018-0765-z>

[13] Mihayo D, Vegi MR, Vuai SAH (2022) Attenuation of nitrate from aqueous solution using raw and surface modified biosorbents from *Adansonia digitata* fruit pericarp. *Heliyon* 8:e10004.

<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e10004>

[14] Mihayo D, Vegi MR, Vuai SAH (2022) Attenuation of nitrate from aqueous solution using raw and surface modified biosorbents from *Adansonia digitata* fruit pericarp. *Heliyon* 8:e10004. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e10004>

[15] El Amri A, Kadiri L, Hsissou R, Lebkiri A, Wardighi Z, RifiE, Lebkiri A (2023) Investigation of *Typha Latifolia* (TL) as potential biosorbent for removal of the methyl orange anionic dye in the aqueous solution. Kinetic and DFT approaches. *JMol Struct* 1272:134098.

<https://doi.org/10.1016/j.molstruc-2022.134098>

[16] Mi B, Wang J, Xiang H, Liang F, Yang J, Feng Z, Zhang T, Hu W, Liu X, Liu Z, Fei B (2019) Nitrogen self-doped activated carbons derived from bamboo shoots as adsorbent for methylene blue adsorption. *Molecules* 24:3012.

<https://doi.org/10.3390/molecules24163012>

[17] Azlan Zahari KF, Sahu UK, Khadiran T, Surip SN, AlOthman ZA, Jawad AH (2022) Mesoporous activated carbon from bamboo waste via microwave-assisted K_2CO_3 activation : adsorption optimization and mechanism for methylene blue dye. *Séparations* 9:390.

<https://doi.org/10.3390/separations9120390>

[18] Guo JZ, Li B, Liu L, Lv K (2014) Removal of methylene blue from aqueous solutions by chemically modified bamboo. *Chemosphere* 111:225–231.

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.03.118>

[19] Hadj Salah N (2012) Etude de la dégradation photocatalytique de polluants organiques en présence de dioxyde de titane, en suspension aqueuse et en lit fixe. Thèse de doctorat. université de Constantine .

[20] Salman SM, Wahab M, Zahoor M, Shahwar D, Sultana S, AlamzebM, Ahmed S (2020) Green mediated biosorption of Pb (II) from aqueous solution using chemically modified low-cost *Grewiaoptiva* leaves. *Desalin. Water Treat* 195:413–420.

<https://doi.org/10.5004/dwt.2020.25904>

[21] Li H, Budarin VL, Clark JH, North M, Wu X (2022) Rapid and efficient adsorption of methylene blue dye from aqueous solution by hierarchically porous, activated starbonsR: Mechanism and porosity dependence. *J Hazard Mater* 436:129174.

<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.129174>

[22] Nkutha CS, Shooto ND, Naidoo EB (2020) Adsorption studies of methylene blue and lead ions from aqueous solution by using mesoporous coral limestones. *S Afr J Chem Eng* 34:151–157

[23] Chang PH, Li Z, Jean JS, Jiang WT, Wang CJ, Lin KH (2012) Adsorption of tetracycline on 2 :1 layered non-swelling clay mineral illite. *Appl Clay Sci* 67-68:158–163.

<https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.11.00>

[24] Dadou S, Berrama T, Doufene N, Zekkaoui C, Beriber A (2020) Evaluating untreated clay's adsorptive capacity to remove an anionic dye from aqueous solution. *Arab J Sci Eng* 44:9889–9903.

<https://doi.org/10.1007/s13369-019-04100-5>

[25] Ahmed MJ, Dhedan SK (2012) Equilibrium isotherms and kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes based activated carbons. *Fluid Ph Equilibria* 317:9–14

[26] Ofomaja AE (2010) Intraparticle diffusion process for lead (II) biosorption onto mansonia wood sawdust. *Bioresour Technol* 101:5868–5876

[27] Chen Q, Zhang Q, Yang Y, Wang Q, He Y, Dong N (2021) Synergetic effect on methylene blue adsorption to biochar with gentian violet in dyeing and printing wastewater under competitive adsorption mechanism. *Case Stud Therm Eng* 26:101099.

<https://doi.org/10.1016/j.csite.2021.101099>

[28] Yang M, Lin J, Zhan Y, Zhang H (2014) Adsorption of phosphate from water on lake sediments amended with zirconium-modified zeolites in batch mode. *Ecol. Eng.* 71 : 223-233.

[29] Sivarajasekar N , Baskar R(2015) Biosorption of basic violet 10 onto activated Gossypium hirsutum seeds: Batch and fixed-bed column studies. *Chin J Chem Eng.* 23 :1610–1619.

[30] Yang M, Lin J, Zhan Y, Zhang H (2014) Adsorption of phosphate from water on lake sediments amended with zirconium-modified zeolites in batch mode. *Ecological engineering*, 71 :223-233.

[31] Kumar R, Ahmad R. (2011) Biosorption of hazardous crystal violet dye from aqueous solution onto treated ginger waste (TGW). *Desalination*, 265(1-3), 112-118.

<https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.07.04>

[32] Lua AC, Jia. Q (2009) Adsorption du phénol par des charbons actifs de palmier à huile en lit fixe. *Chim. Ing. J.* 150 : 455–461.

[33] Charola S, Yadav R, Das P, Maiti S(2018) Fixed-bed adsorption of Reactive Orange 84 dye onto activated carbon prepared from empty cotton flower agro-waste. *Sustainable Environment Research*, 28(6) : 298-308.

<https://doi.org/10.1016/j.serj.2018.09.003>

[34] Karimi M, Shojaei A, Nematollahzadeh A, Abdekhodaie MJ (2012) Column study of Cr (VI) adsorption onto modified silica–polyacrylamide microspheres composite. *Chemical engineering journal*, 210 : 280-288.

[35] Riazi M, Keshtkar AR, Moosavian MA (2016) Biosorption of Th (IV) in a fixed-bed column by Ca-pretreated *Cystoseira indica*. *Journal of environmental chemical engineering*, 4(2) : 1890-1898.

[36] Lua A C, Jia Q. (2009) Adsorption of phenol by oil–palm-shell activated carbons in a fixed bed. *Chemical Engineering Journal*, 150(2-3) : 455-461.

[37] Han R, Wang Y, Zhao X, Wang Y, Xie F, Cheng J, Tang M (2009) Adsorption of methylene blue by phoenix tree leaf powder in a fixed-bed column : experiments and prediction of breakthrough curves. *Desalination*, 245(1-3) :284-297.

[38] Nazari G, Abolghasemi H, Esmaili M, Pouya ES (2016) Aqueous phase adsorption of cephalixin by walnut shell-based activated carbon: A fixed-bed column study. *Appl Surf Sci* 375 :144–153.

<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.03.096>

[39] Baral SS, Das N, Ramulu TS, Sahoo SK, Das S N, Chaudhury GR. (2009) Removal of Cr (VI) by thermally activated weed *Salvinia cucullata* in a fixed-bed column. *Journal of Hazardous Materials*, 161(2-3) :1427-1435.

- [40] Sharma YC (2010) Optimization of parameters for adsorption of methylene blue on a low-cost activated carbon. *J Chem Eng Data* 55:435–439. <https://doi.org/10.1021/je900408s>
- [41] Saif Ur Rehman M, Han JI (2013) Biosorption of methylene blue from aqueous solutions by *Typha angustata* phytomass, *Int J Environ Sci Technol* 10:865–870. <https://doi.org/10.1007/s13762-012-0128-5>
- [42] Kankılıc GB, Metin AU, Tuzun İ (2016) *Phragmites australis*: an alternative biosorbent for basic dye removal. *Ecol Eng* 86:85–94. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2015.10.024>
- [43] Siddiqui SI, Rathi G, Chaudhry SA (2018) Acid washed black cumin seed powder preparation for adsorption of methylene blue dye from aqueous solution: thermodynamic, kinetic and isotherm studies. *J Mol Liq* 264:275–284. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.05.065>
- [44] Sakr F, Alahiane S, Sennaoui A, Dinne M, Bakas I, Assabbane A (2020) Removal of cationic dye (Methylene Blue) from aqueous solution by adsorption on two type of biomaterial of South Morocco. *Mater Today: Proc* 22:93–96. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.08.101>
- [45] Ayalew AA, Aragaw TA (2020) Utilization of treated coffee husk as low-cost bio-sorbent for adsorption of methylene blue. *Adsorpt Sci Technol* 38:205–222. <https://doi.org/10.1177/0263617420920516>
- [46] Panchu SE, Sekar S, Kolanthai E, Rajaram V, Subbaraya NK (2022) Bioremediation: removal of fluoride and methylene blue from water using eco-friendly bio-adsorbents. *Mater Today: Proc* 58:871–881. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.11.171>
- [47] Shukor H, Yaser AZ, Shoparwe NF, Makhtar MMZ, Mokhtar N (2022) Biosorption study of methylene blue (MB) and brilliant redremazol (BRR) by Coconut Dregs. *Int J Chem Eng* 2022:1–11. <https://doi.org/10.1155/2022/8153617>
- [48] Afroze S, Sen TK, Ang HM (2016) Adsorption performance of continuous fixed bed column for the removal of methylene blue (MB) dye using *Eucalyptus sheathiana* bark biomass. *Res Chem Intermed* 42:2343–2364. <https://doi.org/10.1007/s11164-015-2153-8>
- [49] Han R, Wang Y, Zhao X, Wang Y, Xie F, Cheng J, Tang M (2009) Adsorption of methylene blue by phoenix tree leaf powder in a fixedbedcolumn. Experiments and prediction of breakthrough curves. *Desalination* 245:284–297. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.07.013>
- [50] Cavas L, Karabay Z, Alyuruk H, Doğan H, Demir GK (2011) Thomas and artificial neural network models for the fixed bed adsorption of methylene blue by a beach waste *Posidonia oceanica* (L.) dead leaves. *J Chem Eng* 171:557–562. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.04.030>
- [51] Chowdhury S, Saha PD (2013) Artificial neural network (ANN) modeling of adsorption of methylene blue by NaOH-modified rice husk in a fixed-bed column system. *Environ Sci Pollut Res* 20:1050–1058. <https://doi.org/10.1007/s11356-012-0912-2>

- [52] Geogin J, Franco DSP, Netto MS, Allasia D, Oliveira MLS, Dotto DL (2020) Treatment of water containing methylene by biosorption using Brazilian berry seeds (*Eugenia uniflora*). *EnvironSci Pollut Res* 27:20831–20843. [https:// doi. org/ 10. 1007/s11356- 020- 08496-8](https://doi.org/10.1007/s11356-020-08496-8)
- [53] Yu J, Zhu J, Feng L, Cai X, Zhang Y, Chi R (2019) Removal of cationic dyes by modified waste biosorbent under continuous model: competitive adsorption and kinetics. *Arab J Chem* 12:2044–2051. [https:// doi. org/ 10. 1016/j. arabjc. 2014. 12. 022](https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.12.022)
- [54] Baharlouei A, Jalilnejad E, Sirousazar M (2018) Fixed-bed column performance of methylene blue biosorption by *Luffa cylindrica*: statistical and mathematical modeling. *Chem Eng Commun* 205:1537–1554. [https:// doi. org/ 10. 1080/ 00986 445. 2018. 14603 64](https://doi.org/10.1080/00986445.2018.1460364)
- [55] Yagub MT, Sen TK, Afroz S, Ang HM (2015) Fixed-bed dynamic column adsorption study of methylene blue (MB) onto pinecone. *Desalination Water Treat* 55:1026–1039. [https:// doi. org/ 10. 1080/19443 994. 2014. 924034](https://doi.org/10.1080/19443994.2014.924034)
- [56] Benabbas K, Zabat N, Hocini I (2020) Eco-friendly synthesis of self-regenerative low-cost biosorbent by the incorporation of CuO : a photocatalyst sensitive to visible light irradiation for azo dye removal. *Environmental Science and Pollution Research* <https://doi.org/10.1007/s11356-020-09364-1>
- [57] Zeghioud H, Khellaf N, Amrane A, Djelal H, Bouhelassa M, Aside AA, Rtimi S (2020) Combining photocatalytic process and biological treatment for Reactive Green 12 degradation: optimization, mineralization, and phytotoxicity with seed germination. *Environmental Science and Pollution Research*. [.https://doi.org/10.1007/s11356-020-11282-1](https://doi.org/10.1007/s11356-020-11282-1)
- [58] Khelaifia F, Hazourli S, Nouacer S, Hachani R, Ziati M (2016) Valorization of raw biomaterial waste-date stones-for Cr (VI) adsorption in aqueous solution: Thermodynamics, kinetics and regeneration studies, *Int. Biodeterior. Biodegradation*, 114: 76-86.
- [59] Merouani DR (2011), Traitement de colorant azoïque et anthraquinonique par procédés d'oxydation avancée (POA), Thèse de doctorat, Université abdelhamid ibn badis de mostaghanem.
- [60] Nezamzadeh-Ejhi A, Hushmandrad S, (2010) Solar photodecolorization of methylene blue by CuO/X zeolite as a heterogeneous catalyst, *Appl. Catal., A, General* 388 : 149–159.
- [61] Damardjib B, Khalaf H, Duclaux L, David B (2009) Preparation of TiO₂-pillared montmorillonite as photocatalyst Part II Photocatalytic degradation of a textile azo dye, *Applied Clay Science* 45 ;98–104.
- [62] Salah, N. H. S. H. (2012). Etude de la dégradation photocatalytique de polluants organiques en présence de dioxyde de titane, en suspension aqueuse et en lit fixe (Doctoral dissertation, Université de Grenoble ; Université Mentouri (Constantine, Algérie)).
- [63] Bezerra MA, Santelli RE, Oliveira EP, Villar LS, and Escalé LEA (2008) Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. *Talanta*. 76: 965–977.
- [64] bas D, and Boyaci IH (2007) Modeling and I. optimization, Usability of response surface methodology. *Journal of Food Engineering*. 78: 836–845.

- [65] SimonJC, DaubyB (2008) Evaluation de l'efficacité de l'oxydation avancée par photocatalyse hétérogène UV/TiO₂ sur un effluent industriel contaminé par des composés organiques non biodégradables (colorants), *Revue Scientifique des ISILF* n°22..
- [66] Sorduk G, Avciata O, AvciataU, (2017) Photocatalytic degradation of methylene blue under visible light irradiation by non-peripherally tetra substituted phthalocyanine-TiO₂ nanocomposites, *Inorganica Chimica Acta*, 471:137–147.
- [67] Etacheri V, Valentin CD, Schneider J, Bahnemann D, CPillai S (2015) Visible-light activation of TiO₂ photocatalysts: advances in theory and experiments, *Journal Photochem. Photobiol. C* 25: 1–29.
- [68] Zhao J, Chen C, Ma W (2005) Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants Under Visible Light Irradiation. *Top. Catal.* 35 :269–278.
- [69] Bian Z, Feng Y, Li H, Yu H, Wu H (2021) Adsorption-photocatalytic degradation and kinetic of sodium isobutyl xanthate using the nitrogen and cerium co-doping TiO₂-coated activated carbon. *Chemosphere* 263:128254.
- [70] KIM, Jong Kyu, JANG, Dae Gyu, CAMPOS, Luiza Cintra (2016). Synergistic removal of humic acid in water by coupling adsorption and photocatalytic degradation using TiO₂/coconut shell powder composite. *Journal of Nanomaterials*. 2016:10.
<http://dx.doi.org/10.1155/2016/7109015>

Chapitre I :Pollution des eaux par les colorants

Annexe

Loi n° 03-10 du 19 Joumada El Oula 1424 correspondant au 19 juillet 2003 relative à la protection de l'environnement dans le cadre du développement durable.

Décret exécutif n°10-23 du 26 Moharram1431 correspondant au 12 janvier 2010 fixant les caractéristiques techniques des systèmes d'épuration des eaux usées.

Système d'épuration des eaux usées : un ensemble d'étapes de traitement des effluents collectés par un réseau d'assainissement et permettant d'éliminer tout ou une partie de leur charge polluante avec des procédés physiques, chimiques et biologiques mis en œuvre dans une station d'épuration.

Station d'épuration : un ensemble d'ouvrage et d'équipement composant une filière de traitement des eaux usées ainsi qu'une filière spécifique de traitement des boues issues de l'épuration

Charge polluante : un indicateur du niveau de pollution contenue dans les eaux usées.

Chapitre I :Pollution des eaux par les colorants

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

Tableau. A1.1. Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents liquides industriels

Paramètres	Unité	Valeurs limites	Tolérances aux valeurs limites anciennes installations
1	Température	°C	30
2	pH	-	6,5-8,5
3	MES	mg/L	35
4	Azote Kjeldahl	mg/L	30
5	Phosphore total	mg/L	10
6	DCO	mg/L	120
7	DBO ₅	mg/L	35
8	Aluminium	mg/L	3
9	Substances toxiques bioaccumulables	mg/L	0,005
10	Cyanures	mg/L	0,1
11	Flor et composés	mg/L	15
12	Indice de phénol	mg/L	0,3
13	Hydrocarbures totaux	mg/L	10
14	Huiles et graisses	mg/L	20
15	Cadmium	mg/L	0,2
16	Cuivre totale	mg/L	0,5
17	Mercuré total	mg/L	0,01
18	Plomb total	mg/L	0,5
19	Chrome total	mg/L	0,5
20	Etain total	mg/L	2
21	Manganèse	mg/L	1
22	Nickel total	mg/L	0,5
23	Zinc total	mg/L	3
24	Fer	mg/L	3
25	Composés organiques chlorés	mg/L	5

pH : potentiel d'hydrogène

DBO₅: demande biologique en oxygène pour une période de 5 jours

DCO : : demande chimique en oxygène

MES : matière en suspension

Chapitre I :Pollution des eaux par les colorants

Tableau. A1.2 Tolérance à certaines valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents liquides industriels

Cas de l'industrie textile

Paramètres	Unité	Valeurs limites	Tolérances aux valeurs limites anciennes installations
Température	°C	30	35
pH	-	6,5-8,5	6-9
DBO ₅	mg/L	150	200
DCO	mg/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

Décret exécutif n°09-209 du 17 Joumada Ethania 1430 correspondant au 11 Juin 2009 fixant les modalités d'octroi de l'autorisation de déversement des eaux usées autres que domestiques dans un réseau public d'assainissement ou dans une station d'épuration.

Chapitre I :Pollution des eaux par les colorants

Tableau. A1.3. Valeurs limites maximales et la teneur en substances nocives des eaux usées autres que domestiques au moment de leurs déversements dans un réseau public d'assainissement ou dans une station d'épuration.

Paramètres	Valeurs limites maximales (mg/L)
Azote globale	150
Aluminium	5
Argent	0,1
Arsenic	0,1
Béryllium	0,05
Cadmium	0,1
Chlore	3
Chlore trivalent	2
Chlore hexavalent	0,1
Chromates	2
Cuivre	1
Cobalt	2
Cyanure.	0,1
Demande biologique en oxygène (DBO ₅)	500
Demande chimique en oxygène (DCO)	1000
Etain	
Fer	1
Fluorures	10
Hydrocarbures totaux	10
Matière en suspension	600
Magnésium	300
Mercuré	0,01
Nickel	2
Nitrites	0,1
Phosphore total	50
Phénol	1
Plomb	0,5
Sulfures	1
Sulfates	400
Zinc et composés	2

* Température : inférieure ou égale à 30°C

;

*pH : compris entre 5,5 et 8,5

Chapitre VI. Etude de la dégradation du RG12 par photocatalyse hétérogène

Tableau.A.VI.1. Estimation des coefficients pour Y_1 le rendement de décoloration photocatalytique

Terme	Estimation	Écart-type	Rapport t	Prob.> t
Constante	81.50	3.596989	22.66	0.0002
[TiO2]	4.30	1.798495	2.39	0.0967
[RG12]	-18.24	1.798547	-10.14	0.0020
*Temps	8.79	1.799589	4.88	0.0164
[TiO2]*[TiO2]	-13.75	4.405394	-3.12	0.0524
[TiO2]*[RG12]	4.84	4.153568	1.17	0.3273
[RG12]*[RG12]	-1.02	4.405653	-0.23	0.8323
[TiO2]*Temps	-3.92	4.647056	-0.84	0.4605
[RG12]*Temps	10.66	4.64612	2.29	0.1055
Temps*Temps	-9.22	4.286487	-2.15	0.1205

Tableau.A.VI.2. Estimation des coefficients pour Y_2 le rendement d'abattement de la DCO.

Terme	Estimation	Écart-type	Rapport t	Prob.> t
Constante	42.10	6.786936	6.20	0.0084*
TiO2	8.33	3.393468	2.46	0.0911
[RG12]	-16.00	3.393568	-4.71	0.0181*
temps	-6.24	3.395533	-1.84	0.1632
TiO2*TiO2	8.35	8.312265	1.00	0.3891
TiO2*[RG12]	4.09	7.837109	0.52	0.6371
[RG12]*[RG12]	24.18	8.312753	2.91	0.0620
TiO2*temp	5.53	8.768242	0.63	0.5728
[RG12]*temp	41.24	8.766476	4.70	0.0182*
temp*temp	21.57	8.087906	2.67	0.0758

Tableau.A.VI.3. Analyse de la variance ANOVA pour Y_1 le rendement de décoloration photocatalytique .

Source	Degré(s) de liberté	Somme des carrés	Carré moyen	Rapport F
Modèle	6	1923.0790	320.513	31.8475
Résidus	6	60.3841	10.064	Prob. > F
Total	12	1983.4631		0.0003*

Tableau.A.VI.4. Analyse de la variance ANOVA pour Y_2 le rendement d'abattement de la DCO.

Source	Degré(s) de liberté	Somme des carrés	Carré moyen	Rapport F
Modèle	7	2830,4723	404,353	11,0310
Résidus	5	183,2800	36,656	Prob. > F
Total	12	3013,7523		0,0089*

Résumé

Cette étude a pour objectif d'évaluer la faisabilité et l'efficacité du couplage de procédés biosorption- photocatalyse hétérogène, pour le traitement d'une eau polluée par des colorants. Dans la présente étude, l'adsorbant utilisé est un biosorbant activé chimiquement (BAC), préparé en transformant une biomasse végétale « tiges de bambou » par voie chimique à l'aide de saumure provenant d'une usine de dessalement. La caractérisation du BAC par différentes techniques d'analyse (FTIR, MEB, XRF, EDS) a révélé une modification appréciable de sa morphologie extérieure avec une porosité améliorée, illustrant l'effet de la saumure que le matériau a subi. Le carbone et l'oxygène sont les principaux composants élémentaires des analyses EDS, confirmant ainsi la faible teneur en minéraux. Pour vérifier l'efficacité du biosorbant utilisé (BAC), deux colorants ont été testés, à savoir le bleu de méthylène (BM) (cationique) et le réactif green (RG12) (anionique). Les expériences de la biosorption du BM/RG12 effectuées en batch révèle que l'équilibre d'adsorption est atteint après 30 et 60 min de mise en contact, respectivement pour le BM et RG12. L'adsorption des deux colorants est favorable à pH neutre et la variation de la température n'affecte pas de manière significative l'élimination des deux polluants. Les isothermes de Langmuir, Freundlich, Temkin, Sips, Redlich-Peterson et Toth ont été appliqués afin de décrire le mécanisme d'adsorption du BM/RG12 par le BAC. La biosorption du BM par le BAC est régie parfaitement par le modèle de Sips avec une capacité d'adsorption de l'ordre de $21,28 \text{ mg.g}^{-1}$. En revanche, la biosorption du RG12 par le BAC est régie par le modèle de Toth avec une capacité d'adsorption de $0,487 \text{ mg.g}^{-1}$. La cinétique de biosorption des deux colorants BM/RG12 obéit au modèle de pseudo-second-ordre. L'étude thermodynamique révèle que la biosorption du BM/RG12 par le BAC est spontanée, et thermodynamiquement favorable.

L'étude de la biosorption du BM en dynamique, a été effectuée dans les domaines de variation des paramètres étudiés, à savoir la hauteur du lit (5,5 ; 9,5 ; 13,5 cm), la concentration initiale (20,0 ; 30,0 ; 40,0 mg.L^{-1}), et le débit d'alimentation (1,0 ; 2,0 ; 3,0 mL.min^{-1}), alors que pour le RG12 cette étude est menée pour une concentration initiale (10,0 ; 20,0 mg.L^{-1}) et un débit d'alimentation (0,5 ; 1,0 mL.min^{-1}), en maintenant la hauteur du lit à (25,5 cm). De très bons ajustements ont été obtenus ($R^2_{\text{ajust}} > 0,940$) lors de la modélisation des courbes de percée par les modèles de Thomas et de Yoon-Nelson.

La dégradation par photocatalyse (UVC/ TiO_2) du colorant réactif Green (RG12) est étudiée en appliquant le plan d'expérience de type Dohelert. L'analyse statistique a permis d'élaborer un modèle regroupant les paramètres les plus significatifs, qui sont la concentration initiale du colorant, la dose du semi-conducteur, ainsi que le temps d'irradiation, et de déterminer les conditions optimales $[\text{RG12}]_0 = 12,5 \text{ mg.L}^{-1}$, la dose de $[\text{TiO}_2] = 2,0 \text{ g.L}^{-1}$ et le temps d'irradiation = 4,85h.

L'étude de la biosorption du RG12 en boucle fermée est effectuée dans les conditions : $[\text{RG12}]_0 = 20,0 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{BAC}] = 20,0 \text{ g.L}^{-1}$; $Q = 1 \text{ mL.min}^{-1}$, une élimination de 34,1% a été obtenue au bout de 40 min de contact.

L'étude de la photodégradation du RG12 en système fermé est effectuée aussi, pour deux doses du TiO_2 , à savoir 1,0 et 5,0 g.L^{-1} , la concentration initiale $[\text{RG12}]_0$ est fixée à $20,0 \text{ mg.L}^{-1}$ et le débit de la solution à traiter est maintenu à $1,0 \text{ mL.min}^{-1}$. Les taux d'abattement ont atteint 56% et 27%, après 135 min et 150 min d'irradiation pour les doses $5,0 \text{ g.L}^{-1}$ et $1,0 \text{ g.L}^{-1}$, respectivement.

Un couplage en hybride des deux procédés biosorption/photocatalyse est mis en œuvre. Le dispositif expérimental utilisé est constitué d'un réacteur photocatalytique, alimenté à partir d'un bac agité, contenant une solution du polluant et une dose appropriée du catalyseur. Le taux de dégradation final a été obtenu dans les conditions opératoires suivantes : ($[\text{RG12}]_0 = 20,0 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{BAC}] = 20,0 \text{ g.L}^{-1}$ pH=libre ; $Q = 1,0 \text{ mL.min}^{-1}$, $[\text{TiO}_2] = 4,0 \text{ g.L}^{-1}$) permet de maintenir une pollution au-dessous de 19 % de la concentration initiale, après 90 min de fonctionnement.

Mots clés : colorants, Bambou activé chimiquement, biosorption, bleu de méthylène (BM), réactif green (RG12), photocatalyse hétérogène, UVC/TiO₂, couplage .

Abstract

The aim of this study is to assess the feasibility and effectiveness of combining biosorption and heterogeneous photocatalysis processes for the treatment of water polluted by dyes. In this study, the adsorbent used is a chemically activated biosorbent (CAB), prepared by chemically converting a plant biomass « bamboo stalks » using brine from a desalination plant. The CAB characterization by various analytical techniques (FTIR, SEM, XRF, EDS) revealed a significant change in its external morphology with improved porosity illustrating the effect of the brine on the material. Carbon and oxygen are the main elemental components to EDS analysis, thus confirming the low mineral content.

To assess the effectiveness of the biosorbent used (CAB), two dyes were tested, namely methylene blue (MB) (cationic) and green reactive (RG12) (anionic). The experiments of the MB/RG12 biosorption carried out in batch reveal that the adsorption equilibrium is reached within 30 and 60 min of the contact for the MB/RG12, respectively. The adsorption of the two dyes is favorable at neutral pH, and the temperature variation does not significantly affect the elimination of both pollutants. Langmuir, Freundlich, Temkin, Sips, Redlich-Peterson and Toth isotherms were applied to describe the adsorption mechanism of MB/RG12 on CAB. The biosorption of MB on CAB is perfectly governed by the Sips model with an adsorption capacity of 21.28 mg.g⁻¹. In contrast, the biosorption of RG12 on CAB is perfectly governed by the Toth model with an adsorption capacity of 0.487 mg.g⁻¹. The kinetics of the biosorption of the two dyes MB/RG12 follow the model of pseudo second order. The thermodynamic study reveals that the biosorption of MB/RG12 on CAB is spontaneous, and thermodynamically favorable, it is exothermic for MB and endothermic for RG12.

The dynamic biosorption study for MB was carried out in the ranges of variation of the parameters studied, i.e., bed height (5.5 ; 9.5 ; 13.5 cm), initial concentration (20.0; 30.0; 40.0 mg. L⁻¹), and feed rate ((1.0 ; 2.0 ; 3.0 mL.min⁻¹)) whereas for RG12, the study is conducted for an initial concentration (10, 20 mg.L⁻¹), and a feed rate (0.5; 1.0 mL.min⁻¹), keeping the bed height at (25.5 cm). Very close fits were obtained ($R^2_{adj} > 0.940$) when modeling the breakthrough curves by the Thomas and Yoon–Nelson models. Photocatalytic degradation (UVC/TiO₂) of the reactive green dye (RG12) is studied by using a Doehlert-type experimental design. Statistical analysis was used to develop a model including the significant parameters, namely initial dye concentration, semiconductor dose and irradiation time and to determine the optimal conditions $[RG12]_0 = 12.5 \text{ mg. L}^{-1}$, $[TiO_2]_{dose} = 2.0 \text{ g.L}^{-1}$ and irradiation time = 4,85h.

The closed-loop biosorption study of RG12 is performed under the following conditions: $[RG12]_0 = 20 \text{ mg. L}^{-1}$; $[CAB] = 20 \text{ g.L}^{-1}$; $Q = 1 \text{ mL.min}^{-1}$, a 34.1% of RG12 elimination was obtained after 40 min contact.

The same closed system was used, for two doses of TiO₂ namely 1,0, and 5,0 g. L⁻¹, the initial concentration was set at $[RG12]_0 = 20 \text{ mg. L}^{-1}$ and a flow rate of the solution to be treated was maintained at 1 mL.min⁻¹. The reduction rates reached 56%, 27%, after 135 min and 150 min irradiation for 5g.L⁻¹ and 1g.L⁻¹ doses respectively.

Hybrid combination of the two processes: biosorption/photocatalysis was implemented. For this, the experimental device used consists of a photocatalytic reactor fed from a stirred tank containing a pollutant solution and an appropriate dose of the catalyst. The final degradation rate is obtained under operating conditions ($[RG12] = 20.0 \text{ mg.L}^{-1}$; $[CAB] = 20.0 \text{ g.L}^{-1}$, pH=5.93, $Q = 1.0 \text{ mL.min}^{-1}$, $[TiO_2] = 4.0 \text{ g.L}^{-1}$) to maintain dye pollution below 19% of the initial concentration after 90 min of operation.

Keywords : dyes, biosorption, Bamboo, Chemical activation biosorbent, methylene blue (MB), reagent green (RG12) heterogeneous photocatalysis, UVC/TiO₂, Chemical activation biosorbent, processes combination

ملخص

هذه الدراسة هدفت إلى إمكانية وفعالية اقتران عمليات الامتصاص الحيوي والتحفيز الضوئي غير المتجانسة لمعالجة المياه الملوثة بالأصبغ. في هذه الدراسة، المادة المازة المستخدمة هي مادة ماصة حيوية منشطة كيميائياً (BAC)، تم تحضيرها عن طريق تحويل الكتلة الحيوية النباتية "سيقان الخيزران" كيميائياً باستخدام محلول ملحي من محطة تحلية المياه. كشف توصيف BAC بواسطة تقنيات التحليل المختلفة (SEM، FTIR، XRF، EDS) عن تعديل ملموس في شكلها الخارجي مع تحسين في التجويف، مما يوضح تأثير المحلول الملحي الذي تعرض له المادة. يعتبر الكربون والأكسجين العنصرين الرئيسيين في تحليلات EDS، مما يؤكد المحتوى المعدني المنخفض. للتحقق من فعالية المادة الماصة الحيوية المستخدمة (BAC)، تم اختبار صبغتين، وهما أزرق الميثيلين (BM) (الكاتيونية) والكاشف الأخضر (RG12) (الأنوني). تكشف تجارب الامتصاص الحيوي لـ BM/RG 12 التي تم إجراؤها على دفعات أنه تم الوصول إلى توازن الامتزاز بعد 30 و 60 دقيقة من الاتصال، على التوالي بالنسبة لـ BM et RG12. امتزاز الصبغتين ملائم في القيمة الحيوية لل pH ولا يؤثر اختلاف درجات الحرارة بشكل كبير على التخلص من الملوثين. تم تطبيق متساوي درجة حرارة Freundlich و Langmuir و Temkin و Sips و Redlich-Peterson و Toth لوصف آلية الامتزاز لـ BM/ RG12 بواسطة BAC. يتم التحكم في الامتصاص الحيوي لـ MB بواسطة BAC بشكل مثالي من خلال نموذج Sips بقدرة امتصاص تبلغ حوالي 21.28 ملغ/جم⁻¹. من ناحية أخرى، يخضع الامتصاص الحيوي لـ RG12 بواسطة BAC لنموذج ثوث بقدرة امتصاص تبلغ 0.487 ملغ/جم⁻¹. تخضع حركية الامتصاص الحيوي لصبغتي BM/RG12 لنموذج الدرجة الثانية الزائفة. تكشف الدراسة الديناميكية الحرارية أن الامتصاص الحيوي لـ BM/RG12 بواسطة BAC هو أمر تلقائي وملائم للديناميكا الحرارية. تم إجراء دراسة امتزاز BM بشكل ديناميكي في مجالات تغيير البارامترات المدروسة، وهي ارتفاع السرير (5.5 ؛ 9.5 ؛ 13.5 سم)، والتركيز الأولي (20.0 ؛ 30.0 ؛ 40.0 ملغ/ل)، ومعدل التغذية (1.0 ؛ 2.0 ؛ 3.0 مل/دقيقة)، بينما تمت دراسة RG12 لتركيز أولي (10.0 ؛ 20.0 ملغ/ل) ومعدل تغذية (0.5 ؛ 1.0 مل/دقيقة)، مع الحفاظ على ارتفاع السرير عند (25.5 سم). تم الحصول على تطابقات جيدة جداً ($R^2_{\text{ajust}} < 0.940$) أثناء تحليل منحنيات الاختراق باستخدام نماذج توماس و يون-نيلسون. تمت دراسة تحلل الصبغة الخضراء المستجيبة (RG12) بواسطة الفوتوكاتاليز (UVC/TiO₂) باستخدام خطة تجريبية من نوع Doehlert. سمح التحليل الإحصائي بوضع نموذج يجمع بين العوامل الأكثر أهمية، وهي التركيز الأولي للصبغة، وجرعة الموصل النصف، بالإضافة إلى وقت الإشعاع، وتحديد الظروف المثلى [RG12]₀ = 12.5 ملغ/ل، وجرعة [TiO₂] = 2.0 غ/ل، ووقت الإشعاع = 4.85 ساعة.

تم إجراء دراسة الامتصاص الحيوي لـ RG12 في دائرة مغلقة في الشروط التالية: [RG12]₀ = 20.0 ملغ/ل؛ [BAC] = 20.0 غ/ل؛ Q = 1 مل/دقيقة، وتم الحصول على نسبة إزالة تبلغ 34.1٪ بعد 40 دقيقة من الاتصال. تم أيضاً إجراء دراسة لتحلل الصبغة RG12 بالضوء في نظام مغلق، مع استخدام جرعتين مختلفتين من TiO₂، وهما 1.0 و 5.0 غ/ل، وكان التركيز الأولي [RG12]₀ مثبثاً عند 20.0 ملغ/ل، وتم الحفاظ على معدل تدفق الحل بقيمة 1.0 مل/دقيقة. وصلت معدلات التخفيض إلى 56% و 27% بعد 135 دقيقة و 150 دقيقة من التشعيع لجرعتين 5.0 غ/ل و 1.0 غ/ل على التوالي.

يتم تنفيذ اقتران هجين بين عمليتي الامتصاص الحيوي/التحفيز الضوئي. يتكون الجهاز التجريبي المستخدم من مفاعل تحفيز ضوئي، يتم توفيره من خزان مقلب، ويحتوي على محلول الملوث جرعة مناسبة من المحفز. تم الحصول على معدل التحلل النهائي في ظل ظروف التشغيل التالية: [12RG]₀ = 20.0 ملغ/ل؛ [BAC] = 20.0 غ/ل؛ pH = 5.94؛ Q = 1.0 مل/دقيقة؛ [TiO₂] = 4.0 غ/ل) مما يسمح بالحفاظ على التلوث تحت 19٪ من التركيز الأولي بعد 90 دقيقة من التشغيل.

الكلمات المفتاحية: الأصباغ، الخيزران المنشط كيميائياً، الامتزاز، أزرق الميثيلين (BM)، الكاشف الأخضر (12RG)، التحفيز الضوئي غير المتجانس، UVC/TiO₂، الاقتران.