

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Djilali Bounaâma - Khemis Miliana

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département de la Technologie



Mémoire de fin d'étude

*En vue de l'obtention d'un diplôme de Master en Sciences et Génie de
l'Environnement*

Spécialité : Génie des Procédés de l'Environnement

Thème :

Etude paramétrique de l'élimination d'un polluant émergent « Blue de méthyle » Par couplage de procédés d'adsorption- photocatalyse hétérogène.

Présenté par :

DIAMOUTANI Kadidia

GUINDO Aïssata

Soutenu devant le jury :

Encadreur : M^r SAHMI Abdelaziz

Co-encadreur : M^r Hamidi Moussa

Examineur : M^{me} MESLI Chahrazad

Examinatrice : M^{me} Zahia ALICHE

Année universitaire :2019/2020

Remerciements

Nous tenons tout d'abord à remercier ALLAH (swt) de nous avoir mises sur le bon chemin et éclairées la voie du savoir.

En second lieu, nous remercions infiniment nos encadreurs Mr SAHMI Abdelaziz et Mr HAMIDI Moussa pour l'honneur qu'ils nous ont fait en nous encourageant, nous orientant, ainsi qu'à leur patience tout au long de l'élaboration de ce mémoire. Nous leur remercions également pour leurs conseils, et la confiance qu'ils nous ont constamment témoignée.

Nous remercions également l'ensemble des professeurs qui nous ont légué leur savoir sans retenu tout au long de notre cursus.

Nous tenons à exprimer également nos remerciements à M^{me} MESLI Chahrazad et M^{me} Zahia ALICHE qui nous ont fait l'honneur d'accepter d'examiner notre travail, qu'elles trouvent ici l'expression de notre profonde gratitude.

Dédicaces

Je dédie ce travail à :

Mes très chers parents source de vie, d'amour, d'encouragements et de prière, que Dieu leur procure une longue vie riche en santé et bonheur.

Mes frères et sœurs et à toute ma famille pour leur soutien et leurs encouragements

Mes amis et à ma famille de khemis pour leur présence et les bons moments passés en leur compagnie.

A une personne très spéciale pour sa présence et son soutien moral.

Que ce travail soit pour vous l'accomplissement de vos vœux tant allégués et l'expression de ma gratitude et de mon affection.

DIAMOVTANI Kadidia

Je dédie cet humble et modeste travail avec grand amour, sincérité et fierté,

A mes chers parents, source de tendresse, et d'affection. J'espère qu'ils trouveront dans ce travail toute ma reconnaissance et tout mon amour.

*A ma grande sœur, ma fierté, mon idole **ASCO Fatouma Chirfi Guindo***

*A mes frères **Mohamed et Sidi Guindo** pour leur présence*

*A **Sokona Ousman** pour ses conseils et son encouragement*

*A la prunelle de mes yeux **Diaratou Asco** qui m'encombre de joie et d'amour*

*A mes amis: **Dicko Mohamed, Maiga Housseyni, Sylla Wally Modibo** pour leurs aides et conseils*

A toutes les filles de Souffay

A toute la promotion master 2019-2020 génie des procédés de l'environnement

Et en fin, un grand merci à tous ceux et celles qui d'une manière ou d'une autre m'ont aidée et soutenue.

GUINDO Aissata

ملخص

الهدف من هذه الدراسة هو إضافة قيمة لنواة التمر عن طريق تحويلها إلى كربون نشط لمعالجة مياه الصرف من صناعة النسيج. ركزت التحليلات على تطبيق الامتزاز على الكربون النشط المحضر من نوى التمر والتحفيز الضوئي القائم على ثاني أكسيد التيتانيوم لإزالة الملوث الأزرق الميثيلين. تظهر نتائج العمل السابق حول هذا الموضوع أن نواة التمر لها قوة امتصاص عالية جدًا ، أما بالنسبة للحفز الضوئي ، فهي تعتبر مرشحًا واعدًا في تدمير وإزالة الميثيلين الأزرق في الماء عن طريق ضبط الأس الهيدروجيني والتركيزات ووقت التلامس والضوء ودرجة الحرارة وما إلى ذلك.

الكلمات المفتاحية: الامتزاز ، نواة التمر ، التحفيز الضوئي ، الميثيلين الأزرق ، معالجة مياه الصرف الصحي

Résumé

L'objectif de cette étude est de valoriser les noyaux de dattes en les transformant en charbons actifs pour le traitement des eaux usées issues de l'industrie textile.

Les analyses ont porté sur l'application de l'adsorption sur le charbon actif préparé à partir de noyaux de dattes et la photocatalyse à base de dioxyde de Titane dans le but d'éliminer un polluant, le bleu de méthylène. Les résultats des travaux antérieurs sur ce sujet, montrent que le noyau de datte a un pouvoir adsorbant très élevé, quant à la photocatalyse, elle est considérée comme un candidat prometteur dans la destruction et l'élimination du bleu de méthylène dans l'eau en ajustant le pH, les concentrations, le temps de contact, la lumière, la température, etc.

Mots clés : adsorption, noyaux de datte, photocatalyse, bleu de méthylène, traitement des eaux usées

Abstract

The objective of this study is to enhance the value of nuclei of dates by transforming them into activated carbons for sewage treatment from the textile industry.

The analyses focused on the application of adsorption on activated carbon, prepared from nuclei of dates, and photocatalysis based on Titanium dioxide in order to eliminate a pollutant, methylene blue. The results of previous work on this subject, show that the date nucleus has a very high adsorbent power, as for photocatalysis, it is considered a promising candidate in the destruction and elimination of methylene blue in water by adjusting the pH, concentrations, contact time, light, temperature, etc..

Keywords: adsorption, nuclei of dates, photocatalysis, methylene blue, sewage treatment

Table des matières

Introduction générale.....	1
Chapitre I : Eaux usées et colorants textiles.....	3
Introduction	3
I.1 Généralités sur les eaux usées	3
I.1.1 Les types d'eaux usées :	3
I.1.1.1 Les eaux usées urbaines.....	3
I.1.1.2 Les eaux usées domestiques	4
I.1.1.3 Les eaux usées agricoles	4
I.1.1.4 Les eaux usées naturelles.....	4
I.1.1.5 Les eaux usées microbiennes.....	4
I.1.1.6 Les eaux usées industrielles.....	4
I.1.2 Les types de polluants	6
I.1.2.1 Polluants organiques	6
I.1.2.2 Polluants inorganiques.....	6
I.2 L'industrie textile	7
I.2.1 Description de l'industrie textile	7
I.2.2 L'activité mécanique	7
I.2.2.1 Filature.....	7
I.2.2.2 Tissage	7
I.2.3 La finition textile (ou ennoblissement)	7
I.2.3.1 Le Blanchiment.....	8
I.2.3.2 La Teinture	8
I.2.3.3 L'impression.....	8
I.2.3.4 Les apprêts	8
I.2.4 Les conséquences de la pollution de l'industrie textile.....	8
I.2.4.1 Les dangers évidents.....	8
I.2.4.2 Les dangers à long terme	9
I.3 Généralité sur les colorants.....	10
I.3.1 Définition d'un colorant	11
I.3.2 Origine des colorants.....	11
I.3.3 Propriétés des colorants :	12
I.3.3.1 Chromophores	12
I.3.3.2 Auxochromes.....	12

I.3.4	Classification des colorants textiles	12
I.3.5	Toxicité des colorants.....	13
I.3.6	Le Bleu De Méthylène	14
I.3.6.1	Utilisation du bleu de méthylène	14
I.3.6.2	Toxicité du bleu de méthylène.....	15
I.3.7	Impact des colorants sur l'environnement et la santé	16
❖	Sur l'environnement.....	16
❖	Les impacts dangereux sur la santé.....	16
	Conclusion.....	17
	Chapitre II : Techniques d'élimination de colorant dans les rejets liquides	22
	Introduction	22
II.1	Techniques de dépollution des effluents	22
II.1.1	Procédés chimiques :	22
II.1.1.1	Les procédés d'oxydation classique.....	22
II.1.1.2	L'hypochlorite de sodium	23
II.1.1.3	L'ozone	23
II.1.1.4	Le peroxyde d'hydrogène	23
II.1.2	Procédés physicochimiques.....	23
II.1.2.1	La coagulation-précipitation	23
II.1.2.2	Techniques de séparation membranaires	24
II.1.3	Limitations des technologies de dépollution des effluents textiles	27
II.2	Adsorption et photocatalyse	29
II.2.1	L'adsorption	29
II.2.1.1	Historique.....	29
II.2.1.2	Définition	29
II.2.1.3	Types d'adsorption.....	30
II.2.1.4	Description du mécanisme d'adsorption.....	31
II.2.1.5	Les facteurs influençant l'adsorption :	32
II.2.1.6	Isothermes d'adsorption.....	33
II.2.1.7	Le charbon actif le matériau adsorbant le plus utilisé.....	39
II.2.2	Photocatalyse.....	43
II.2.2.1	Historique.....	44
II.2.2.2	Etapas de la photocatalyse	44
II.2.2.3	Les matériaux semi-conducteurs :	45
II.2.2.4	La photocatalyse hétérogène avec TiO ₂	47

Conclusion.....	49
Chapitre III : Valorisation de déchets solides cas d'application : Noyaux de dattes	57
Introduction :	57
III.1 Notion de valorisation	57
III.1.1 Définition des déchets	57
III.2 Les dattes	57
III.2.1 Noyau de dattes	58
III.2.1.1 Composition chimique du noyau de dattes	59
III.2.1.2 Fabrication du charbon actif à partir de noyau de datte	60
Conclusion.....	60
Chapitre IV : Etude comparative des travaux antérieurs sur l'adsorption et la photocatalyse.	64
Introduction	64
IV.1 Etude comparative sur l'adsorption.....	64
IV.1.1 Khelifi et al.,2016.....	65
IV.1.1.1 Effet de la dose du biosorbant (Khelifi et al., 2016).....	65
IV.1.1.2 Effet de la concentration initiale du BM : (Khelifi; et al, 2016).....	65
IV.1.1.3 Effet de la température : (Khelifi; et al, 2016).....	66
IV.1.1.4 Effet du temps de contact :(Khelifi; et al, 2016).....	67
IV.1.2 Dbik et al.,2014	67
IV.1.2.1 Effet de la masse de l'adsorbant : (A. Dbik et al.,2014).....	67
IV.1.2.2 Effet de la concentration initiale de polluant sur l'adsorption:(A. Dbik et al.,2014)	68
IV.1.2.3 Effet de temps de contact : (A. Dbik et al.,2014).....	68
IV.1.2.4 Effet de pH : (A. Dbik et al.,2014).....	69
IV.1.3 ML. LABED et al,2017	70
IV.1.3.1 Effet de la masse de l'adsorbant : (ML. LABED et al.,2017).....	70
IV.1.3.2 Effet de la température : (ML. LABED et al.,2017).....	70
IV.1.3.3 Cinétique d'adsorption (temps de contact) :(ML. LABED et al.,2017)	71
IV.1.3.4 L'effet de pH : (ML. LABED et al.,2017)	72
IV.1.3.5 Effet de la vitesse d'agitation : (ML. LABED et al.,2017)	73
IV.1.4 Mazouz Manel et al.,2017	73
IV.1.4.1 Effet de la température sur l'équilibre d'adsorption de BM sur le charbon actif : (M. Mazouz et al.,2017).....	74
IV.1.5 Comparaison entre les travaux sur l'adsorption.....	74
IV.2 Etude comparative sur la photocatalyse	76
IV.2.1 Article S. SAAIDIA et al, 2018	76

IV.2.1.1	La concentration du catalyseur (TiO ₂ -PC500).....	77
IV.2.1.2	Influence de la concentration du colorant BM.....	78
IV.2.1.3	Influence du pH.....	79
IV.2.1.4	Influence de l'UV.....	80
IV.2.2	Fatima Zahra Saidi, 2013	81
IV.2.2.1	Oxydation par UV ₂₅₄ /TiO ₂	81
IV.2.2.2	Oxydation par UV ₃₆₅ /TiO ₂	83
IV.2.2.3	Oxydation par UV _{solaire} /TiO ₂	85
IV.2.2.4	Effet de la source d'excitation sur la photocatalyse hétérogène.....	87
IV.2.3	Thèse LaoubiChaima, 2017.....	88
IV.2.3.1	Dégradation du bleu de méthylène par UV (254nm/TiO ₂).....	88
IV.2.3.2	Dégradation du bleu de méthylène par UV (solaire / TiO ₂)	96
IV.2.4	Article Y.Ammari et al, 2015.....	103
IV.2.4.1	Influence de l'UV.....	103
IV.2.4.2	Effet de la concentration initiale	103
IV.2.4.3	Influence du pH :	104
IV.2.5	Comparaison des travaux sur la photocatalyse.....	105
Conclusion.....		106
Conclusion générale		104
Perspectives.....		105

Liste des tableaux

Tableau 1: Valeurs limites des paramètres de rejets d'influences liquides industriels (Ahmed OUYAHIA ;2006).....	5
Tableau 2: Les Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante (F.Abed; 2011)	12
Tableau 3: La classifications des colorants textiles(Sophie De Reguardati, et al ;2012)	13
Tableau 4: Principales caractéristiques physico-chimiques du bleu de Méthylène (F. SAIDI ;2013).	15
Tableau 5: Comparatif des technologies de dépollution des effluents textiles en fonction des avantages et inconvénients(E. Zawlotski,2004).	28
Tableau6: Les différences entre l'adsorption physique et chimique(Lourghil,2014)	31
Tableau 7: Energie de gap et longueur d'onde d'activation des différents semi conducteurs (S. Malato,1999).	45
Tableau 8 : Conditions opératoires des travaux sur l'adsorption	64
Tableau 9: Conditions opératoires des différents travaux sur la photocatalyse	76
Tableau 10: Rendements de dégradation du MB par le procédé photocatalytique hétérogène en fonction du [TiO ₂] anatase (t = 30 min).	82
Tableau 11: Rendements de dégradation du MB par le procédé photocatalytique hétérogène en fonction du [TiO ₂] P ₂₅ (t = 25 min).	83
Tableau 12: Rendements de dégradation du MB par le procédé UV ₃₆₅ /TiO ₂ en fonction du [TiO ₂]anatase(t = 90 min)	83
Tableau 13: Rendements de dégradation du MB par le procédé UV ₃₆₅ /TiO ₂ en fonction du [TiO ₂]P ₂₅	85
Tableau 14: Rendements de dégradation du MB par le procédé UV _{solaire} /TiO ₂ en fonction du [TiO ₂]anatase.....	86
Tableau 15: Rendements de dégradation du MB par le procédé UV _{solaire} /TiO ₂ en fonction du [TiO ₂]P ₂₅	87
Tableau 16: Rendement de dégradation du BM par (UV ₂₅₄ / TiO ₂).....	95
Tableau 17: Rendement de dégradation du BM par (UV _{solaire} / TiO ₂).....	102

Liste des figures

Figure 1: Structure chimique des différents colorant	10
Figure 2: Représentation schématique des effets des effluents de l'industrie textile sur L'environnement (K.Muthukumar, et al;2014).....	13
Figure 3: Structure chimique du bleu de méthylène (P.A. Bolotin, et al;2006).....	14
Figure 4: Présentation de fonctionnement de la filtration frontale (E. Benjamin, 2003).....	26
Figure 5: Principe de fonctionnement de la filtration tangentielle. (E. Benjamin, 2003).....	27
Figure 6: Représentation de l'adsorption de l'adsorbât à la surface d'un adsorbant.	30
Figure 7: Différentes étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption sur un matériau microporeux d'après WEBER et SMITH.	32
Figure 8: Isotherme d'adsorption : modèle de Langmuir	35
Figure 9: Isotherme d'adsorption : modèle de Freundlich.....	36
Figure 10: Isotherme du type (II);(III) ;(IV) ;(V).....	37
Figure 11: Allures des isothermes d'adsorption selon Gilles et coll., 1960	39
Figure 12: Texture du charbon actif en poudre	41
Figure 13: Texture du charbon actif en graine	41
Figure 14: Texture du charbon actif en extrudé	42
Figure 15: Structure cristalline des différents polymorphes de dioxyde de titane : (a,b) Anatase, (c,d) Rutile, (e,f) Brookite (Scarpelli et al., 2018).	47
Figure 16: Schéma de la photocatalyse avec le dioxyde de titane	49
Figure 17: Fruit de datte	58
Figure 18: Noyau de datte	59
Figure 19: Effet de la dose du biosorbant sur l'adsorption du BM (C_0 : 100 mg L ⁻¹ ; pH : 7,5 ; T : 25 °C ; t : 60 min).....	65
Figure 20 : Effet de la concentration initiale du BM sur la capacité d'adsorption du biosorbant (m : 1 g ; pH : 7,5 ; T : 25 °C ; t : 60 min).....	66
Figure 21: Effet de la température sur l'adsorption du BM (C_0 : 100 mg L ⁻¹ ; m : 1g ; pH : 7,5 ; t : 60 min).	66
Figure 22: Effet du temps de contact sur l'adsorption du BM par le biosorbant préparé (C_0 : 100 mg L ⁻¹ ; m : 1 g ; pH : 7,5 ; T : 25 °C).....	67
Figure 23: Effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption (temps de contact = 60 min ; C_0 = 128mg/L ; V= 50mL ; T= 22±1°C).....	68
Figure 24: Effet de la concentration initiale BM sur la quantité adsorbée (temps de contact = 60 min ; C_0 = 128mg/L ; V= 50mL ; T= 22±1°C ; m= 3g).....	68
Figure 25: Effet du temps sur le rendement d'adsorption (C_0 = 128 mg/L ; V= 50mL ; T= 22±1°C ; m= 3g).....	69
Figure 26: Effet du pH de la solution sur d'adsorption (temps de contact = 60 min ; C_0 = 128mg/L ; V= 50mL ; T= 22±1°C ; m= 3g).	69
Figure 27: Influence de la masse sur l'adsorption du BM sur le C.A.P : T=25°C ; pH= 6,20 ; V _t = 500 tr/min.....	70
Figure 28: Influence de la température sur l'adsorption du BM sur le CA.....	71
Figure 29: Cinétique d'adsorption du BM sur le C.A.P. (T=25 °C ; V=50ml ; pH= 6,20 ; V _t = 500 tr/min).....	72
Figure 30: Influence du pH sur l'adsorption du BM sur le CA (V=50ml ; T=25 °C V _t = 500 tr/min).....	73
Figure 31: Influence de l'agitation sur l'adsorption du BM sur le CA.....	73

Figure 32: Variation du qt en fonction du temps de contact pour un charbon actif (T= 20, 30 et 40±1°C)	74
Figure 33: Influence de la concentration du TiO ₂ -PC500 sur le taux de décoloration : ([BM]= 20 mg L ⁻¹ ; [TiO ₂ -PC ₅₀₀] = 0,5- 4 g L ⁻¹ ;pH= 5,8et T=30°C).	77
Figure 34: Influence de la concentration du colorant BM sur le taux de décoloration ([BM]= 10-100 mg L ⁻¹ ; [TiO ₂ PC-500]= 1 g L ⁻¹ ;pH = 5,8 et T=30°C).	78
Figure 35: Evolution du spectre d'adsorption des solutions de bleu de méthylène à différents pH et sous irradiation UV à 365 nm et en présence de TiO ₂ ([BM]= 20 mg L ⁻¹ ; [TiO ₂ -PC500]= 1 g L ⁻¹ et T = 30 °C).....	80
Figure 36: Cinétiques de décoloration du colorant BM par la photolyse directe et par photocatalyse([BM]= 20 mg L ⁻¹ ; [TiO ₂]= 1g L ⁻¹ ; pH= 5,8; T= 30°C et temps de contact = 240 min)	81
Figure 37: Effet de la concentration en TiO ₂ de type anatase sur la dégradation du bleu de méthylène par le procédé UV ₂₅₄ /TiO ₂ . [MB] = 5 mg/L ; pH de milieu; T = 24 °C.	81
Figure 38: Effet de la concentration en TiO ₂ de type P ₂₅ sur la dégradation du bleu de méthylène par le procédé UV ₂₅₄ /TiO ₂ . [MB] = 5 mg/L; pH de milieu; T = 22 °C.	82
Figure 39: Effet de la concentration en TiO ₂ de type anatase sur la dégradation du bleu de méthylène par le procédé UV ₃₆₅ /TiO ₂ . pH du milieu ; [MB]= 5 mg/L ; T = 24 °C.....	83
Figure 40: Effet de la concentration en TiO ₂ de type P ₂₅ sur la dégradation du bleu de méthylène par le procédé UV ₃₆₅ /TiO ₂ . pH du milieu ; T = 22 °C.....	84
Figure 41: Effet de la concentration en TiO ₂ de type anatase sur la dégradation du bleu de méthylène par le procédé UV _{solaire} /TiO ₂ . pH du milieu ; T = 35 °C ; E _{solaire} = 1,54 W/cm ²	85
Figure 42: Effet de la concentration en TiO ₂ de type P ₂₅ sur la dégradation du bleu de méthylène par le procédé UV _{solaire} /TiO ₂ . pH de milieu ; T = 35 °C solaire = 1,54 W/cm ²	86
Figure 43: Comparaison de l'adsorption entre les longueurs d'ondes : 254 nm, 365 nm et le solaire. [MB] = 5 mg/L; [TiO ₂] = 1g/L.	87
Figure 44:Comparaison entre les types de TiO ₂ . [MB] = 5 mg/L;[TiO ₂] = 1 g/L.	88
Figure 45:Evolution spectrale à 254 nm du processus de décoloration du BM [7,9x10 ⁻³ g/L] en présence de TiO ₂ à 0,3 x 10 ⁻¹ g/L, T ambiante.....	89
Figure 46: Evolution des taux de décoloration du BM traité par (TiO ₂ / UV ₂₅₄), avec [TiO ₂] = 0.3 x 10 ⁻¹ g/L.	89
Figure 47: Evolution spectrale à 254 nm du processus de décoloration du BM [7,9 x 10 ⁻³ g/L] en présence de TiO ₂ à 0,6x 10 ⁻¹ g/L , T ambiante.....	90
Figure 48: Evolution des taux de décoloration du BM traité par (TiO ₂ / UV ₂₅₄), avec [TiO ₂] = 0.6 x 10 ⁻¹ g/L.	90
Figure 49: Evolution spectrale à 254 nm du processus de décoloration du BM [7,9 x 10 ⁻³ g/L] en présence de TiO ₂ à 1,25x 10 ⁻¹ g/L, T ambiante.....	91
Figure 50: Evolution des taux de décoloration du BM traité par (TiO ₂ / UV ₂₅₄), avec [TiO ₂] = 1,25 x 10 ⁻¹ g/L.	91
Figure 51: Evolution spectrale à 254 nm du processus de décoloration du BM [7,9 x 10 ⁻³ g/L] en présence de TiO ₂ à 2,5x 10 ⁻¹ g/L, T ambiante.....	92
Figure 52: Evolution de taux de décoloration du BM traité par (TiO ₂ / UV ₂₅₄), avec [TiO ₂] = 2,5 x 10 ⁻¹ g/L.....	92
Figure 53: Evolution spectrale à 254 nm du processus de décoloration du BM [7,9 x 10 ⁻³ g/L] en présence de TiO ₂ à 5x 10 ⁻¹ g/L, T ambiante.....	93
Figure 54: Evolution des taux de décoloration du BM traité par (TiO ₂ / UV ₂₅₄), avec [TiO ₂]= 5 x 10 ⁻¹ g/L.....	93

Figure 55: Evolution spectrale à 254 nm du processus de dégradation du BM [$7,9 \times 10^{-3}$ g/L] en présence de TiO_2 à 1 g/L, T ambiante	94
Figure 56 : Evolution des taux de décoloration du BM traité par ($\text{TiO}_2 / \text{UV}_{254}$), avec $[\text{TiO}_2] = 10 \times 10^{-1}$ g/L	94
Figure 57: Variation des taux de dégradation du BM en fonction de la concentration de TiO_2 par ($\text{TiO}_2 / \text{UV}_{254}$).	95
Figure 58: Evolution spectrale au solaire du processus de décoloration du BM [$7,9 \times 10^{-3}$ g/L] en présence de TiO_2 à $0,3 \times 10^{-1}$ g/L.	96
Figure 59 : Evolution de taux de décoloration du BM traité par ($\text{TiO}_2 / \text{UV}_{\text{solaire}}$), avec $[\text{TiO}_2] = 0,3 \times 10^{-1}$ g/L.	96
Figure 60: Evolution spectrale au solaire du processus de décoloration du BM [$7,9 \times 10^{-3}$ g/L] en présence de TiO_2 à $0,6 \times 10^{-1}$ g/L	97
Figure 61: Evolution des taux de décoloration du BM traité par ($\text{TiO}_2 / \text{UV}_{\text{solaire}}$), avec $[\text{TiO}_2] = 0,6 \times 10^{-1}$ g/L.	97
Figure 62: Evolution spectrale au solaire du processus de décoloration du BM [$7,9 \times 10^{-3}$ g/L] en présence de TiO_2 à $1,25 \times 10^{-1}$ g/L.	98
Figure 63: Evolution des taux de décoloration du BM traité par ($\text{TiO}_2 / \text{UV}_{\text{solaire}}$), avec $[\text{TiO}_2] = 1,25 \times 10^{-1}$ g/L	98
Figure 64: Evolution spectrale au solaire du processus de décoloration du BM [$7,9 \times 10^{-3}$ g/L] en présence de TiO_2 à $2,5 \times 10^{-1}$ g/L.	99
Figure 65: Evolution des taux de décoloration du BM traité par ($\text{TiO}_2 / \text{UV}_{\text{solaire}}$), avec $[\text{TiO}_2] = 2,5 \times 10^{-1}$ g/L.	99
Figure 66: Evolution spectrale au solaire du processus de décoloration du BM [$7,9 \times 10^{-3}$ g/L] en présence de TiO_2 à 5×10^{-1} g/L.	100
Figure 67: Evolution des taux de décoloration du BM traité par ($\text{TiO}_2 / \text{UV}_{\text{solaire}}$), avec $[\text{TiO}_2] = 5 \times 10^{-1}$ g/L.	100
Figure 68: Evolution spectrale au solaire du processus de décoloration du BM [$7,9 \times 10^{-3}$ g/L] en présence de TiO_2 à 1 g/L.	101
Figure 69: Evolution des taux de décoloration du BM traité par ($\text{TiO}_2 / \text{UV}_{\text{solaire}}$), avec $[\text{TiO}_2] = 1$ g/L.	101
Figure 70: Variation des taux de dégradation du BM en fonction de la concentration de TiO_2 par ($\text{TiO}_2 / \text{UV}_{\text{solaire}}$).	102
Figure 71: Photolyse et photocatalyse par TiO_2 du bleu de méthylène sous UV.....	103
Figure 72: Cinétique de photodégradation de différentes concentrations du bleu de méthylène en fonction du temps.	104
Figure 73: Elimination du bleu de méthylène pour différentes valeurs de pH.....	105

Liste des abréviations

ADEME: Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie

Å : Ångström

BM : Bleu de methylene

°C : Degrés Celsius

CA : Charbon actif

CAG: Charbon actif en grain

CAP: Charbon actif en poudre

CMA : concentration maximale admissible

DBO : La demande biochimique en oxygène

DCO : La demande chimique en oxygène

g : Gramme

h : Heure

Kcal : kilocalorie

Kg : Kilogramme

l : Litre

Mes : Matière en suspension

mg : Milligramme

Min : Minute

ND : Noyau de datte

nm : Nanomètre

OMS : Organisation Mondiale de la Santé

pH : Potentiel hydrogène

Pka : constante d'acidité

SPC: Statistical process control

UV: Ultra violet

λ_{\max} : longueur d'onde maximale.

Introduction générale

Introduction générale

L'eau est un élément essentiel dans notre vie. De ce fait sa pollution constitue le danger le plus redoutable pour l'humanité. Les polluants qui altèrent la qualité des eaux sont divers notamment les colorants largement employés dans plusieurs domaines et spécialement dans l'industrie textile. C'est ce qui favorise et pousse les services chargés de la protection de l'environnement à normaliser leurs concentrations dans l'eau afin de réduire leurs impacts sur l'homme et l'environnement.

L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) et l'Union Européenne, quant à elles, ne fixent pas de lois mais donnent des orientations pour la fixation des concentrations maximales admissibles (CMA). Elles donnent des recommandations qui tiennent compte des risques et fixent un seuil de tolérance et une concentration maximales admissibles. (Omar Bouras,2003)

L'organisation mondiale de la santé (OMS) considère que 80 % des maladies qui affectent la population mondiale sont directement véhiculées par l'eau : 400 millions de personnes sont atteintes en permanence de gastro-entérites, 160 millions de cas de paludisme et 30 millions d'onchocercose. Malgré les apparences, la transmission des maladies par une eau polluée n'est pas l'apanage des pays en voie de développement et l'élaboration de normes sur les eaux de consommation vise à fournir aux consommateurs une eau qui ne constitue pas un risque pour la santé (Elodie Zawlotzki Guivarach,2004)

Actuellement, les rejets de l'industrie du textile sont lourdement chargés en colorants. Ces derniers sont souvent utilisés en excès pour améliorer la teinture ; de ce fait les eaux de rejet se trouvent fortement concentrées en colorants dont la faible biodégradabilité rend les traitements biologiques difficilement applicables, ce qui constitue une source de dégradation de l'environnement.

De nombreuses méthodes ont été développées pour le traitement des eaux polluées. Toutefois, l'adsorption s'avère être la technique de choix pour l'élimination des colorants. Le charbon actif commercial est l'adsorbant le plus communément employé, mais il reste très onéreux et nécessite en plus une régénération. Cela limite son utilisation dans les pays en voie de développement d'où l'objectif de la présente étude, valoriser des matériaux locaux en l'occurrence des noyaux de dattes,

La préparation de charbons actifs à partir des déchets végétaux est très intéressante du point de vue économique car nous profitons à partir de transformations simples, d'une application

directe de ces matériaux de départ. (Carmen Manole Crenga2009) et cette technique possède une efficacité impressionnante dans l'élimination du bleu de méthylène.

Ceci étant dit l'adsorption seule permet de piéger le polluant sans pour autant le détruire ce qui nous a conduit à l'associer à la photocatalyse à base de dioxyde de titane (TiO₂).

La photocatalyse permet l'oxydation rapide jusqu'à la minéralisation complète du colorant en présence de la lumière Ultraviolet grâce au dioxyde de Titane, ce semi-conducteur est insoluble, non toxique et peu coûteux.

A cet égard, plusieurs questions peuvent intervenir :

- Quels sont les paramètres qui influent sur le rendement de ces deux méthodes ?
- Le charbon actif élaboré à partir de noyaux de datte est-il aussi efficace que le charbon actif commercial ?
- Ces deux méthodes permettront-elles une élimination de polluant de manière verte et peu coûteuse ?

Le manuscrit présentant ce travail est entamé par cette introduction générale qui donne une idée sur l'importance du thème abordé tout en exposant clairement l'objectif visé.

Le premier chapitre présente une étude bibliographique indispensable sur la pollution de l'eau et les colorants.

Dans le deuxième chapitre nous développerons quelques techniques de dépollution des effluents liquides notamment le phénomène d'adsorption, de photocatalyse et ses matériaux.

Dans le troisième chapitre nous énumérerons la valorisation des déchets solides: le noyau de datte en charbon actif.

En fin le quatrième chapitre sera consacré à une étude comparative des résultats de différents travaux réalisés antérieurement par d'autres auteurs.

Et nous terminerons par une conclusion générale qui résumera l'ensemble de ce travail et présentera les perspectives utiles pour la continuation de cette étude.

Chapitre I :
Eaux usées et colorants
textiles

Chapitre I : Eaux usées et colorants textiles

Introduction

L'homme a toujours eu comme souci de préserver et aussi accroître ses ressources en eau dont la pollution est fondamentalement causée par le développement considérable de ses activités humaines et industrielles. Ce problème ne se traite plus à l'échelle locale ou régionale mais il est devenu de dimension mondiale. Par conséquent il est peut-être utile de discuter, ne serait-ce brièvement, les différents types et sources de pollution de l'eau rencontrés assez fréquemment (J. Bensaid ,2009).

I.1 Généralités sur les eaux usées

Les eaux usées sont des milieux extrêmes complexes, altérées par les activités anthropiques à la suite d'un usage domestique, industriel, artisanal, agricole ou autre. Elles sont considérées comme polluées et doivent être donc traitées avant toute réutilisation ou injection dans les milieux naturels récepteurs (M. METAHRI,2012).

Une eau usée, appelée encore eau résiduaire ou effluent est une eau qui a subi une détérioration après usage. La pollution des eaux dans son sens le plus large est définie Comme « Tout changement défavorable des caractéristiques naturelles (biologiques ou Physicochimiques) dont les causes sont directement ou indirectement en relation avec les activités humaines » (S. ATTAB,2011).

L'eau dans la nature et à fortiori celle qui est employée à des usages industriels et domestiques n'est jamais pure, de par les impuretés qu'elle peut renfermer sous les 3 états : solide, liquide ou gazeux et qui peuvent être caractérisées par la taille qu'elles prennent en milieux aqueux (H. DJEDDI,2006).

I.1.1 Les types d'eaux usées :

I.1.1.1 Les eaux usées urbaines

L'origine des eaux résiduaires urbaines est principalement domestique où les populations génèrent les $\frac{3}{4}$ des eaux usées. Ces effluents sont un mélange d'eaux contenant des déjections humaines telles que les urines, fèces, eaux de toilette et de nettoyage des sols et des aliments (eaux ménagères). Les eaux usées urbaines peuvent aussi contenir des eaux résiduaires d'origine industrielle, mais normalement, ces dernières doivent avoir subi un prétraitement

pour atteindre des caractéristiques comparables à celles des eaux usées domestiques pour permettre un traitement en commun (V. Gomez, et al ;2007).

I.1.1.2 Les eaux usées domestiques

Elles proviennent des différents usages domestiques de l'eau. Elles sont constituées essentiellement d'excréments humains, des eaux ménagères de vaisselle chargées de détergents, de graisses qu'on appelle eaux grises et de toilette chargées de matières organiques azotées, phosphatées et de germes fécaux appelées eaux noires (M. METAHRI,2012).

I.1.1.3 Les eaux usées agricoles

Les eaux usées des établissements agricoles concernent toutes les eaux impropres à la consommation ayant fait l'objet d'une utilisation ou ayant subi une transformation, et qui proviennent directement de leurs activités. Il s'agit des eaux usées provenant d'établissements où sont gardés ou élevés des animaux entraînant une charge polluante globale inférieure à un chiffre maximum fixé par le gouvernement et qui ne sont ni des jardins zoologiques, ni des ménageries permanentes (V. Gomez, et al ;2007).

I.1.1.4 Les eaux usées naturelles

Ce phénomène se retrouve pour toute eau en contact avec l'atmosphère car celle-ci contient du gaz carbonique CO_2 qui est soluble dans l'eau pour donner de l'acide carbonique de formule H_2CO_3 . On comprend ainsi qu'une concentration de CO_2 dans l'atmosphère conduit à une acidification de l'eau à son contact. Ainsi, même avant l'existence des pluies acides d'origine anthropique, les pluies naturelles étaient légèrement acides, ceci étant toujours le cas dans des zones protégées telles que les forêts amazoniennes (Olivier Atteia;2005).

I.1.1.5 Les eaux usées microbiennes

La qualité microbiologique de l'eau peut aussi être à l'origine de problèmes, qu'ils soient aigus ou chroniques. Des accidents peuvent avoir lieu lors d'une mauvaise désinfection des canalisations, donnant une eau de mauvaise qualité microbiologique qui peut être un facteur de risque de plusieurs pathologies, surtout digestives (Guy Pierre Martineau ;1997).

I.1.1.6 Les eaux usées industrielles

Tous les rejets résultant d'une utilisation de l'eau autre que domestique sont qualifiés de rejets industriels. Cette définition concerne les rejets des usines, mais aussi les rejets d'activités artisanales ou commerciales : blanchisserie, restaurant, laboratoire d'analyses médicales (H. DJEDDI,2006).

Tableau 1: Valeurs limites des paramètres de rejets d'influences liquides industriels
(Ahmed OUYAHIA ;2006)

N°	Paramètres	Unité	Valeurs limites	Tolérances aux valeurs limites, anciennes installations
1	Température	°C	30	30
2	pH	-	6,5 - 8,5	6,5-8,5
3	MES	Mg/l	35	40
4	Azote Kjeldahl	"	30	40
5	Phosphore total	"	10	15
6	DCO	"	120	130
7	DBO5	"	35	40
8	Aluminium	"	3	5
9	Substances toxiques bioaccumulable	"	0,005	0,01
10	Cyanures	"	0,1	15
11	Fluor et composés	"	15	20
12	Indice de phénols	"	0,3	0,5
13	Hydrocarbures totaux	"	10	15
14	Huiles et graisses	"	20	30
15	Cadmium	"	0,2	0,25
16	Cuivre total	"	0,5	1
17	Mercure total	"	0,01	0,05
18	Plomb total	"	0,5	0,75
19	Chrome Total	"	0,5	0,75
20	Etain total	"	2	2,5
21	Manganese	"	1	1,5
22	Nickel total	"	0,5	0,75
23	Zinc total	"	3	5

24	Fer	"	3	5
26	Composés organiques chlorés	"	5	7

I.1.2 Les types de polluants

Les eaux usées véhiculées par le réseau d'assainissement contiennent toutes sortes de résidus rejetés par les utilisateurs de l'eau courante, industriels, mais aussi de l'eau de pluie après ruissellement sur les chaussées, trottoirs et toitures de la ville.

Ces eaux résiduaires peuvent contenir des flottants, des matières en suspension et des matières dissoutes. La pollution chimique (minérale) libère dans ces derniers divers composés tels que les nitrates, les phosphates, des sels utilisés en agriculture ainsi que divers résidus rejetés par la métallurgie (Pb, Cd, Hg) et d'autres activités (hydrocarbures) (Z. Rabeh, 2019).

I.1.2.1 Polluants organiques

Les polluants organiques sont les plus nombreux et les plus dangereux. Certaines de ces substances sont même cancérigènes ou mutagènes, d'où l'importance de les éliminer. Ils peuvent être classés en phénols, hydrocarbures, colorants, détergents et pesticides, formant de loin, la première cause de pollution des ressources en eaux. Ces matières organiques sont notamment issues des effluents domestiques (déjections animales et humaines, graisses, etc.) mais également des rejets industriels. Elles provoquent l'appauvrissement en oxygène des milieux aquatiques, avec des effets bien évidents sur la survie de la faune. Ce sont aussi tous les déchets carbonés tels que la cellulose produite par les papeteries, le sucre ou le lactosérum des industries agroalimentaires.

À l'inverse des matières en suspension (MES), elles constituent une nourriture de choix pour les microorganismes de l'eau et provoquent leur prolifération. Les matières organiques se mettent alors à vider le milieu de son oxygène, ce qui s'avère fatal pour la vie aquatique et les micro-organismes vont le chercher dans les sulfates dissous (SO_4), qu'elles réduisent en sulfure, qui se dégage sous forme de sulfure d'hydrogène, engendrant une odeur d'œufs pourris (Emilia Koller ;2004).

I.1.2.2 Polluants inorganiques

Les éléments sous forme de traces, présents à l'état solide dans les sols, sont mis en circulation par l'érosion qui les met en solution ou suspension. Le ruissellement sur les surfaces imperméables (sols, chaussée) ainsi que les sources anthropiques s'ajoutent à ces sources naturelles liées à l'érosion. Les métaux lourds sont présents le plus souvent dans l'environnement sous forme de traces : mercure, plomb, cuivre, arsenic, nickel, zinc, cobalt,

manganèse. Les plus toxiques d'entre eux sont le plomb, le cadmium et le mercure. De nombreuses activités industrielles telles l'électronique, les traitements de surface, l'industrie chimique, utilisent des métaux d'où la possibilité de rejets dans l'environnement (OCDE ;2001)

Généralement, l'implantation d'unités industrielles privilégie les sites à proximité des fleuves pour le transport de matières premières, pour l'alimentation en eau de refroidissement des installations et aussi pour les possibilités de rejets des effluents industriels. En effet l'eau a longtemps été l'exutoire qui permettait d'évacuer ces déchets, sans respect des normes.

I.2 L'industrie textile

I.2.1 Description de l'industrie textile

Le développement accéléré des techniques industrielles modernes a engendré une pollution très importante. En effet, celle-ci est devenue plus massive, plus variée et plus insidieuse. Devant l'extrême diversité de ces rejets, une investigation propre à chaque type d'industrie est nécessaire : il est donc primordial d'être parfaitement informé sur les procédés de fabrication et le circuit des réactifs et des produits (Degrémont Memento ;1984). Il est évident que les effluents déversés sans traitement approprié entraînent des changements indésirables dans le milieu récepteur et des pollutions très néfastes.

L'industrie textile comprend essentiellement deux types d'activité : activité mécanique et activité d'ennoblissement.

I.2.2 L'activité mécanique

Elle regroupe les opérations de filature et de tissage. Ces opérations peuvent être définies comme suit :(I. Brossard ;1997).

I.2.2.1 Filature

On désigne sous le nom de filature, l'ensemble des opérations industrielles qui transforment la matière textile en fil.

I.2.2.2 Tissage

C'est l'opération qui consiste à entrecroiser les fibres perpendiculairement les unes aux autres pour en former des tissus (I. Brossard ;1997).

I.2.3 La finition textile (ou ennoblissement)

Elle regroupe les opérations de blanchiment, de teinture, d'impression et d'apprêts :

I.2.3.1 Le Blanchiment

C'est une opération ou un ensemble d'opérations industrielles qui ont pour but de décolorer les fibres textiles.

I.2.3.2 La Teinture

Elle est destinée à donner à une fibre, un fil ou un tissu dans toute sa longueur et dans toute son épaisseur, une teinte uniforme, différente de sa teinte habituelle. Elle s'obtient en fixant un colorant sur la fibre d'une manière durable.

I.2.3.3 L'impression

A pour but d'obtenir des dessins blancs ou colorés à la surface des tissus.

I.2.3.4 Les apprêts

On donne le nom d'apprêts aux divers traitements mécaniques ou chimiques que l'on fait subir aux fils et aux tissus avant ou après les opérations de blanchiment, teinture et impression (I. Brossard ;1997).

I.2.4 Les conséquences de la pollution de l'industrie textile

I.2.4.1 Les dangers évidents

a) Eutrophisation

Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes (F. Meinck ;1977).

b) Sous-oxygénation

Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène (M.M Higarashi,etal ;2002). Estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau.

c) Couleur, turbidité, odeur

L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. (K.Macounova,et al;2003)ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain

à partir de 5 g/L. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques.

I.2.4.2 Les dangers à long terme

a) La persistance

Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradation biologique naturelle. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique :

- Les composés insaturés sont moins persistants que les saturés,
- Les alcanes sont moins persistants que les aromatiques,
- La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituant,
- Les substituants halogènes augmentent plus la persistance des colorants que les groupements alkyles (D.F. Ollis et al ;1993).

b) Bio-accumulation

Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau (D.F. Ollis et al ;1993).

c) Cancer

Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est (C.Galindo, et al;2001). Leurs effets mutagène, tératogène ou cancérigène apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques (H. Ahmad, et al;1995).

d) Sous-produits de chloration (SPC)

Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes (THM) (J.P. Percherancier, et al;1995) pouvant atteindre plusieurs centaines de mg/L. Les SPC sont responsables de développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme (A.M Peiro, et al;2001).

I.3 Généralité sur les colorants

Les colorants synthétiques organiques sont des composés utilisés dans de nombreux secteurs industriels tels que le domaine automobile, chimique, la papeterie et plus particulièrement le secteur de textile. L'affinité entre le textile et les colorants varie selon la structure chimique des colorants et le type des fibres sur lesquelles ils sont appliqués. Ces colorants sont évacués avec les effluents liquides qui sont la plupart du temps directement rejetés vers les cours d'eau sans traitement préalable. Ces rejets colorés posent un problème esthétique, mais également sanitaire car un grand nombre des colorants est toxique (K. Kerrouche, et al ;2017) comme tous les composés organiques dangereux.

La décoloration des rejets de textile a fait l'objet de très nombreuses études. Les procédés physico-chimiques tels que la coagulation-floculation, l'oxydation, l'adsorption et la filtration membranaire ont largement été étudiés et ont révélé une grande efficacité de décoloration des eaux (K. Kerrouche, et al;2017). En revanche, les procédés de traitement biologique sont très peu utilisés dans le traitement des eaux polluées par des colorants à cause de leur faible biodégradabilité.

A l'échelle industrielle, on utilise le couplage physicochimie-biodégradation pour éliminer la pollution due aux colorants (M. El krati ;2000). D'autres traitements physico-chimiques sont actuellement utilisés incluant la chloration, l'ozonation et l'osmose inverse. Toutes ces méthodes sont sensiblement différentes en termes d'élimination de la couleur, de fonctionnement et du cout financier (N. Gherbi; 2008).L'élimination des colorants dans les solutions aqueuses par adsorption sur différents matériaux solides, en particulier sur le charbon actif, a fait l'objet de beaucoup de travaux (M. Makhlouf et al;2013).

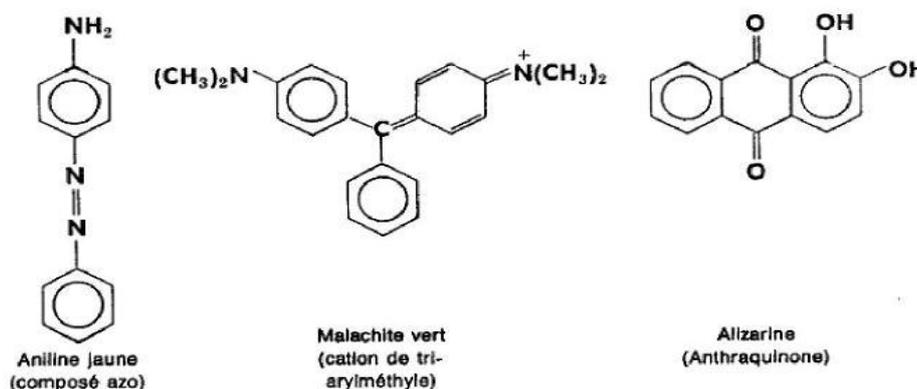


Figure 1:Structure chimique des différents colorant

Les colorants rejetés par les industries textiles et les officines de nettoyage des vêtements, sont peu ou pas biodégradables et résistent bien aux traitements classiques d'épuration. Ils créent surtout une nuisance visuelle dans les eaux contaminées bien qu'un certain nombre d'entre eux est mutagène et cancérigène (F. Ramade ;2000).

I.3.1 Définition d'un colorant

Un colorant est une matière colorée par elle-même, capable de se fixer sur un support. La coloration plus ou moins intense des différentes substances est liée à leur constitution chimique (J. Majault, 2011). En fait, un colorant est un corps susceptible d'absorber certaines radiations lumineuses et de réfléchir alors les couleurs complémentaires (M. Flandrin-Bletty;1991).Ce sont des composés organiques comportant dans leurs molécules trois groupes essentiels : le chromophore, l'auxochrome et la matrice(A.D. Laurent;2010). Le site actif du colorant est le chromophore, il peut se résumer à la localisation spatiale des atomes absorbant l'énergie lumineuse. Le chromophore est constitué de groupes d'atomes dont les plus classiques sont le nitro (—NO_2), le diazo (—N=N—), le nitroso (—N=O), le thiocarbonyl (—C=S), le carbonyl (—C=O), ainsi que les alcènes (—C=C—). L'absorption des ondes électromagnétiques par le chromophore est due à l'excitation des électrons d'une molécule (A.D. Laurent ;2010). La molécule qui les contient devient chromogène (M.Makhlouf etal;2013). La molécule chromogène n'a des possibilités tinctoriales que par l'adjonction d'autres groupements d'atomes appelés « auxochrome » (M. Flandrin-Bletty ;1991). Le reste des atomes de la molécule correspond à la matrice, la troisième partie du colorant (A.D. Laurent ;2010).

I.3.2 Origine des colorants

Tous les colorants sont issus de 5 matières premières fondamentales, benzène, toluène, xylène, naphthalène et anthracène, initialement toutes extraites de la houille (F.Abed; 2011). Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements...etc. Jusqu'à la moitié du 19^{ème}siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. Des pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'ancre étaient utilisés. Par ailleurs, des colorants naturels organiques ont été appliqués, surtout dans l'industrie de textile. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, tel que l'alizarine et l'indigo. L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 quand le chimiste anglais W. H. Perkin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria a obtenu la première matière

colorante synthétique qu'il appela "mauve" (aniline, colorant basique). Au début du 20^{ème} siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels (N. NAITMERZOUG ;2014).

I.3.3 Propriétés des colorants :

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

I.3.3.1 Chromophores

Ce sont des groupements chimiques insaturés covalents qui donnent lieu à une absorption dans le visible.

I.3.3.2 Auxochromes

Ce sont des groupements saturés qui, lorsqu'ils sont liés à un chromophore, modifient la longueur d'onde λ_{\max} et l'intensité du maximum d'absorption (Z.Carmen, et al ;2012).

Tableau 2: Les Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante (F.Abed; 2011)

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

I.3.4 Classification des colorants textiles

On peut classer les colorants selon deux points de vue différents (Sophie De Reguardati, et al ;2012)

➤ **Chimique** : qui intéresse surtout le fabricant de matière colorante.

➤ **Tinctoriale**: par domaine d'application ; utilisé par le teinturier (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.)

Tableau 3: La classifications des colorants textiles (Sophie De Reguardati, et al ;2012)

Classification chimique	Classification tinctoriale
Les colorants azoïques	Les colorants acides (anioniques)
Les colorants anthraquinoniques	Les colorants basique (cationiques)
Les colorant indigoïdes	Les colorants directs
Les colorants xanhe	Les colorants à mordants
Les phtalocyanines	Les colorants disperses
Les colorants nitres et nitroses	Les colorants réactifs
Les colorants triphenylmethanes	Les colorants à cuve

I.3.5 Toxicité des colorants

Le schéma ci-dessous résume les effets des rejets de l'industrie textile sur l'environnement.

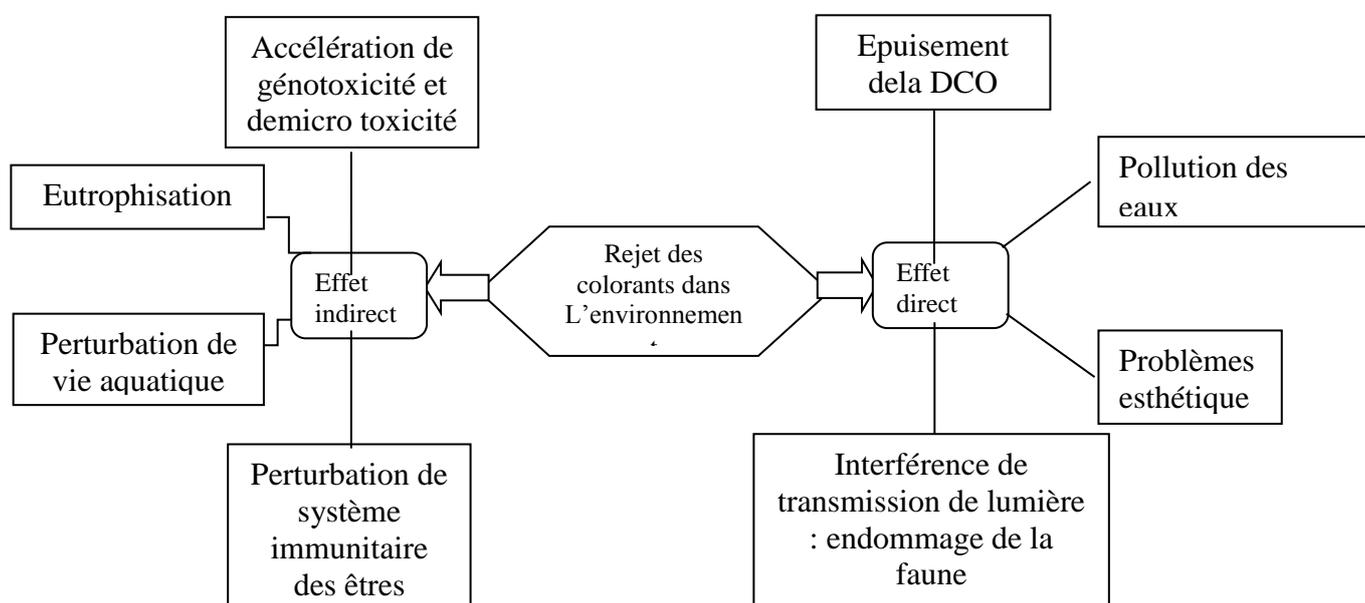


Figure 2: Représentation schématique des effets des effluents de l'industrie textile sur L'environnement (K.Muthukumar, et al;2014).

I.3.6 Le Bleu De Méthylène

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude du colorant bleu de méthylène (MB). Le bleu de Méthylène est un dérivé de phénothiazine et est un colorant cationique (P.A. Bolotin, et al;2006).

Il existe comme une poudre verte foncée, il existe sous plusieurs formes hydratées : monohydraté, dihydraté, trihydraté et pentahydraté, le plus courant c'est le trihydraté (R.Beer, et al;2006). Il est couramment utilisé comme modèle de contaminant organique en raison de sa structure moléculaire stable (P.A. Bolotin, et al;2006).

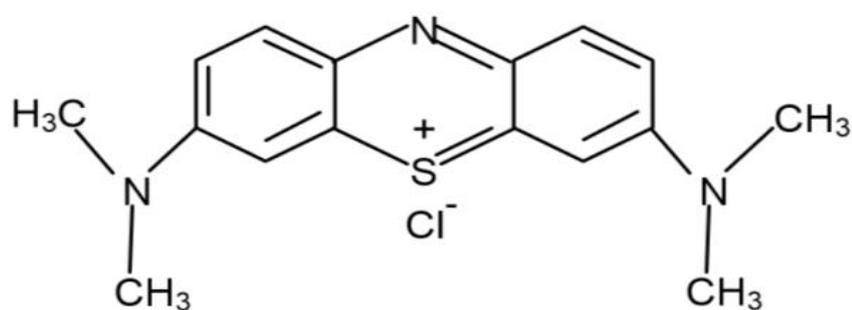


Figure 3: Structure chimique du bleu de méthylène (P.A. Bolotin, et al;2006).

Les dérivés du bleu de méthylène sont : Azure de méthylène $C_{16}H_{18}N_3SO_2$, violet de méthylène $C_{14}H_{12}N_2SO$, rouge de méthylène $C_{16}H_{18}N_4S$, 2(HCl), la base libre du bleu de méthylène $C_{16}H_{18}N_3SOH$ (T. M. Wilson ;1907).

I.3.6.1 Utilisation du bleu de méthylène

Le bleu de Méthylène est utilisé intensivement dans différents domaines tel que : la chimie, la médecine, l'art dentaire et l'industrie des colorants. Citant quelques usages de ce composé :

- ✓ Colorant vital, il colore certaines structures histologiques.
- ✓ Accélère la réduction des méthémoglobines.
- ✓ Antiseptique (K.Dutta, et al;2001).
- ✓ Un antirhumatisme (R.Beer, et al;2006).
- ✓ Coloration du coton, bois, soie et papier (Mohd. Rafatullaha, et al;2010).
- ✓ Limiteur optique combiné à un polymère, pour la protection des yeux contre les lasers intenses (V.S.Sukumaran, et al;2011).
- ✓ Photosensibilisateur actif pour le traitement des tumeurs malignes (P.A. Bolotin, et al;2006).

- ✓ Traitement spécifique d'une méthémoglobinémie toxique (V.S.Sukumaran,et al;2011).

Tableau 4: Principales caractéristiques physico-chimiques du bleu de Méthylène (F. SAIDI ;2013).

Propriétés	
Dénomination	Bleu de methylene ou chlorure de tétraméthylthionine, Basic blue 9 (C.I.)
Appellation chimique	Chlorure de 3,7- bis (diméthylamino) Phénazathionium
Famille	Colorant basique
Formule brute	$C_{16}H_{18}N_3ClS$
Masse molaire (mg/l)	319,85
Solubilité dans l'eau (g/l) à 20°C	40
Point de fusion (°C)	180
pH	5.9
Pka	3.8
λ_{max} (nm)	665 – 662

I.3.6.2 Toxicité du bleu de méthylène

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

L'exposition aigue à ce produit causera :

- **Exposition externe** : irritation de la peau et des dommages permanentes aux yeux.
- **Par l'inhalation** : respiration rapide ou difficile et augmentation de la fréquence cardiaque.

- **Par l'ingestion** : irritation de l'appareil gastro-intestinal, nausée, transpiration prodigieuse, confusions mentales, cyanose et nécrose des tissus humains (Md. T. Uddin, et al;2009).

I.3.7 Impact des colorants sur l'environnement et la santé

L'utilisation des colorants peut entraîner des dangers soit sur l'environnement ou bien sur l'être humain.

❖ Sur l'environnement

La production et l'utilisation des colorants naturels sont beaucoup moins polluantes que celle de la plupart des colorants et pigments de synthèse qui génèrent, des sous-produits nocifs, lorsque ces rejets sont déversés directement dans le milieu naturel sans aucun traitement spécifique des constituants toxiques.

Ces colorants sont pour la plupart synthétiques et représentent aujourd'hui un large groupe de composés chimiques. La production mondiale de ces colorants de synthèse est évaluée à 700.000 tonnes/an. Une partie de ces colorants, approximativement 140 000 tonnes/an, sont rejetés lors des étapes de fabrication et coloration des tissus. Les industries textiles, et plus particulièrement les phases de teinture et d'ennoblissement utilisent principalement des produits chimiques, nuisibles pour la santé, comme certains colorants azoïques cancérigènes, et engendrent une pollution des eaux de surface et des nappes phréatiques. L'hétérogénéité de la composition des produits utilisés pour teindre fait qu'il est extrêmement difficile d'atteindre des niveaux de pollution satisfaisants, c'est-à-dire les seuils imposés par les normes environnementales, après traitement par les techniques utilisées (R.Fghire, et al;2006).

❖ Les impacts dangereux sur la santé

Ces dangers sont dus à certaines capacités de ces colorants qui peuvent :

- Être mutagènes.
- Être Génotoxiques.
- Entraîner des cancers de la thyroïde.
- Entraîner des tumeurs des glandes surrénales.
- Contenir des substances cancérigènes.
- Avoir des actions sur le système nerveux central.
- Inhibition ou déficit de certaines enzymes
- Augmentation de la perméabilité intestinale (R.Fghire, et al;2006).

Conclusion

Dans ce premier chapitre, nous avons présenté une étude bibliographique sur les industries textiles et les conséquences de la pollution qu'elles génèrent grâce aux polluants des colorants que comportent les différentes eaux usées. Ces colorants sont évacués avec les effluents qui sont la plupart du temps directement rejetés vers les cours d'eau sans traitement préalable et qui ont des conséquences néfastes sur l'environnement et la santé humaine. Comme colorant nous avons choisi le bleu de méthylène.

Liste des références du chapitre I :

A.D. Laurent, V. Whathelet, M. Bouhy, D. Jacquemin, E. Perpète, « Simulation de la perception des couleurs de colorants organiques ». Techniques de l'Ingénieur, AF 6810, 2010.

A.M. Peiro, J.A. Ayllon, X. Domenech, dégradation photocatalysée par TiO_2 du phénol et des composés phénoliques ortho-substitués, 30 (2001) 359-373

A. Olivier, Chimie et pollution des eaux souterraines, Tec et Doc Lavoisier, Paris,(2005).

C. Galindo, P. Jaques, A. Kalt, Journal of Photochemistry and Photobiology A Chemistry 141 (2001) 47-56

Dégremont. M , Technique de l'eau, 7ème Edition Dunod, Paris, (France), 1984

D.F. Ollis and H. Al-Ekabi, in Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, Eds, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, (1993), 405-420.

F. Abed, « Etude de la décoloration des eaux sur les matériaux naturels noyaux de dattes et grignons d'olives », Mémoire de Master, Université de Boumerdes, Algérie,2011.

F. Meinck, Eaux résiduaires industrielles 2ème Edition Massons, Paris, 1977.

F. Ramade, Dictionnaire encyclopédique des pollutions, Editions Ediscience International, Paris, 2000

F.SAIDI, Elimination du bleu de méthylène par des procédés d'oxydation avancée, Mémoire de magister, Université de Tlemcen ,(Algérie), 2013

Guy .P. M, Maladies d'élevage des porcs, édition France agricole, (1997)

H. Ahmad, M. Afzal, M. Saleem, S.M. Hassany, Développement de méthodes pour les catalyseurs science et technology de l'adsorption, 12 (1995) 139- 149.

H. DJEDDI, « Utilisation des eaux d'une station d'épuration pur irrigation des essences forestière urbaines », Thèse de magister, Université Mentouri Constantine, (Algérie), 2006

I. Brossard, Technologie des Textiles, 2ème Edition Dunod, Paris. 1997

J. Bensaid, Contribution à la dépollution des eaux usées par électrocoagulation et par adsorption sur des hydroxydes d'aluminium, Thèse de Doctorat d'état, Université Mohammed 5 Agdal, Maroc, 2009

J. MAJAULT, Textiles chimiques, fibres modernes, Editions Eyrolles, 170 (2011) 154-161

J.P. Percherancier, R. Chapelon, B. Pouyet, Journal of Photochemistry and Photobiology A Chemistry 141 (1995) 47-56

K. Dutta, S. Mukhopadhyaya, S. Bhattacharjee, B. Chaudhuri, Oxydation du bleu de méthylène en utilisant une réaction de type Fenton, 84 (2001) 57-71

K. KERROUCHE, S. YAHOU, Etude de l'élimination des colorants de textiles par adsorption sur des différents charbons actifs préparés à base des noyaux de dattes, Thèse de master, Université de Bouira, Algérie, 2017

K. Macounova, H. Krysova, J. Ludvik, J. Jirkovsky, Journal of Photochemistry and Photobiology A Chemistry, 156 (2003) 273-282

K. Muthukumar, Babuponnusami, A review on fenton and improvements to the fenton process for waste water treatment, Journal of Environment Chemical Engineering, 2(2014)557-572.

Md. T. Uddin, Md. A. Islam, S. Mahmud, Md. Rukanuzzaman, Adsorptive removal of methylene blue by tea waste, Journal of Hazardous Materials, 164 (2009) 53-60.

M. Flandrin-Bletty, Technologie et chimie des textiles, 2ème Editions, Toulouse, 1991, p185.

M.El krati, Etude de l'adsorption en milieu aqueux de deux teints organiques de bleu de Méthylène(MB) à partir des déchets de jardinage thèse de doctorat d'Etat ,Université de El jadida, (Maroc), 2000

M. METAHRI, Elimination simultanée de la pollution azotée et phosphatée des eaux usées traitées, par des procédés mixtes, Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri de Tizi-ouzou, Algérie, 2012.

M.M. Higarashi, W.F, Remediation of pesticide contaminated soil using TiO₂ mediated by solar light, 76 (2002) 201-207.

M. Rafatullaha, O.Sulaimana, R. Hashima, A. Ahmad, Journal of Hazardous Materials ,177 (2010) 70–80.

N.Gherbi, Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels, Thèse de doctorat ,Université Constantine, (Algérie), 2008

N. NAIT.MERZOUG, Application des tiges de dattes dans l'adsorption des polluants, Université de Souk Ahras, 2014.

OCDE lors d'une réunion d'experts, indicateurs environnementaux pour l'agriculture, volume 3, édition OCDE, Zurich, Suisse, novembre, 2001.

O. Bouras, Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation. Ph, D, thèse, E.D.S.T.S, Université de limoges, 02-2003.

OUYAHIA. A, Valeurs limitées des paramètres de rejets d'effluents liquides industriels, 2006.

P.A. Bolotin, S.F. Baranovsky, M.P. Evstigneev, Spectrochimica Acta Part A Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 64 (2006) 693–697.

R. Beer, M. Baumann, A. Kielbassa, Pocket Atlas of Endodontic staining the cavity with methylene blue, 1ère édition, Allemagne, 2006.

R.FGHIRE, H.ELBOUHALI, M.ESSHAIMI, KHOUHADDO, Caractérisation d'un Colorant Naturel, Mémoire de la licence professionnelle, Université de Marrakech, (Maroc), 2006

S. ATTAB, Amélioration de la qualité microbiologique des eaux usées épurées par boues activées de la station d'épuration Haoud Berkaoui par l'utilisation d'un filtre à sable local, Université de Ouagla, Algérie, 2011

S. De Reguardati, William Barthe, Les colorants organiques utilisés en teinturie, Mémoire Magister, Université de Souk Ahras, Algérie, 2012

T. M. Wilson, On the chemistry and staining properties of certain derivatives of the methylene blue, American Journal of Physiology, 19 (1907) 647-670.

V. Gomez, M.S. Larrechi, M.P. Callao, Kinetic and adsorption study of acid dye removal using activated carbon, Chemosphere 69 (2007) 1151–1158.

V.S. Sukumaran, A. Ramalingam, Third Order Optical Nonlinearities and Spectral Characteristics of Methylene Blue, Journal of Quantum Information Science, 1 (2011) 69-72.

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

Z. Rabeh, Utilisation de la photovoltaïque pour le Traitement d'un effluent industriel par d'électrocoagulation, These de Master. Université Mohamed Boudiaf M'sila, 2019.

Chapitre II :
Techniques d'élimination de
colorant dans les rejets
liquides

ChapitreII : Techniques d'élimination de colorant dans les rejets liquides

Introduction

Les colorants sont des polluants récalcitrants, une fois dissous dans l'eau, ils sont parfois difficiles à traiter en raison de leur structure moléculaire complexe comme détaillé dans le chapitre précédant les rendant plus stables et difficilement biodégradables.

Cette propriété peut être cause de nuisance pour l'environnement et la santé de l'homme. C'est dans ce sens que plusieurs procédés chimiques et physico-chimiques ont été développés dans le but d'éliminer efficacement les colorants dans les rejets liquides tels que les procédés d'oxydation chimiques, la séparation membranaire, l'adsorption, la photocatalyse...

Dans ce deuxième chapitre, nous irons à travers quelques techniques couramment utilisées dans le traitement des rejets colorés et également à travers l'adsorption et la photocatalyse que nous allons utiliser pour l'élimination du colorant dans notre rejet.

II.1 Techniques de dépollution des effluents

De nombreuses techniques de dépollution des effluents chargés en colorants ont été développées au cours de ces dernières années. Parmi ces techniques nous pouvons citer quelques procédés chimiques et physico-chimiques.

II.1.1 Procédés chimiques :

II.1.1.1 Les procédés d'oxydation classique

Les techniques d'oxydation classique utilisent des oxydants puissants et variés tels que l'hypochlorite de sodium (NaOCl), l'ozone (O₃), ou encore le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂), en présence ou non de catalyseur. Ces méthodes de traitement sont couramment utilisées pour l'épuration d'effluents contenant des polluants organiques y compris des colorants en raison de leur mise en œuvre relativement facile. Dans le cas des colorants toxiques réfractaires à la biodégradation, l'action de ces composés permet l'obtention de sous-produits dégradables par les microorganismes. Enfin, l'oxydation par l'ozone ou le peroxyde d'hydrogène sont des procédés utilisés en complément ou en concurrence avec l'adsorption sur charbons actifs ou la nanofiltration (Shirsath et al,2013).

II.1.1.2 L'hypochlorite de sodium

L'hypochlorite de sodium (NaOCl) s'attaque en particulier à la fonction amine des colorants, il enclenche et accélère la destruction du motif azoïque. Cependant, l'hypochlorite de sodium est de moins en moins utilisé dans les processus de traitement des eaux usées, en raison des effets négatifs qu'il induit (Tavlieva et al ,2013) notamment par la formation d'amines aromatiques et d'organochlorés qui sont des composés cancérigènes. Ces inconvénients ont motivé son remplacement par l'ozone ou d'autres oxydants.

II.1.1.3 L'ozone

L'ozone est un oxydant très puissant, particulièrement en raison de sa grande instabilité, l'ozonation est surtout adaptée à la dégradation des molécules de colorants ayant une double liaison, dont la destruction conduit à la formation de molécules plus petites. Les sous-produits d'oxydation à l'ozone présentent l'avantage d'être biodégradables (Kumar,2013). Par exemple, pour l'acide clofibrique, difficilement dégradable, l'ozonation permet d'éliminer 10 – 50 % et les procédés d'oxydation avancée de 50 – 90 %.

II.1.1.4 Le peroxyde d'hydrogène

Le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) est utilisé dans la plupart des procédés de décoloration par oxydation. Cependant, en raison de la stabilité de ce composé à l'état pur, il est nécessaire de l'activer (Tavlieva,2013). Le rendement des méthodes d'oxydation à base de peroxyde d'hydrogène diffère en fonction de l'agent d'activation, les plus utilisés étant l'ozone(i.e., O_3/H_2O_2 , $O_3/H_2O_2/UV$), les rayons UV 'photolyse de H_2O_2 ' (i.e. photochimie assistée, UV/H_2O_2) et les sels ferreux, réaction de Fenton' (i.e., Fe^{+3}/H_2O_2 , $Fe^{+3}/H_2O_2/UV$).

II.1.2 Procédés physicochimiques

II.1.2.1 La coagulation-précipitation

Cette technique permet l'élimination des colorants par coagulation-floculation-décantation, grâce à l'ajout de cations trivalents, tels Fe^{3+} ou Al^{3+} (Venkat et al,2011). Cette méthode consiste en une annulation du potentiel zêta (coagulation) par l'ajout d'un réactif chimique, ce qui entraîne la déstabilisation des particules colloïdales, suivie de leur agglomération (floculation) en micro floes, puis en flocons volumineux et décantables. La neutralisation de la charge superficielle (potentiel zêta) est réalisée au moyen de coagulants minéraux à base de cations trivalents, tels que sulfate et chlorure d'alumine, chlorure et sulfate ferrique, ou organiques de synthèse à caractère cationique, tel que l'épichlorhydrinediméthylamine.

II.1.2.2 Techniques de séparation membranaires

Les procédés membranaires sont des techniques de séparation par perméation à travers une membrane, sous l'action d'un gradient de pression. La séparation se fait en fonction des tailles moléculaires des composés, mais aussi de leur forme, leur structure, leur polarisabilité, leur solubilité, de la présence de co-solutés, du matériau et de la configuration de la membrane, des paramètres opératoires, des phénomènes de colmatage, etc... Les techniques membranaires regroupent la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse. Parmi eux, l'ultrafiltration et nanofiltration (Ghaedi et al, 2011 ; Sahnoun,2011) sont des techniques efficaces pour l'élimination de toutes classes des colorants.

a) L'osmose inverse

- **Principe**

L'osmose est le transfert de solvant à travers une membrane sous l'effet d'un gradient de concentration. Si on considère un système à deux compartiments séparés par une membrane semi-sélective et contenant deux solutions de concentrations différentes, l'osmose se traduit par un flux d'eau dirigé de la solution diluée vers la solution concentrée. Si on applique une pression sur la solution concentrée, la quantité d'eau transférée par osmose va diminuer. Avec une pression suffisamment forte le flux d'eau va même s'annuler : cette pression est nommée la pression osmotique Π . Si on dépasse la valeur de la pression osmotique, on observe un flux d'eau dirigé en sens inverse du flux osmotique : c'est le phénomène de l'osmose inverse (Ait khaldoun,2011).

- **Pression osmotique**

La pression osmotique peut être calculée par la loi de Van't Hoff qui exprime que la pression osmotique exercée par un soluté est égale à la pression que ce corps aurait exercé dans l'état gazeux parfait dans le même volume (V) et à la même température (T). Si le soluté est dissocié en i ions, la pression osmotique sera i fois supérieure.

La pression osmotique d'une solution est proportionnelle à la concentration en solutés :

$$\Pi = i \cdot C \cdot R \cdot T \text{ (II.1)}$$

Avec : Π : Pression osmotique (bar)

i : Nombre d'ions dissociés dans le cas d'un électrolyte

C : Concentration molaire (mol.L^{-1})

R : Constante des gaz parfaits ($0,082 \text{ L}\cdot\text{bar}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$)

T : Température absolue (K) (Chatkaew,2009)

b) La nanofiltration

La nanofiltration est un procédé de filtration unique dont le domaine d'application se situe entre l'Ultrafiltration et l'Osmose Inverse.

Les nanofiltres sont mis en œuvre selon le principe de la filtration tangentielle avec un transfert de matière à travers la membrane dû à un gradient de pression pouvant varier de 10 à 40 bars. La couche active de ces nanofiltres est constituée d'un matériau organique ou inorganique présentant une structure microporeuse avec des diamètres de pores de l'ordre du nanomètre.

• Modes de fonctionnement

Les membranes peuvent être utilisées en filtration selon deux fonctionnements principaux :

- La filtration frontale (Dead end) ;
- La filtration tangentielle (cross flow).

• La filtration frontale

La plus simple à mettre en œuvre et la moins onéreuse est la filtration frontale dont le principe est de filtrer la solution perpendiculairement à la surface de la membrane. Toute la matière retenue s'accumule sur la membrane. La filtration frontale est une technique qui nécessite un faible investissement, et des coûts énergétiques de fonctionnement qui sont faibles par rapport à la filtration tangentielle. Par contre, ce type de fonctionnement permet essentiellement de filtrer des suspensions qui sont considérées comme faiblement colmatant dans un secteur d'activité donné. En effet si la solution est fortement colmatant le dépôt devient tel que les flux deviennent trop faibles pour que l'opération puisse fonctionner avec des débits raisonnables. Cette technique est utilisée en traitement de l'eau pour sa potabilisation, mais aussi dans le secteur médical pour enlever toute trace de virus ou de bactérie d'une eau qui est faiblement colmatant. Dans ce dernier domaine la filtration frontale est aussi appréciée du fait que cette technologie est compacte et donc plus facilement stérilisable qu'un circuit qui fait intervenir plusieurs pompes (E. Benjamin, 2003).

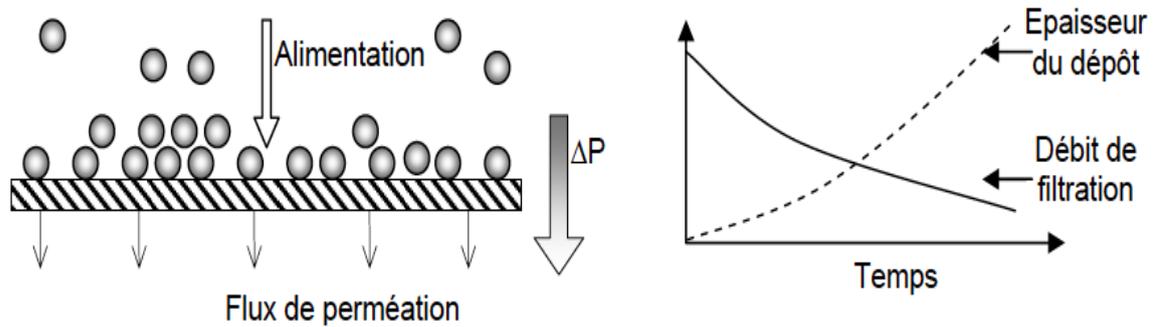


Figure 4: Présentation de fonctionnement de la filtration frontale (E. Benjamin, 2003)

Durant la filtration membranaire, les solides s'accumulent sur la paroi membranaire causent une perte de charge qui entraîne une augmentation de la pression à appliquer afin de maintenir le débit de perméat constant. La différence de pression entre l'amont (alimentation) et l'aval (perméat) de la membrane est appelée la pression transmembranaire (ΔP) qui est l'indicateur du colmatage d'une membrane lorsque cette dernière est opérée à flux de perméat constant. La pression transmembranaire est déterminée par différence entre la pression P_1 en entrée du module s'appliquant sur la membrane et P_2 la pression en sortie du module :

$$\Delta P = P_1 - P_2$$

- **La filtration tangentielle**

En filtration tangentielle, le fluide circule parallèlement à la surface de la membrane avec une vitesse moyenne V , imposant ainsi un gradient de cisaillement à la surface de la membrane qui limite ainsi l'accumulation de matière. En filtration tangentielle lors d'un changement de pression, les espèces arrivant près de la membrane ainsi que le dépôt (dans le cas où il y en a un) mettent un certain temps à se construire, durant cette phase, le flux décroît. Ensuite, un équilibre peut être atteint et le flux peut se stabiliser dans un état stationnaire. La filtration tangentielle est souvent utilisée en industrie car elle permet de travailler, une fois que le régime est établi (entre quelques minutes et quelques heures), avec un flux de perméation à peu près constant. La filtration tangentielle est par contre utilisée quasi systématiquement lorsque les fluides ont des taux de MES élevés (E. Benjamin, 2003).

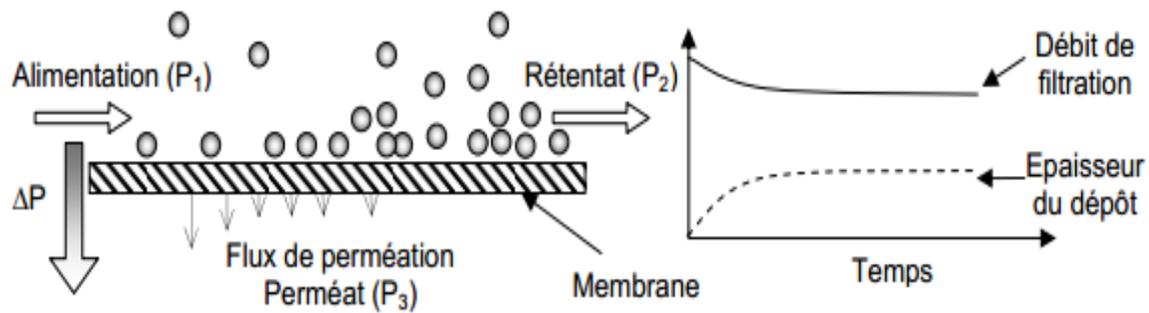


Figure 5: Principe de fonctionnement de la filtration tangentielle. (E. Benjamin, 2003)

Dans le cas de la filtration tangentielle, la pression transmembranaire est calculée de la façon suivante :

$$\Delta P = [(p_1 + p_2) / 2] - p_3 \quad (\text{II.2})$$

ΔP : la pression transmembranaire

P_1 : la pression en entrée de module s'appliquant sur la membrane

P_2 : la pression en sortie de module (reliée à P_1 par la perte de charge dans le module)

P_3 : la pression dans le compartiment retentât souvent égale à la pression atmosphérique.

Il est possible avec ce type de fonctionnement, lorsque l'opération fonctionne à des faibles pressions d'éviter l'apparition d'un dépôt à la surface de la membrane cela correspond à des conditions de fonctionnement en dessous du flux critique (E. Benjamin, 2003).

II.1.3 Limitations des technologies de dépollution des effluents textiles

Ci-dessous un tableau comparatif des technologies de dépollution des effluents textiles en fonction des avantages et inconvénients (E. Zawlotski, 2004).

Tableau 5: Comparatif des technologies de dépollution des effluents textiles en fonction des avantages et inconvénients(E. Zawlotski,2004).

Exemples	Avantages	Inconvénients
Chaux, FeCl₃, polyélectrolyte	<ul style="list-style-type: none"> -Equipement simple -Décoloration relativement rapide -Réduction significative de la DCO 	<ul style="list-style-type: none"> -Formation de boues -Adjonction de produits chimiques nécessaires -Fonctionnement onéreux -Coagulants non réutilisables -Réduction spécifique de la couleur -Peu d'informations sur la réduction de DBO et DCO
Osmose inverse, Nanofiltration, Microfiltration, Ultrafiltration.	<ul style="list-style-type: none"> Utilisation simple et rapide -Pas d'addition de produits chimiques -Faible consommation énergétique -Réduction de la couleur -Grands volumes traités 	<ul style="list-style-type: none"> Investissement important -Sélectif -Encrassement rapide des membranes -Pré et post traitement nécessaires
Ozone	<ul style="list-style-type: none"> Traitement de gros volumes -Diminution nette de la coloration 	<ul style="list-style-type: none"> Investissement et coût de fonctionnement très élevés -Efficacité limitée pour certains colorants -Produits d'oxydation inconnus
Réactifs de Fenton	<ul style="list-style-type: none"> -Décoloration rapide et efficace -Opération simple 	<ul style="list-style-type: none"> -Coût élevé -Produits d'oxydation inconnus
Chloration	<ul style="list-style-type: none"> -oxydant puissant 	<ul style="list-style-type: none"> -Formation de sous-produits de chloration (cancérogènes)
Chlorure d'étains, hydrosulfite	<ul style="list-style-type: none"> Décoloration efficace des azoïques 	<ul style="list-style-type: none"> Formation d'amines aromatiques - Dégradation incomplète
Aérobie	<ul style="list-style-type: none"> Approprié pour les colorants insolubles 	<ul style="list-style-type: none"> Spécifique à certains colorants -Décoloration variable -Grandes quantités de boues générées -Besoins énergétiques importants
Anaérobie	<ul style="list-style-type: none"> Décolore la plupart des colorants par un mécanisme de réduction -Réutilisation du méthane produit comme source d'énergie sur le site 	<ul style="list-style-type: none"> Produits de dégradation inconnus -Beaucoup de produits toxiques non dégradés -Nécessite de grands réservoirs d'aération

Actuellement les recherches s'orientent vers de nouveaux procédés utilisant de nouveaux matériaux

II.2 Adsorption et photocatalyse

Dans la suite de ce chapitre à la lumière des nombreux inconvénients des techniques classiques d'élimination de colorant nous présenterons plus en détail l'adsorption et la photocatalyse qui ont retenu notre attention dans ce travail à cause de leur faible coût et leur mise en place facile.

II.2.1 L'adsorption

L'adsorption est un processus appliqué dans le domaine de la séparation liquide-solide. Elle est basée sur des interactions spécifiques (thermodynamique et/ou cinétique), privilégiée et sélective, entre la surface d'un matériau (dit adsorbant) et une substance chimique (dite adsorbat) (A.Tahar et al,2010).

II.2.1.1 Historique

Les phénomènes dont l'adsorption ont été observés initialement dans les liquides par Lowitz en 1785. La première application industrielle a été réalisée quelques années plus tard dans une raffinerie de canne à sucre pour décolorer les sirops. En 1860, le charbon de bois a été utilisé pour éliminer le goût et les odeurs des eaux (Daoud T. (2007)). Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Kayser en 1881 pour différencier entre une condensation de gaz à la surface d'un solide, et une adsorption de gaz processus dans lequel les molécules de gaz s'adsorbent à la surface du solide. Le terme large de sorption a été proposé en 1909 par Mc. Bain qui désigne aussi bien le phénomène d'adsorption que celui d'absorption (C.E. Chitour2004).

II.2.1.2 Définition

L'adsorption est un procédé de traitement, pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air. Au cours de ce processus les molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. Ce procédé définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.) d'une manière plus ou moins réversible. Au cours de ce processus, il y aura donc un transfert de matière de la phase aqueuse ou gazeuse vers la surface solide (R. Desjardins 1990, Arias Met al 2002).

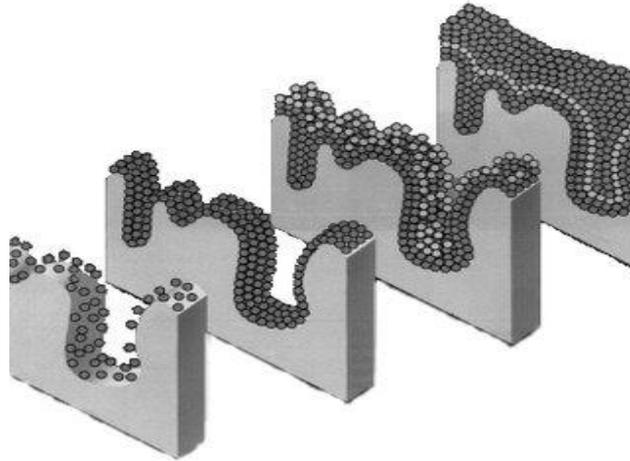


Figure 6: Représentation de l'adsorption de l'adsorbât à la surface d'un adsorbant.

II.2.1.3 Types d'adsorption

La nature des liens entre l'adsorbant et la substance adsorbée, et la grandeur de l'énergie mise en jeu ont permis de distinguer deux types d'adsorption (S. Moumenine, 2011).

a) Adsorption chimique (ou chimisorption)

C'est un phénomène irréversible qui met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbât et l'adsorbant, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide. Les énergies d'adsorption chimique sont supérieures à 80 KJ/mole. Ce type d'adsorption intervient dans le mécanisme des réactions catalytiques hétérogènes (E.Errais ,2011)

b) Adsorption physique (ou physisorption)

L'adsorption physique un phénomène réversible qui résulte des interactions physiques faibles (liaisons de Van Der Waals), dont l'énergie d'adsorption est comprise entre 5 et 40 KJ/mol (A. Abata, H. Pendas;1992).

La physisorption est rapide, peu spécifique et généralement limitée par la diffusion.

Ci-dessous le tableau comparatif de l'adsorption chimique et physique :

Tableau6: Les différences entre l'adsorption physique et chimique(Lourghil,2014)

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

II.2.1.4 Description du mécanisme d'adsorption

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

- **1^{ère} étape (la diffusion externe)** : le transfert des molécules de soluté de la phase liquide externe vers la phase liquide liée à la particule solide (par diffusion et par convection)
- **2^{ème} étape (la diffusion interne)** : le transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant.
- **3^{ème} étape** : la diffusion de l'adsorbât à l'intérieur de la particule de l'adsorbant sous l'effet du gradient de concentration.
- **4^{ème} étape** : l'adsorption dans un micropore (S. Moumenine,2011).

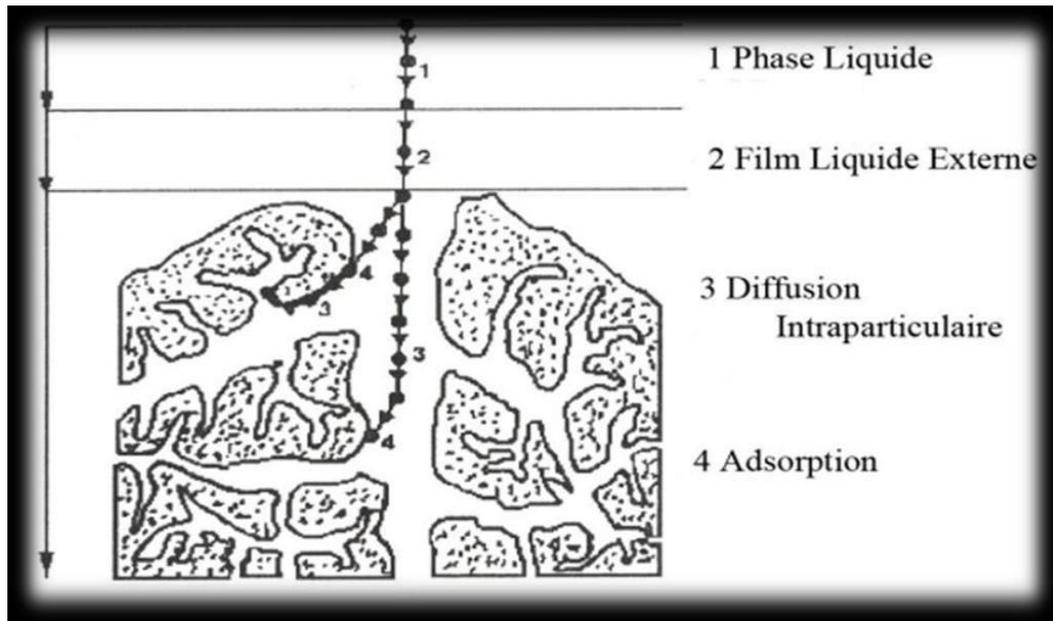


Figure 7: Différentes étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption sur un matériau microporeux d'après WEBER et SMITH.

II.2.1.5 Les facteurs influençant l'adsorption :

Un grand nombre de paramètres et de propriétés peuvent affecter l'adsorption d'une substance sur un support dont les principaux sont :

a) La surface spécifique

La surface spécifique est une donnée essentielle de la caractérisation des solides et des matériaux poreux. Cette grandeur désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant (500 à 1500 m²/g). Elle est liée à la granulométrie et à la porosité des adsorbants. Une grande surface spécifique est en générale souhaitable, elle permet d'obtenir de meilleures adsorptions (T.Sato, R.Ruch, 1980).

b) La masse d'adsorbant

L'influence de la masse de l'adsorbant a été rapportée pour de nombreux systèmes. Cependant, l'effet de la masse est également lié à la porosité de l'adsorbant (T.Sato, R.Ruch, 1980).

c) La porosité

La porosité est liée à la répartition de taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux (G.Mahuzieret al, 1999).

d) La nature de l'adsorbat

D'après la règle de LUNDENIUS : moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée (G.Mahuzieret al,1999) .

e) Le pKa

Un certain nombre de produits organiques sont caractérisés par des propriétés d'acides faibles ou de bases faibles. Le pH conditionne donc la forme sous laquelle se trouve la molécule (ionisée ou neutre). Ainsi, ce ne sont pas les mêmes éléments de la matrice qui interviendront dans le mécanisme d'adsorption. La majorité des études, montrent que la rétention est maximale lorsque le pH est égal au pKa(C. T. Chiou et al ,1979 ; S. W.Karickhoff et al 1997 ; J. P.Gao et al 1998).

f) La Température

L'adsorption physique s'effectue à des basses températures (phénomène exothermique), alors que l'adsorption chimique demande des températures plus élevées (phénomène endothermique). Ce qui nécessite de fixer la température du processus dès le départ (R. Desjardins,1990).

II.2.1.6 Isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est généralement représentée sous forme graphique. Il représente la relation entre la quantité adsorbée q_e (mg/g) et la concentration en soluté adsorbé C_e (mg/L) à une température constante. La relation obtenue est appelée « isotherme d'équilibre » (A.Tahar et al,2010) :

$$qe = \frac{(Co-Ce)}{m} * V \quad (II.3)$$

Où :

V : volume de la solution (L) ;

m : masse de solide adsorbant (g) ;

C_0 : concentration initiale du soluté en phase (mg/L).

a) Modèles d'isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont des courbes expérimentales qui représentent les variations (masse ou volume) du substrat adsorbé (gaz ou liquide) par poids d'adsorbant en fonction de la concentration (en phase liquide) ou de la pression (en phase gazeuse). Elles sont exprimées

généralement sous formes d'équations mathématiques, non cinétiques, lesquelles sont obtenues à partir d'expériences réalisées en réacteur statique (Bellir, 2002 ; Slejko et Dekker, 1985). Elles permettent essentiellement de :

- ✓ Déterminer le taux de recouvrement de la surface d'un support par un substrat,
- ✓ Identifier le type d'adsorption pouvant se produire,
- ✓ Choisir l'adsorbant qui conviendrait le mieux à la rétention de l'adsorbat.

Cependant, il convient de mentionner que les isothermes d'adsorption n'expliquent pas les mécanismes d'adsorption. Ils conduisent seulement à une comparaison de différents systèmes entre eux (Bellir, 2002).

• Isotherme de Langmuir

La théorie de Langmuir (1918) a permis l'étude de l'adsorption de molécules de gaz sur des surfaces métalliques. Elle repose sur les hypothèses suivantes (Weber et coll, 1991) :

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

L'isotherme de Langmuir est difficilement utilisable pour des systèmes naturels où l'adsorption en couche simple sur un seul type de site est rarement rencontrée. L'isotherme est représentée par l'équation suivante (Dipa et coll., 2002 ; Avom et coll., 2001) :

$$Q_e = \frac{a \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (\text{II.4})$$

Avec :

Q_e : Quantité de substance adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant « capacité d'adsorption » ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) ;

C_e : Concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) ;

a : Capacité d'adsorption à la saturation ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) et qui correspond à la formation d'une monocouche (c'est aussi le nombre de sites actifs par unité de masse de la phase solide);

b : coefficient d'adsorption ($L \cdot mg^{-1}$), c'est également la constante d'adsorption spécifique de l'adsorbat sur l'adsorbant. Cette constante est liée à la température et au système adsorbant-adsorbat.

$a \cdot b = KL$: constante d'équilibre de Langmuir ($L \cdot g^{-1}$) ;

La linéarisation de l'équation (2.4) conduit à l'équation suivante (Demirbas et coll., 2006 ; Gilles et coll., 1960) :

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{a \cdot b \cdot C_e} + \frac{1}{a} \quad (\text{II.5})$$

Le schéma ci-dessous illustre l'isotherme de Langmuir (figure 8). Les valeurs des constantes a et b peuvent être calculés par la méthode des moindres carrés ou graphiquement comme le montre la courbe (B) de cette figure. La valeur de a peut également être déduite de la courbe expérimentale (courbe a) représentée par $Q_e = f(C_e)$ qui n'est rien d'autre que l'adsorption maximale. Cependant celle-ci est moins précise que la méthode basée sur la linéarisation (courbe b).

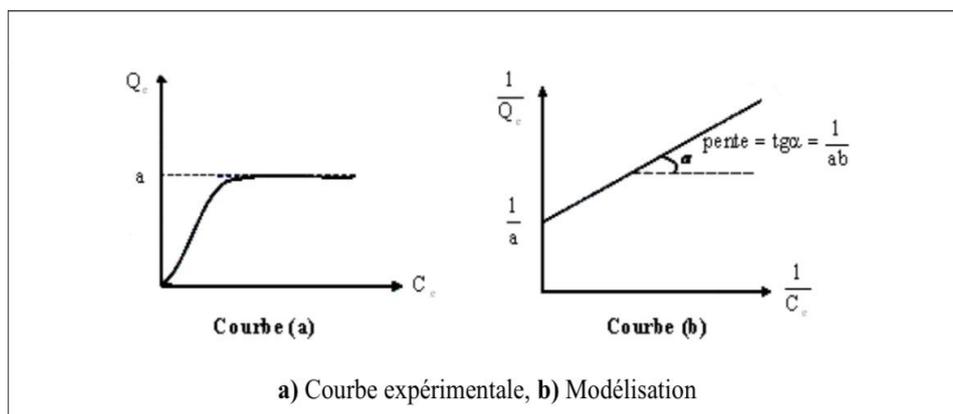


Figure 8: Isotherme d'adsorption : modèle de Langmuir

- **Isotherme de Freundlich**

En 1962, Freundlich a proposé un autre modèle pour décrire l'adsorption en milieu gazeux ou liquide (figure 9). Ce modèle est représenté par une équation à deux paramètres (K_f et n) et consiste en une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption à la surface du support et se caractérise par une adsorption en sites localisés. Il convient de mentionner aussi, que celui-ci s'applique dans le cas des solutions diluées. Il peut être décrit par l'équation suivante (Demirbas et coll., 2006 ; Monarrez, 2004 ; Arias et coll., 2002 ; Avom et coll., 2001 ; Gilles et coll., 1960) :

$$Q_e = K_f \cdot C_e^n \quad (2.6)$$

Q_e et C_e étant la capacité d'adsorption en mg. g⁻¹ et la concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre (mg. L⁻¹) respectivement. k_f et n , constantes de Freundlich, sont indicatives de l'intensité et de la capacité d'adsorption. Les deux paramètres de Freundlich K_f et n ne peuvent être déterminés expérimentalement par le passage au logarithmique de l'expression (2.6) pour donner :

$$\ln Q_e = \ln k_f + n \ln C_e \quad (2.7)$$

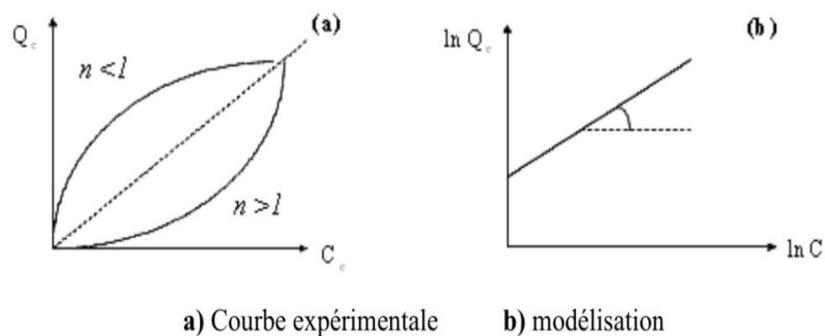


Figure 9: Isotherme d'adsorption : modèle de Freundlich

D'autres types d'isotherme d'adsorption sont aussi utilisés pour décrire le processus d'adsorption notamment dans les cas complexes : formation de multicouches, influence de la porosité et du solvant ... (Destriau et coll., 1981).

- L'isotherme du type (II) et (III) représente la formation de multicouches pour les valeurs fortes et faibles de (C_e/C_0) respectivement (Figures 10(a) et (b)).
- Les isothermes du type IV et V correspondent à la formation de multicouches également, pour les mêmes conditions du rapport C_e/C_0 mais en tenant compte de la porosité (Figures 10 (c) et (d)).

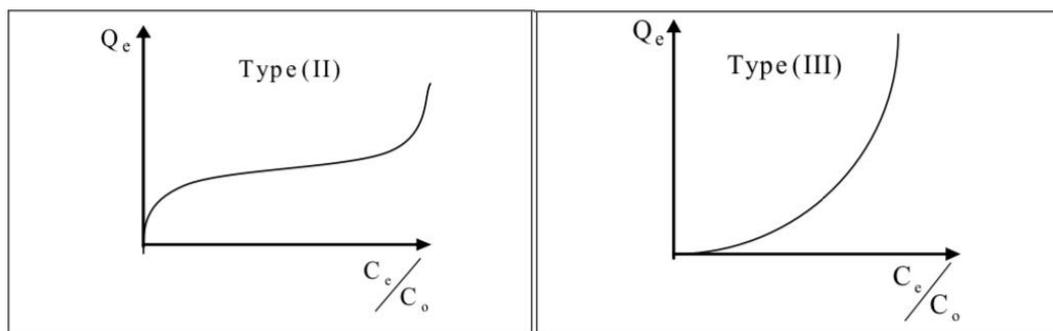


Figure 10 (a) : Isotherme du type (II) **Figure(10)(b) :** Isotherme du type (III)

Les multicouches se forment pour les fortes les multicouches se formes pour les
faibles

valeurs de C_e/C_0 valeurs de C_e/C_0

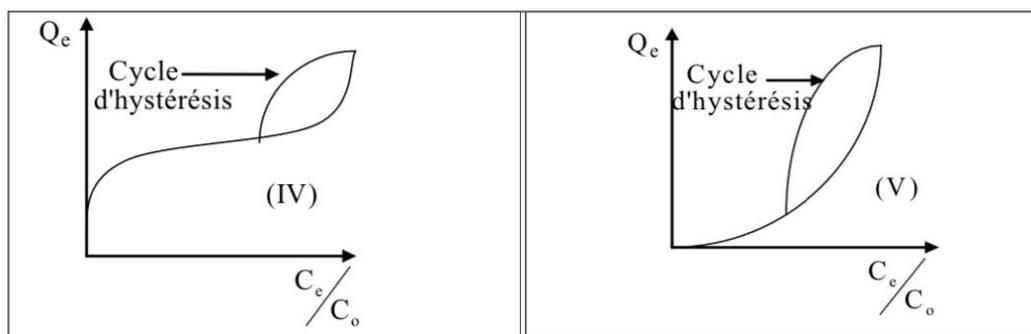


Figure 10(c) : Isotherme du type (IV) **Figure 10 (d):** Isotherme du type (V)

Fortes valeurs de C_e/C_0 faibles valeurs de C_e/C_0

Figure 10: Isotherme du type (II);(III) ;(IV) ;(V)

Par ailleurs, en tenant compte de la compétitivité du solvant (H_2O par exemple) lors du processus d'adsorption, d'autres isothermes ont été suggérées pour décrire ce phénomène. Il s'agit d'isothermes du type L, S, C et H (figure 11) :

- **Classe S (Sigmoïde)**

A faible concentration, les isothermes de cette classe présentent, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der

Waals et se regroupent en ilots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres(A.Tahar et al,2010).

- **Classe L (*Langmuir*)**

Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales

- **Classe H (*Haute affinité*)**

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté (A.Tahar et al,2010).

- **Classe C (*partition Constante*)**

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant (A.Tahar et al,2010).

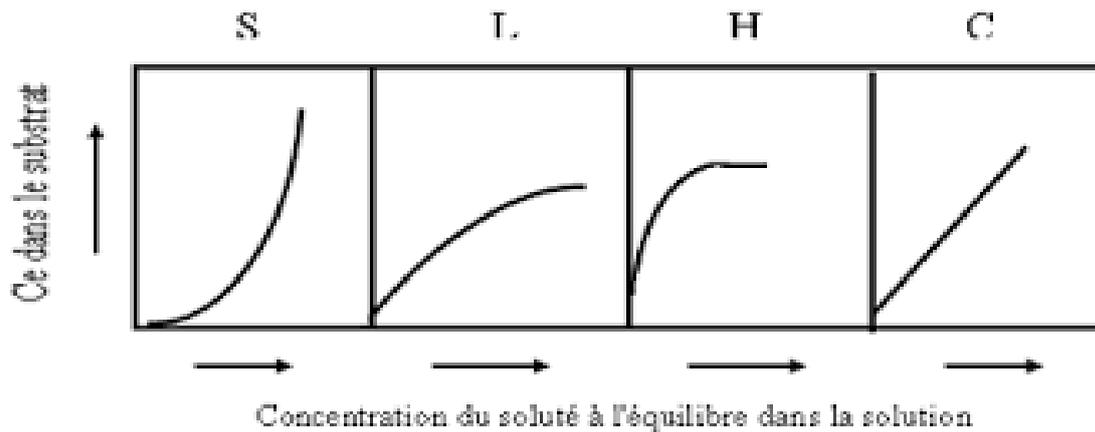


Figure 11: Allures des isothermes d'adsorption selon Gilles et coll., 1960

- Le type L, montre l'affinité relativement élevée entre l'adsorbat et l'adsorbant,
- Le type S, indique une croissance de l'adsorption avec la concentration de l'adsorbat,
- Le type C, est signe d'une partition constante entre l'adsorbat et l'adsorbant. L'adsorption est proportionnelle à la concentration.
- Le type H, indique une très grande affinité entre le substrat et le support

II.2.1.7 Le charbon actif le matériau adsorbant le plus utilisé

a) Généralité sur charbon actif

Parmi les différentes formes de carbone il en existe seulement deux qui soient cristallines, le diamant et le graphite. Les autres espèces : noir de carbone, charbon actif et cokes, sont moins bien cristallisées et possèdent des propriétés adsorbantes. L'expression « charbon actif » désigne tout matériau carboné d'origine animale ou végétale ayant subi des traitements spéciaux (carbonisation, activation), sa surface interne peut atteindre 2000-4000 m²/g (BAMBA Drissa.,2007).

b) Origine

D'origine organique ou minérale, il provient de diverses matières animales et végétales (coque de noix de coco, tourbe, houille...), les charbons actifs issus de ces derniers produits sont les plus souvent employés pour le traitement de l'eau naturelle ou résiduaire. Pour des recherches spécifiques, on peut avoir recours à des produits carbonisés comme le sucre qui donne du charbon actif chimiquement pur (BAMBA Drissa.,2007).

c) Texture du charbon actif

La texture du charbon actif se caractérise essentiellement par deux paramètres qui sont l'aire spécifique et la porosité. Ils sont essentiels pour la détermination des capacités et des

cinétiques d'adsorption. Une classification simple permet de distinguer trois sortes de pores. Il s'agit des :

- **Macropores**

Ils possèdent un rayon moyen compris entre 500 et 1000 Å et peut atteindre jusqu'à 20000 Å. L'ordre de grandeur de leurs aires massiques (0,5 à 2 m²/g) montre qu'ils influencent faiblement la capacité d'adsorption (M. Trachi , N. Bourfis, et al 2014).

- **Mésopores**

Ils ont un rayon compris entre 18-20 Å et 500-1000 Å. Leurs surfaces spécifiques (25 à 75 m².g⁻¹) montrent qu'ils peuvent influencer moyennement la capacité d'adsorption. En effet, les phénomènes de condensation capillaire ne peuvent se dérouler qu'à l'intérieur de ces mésopores. Ils sont considérés comme des pores de transition en contrôlant le passage des adsorbats vers les micropores (M. Trachi, N. Bourfis, et al 2014).

- **Micropores**

Ils constituent pratiquement l'essentiel de la surface spécifique totale (95 %). Leur rayon qui est inférieur à 18-20 Å (de l'ordre de la taille des molécules simples) leur confère un très grand rôle dans le processus d'adsorption concernant le pouvoir adsorbant du charbon actif, il a été clairement établi que la porosité peut limiter les capacités de ce matériau vis-à-vis des molécules complexes, AQ substrats à l'intérieur des particules du charbon actif (P. Mouchet,2000).

d) Types des charbons actifs

- **Charbon actif en poudre (CAP)**

Le charbon actif en poudre ou CAP prend la forme de grains de taille comprise entre 10 et 50 µm et il est généralement utilisé en combinaison avec un traitement clarificateur. Le CAP est ajouté continuellement avec l'eau à traiter avec des agents flocculants. Il est recommandé d'utiliser des clarificateurs pour augmenter le temps de contact entre le charbon et l'eau (N. Yahiaoui,2012).



Figure 12: Texture du charbon actif en poudre

- **Charbon actif en grain (CAG) :**

L'utilisation du charbon actif en grain à l'échelle industrielle est plus fréquente que celle du charbon actif en poudre, malgré la bonne performance de ce dernier du point de vue cinétique d'adsorption. Il est utilisé pour l'élimination d'une partie des micropolluants qui résistent aux traitements physico-chimiques classiques (N. Yahiaoui, 2012).



Figure 13: Texture du charbon actif en graine

- **Charbon actif en extrudé**

Le charbon extrudé est de forme cylindrique avec diamètres allant de 0.8 mm à 5mm. Il est principalement utilisé pour des applications en phase gazeuse à cause de sa faible perte de charge, de sa grande résistance mécanique et de sa faible teneur en poussières (N. Yahiaoui, 2012).



Figure 14: Texture du charbon actif en extrudé

e) Utilisation du charbon actif

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

- ✓ Traitement des eaux potables et résiduaires.
- ✓ Purification de produits industriels.
- ✓ Le charbon actif élimine les couleurs et les impuretés de produits bruts, il est employé par exemple pour la décoloration du sucre de canne ou de betterave.
- ✓ Le charbon actif est employé dans l'équipement d'air conditionné ainsi que pour l'élimination des odeurs d'égouts et d'émanations chimiques.
- ✓ Les filtres à charbon actif contenus dans certaines voitures, fixent les émanations d'hydrocarbures imbrûlés qui s'échappent des véhicules à l'arrêt.
- ✓ Ces dernières années, l'utilisation du charbon actif s'est élargie au traitement des eaux usées en raison non seulement de ses qualités d'adsorbant mais aussi du rôle épurateur joué par les bactéries qui y sont fixées (L. Loughi, 2014).

f) Les étapes de préparations du charbon actif

➤ L'activation

L'activation assure un meilleur développement de la surface spécifique et de la structure poreuse obtenue à l'étape de carbonisation (O. Joseph ,1998). Elle est réalisée à l'aide d'agents oxydants physiques ou chimiques. Le procédé d'activation qui utilise la vapeur d'eau(O. Joseph ,1998 ;Y. S. HO, G. Mckay,1998), le dioxyde de carbone ou l'oxygène correspond à la méthode physique. Elle consiste en une gazéification du matériau carbonisé au moyen du dioxyde de carbone, de la vapeur d'eau. La nature de l'agent d'activation

influence la distribution poreuse du matériau par exemple, l'utilisation. Adsorption du dioxyde de carbone comme agent oxydant, favorise le développement de la microporosité alors que la vapeur d'eau favorise une porosité aux dimensions plus larges, et la formation des groupements fonctionnels de surface généralement oxydés qui sont à l'origine des interactions entre le solide et les molécules adsorbées (M. Molina ,Sabio ; F. Rodriguez et al 1996).En générale l'activation physique a été opérée à une température élevée et à un temps d'activation très longue(A. Demirbas.2009). Par ailleurs, lors de l'activation chimique, la carbonisation et l'activation sont réalisées simultanément. L'utilisation d'agents oxydants (tels que l'acide phosphorique (H_3PO_4), le chlorure de Zinc ($ZnCl_2$) ou l'acide sulfurique (H_2SO_4)) influence sur la décomposition pyrolytique, en jouant le rôle d'agent déshydratant. Les conditions d'activation (température, durée, agent d'activation) influencent fortement la structure du produit final. En effet, les agents oxydants chimiques inhibent la formation de goudron et la production de composés volatils (méthanol, acide acétique, etc...), conduisant ainsi à un meilleur rendement. Dans l'activation chimique la carbonisation et l'activation sont normalement réalisées à des températures plus basses.

➤ La carbonisation

La carbonisation est la décomposition thermique des matières carbonées : les espèces autres que le carbone sont éliminées. Cette étape s'effectue à des températures inférieures à $700^\circ C$ et sous un courant continu d'un gaz inerte (absence d'oxygène) (T. Mavlieva , SD. Genieva .2013) Lors de la carbonisation, la teneur en carbone du précurseur croît, l'oxygène et l'hydrogène étant éliminés sous l'effet de la chaleur. La carbonisation entraîne également une évolution de la structure du précurseur vers l'état cristallin du graphite, selon les conditions de traitement du matériau : plus la structure de celui-ci se rapproche de celle du graphite, plus elle est dite ordonnée. Les atomes de carbone restants se regroupent en réseaux aromatiques avec une structure en feuillet, lesquels s'arrangent entre eux d'une manière irrégulière laissant ainsi des interstices : c'est la porosité primaire du matériau carbonisé (R.Kumar ,M.A. Barakat,2013) .

II.2.2 Photocatalyse

La photocatalyse est un cas particulier de catalyse hétérogène déclenchée par l'irradiation de matériaux semi-conducteurs avec des photons d'énergie adaptés au solide. Elle permet l'oxydation rapide jusqu'à la minéralisation complète de nombreux composés organiques, azotés, etc. adsorbés sur le catalyseur. Il faut en effet qu'il y ait transfert de masse de polluant de la phase fluide vers la surface du catalyseur pour qu'il puisse y avoir réaction. L'adsorption

est la première étape nécessaire à toute réaction catalytique hétérogène. (Huchon, Raphael ,2006)

Elle est dite hétérogène si le photocatalyseur est dans un état physique différent de celui des polluants, il ne doit être ni consommé ni altéré.

II.2.2.1 Historique

Le terme Photocatalyse fait sa première apparition en 1910 dans la littérature russe par J. Plotnikow. Entre 1918 et 1927, Baur et Perret ont montré l'oxydation et/ou la réduction de substrat (AgNO_3) par une suspension de l'Oxyde de zinc (ZnO) irradiée sous lumière solaire. En 1956, Mashio et Alont ont observés l'auto-oxydation d'alcools et la formation de H_2O_2 dans un milieu contenant du TiO_2 . En France, la photocatalyse hétérogène fut introduite par Marc Landau en 1913 rapportant le pouvoir photocatalytique des sels d'uranium sur la dégradation de l'acide oxalique. A partir de 1970, le groupe de Teichner a développé le processus de la photocatalyse à Lyon par un grand nombre de travaux. Ses premières publications ont porté sur l'oxydation des paraffines et des oléfines sous irradiation UV, puis sur l'oxydation partielle et complète des hydrocarbures. Un autre tournant dans le domaine de la photocatalyse a été par la publication de l'étude menée par Fujishima et Honda en 1972 sur la photolyse de l'eau pour la production d'hydrogène. Les travaux de Frank et Bard en 1977 portant sur la décomposition des cyanures ont également marqué l'évolution de la photocatalyse.

II.2.2.2 Etapes de la photocatalyse

Le processus de la photocatalyse hétérogène peut se décomposer en 5 étapes indépendantes comme tout procédé de catalyse hétérogène à savoir :

- 1- Transfert du ou des réactifs de la phase fluide vers la surface du catalyseur
- 2- Adsorption d'au moins d'un réactif
- 3- Réactions en phase adsorbée
- 4- Désorption des produits intermédiaires et/ou finals
- 5- Transfert de ces produits de la région de surface dans la phase fluide. (J.M. Herrmann,1999).

Les Procédés d'Oxydation Avancées (POAs) émergent comme une nouvelle technologie alternative et prometteuse dans le domaine de la dépollution des eaux usées. Ces procédés reposent sur la formation in situ des radicaux hydroxyles qui possèdent un pouvoir oxydant supérieur à celui des oxydants traditionnels tels que le dichlore (Cl_2), le dioxyde de

chlore(ClO_2) ou O_3 . Ces radicaux sont capables de décomposer les molécules organiques les plus récalcitrantes en molécules biologiquement dégradables ou en composés minéraux tels que CO_2 et H_2O . Parmi ces procédés, la photocatalyse hétérogène est considérée comme la technique la plus efficace dont la production des radicaux hydroxyles $\cdot\text{OH}$ et par conséquent la plus appropriée dans le domaine de la dépollution des eaux usées (Ridha Djellabi,2015).

II.2.2.3 Les matériaux semi-conducteurs :

Plusieurs semi-conducteurs ont été testés dans la photocatalyse comme TiO_2 , le ZnO , le Sulfure de zinc (ZnS), le Trioxyde de tungstène(WO_3), le Phosphure de gallium(GaP), le Oxyde de fer III (Fe_2O_3) et Sulfure de cadmium (CdS)(S. Chatterjee et al ,1994 ; S. Feng et al,2008 ; M. Qamar et al,2009 ; Suja P et al,2010 ; B. Neppolian et al,1999 ; J.M. Herrmann et al,1999 ; J.-M. Herrmann et al,1983). Les semi-conducteurs CdS et GaP ont l'avantage d'absorber par rapport au TiO_2 une fraction plus importante du spectre solaire, mais malheureusement ces semi-conducteurs sont instables durant l'oxydation photo catalytique. Le TiO_2 , au contraire, est stable et constitue un bon compromis entre efficacité et stabilité. C'est le semi-conducteur le plus utilisé en photocatalyse hétérogène en raison de son faible coût et sa grande efficacité à minéraliser des polluants organiques (D.M. Blake,2000) Plusieurs auteurs ont trouvé une efficacité photo catalytique plus importante en présence de TiO_2 (Suja P et al,2010 ; B. Neppolian et al,1999 ; J.-M. Herrmann et al,1983).

En photocatalyse, le catalyseur utilisé est un semi-conducteur. A la différence d'un conducteur métallique qui possède un continuum d'états électroniques, un semi-conducteur se caractérise par une série de niveaux énergétiquement clos, en particulier une bande interdite (BI ou « band gap »). L'énergie de gap de quelques eV sépare la bande occupée de plus haute énergie (la bande de valence, B_v) de la bande de conduction (vide a l'état fondamental, B_c) (M. Haddou,2010).

De manière générale, les semi-conducteurs de couleur blanche sont très réactifs sous irradiations UV, le reste « semi-conducteurs de couleurs » sont fortement sensible et/ou excités dans le domaine du visible.

Ci-dessous un tableau comportant les valeurs de l'énergie de gap et longueur d'onde d'activation des différents semi-conducteurs.

Tableau 7: Energie de gap et longueur d'onde d'activation des différents semi conducteurs (S. Malato,1999).

Semi-conducteurs	Energie de gap(eV)	Longueur d'onde (nm)
BaTiO₃	3,3	375
CdO	2,1	590
CdS	2,5	497
CdSe	1,7	730
Fe₂O₃	2,2	565
GaAs	1,4	887
GaP	2,3	540
SnO₂	3,9	318
SrTiO₃	3,4	365
TiO₂	3,2	390
WO₃	2,8	443
ZnO	3,2	390
ZnS	3,7	336

- **Le dioxyde de Titane (TiO₂)**

Le photocatalyseur le plus utilisé en traitement d'eau résiduaire industrielle est le dioxyde de titane (TiO₂) Découvert en 1791 par William Gregor. Ce semi-conducteur est un composé insoluble, non toxique et moins coûteux que d'autres catalyseurs tels que ZnO, Fe₂O₃, CdS ou ZnS (Herrmann J.M et al,1999 ; I.K. Konstantinou et al,2002). Il n'absorbe pas la lumière dans le spectre du visible, mais seulement dans le domaine UV, typiquement $\lambda < 387$ nm (Samiha Hammami,2008). C'est un produit utilisé dans différents domaines, notamment dans les peintures, les plastiques et l'industrie du papier comme pigment blanc. Il rentre également dans la fabrication des produits pharmaceutiques tels que les dentifrices, excipient pour comprimés et gélules ou encore dans l'agroalimentaire comme colorant (Lamri Naidja,2010). Le TiO₂ est une poudre blanche lumineuse (Baillon Fabien,2002) existe sous plusieurs formes allotropiques selon la température d'élaboration dont les plus courantes sont l'anatase, brookite et rutile L'anatase (structure tétragonale) est prédominant lorsque la température est inférieure à 600°C. A mesure que la température augmente, la forme brookite instable (structure orthorhombique) se forme. La forme rutile (structure tétragonale) devient prédominante autour de 900°C. L'anatase et le rutile sont les structures les plus couramment utilisées en photocatalyse, avec une meilleure activité de la structure anatase (Meguedad Karima,2012 ;D.S.Muggli et L. Ding,2001 ;T. Ohno et al,2001 ;M. Formenti et al 1970). Les deux structures peuvent être décrites sous la forme de chaînes d'octaèdres de TiO₆, le centre de l'octaèdre est occupé par le Ti⁴⁺ et les six sommets de l'octaèdre sont des atomes

d'oxygène. L'arrangement géométrique des octaèdres dans la structure rutile et anatase est différent. Dans la forme anatase les octaèdres s'arrangent de façon à donner un réseau cristallin de maille élémentaire hexagonale compacte, et dans le cristal TiO_2 - rutile la maille élémentaire est un cubique à faces centrés (le Ti^{4+} occupe le centre et les sommets du cube, le centre des huit faces du cube sont occupées par les atomes oxygènes). Les structures cristallines de la forme anatase et rutile sont présentées sur (la figure 15)

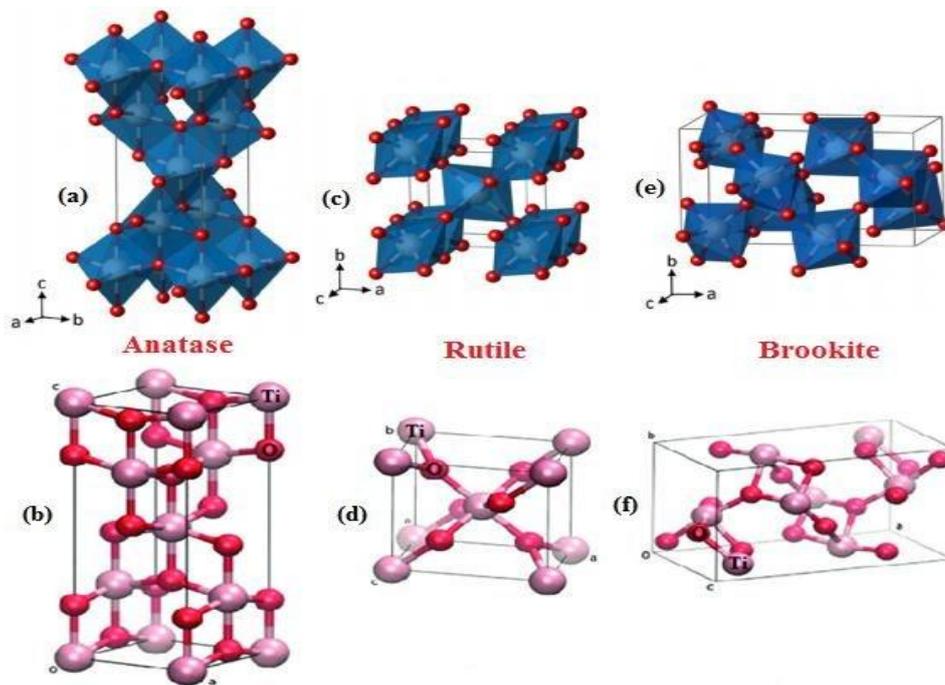


Figure 15: Structure cristalline des différents polymorphes de dioxyde de titane : (a,b) Anatase, (c,d) Rutile, (e,f) Brookite(Scarpelli et al., 2018).

II.2.2.4 La photocatalyse hétérogène avec TiO_2

En 1972, Fujishima et Honda ont mis en évidence la décomposition de l'eau en hydrogène et en oxygène en utilisant des électrodes de dioxyde de titane (TiO_2 sous forme rutile) irradiées sous rayonnement Ultra-Violet (UV). Depuis cette découverte, La photocatalyse avec TiO_2 peut aussi fonctionner en utilisant des rayonnements solaires(contenant 4% des UV) comme source d'énergie (K. Maeda,2011) pour éliminer les polluants dans l'air et l'eau (A. Fujishima et al,2000 ; A. Fujishima et al ,2008).

a) Principe

La photocatalyse hétérogène repose sur l'excitation d'un semi-conducteur jouant le rôle de catalyseur par un rayonnement lumineux de longueur d'onde inférieur à 387 nm. La structure électronique des semi-conducteurs est caractérisée par une bande de valence entièrement

remplie, et une bande de conduction complètement vide (M. Trillas et al,1996). On peut schématiser le processus en quatre étapes successives :

- **Production de paires électron / trou**

Sous l'effet d'une irradiation UV, dont l'énergie des photons est supérieure ou égale à la différence d'énergie entre les bandes de valence et de conduction, un électron de la bande de valence passe dans la bande de conduction (noté e^- CB), laissant un trou dans la bande de valence (noté h^+ VB). Il y a alors création d'un site d'oxydation appelé trou positif (h^+) au niveau de la bande de valence et d'un site de réduction avec libération d'un électron (e^-) dans la bande de conduction (réaction II.8)



- **Séparation des électrons et des trous**

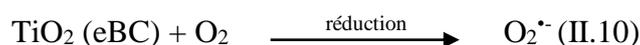
La durée de vie des paires (e^- / h^+) est de quelques nanosecondes et leur recombinaison s'accompagne d'un dégagement de chaleur (réaction II.9).



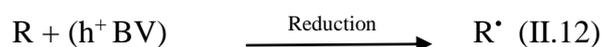
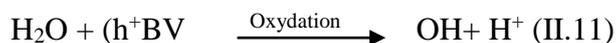
Pour que la photocatalyse soit efficace, il faut limiter la recombinaison des charges.

- **Réactions d'oxydation et de réduction**

Les électrons qui se trouvent dans la bande de conduction avec des accepteurs tels que le dioxygène peuvent réduire l'oxygène dissous avec formation d'ion superoxyde radicalaire $\text{O}_2^{\cdot-}$ (Zakaria Redouane Salah,2010). La réaction (II.10) limite la recombinaison des charges.



D'autre part, les trous positifs (h^+) sont capables d'oxyder H_2O (réaction 4), en radical hydroxyle ($\cdot\text{OH}$) ainsi les polluants R en R^{\cdot} (réaction II.12).



- **Dégradation des molécules organiques**

Les $\cdot\text{OH}$, $\text{O}_2^{\cdot-}$, R^{\cdot} sont des radicaux très oxydants et peuvent décomposer des composés tels que les colorants. L'eau et le dioxyde de carbone sont les produits finaux (Chaker Hanane,2016)

(La figure 16) résume les différentes réactions au niveau du catalyseur (TiO_2) tout en expliquant la dégradation des polluants.

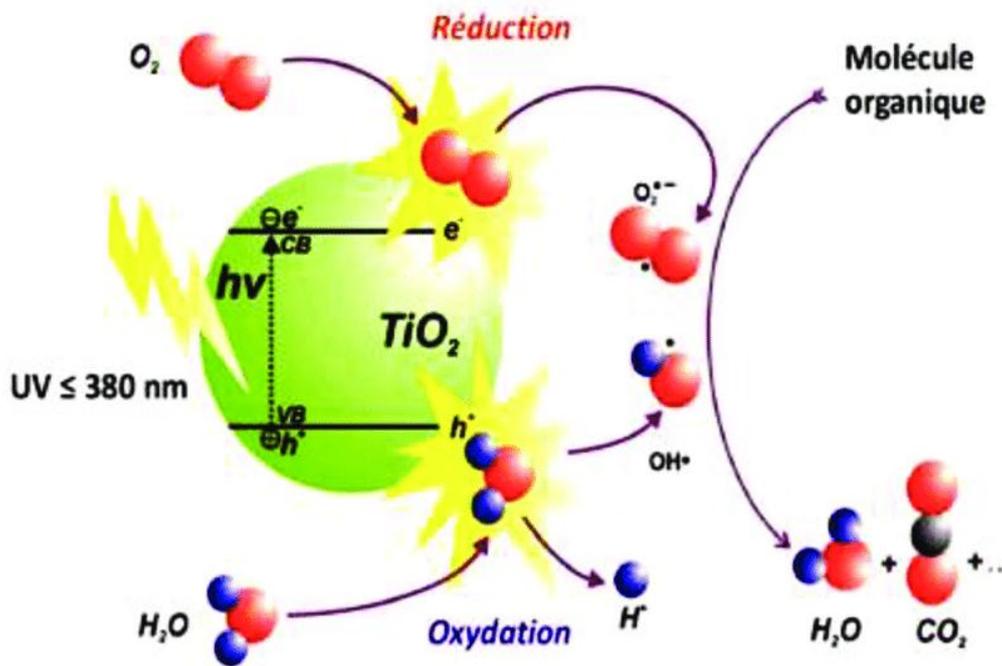


Figure 16: Schéma de la photocatalyse avec le dioxyde de titane

Conclusion

Nombreuses sont les techniques de séparation de nos jours : les techniques de séparation membranaires, l'oxydation chimique ... l'inconvénient avec ces techniques tels le colmatage, l'ajout de produits chimiques qui à leur tour peuvent polluer l'eau, la demande d'un apport important d'énergie rendent leur utilisation un peu compliquée surtout à l'échelle industrielle.

L'adsorption est donc de loin la technique la plus efficace pour piéger les colorants, combinée à la photocatalyse qui le détruira par la suite, cela assurera donc une bonne élimination de la pollution.

Liste des références du chapitre II :

A. Demirbas, “Charbons actifs à base agricole pour l'élimination des colorants des solutions aqueuses”, *Journal of Hazardous Materials*, 1-9, (2009), pp 167.

A. Fujishima and K. Honda, “Electrochemical Photolysis of water at a Semiconductor Electrode,” *Nature*, vol. (5358), no. 238, (1972), pp. 37–38.

A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk, « Titanium dioxide photocatalysis. », *Journal of Photochemical and Photobiology C : Photochemistry Reviews*, Vol 1 ,(2000), pp 1-21.

A. Fujishima, Zhang, XT et Tryk, DA “Photocatalyse TiO₂ et phénomènes de surface associés”. *Rapports de science de surface*, vol 63, (2008), pp 515-582.

A.Tahar, J.M.Choubert, P.Molle et M.Coquery .« Matériaux adsorbants pour la rétention et le traitement de substances pharmaceutiques et phytosanitaires – Caractéristiques et éléments de choix »; *Rapport bibliographique ; Cemagref ;* (2010) ; pp 14.

Avom J., KetchaMbadcam J., Matip M. R. L., Germain P., J, “Adsorption isotherme de l'acide acétique par des charbons d'origine végétale”, *African journal of science and technology*, vol 2, 2001, pp1-7.

B. Neppolian, S. Sakthivel, B. Arabindoo, M. Palanichamy, V. Murugesan, “Degradation of textile dye by solar light using TiO₂ and ZnO photocatalysts”, *Journal of Environmental Science and Health, Part A* 34 (1999) 1829-1838.

Baillon. F « Procédé de synthèse du dioxyde de Titane : analyse et modélisation des solutions Titane–sulfate ; influence des ultrasons sur la précipitation. », *Thèse de doctorat, École des Mines d'Albi-Carmaux, France* ,2002.

BAMBA. D, *Elimination du DIURON des eaux par des techniques utilisant les ressources naturelles de la côte d'ivoire : photocatalyse solaire et charbon actif de coques de noix de coco*, thèse de doctorat, Université de Cocody, Cote d'ivoire 2007.

Baur. E and A. Perret, “The action of light on dissolved silver salts in the presence of zinc oxide,” *Helv. Chem. act*, vol. 7, (1924), pp. 910–915.

Bellir K., Caractérisation de la rétention du cuivre par des matériaux naturels utilisés dans l'imperméabilisation des décharges, Thèse Magistère, Université MentouriConstantine,Algerie, 2002.

BENJAMIN E. :« Approche théorique et expérimentale de la filtration tangentielle de colloïdes : flux critique et colmatage ». Thèse de doctorat, université de Toulouse,France, 2003.

Chaker. H. « Synthèse et Modification post-synthétique de TiO₂ mésoporeux Application à la dégradation de polluants organiques. », thèse de doctorat, Université de Tlemcen,Algerie, 2016,

Chatkaew. T. « Procédés hybrides à membranes pour le prétraitement d'eau de mer avant dessalement par osmose inverse » thèse en vue de l'obtention du doctorat de l'université de Toulouse,France, 2009.

ChitourC.E ,Physico-chimie des surfaces : l'adsorption gaz-solide et liquide-solide. Tome 2, O.P.U (Alger) 2004.

D.M. Blake, Bibliography of work on the photocatalytic removal of hazardous compounds from water and air, National Technical Information Service. US Dept of Commerce. Springfield, USA. Update number 3 to January 1999.

D.S. Muggli, L. Ding, « photocatalytic performance of sulfated TiO₂ and Degussa p-25 TiO₂ during oxidation of organics ». Appl. Catalysis. B : Environ, Vol 32, (2001), 181-194.

Daoud T,Biosorption Simultanée du Plomb et du Fer sur une Biomasse Morte « La Streptomyces Rimosus », Ecole nationale polytechnique -ENP- 10 avenue Hassan Badi, El-Harrach Alger. 2007.

Demirbas A., Sari A., Isildak O., J. hazardous Materials B, vol 135, (2006), pp 226-231.

Destriau M., Dorthé G., Ben-Aim R. "Cinétique et dynamique chimique". Editions techni Paris, 1981.

Djaghri. N, Teichner. J. S. "Heterogeneous photocatalysis: the photooxidation of 2- methyl butane," J. Catal., vol. 62,(1980), pp. 99–106.

Dipa G., Krishna G. B., J. "Adsorption of methyleneblue on kaolinite", Applied Clay Science, vol 20, (2002), 295-300.

Formenti. M and Teichner. S.J, “Partial oxidation of paraffins and olefins by heterogeneous photocatalysis,” vol. 2, (1973) pp. 1011–1023,.

Francesca. S, Teresa F. Mastropietro, Teresa Poerio, Nicolas Godbert“Titanium Dioxide Material for a sustainable environment”, edited by Intech Open,2018.

G. Mahuzier, M. Hamon, D. Ferrier, P. Prognon, chimie analytique (Tome II), Masson Paris, (1999).197-201,

Giles C.H., MC Evant M., Nakhawas S.W. and Smith D. J., J. Chem. Soc., 3973, (1960)

Herrmann J.M, Guillard C, Arguello M, AgueraA,Tejedor A , Piedra L, Fernandez Alba A,« Photocatalytic degradation of pesticide pirimiphos-methyl. Determination of the reaction pathway and identification of intermediate products by various analytical methods », journal of Catalysis. Today Vol 54, (1999), 353-367.

Herrmann J.M, “Heterogeneous photocatalysis: Fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants”, Catalysis today 53 (1999) 115-129.

Herrmann J.M, C. Guillard, M. Arguello, A. Agüera, A. Tejedor, L. Piedra, A. Fernández-Alba, “Photocatalytic degradation of pesticide pirimiphos-methyls : Determination of the reaction pathway and identification of intermediate products by various analytical methods”, Catalysis today 54 (1999) 353-367.

Herrmann J.-M, M.-N.I.Mozzanega, P. Pichat, “Oxidation of oxalic acid in aqueous suspensions of semiconductors illuminated with UV or visible light”, Journal of Photochemistry 22 (1983) 333-343.

Huchon. R. Evaluation de l'activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différent support. Lyon : université claudobernard, 2006.

Hussein, A. S. &Alhadrami, G. A.“Effet of Enzyme Supplementation and diets containing Date pits on Growth and feed Utilization of Broiler Chicks.”, Agricultura and Marine Science 8(2) ,(2003), 67-71.

I.K. Konstantinou, T.A. Albanis « Photocatalytic transformation of pesticides in aqueous titanium dioxide suspensions using artificial and solar light intermediates and degradation pathways. », University of Ioannina, Ioannina 45110, Greece, (2002) ,319-335.

I. AIT KHALDOUN, « Optimisation du transport des cations Cu (II), Zn (II) et Cd (II) par le tri-n-butylphosphate (tbp) à travers les membranes d'affinité », mémoire pour obtenir diplôme de magister en chimie de l'environnement, université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, Algerie,2011.

K. Maeda, « Photocatalytic water splitting using semiconductor particles: History and recent developments », Journal. Photochemical. Photobiology. C, Vol 12 ,(2011), 237-268.

Lamri. N, « Elimination du Colorant Organique Orange II en solution Aqueuse, par voie Photochimique et par Adsorption », mémoire de magister, Université Mentouri de Constantine, (2010),43.

LOURGHI. L, Adsorption du furfural issue des rejets liquides de la raffinerie d'Arzew par charbon actif en poudre, Mémoire de Master,Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed-Boudiaf El Mnaouar, 2014.

M.Arias, Barral M. T., Mejuto J. C., “Improved adsorption of copper and cadmium on kaolin by the presence of humic acids”J. Chemosphere,vol 48,2002, pp 1081–1088.

M. Formenti, F. Juillet, S.J. Teichner, Comptes Rendus de l'Académie des Sciences deParis, Vol 270, (1970), 138-141.

M. Ghaedi, H. Hossainian, M. Montazerzohori, A. Shokrollahi. F. Shojaipour, “A novel acorn-based adsorbent for the removal of brilliant green”. Desalination 218, (2011), 226-233.

M. Haddou « Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène : procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse ». Thèse de doctorat, Toulouse 2010.

M. Landau, “Le phénomène de la photocatalyse,” Comptes Rendus Chim., vol. 156,(1913) pp 1894–1896.

M.P. Tavlieva, S. D. Genieva, V.G. Georgieva, L.T. Vlaev“ Kinetic study of brilliant green adsorption from aqueous solution onto white rice husk ash”, Journal of Colloid and Interface Science 409 (2013) 112–122.

M. Qamar, M.A. Gondal, Z.H. Yamani,“Synthesis of highly active nanocrystalline WO₃ and its application in laser-induced photocatalytic removal of a dye from water”, Catalysis Communications,vol 10 ,(2009), pp 1980-1984.

Meguedad. K., « Dégradation photocatalytique de colorants sur TiO₂ Dégussa p25 et argile pontée au titane. », thèse de doctorat, Université de Lyon, (2012), 23-24.

Molina. M, Sabio,. Rodriguez F .et al.“Development of porosity in combined phosphoric acid-carbon dioxide activation”. Carbon, vol 34, (1996),457-462.

Monarrez I. M.，“Rétention de pesticides dans les sols des dispositifs tampon, enherbés et boisés rôle des matières organiques”. Thèse doctorat, institue agronomique Paris - Grignon 2004.

Mouchet. P.，“Traitement des eaux avant utilisation. Substances dissoutes, Ed. Techniques Ingénieur, G 1 171, 2000.

O. Joseph, “Etude du potentiel d’utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par bio sorption d’effluents pollués”, thèse de doctorat, École doctorale Chimie de Lyon ,(2009) ,115-154 .

R. Kumar, M.A. Barakat. “Decolorization of hazardous brilliant green from aqueous solution using binary oxidized cactus fruit peel”. Chemical Engineering Journal 226 (2013) 377–383.

Ridha. D. « Contribution de la photocatalyse à l’élimination des polluants industriels. », thèse de doctorat, Université Badji mokhtar à Annaba, 10, 2015.

S. Chatterjee, S. Sarkar, S.N. Bhattacharyya, “Photodegradation of phenol by visible light in the presence of colloidal Fe₂O₃”, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 81 (1994) 199-203.

S. Feng, J. Zhao, Z. Zhu, “Kinetically restraining aggregation of ZnS nanocrystals and the effect on photocatalysis”, Materials Science and Engineering : B 150 (2008) 116-120.

S. N. Frank and A. J. Bard, “Heterogenous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous solutions at titanium dioxide powder,” J. Am. Chem. Soc., vol. 99, vo. 1, (1977), pp. 303–304.

S. Kato, F. Mashio, “No Title,” Abtr. B. Annu. Meet. Chem. Soc. Japan, , (1956)p. 223.

S. Malato, Solar photocatalytic decomposition of pentachlorophenol dissolved in water, Editorial CIEMAT, Madrid, Spain. 1999.

S.R. Shirsath, A.P. Patil, R. Patil, J. B. Naik, P.R. Gogate. S.H. Sonawane, "Removal of Brilliant Green from wastewater using conventional and ultrasonically prepared poly (acrylic acid) hydrogel loaded with kaolin clay: A comparative study", *Ultrasonics Sonochemistry* 20 (2013) 914–923.

S. Sahnoun. Synthèses, caractérisation et application des argiles organophiles, Thèse de Magister, Université du Sétif 2011.

Samih H., « Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée : application à la dépollution des rejets industriels. », Université Paris-Est et Université de Tunis-El Manar, thèse de doctorat, 2008.

Slejko E. L. and Dekker M., *Adsorption Technology ; A step by step approach to process avaluation and application* Chap 2, P 37 Ed M. Dekker, New York 1985.

Suja P. Devipriya, Suguna Yesodharan, "Photocatalytic degradation of phenol in water using TiO₂ and ZnO", vol 31 ,(2010) ,pp 247-249.

T. Ohno, K. Sarukawa, K. Tokieda, M. Matsumura, « Morphology of a TiO₂ photocatalyst (Degussa, P-25) consisting of anatase and rutile crystalline phases. » *Journal of Catalysis*, Vol 203, (2001), 82-86.

Tavlieva M, GenievaSD..Vlaev. "Kinetic study of brilliant green adsorption from aqueous solution onto white rice husk ash". *Journal of Colloid and Interface Science*, vol 409,(2013), pp 112– 122.

Trachi . M ,Bourfis N, et al, "Préparation et caractérisation d'un charbon actif à partir de la coquille d'amande (*Prunus amygdalus*) amère". *Biotechnologie, Agronomie, Société et Environnement* 18(4),(2014), 492-502.

Trillas. M, Peral J, Donèch X, « Photocatalyzed degradation of phenol, 2,4-Dichlorophenol, phenoxyacetic acid and 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid over Supported TiO₂ in a flow system. », *Journal. Chemical. Technology and Biotechnology*, University of Mumbai, India , (1996), 67.

Venkat S. Mane, P.V. Vijay Babu. "Studies on the adsorption of Brilliant Green dye from aqueous solution onto low-cost NaOH treated saw dust". *Desalination* 273 ,(2011) ,pp 321– 329.

Walker. A, Teichner. S. J, “Heterogeneous photocatalysis: Photooxidation of methyl butanol” J. Catal., vol. 50,(1977), pp 237–243.

Weber W. J., Mc Ginley R. M. and Katz L. E., J. Water. Research., 25, (1999),1499-1528.

Y. S. HO, G. Mckay., Sorption of dye from aqueous solution by peat. Chem. Eng. J. 70 ,1998.

YAHIAOUI. N, Etude de l’adsorption des composés phénoliques des margines d’olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif, Mémoire de Magister, Université MOULOUD MAMMERY; Tizi-Ouzou , 2012.

Zakaria .R. S, « Elimination d’un polluant Organique par photodégradation par des photo-inducteurs en phase homogène et hétérogène », mémoire de magister, Université Mentouri Constantine, 33-35. 2010.

Chapitre III :

**Valorisation de déchets
solides cas d'application :**

Noyaux de dattes

Chapitre III : Valorisation de déchets solides cas d'application : Noyaux de dattes

Introduction :

Le monde fait face à une pénurie de gestion des déchets qu'ils soient urbains, industriels, agroalimentaires, ... La valorisation des déchets solides revêt donc une grande importance pour une gestion efficace et durable.

III.1 Notion de valorisation

L'agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME) définit la valorisation comme "le ré-emploi, le recyclage ou toute autre action visant à obtenir, à partir de déchets, des matériaux réutilisables ou de l'énergie".

III.1.1 Définition des déchets

« Tout résidu d'un processus de production, de transformation ou d'utilisation, Toute substance, matériaux, produit ou plus généralement tout bien meuble abandonné ou que son détenteur destine à l'abandon » loi n°75-633 du 15 juillet 1975, modifié par la loi n° 92-646 du 13 juillet 1992.

« Les déchets sont tous les résidus d'un processus de production, de transformation ou de consommation, dont le propriétaire ou le détenteur a l'obligation de se défaire ou de l'éliminer. » Loi n° 01 - 19 du 12 décembre 2001

« Un déchet est un débris ou tous les restes sans valeur de quelque chose ou encore tout ce qui tombe d'une matière qu'on travail (exemple : un déchet radioactif). » Le dictionnaire LAROUSSE, 2011.

III.2 Les dattes

Le palmier dattier (*Phoenix dactylifera* L.) est la plus importante culture des zones arides et semi-arides. Il joue un rôle important dans la vie économique et social des populations de ces régions (Sedra, 2003).

La datte fait l'objet d'un commerce intérieur important, surtout la variété Deglet-Nour.

Les autres variétés, même si elles ne sont pas largement commercialisées sur les marchés, peuvent être transformées en divers produits alimentaires tel que : les farines de dattes, le sirop de dattes et le jus de dattes (Touzi, 2005).

Les sous-produits du palmier dattier (feuilles, tronc, noyaux, pédicelles, etc...) ont diverses utilisations dans les régions sahariennes. Les noyaux de dattes, en particulier, sont destinés à l'alimentation de bétail quand ils ne sont pas carrément jetés. De nombreux travaux de recherche sont consacrés à la valorisation du noyau de dattes sous différentes formes :

- Charbon actif (Alhamed et al., 2009),
- En médecine traditionnelle pour ses propriétés antimicrobienne et antivirale (Sabah et al., 2007),
- Préparation de l'acide citrique et de protéines (Al-Ogaidi et al., 1988).



Figure 17: Fruit de datte

III.2.1 Noyau de dattes

Le noyau est entouré d'un endocarpe parcheminé ; il est de forme allongée, plus ou moins volumineux, lisse ou pourvu de protubérances latérales en arêtes ou ailettes, avec un sillon ventral ; l'embryon est dorsal, sa consistance est dure et cornée (Dammak, I. et al,2007) Le noyau possède un albumen (endosperme) dur et corné dont l'embryon dorsal est toujours très petit par rapport à l'albumen (2 à 3 mm) (Darleen et al., 1985).



Figure 18:Noyau de datte

III.2.1.1 Composition chimique du noyau de dattes

- **Composition en matière protéique**

Il existe des protéines dans les noyaux de dattes, mais elles sont variables selon la région et les différents cultivars. Plusieurs études ont montré des teneurs allant de 2 à 7 % (Lecheb, 2010 ; Al Farsi et *al.*, 2007).

- **Composition en matière grasse**

Les noyaux de dattes sont très riches en matière grasse, et contiennent des acides gras saturés et insaturés, à une très grande diversité. Leur teneur varie entre 5 et 12% (Lecheb, 2010).

- **Teneur en sucres :**

Les noyaux des dattes comportent des sucres réducteurs et non réducteurs. De nombreuses études ont mis en valeur le contenu glucidique des Co-produits de dattes (Chaira, 2007 ; Lecheb, 2009 ; Munier, 1973;).

Seuls deux travaux sont réalisés par Ishurd et *al.* (2001) et Ishurd et *al.* (2003) ont mis en évidence la présence d'un galactomannane hydrosoluble et un hétéroxylane alcali-soluble dans les noyaux des dattes.

- **Teneur en Cendres**

La teneur en cendres dans les noyaux des dattes est faible, elle varie entre 0,89 et 1.16 % de la matière sèche (Munier, 1973 ;Besbes et *al.*, 2004 ; Al Farsi et *al.*, Lechab, 2010).

- **Contenu minéral**

Pour la matière minérale, la plupart des cultivars sont pauvre, et renferment des petites quantités entre 1,28% et 3,17% (Boudechiche et *al.*, 2009), mais les résultats des analyses de Chaira, (2007) et Besbes et *al.* (2004) à la variété Deglet-Nour et Allig pour les différents minéraux donnent une diversité comme : Na Fe P Zn Ca Mg...etc

- **Teneur en fibres :**

Selon les résultats des analyses d'Al Frasi et *al.* (2007), le contenu des noyaux en fibres est plus important que celui des autres parties du fruit. Ces composés ont été valorisés dans d'autres études (Al Frasi et *al.* 2007).

III.2.1.2 Fabrication du charbon actif à partir de noyau de datte

La propriété principale des charbons actifs semble liée à la présence de micropores responsables de leur pouvoir adsorbant tandis que les macropores et les mésopores s'apparentent à des conducteurs de fluides vers la surface interne (Addoun et *al.*, 2000).

Les précurseurs du charbon peuvent être d'origine botanique (les noyaux de fruits entre autres), minérale (charbon par exemple) ou issus de matériaux polymères (caoutchouc notamment) (Banat et *al.*, 2003). Selon Garcia (2002) environ 50% de charbon actif utilisé dans la pratique industrielle sont d'origine botanique.

Les déchets agricoles lignocellulosiques (substances organiques et inorganiques) contiennent des valeurs élevées en carbone (Banat et *al.*, 2003) sont considérés comme une bonne source de production du charbon actif (Haimour et Emeish, 2006). D'après Addoun et *al.* (2000), les résultats obtenus, montrent que la carbonisation de noyaux de dattes ; peuvent conduire à l'obtention de charbon actif, qui pourrait avoir des applications diverses : purification des gaz, élimination des phénols, traitement des eaux polluées et dans la pharmacologie (Bouchelta et *al.*, 2008).

Le charbon actif produit par les noyaux de dattes a une capacité d'adsorption élevée il permet d'éliminer le chrome (Cr) toxique de différentes solutions, due à sa caractéristique physico- chimique, (El Nemer et *al.*, 2007).

Conclusion

Le noyau de datte semble être un bon parti pour remplacer le charbon actif commercial vu ses caractéristiques. Le Quatrième chapitre nous éclairera plus grâce aux résultats des essais réalisés

Liste des références du chapitre III:

Al-Farsi M., Alasalvar C., Al-Abid C.M., Al-Shoaily K., Mansorah Al-Amry., Alrawahy F.,“Compositional and functional characteristics of dates, syrups, and there byproducts”. Food Chemistry, vol. 104, (2007) ,pp,943–947.

Al–Ogaidi, H. K., Khalifa, S., Hadi, H. & Al–Nakash, S,“Production of protein from date stone by *Aspergillus Oryzae*”,Journal of Agriculture and Water ResourcesResearch, **vol 4,**(1985),pp 197–206.

Addoun, A., Merzoug, Z. &Belhachemi, M. Préparation et caractérisation de matériaux à Grand pouvoir adsorbant. Thèse magistère. 2000.

Alhamed, Y. A. “Adsorption kinetics and performance of packed bed adorber for phenol removal using activated carbon from dates’ ’stones,Journal of Hazardous Materials,170 (2-3), (2009), 763–770

Banat, F., Al-Asheha, S. & Al-Makhadmeha, L. Evaluation of the use of raw and activated date pits as potential adsorbents for dye containing waters., Process Biochemistry 39 (2), (2003), pp193-202.

Besbes S., Christophe B., Claude D., Nour-Eddine D., Hamadi A.,Date seeds: chemical composition and characteristic profiles of the lipid fraction, Food Chemistry, vol. 84, (2004), pp. 577–584.

Bouchelta C., Mohamed S.M., Odile B., Jean –Pierre B., Preparation and characterization of activated carbon from date stones by physical activation with steam. J. Anal.App.pyrolysis, vol 82, (2008) ,pp 70-77.

Boudechiche, L., Araba, A., Tahar, A., Ouzrout, R.- Etude de la composition chimique des noyaux de dattes en vue d’une incorporation en alimentation animale. Institutd’Agronomie Centre Universitaire d’ElTarf, Algerie, 2009.

Chaira N., Ferchichi A., Mrabet A., Sghairoun M.,“Chemical Composition of the Flesh and the Pit of Date Palm Fruit and Radical Scavenging Activity of Their Extracts’ ’”. Pakistan Journal of Biological Sciences, vol 10,(2007), 2202-2207.

Dammak, I., Ben Abdallah, F., Boudaya, S., Besbes, S., Keskes, L., EL Gaied, A., Turki H., Attia, H. & Hentati, B. “Date seed oil limit oxidative injuries induced by hydrogen peroxide in human skin organ”, *Bio Factors* (29)(2007)137-145,.

Darleen, A., Demason, R., Sexton, M., Gor, M. A. N. & Reid, J. S. G. Structure and Biochemistry of Endosperm Breakdown in Date palm (*Phoenix dactylifera* L) Seeds., *Protoplasma* 126 ,(1985),pp159-167

El Nemer A., Khaled A., Abdelwahab O., El-SikailyA,“Treatment of wastewater containing toxic chromium using new activated carbon developed from date palm seed”, *J. Hazard. Mater*, 152 (1), (2007) , pp 263-275.

Garcia S, et al. A copper-responsive transcription factor, CRF1, mediates copper and cadmium resistance in *Yarrowialipolytica*., *J Biol Chem* 277(40) (2002) 37359-37368.

Haimour N.M., Emeish S. Utilization of date stone for production of activated carbon using phosphoric acid. *Waste Management*, vol.26, (2006), pp. 651–660.

Ishurd O., Ali Y., Wei W., Bashir. F., Ali A., Ashour A., Pan Y. - An alkali-soluble heteroxylan from seeds of *Phoenix dactylifera* L. *Carbohydrate Research*, Volume 338, Issue 15, (2003). pp 1609-1612.

Ishrud O., Zahid M., Zhou H., Pan Y. - A water-soluble galactomannan from the seeds of *Phoenix dactylifera* L. *Carbohydrate Research*, Vo 335, Issue 4, (2001). pp 297-301.

Lecheb F. - Extraction et caractérisation physico-chimique et biologique de la matière grasse du noyau des dattes : essai d'incorporation dans une crème cosmétique de soin. Thèse Magister, Université M'HAMED BOUGARA, Boumerdès. 114 p.

MUNIER P. “Le palmier dattier”. Ed G-P Maisonneuve, la rose. Paris. DAWSON V H W., 1963- Récolte et conditionnement des dattes. FAO ROME. (1973)

Sabah, A. A. Jassim, A. Naja, A. (). In vitro Evaluation of the Activity of an Extract of Date Palm (*Phoenix dactylifera*, L)Pits on a Pseudomonas Phage, *Hindawi*,vol 7,2007, p 1-6.

Sedra My, H., Lashermes, P., Trouslot, P., Combes, M. C. & Hamon, S.“Identification and genetic diversity analysis of date palm (*Phoenix dactylifera* L.) Varieties from Morocco using RAPD markers.”, *Euphytica* (103),2003,pp75-82.

Touzi, A. « Essai de la croissance de la levure *Saccharomyces cerevisiae* avec substitution de la source d'azote produit en Algérie ». Mémoire d'ingénieur I.N.A.T.A. Constantine, 2005, pp : 90.

Chapitre IV :
Etude comparative des
travaux antérieurs sur
l'adsorption et la
photocatalyse

Chapitre IV : Etude comparative des travaux antérieurs sur l'adsorption et la photocatalyse

Introduction

Plusieurs études ont été faites dans le but de traiter les effluents de colorants organiques que ce soit en utilisant l'adsorption ou la photocatalyse hétérogène (TiO₂ comme catalyseur en présence de rayonnement de visible/UV). Dans ce chapitre nous allons donc faire une étude comparative de plusieurs travaux réalisés dans le but de mettre l'accent sur les principaux facteurs influençant l'efficacité de la décoloration de notre polluant le bleu de méthylène. Nous avons donc choisi les auteurs suivants : **O. KHELIFI et al**, **A. Dbik et al**, **ML. LABED et al**, **M. Mazouz et al** pour l'adsorption et **SAIDIA Samia, Fatima Zahra Saidi, Laoubi Chaima et D. Y. Ammari et al** pour la photocatalyse ce choix a pour unique raison la bonne structuration de leurs travaux.

IV.1 Etude comparative sur l'adsorption

Pour cette partie de comparaison, nous avons choisi 2 articles et 2 mémoires dont leurs études sont basées sur les différents facteurs influençant l'efficacité de la décoloration du colorant bleu de méthylène par adsorption sur le charbon actif commercial et le charbon actif préparé à partir du noyau de datte. Les auteurs des 4 thèses sont comme suit : **O. KHELIFI et al**, 2016; **A. Dbik et al**, 2014; **ML. LABED et al**, 2017; **M. Mazouz et al**, 2017. Le tableau ci-dessous présente les conditions opératoires des différents travaux.

Tableau 8 : Conditions opératoires des travaux sur l'adsorption

Facteurs d'influences	O. KHELIFI et al, 2016	A. Dbik et al, 2014	M. LABED et al, 2017	M. Mazouz et al., 2017
Température	25°C	22°C	25°	20°C
pH	7.5	11	6.20	/
Tps de contact	60min	60min	100min	70min
[BM]	100mg/L	128mg/L	100mg/L	10mg/L
Masse de C.A	1g	3g	0.03g	10mg

IV.1.1 Khelifi et al.,2016

Khelifi et al, ont basés leurs études sur le charbon actif à base de Noyau de datte, ils ont témoigné l'influence des Paramètres influençant l'adsorption du BM, on a: la dose du biosorbant ,la concentration initiale du BM, la température, le temps de contact.

IV.1.1.1 Effet de la dose du biosorbant (Khelifi et al., 2016)

La dose du biosorbant est l'un des paramètres qui affectent fortement sur le processus d'adsorption. L'effet de la dose du biosorbant a été étudié dans l'intervalle 2-20 g L⁻¹ et l'évolution du taux d'élimination est représentée dans la Figure 19. Les résultats obtenus montrent que le taux d'élimination augmente progressivement avec l'augmentation de la dose du biosorbant, par contre la capacité d'adsorption diminue. Le taux d'élimination augmente de 83,8 jusqu'à 98,8 %, d'autre part la capacité d'adsorption diminue de 41,9 à 4,97 mg g⁻¹. Cette variation du taux d'élimination et de la capacité d'adsorption du bleu de méthylène peuvent être attribués au nombre de sites actifs d'adsorption et aux groupements fonctionnels à la surface du biosorbant. La dose d'adsorbant de 10 g L⁻¹ a été considérée comme la valeur optimale de la dose d'adsorbant.

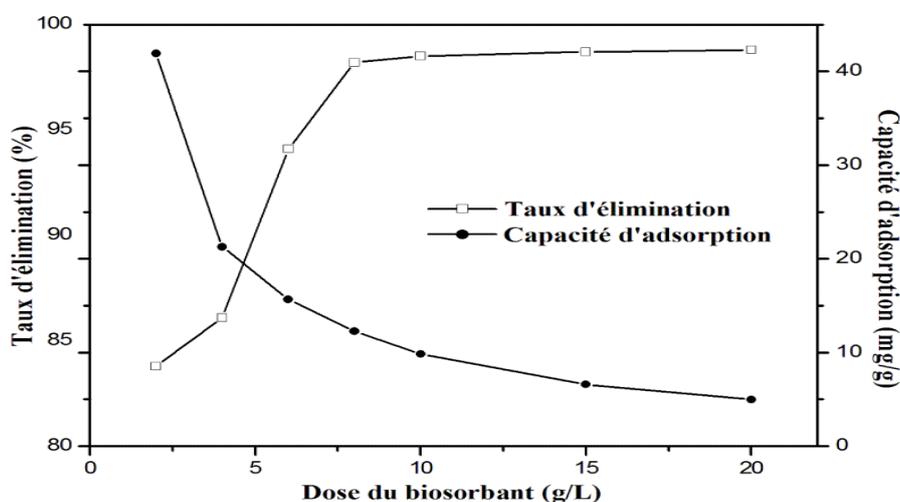


Figure 19: Effet de la dose du biosorbant sur l'adsorption du BM (C_0 : 100 mg L⁻¹ ; pH : 7,5 ; T : 25 °C ; t : 60 min).

IV.1.1.2 Effet de la concentration initiale du BM : (Khelifi; et al, 2016)

La (figure 20) représente l'effet de la concentration initiale du bleu de méthylène (10-100 mg L⁻¹) sur la capacité d'adsorption du biosorbant préparé. Ils remarquent que la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du bleu de méthylène.

La capacité d'adsorption de 0,475 à 4,42 mg g⁻¹ pourrait être attribuée au rapport entre les sites actifs disponibles d'adsorption et au nombre initial de molécules du BM.

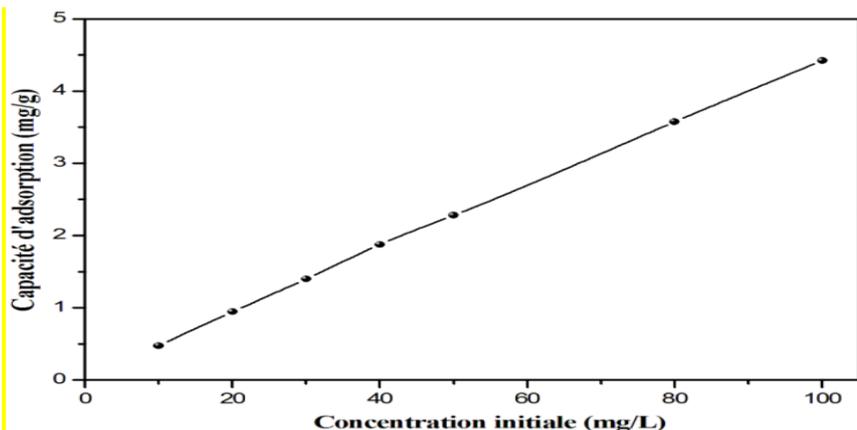


Figure 20 : Effet de la concentration initiale du BM sur la capacité d'adsorption du biosorbant ($m : 1 \text{ g}$; $pH : 7,5$; $T : 25 \text{ }^\circ\text{C}$; $t : 60 \text{ min}$).

IV.1.1.3 Effet de la température : (Khelifi; et al, 2016)

L'effet de la température a été étudié par (Khelifi et al) dans l'intervalle 25-55 °C et les résultats sont donnés dans la (figure 21). Les expériences ont été réalisées en mélangeant 1g du biosorbant avec la solution du BM (50 ml, 100 mg L⁻¹, pH normal). La figure 4 montre une diminution de la capacité d'adsorption du BM en fonction de l'augmentation de la température, elle diminue de 4,4 jusqu'à 4,29 mg g⁻¹ dans la gamme de température étudiée. L'élévation de la température défavorise le déroulement du phénomène d'adsorption. Donc les meilleurs résultats sont obtenus dans le domaine de la température ambiante.

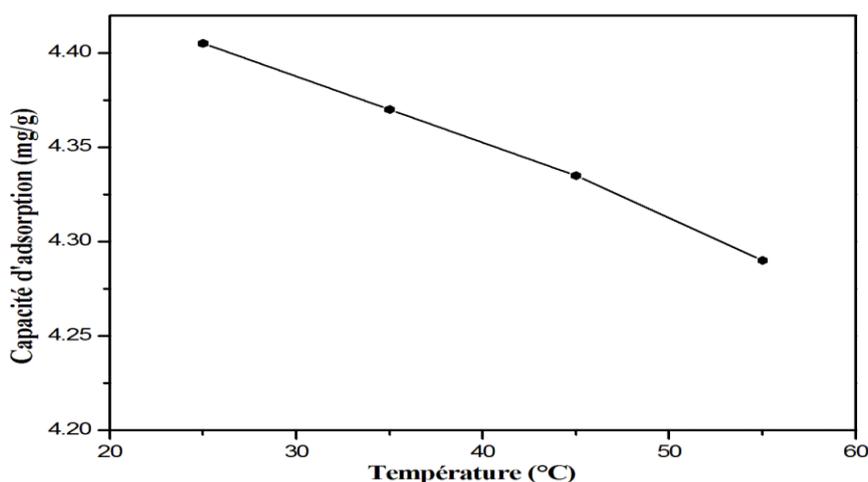


Figure 21: Effet de la température sur l'adsorption du BM ($C_0 : 100 \text{ mg L}^{-1}$; $m : 1 \text{ g}$; $pH : 7,5$; $t : 60 \text{ min}$).

IV.1.1.4 Effet du temps de contact :(Khelifi; et al, 2016)

L'effet du temps de contact sur le taux d'élimination du BM, a été étudié sur une gamme de 10 à 120 min et la variation de la capacité d'adsorption est représentée sur la (figure 22). Avec une concentration initiale de 100 mg L^{-1} , une dose de biosorbant 20 g L^{-1} et à température ambiante. Les résultats obtenus montrent que le taux d'élimination augmente rapidement pendant les 40 premières minutes, puis augmente lentement jusqu'à 60 minutes, puis il reste quasiment constant. La figure 3 montre que le taux d'élimination du BM a été atteint à 60 min avec 98,8 %, équivalent à une capacité d'adsorption de $4,9 \text{ mg g}^{-1}$. L'augmentation du taux d'élimination dans la première partie pourrait être due au transfert de masse externe qui est rapide. Puis, l'augmentation lente du taux d'élimination du bleu de méthylène jusqu'au temps d'équilibre qui est 60 min. Cela signifie qu'il y a un transfert de masse interne de l'adsorbant, ceci correspond généralement à un phénomène de diffusion dans la porosité interne de l'adsorbant.

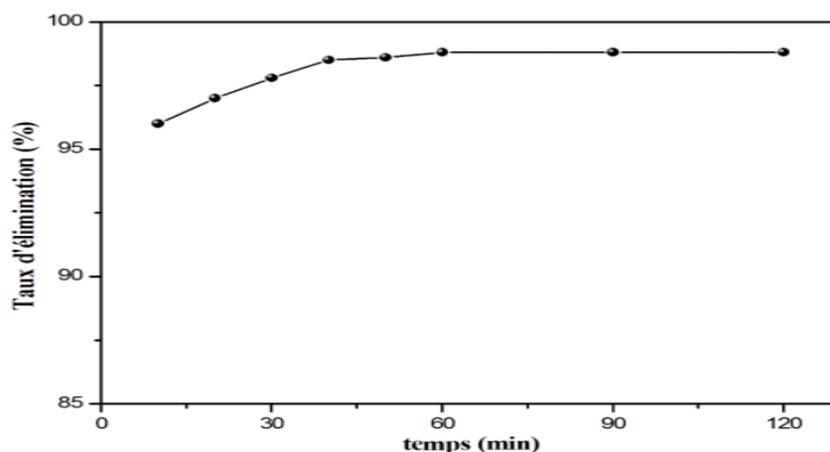


Figure 22: Effet du temps de contact sur l'adsorption du BM par le biosorbant préparé (C_0 : 100 mg L^{-1} ; m : 1 g ; pH : $7,5$; T : $25 \text{ }^\circ\text{C}$).

IV.1.2 Dbik et al.,2014

Dbik et al, ont choisi de faire cet article sur le CA à base de ND et étudier l'influence de la masse de l'adsorbant, la concentration initiale du BM, le pH et le temps de contact.

IV.1.2.1 Effet de la masse de l'adsorbant : (A. Dbik et al.,2014)

L'analyse de ces résultats montre que le rendement d'adsorption de BM augmente avec la masse d'adsorbant pour se stabiliser à une valeur proche de 3 g de ND.

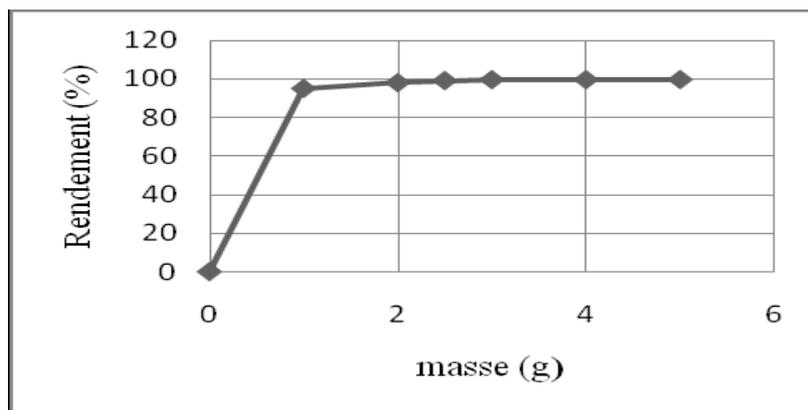


Figure 23: Effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption (temps de contact = 60 min ; $C_0 = 128 \text{ mg/L}$; $V = 50 \text{ mL}$; $T = 22 \pm 1^\circ \text{C}$).

IV.1.2.2 Effet de la concentration initiale de polluant sur l'adsorption: (A. Dbik et al., 2014)

En analysant ces résultats, ils remarquent que la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de BM. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption, ce qui signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption.

La (figure 24) correspond aux résultats obtenus.

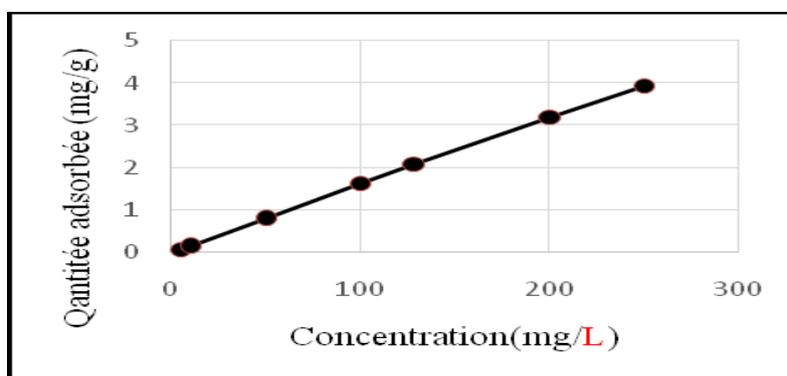


Figure 24: Effet de la concentration initiale BM sur la quantité adsorbée (temps de contact = 60 min ; $C_0 = 128 \text{ mg/L}$; $V = 50 \text{ mL}$; $T = 22 \pm 1^\circ \text{C}$; $m = 3 \text{ g}$).

IV.1.2.3 Effet de temps de contact : (A. Dbik et al., 2014)

Les résultats obtenus sont représentés sur la (figure 25). Dans les premières minutes la cinétique d'adsorption est très rapide, ce qui peut être expliqué par la disponibilité des sites actifs sur la surface de l'adsorbant. Ensuite elle devient plus lente jusqu'à atteindre l'équilibre après l'occupation de la majorité des sites par les ions de BM. Dans la suite de leur travail un temps de contact de 60 min paraît largement suffisant pour atteindre l'équilibre.

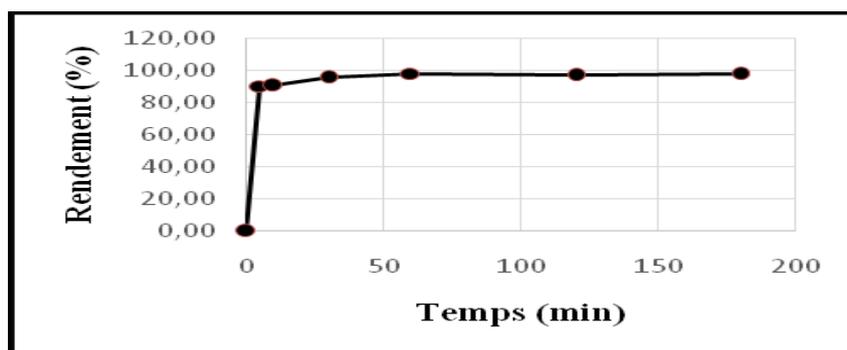


Figure 25: Effet du temps sur le rendement d'adsorption ($C_0 = 128 \text{ mg/L}$; $V = 50 \text{ mL}$; $T = 22 \pm 1^\circ \text{C}$; $m = 3 \text{ g}$).

IV.1.2.4 Effet de pH : (A. Dbik et al., 2014)

(La figure 26) présente les résultats obtenus au cours de cette étude.

Les résultats obtenus montrent que le milieu basique est plus tôt favorable à l'adsorption de BM sur le matériau étudié que le milieu acide. Cela peut être due au fait que l'ajout des protons H^+ , entraîne la neutralisation de la charge négative du matériau, ce qui défavorise l'adsorption du BM cationique en milieu très acide et inversement la favorise en milieu basique.

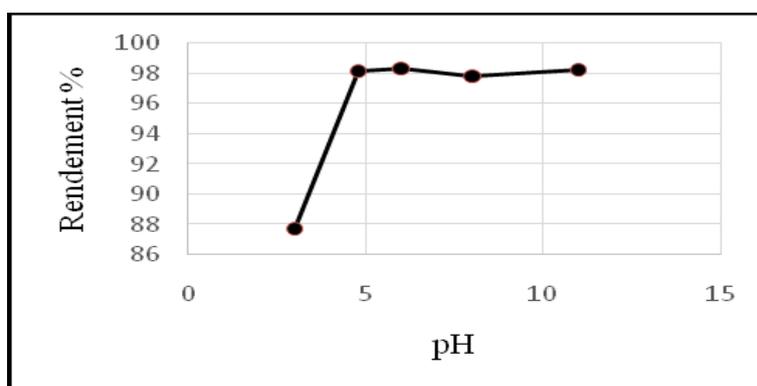


Figure 26: Effet du pH de la solution sur le rendement d'adsorption (temps de contact = 60 min ; $C_0 = 128 \text{ mg/L}$; $V = 50 \text{ mL}$; $T = 22 \pm 1^\circ \text{C}$; $m = 3 \text{ g}$).

IV.1.3 ML. LABED et al,2017

Labeled et al, dans leur thèse ils ont étudié l'influence de la quantité de l'adsorbant, la température, le temps de contact, le pH et la vitesse d'agitation sur l'adsorption du BM sur le CA commercial.

IV.1.3.1 Effet de la masse de l'adsorbant : (ML. LABED et al.,2017)

(La figure 27) leur donne la quantité du BM adsorbée à l'équilibre en fonction de la masse de l'adsorbant, ça montre que dans tous les cas, le pourcentage d'élimination des BM augmente lorsque la masse de l'adsorbant augmente. Ceci est facilement compréhensible, car l'augmentation de la masse de l'adsorbant augmente la surface spécifique et donc le nombre des sites disponibles d'adsorption pour conséquence l'augmentation de la quantité de colorant adsorbé. Bien que le pourcentage d'adsorption augmente avec l'augmentation de la dose d'adsorbant, La courbe de la Figure 27, montre que le pourcentage d'élimination des BM est pratiquement total (93 %)

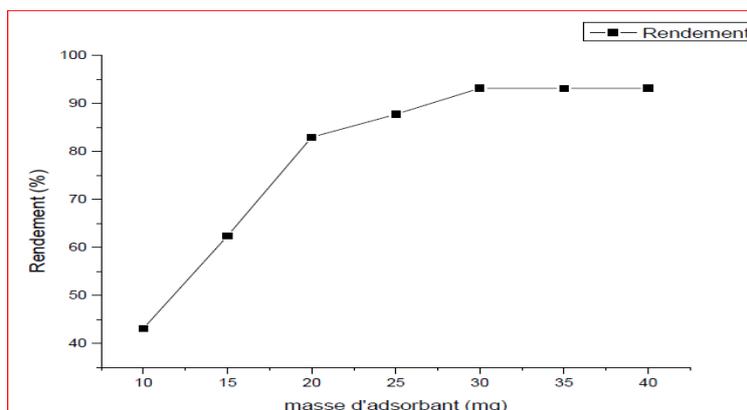


Figure 27: Influence de la masse sur l'adsorption du BM sur le C.A.P : $T=25^{\circ}\text{C}$; $\text{pH}=6,20$; $V_t= 500 \text{ tr/min}$

IV.1.3.2 Effet de la température : (ML. LABED et al.,2017)

À partir de la (figure 28) ils observent que la capacité d'adsorption montre afférentes tendances en fonction de la température. Au-dessous du temps d'équilibre (100min) une augmentation du temps mène à une faible augmentation dans la quantité adsorbée pour BM entre les différentes températures (25°C . 35°C . 45°C . 55°C) Cela justifie que les températures utilisées n'affectent pas le processus d'adsorption du BM de transfert de masse externe et transfert de masse interne après le temps d'équilibre (100min), la quantité adsorbée augmente

légèrement d'une manière régulière avec la température pour charbon actif. On constate donc qu'il n'y a pas une grande différence entre les quantités maximales adsorbées à ces températures, celle-ci montre que l'augmentation de la température dans la gamme [25-55 °C] n'influe pas beaucoup sur l'adsorption du BM sur le charbon.

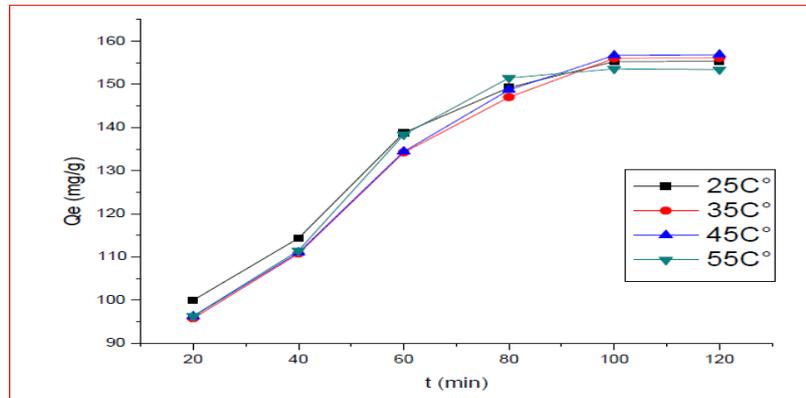


Figure 28: Influence de la température sur l'adsorption du BM sur le CA

IV.1.3.3 Cinétique d'adsorption (temps de contact) :(ML. LABED et al.,2017)

La (figure 29), représentent l'effet du temps de contact sur l'adsorption du bleu de méthylène.

Ils remarquent que la cinétique d'adsorption du BM présente deux étapes distinctes. La première étape est rapide et correspond au transfert de masse externe tandis que la seconde est lente et liée au phénomène de diffusion (transfert de masse interne). Ils considèrent que l'adsorption du BM sur la poudre de CA est un processus rapide, puisqu'on obtient un temps d'équilibre avoisinant de 100 min. Au-delà la quantité adsorbée reste pratiquement constante jusqu'à 120 min de la réaction. Dans la suite de leur étude, ils ont travaillé avec un temps de contact égal à 100 min.

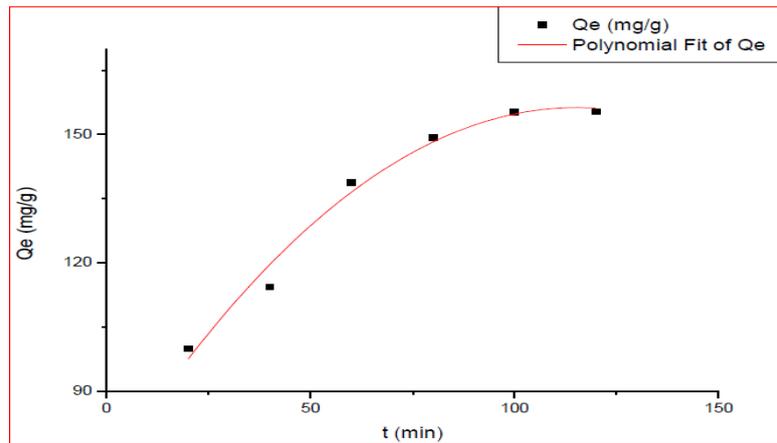


Figure 29: Cinétique d'adsorption du BM sur le C.A.P. ($T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$; $V=50\text{ ml}$; $\text{pH}= 6,20$; $V_t= 500\text{ tr/min}$)

IV.1.3.4 L'effet de pH : (ML. LABED et al.,2017)

L'effet de la variation du pH sur les taux d'adsorption en variant le pH de 3 à 9 a été étudié à partir des données et du graphique obtenu que les quantités adsorbées du bleu de méthylène (y) par rapport au pH (x).

Ils notent une hausse sensible du rendement d'adsorption dans la gamme de pH étudiée (3 à 6) respectivement de (103 mg/g), (140 mg/g) (Figure 30). Ils déduisent donc que la disponibilité des sites destinés à fixer les colorants anioniques est dépendante du pH.

En effet à pH acide, le nombre de sites actifs chargés négativement s'intensifie, ceci est dû à l'attraction électrostatique entre le colorant chargé négativement et la surface de l'adsorbant chargée positivement pouvant être par exemple, sous forme qui présentent des sites actifs. La capacité de fixation d'un colorant par un adsorbant est tributaire de la charge surfacique de l'adsorbant (Figure 30). La raison de choisir ces valeurs de pH pour étudier leur impact, il était évident que l'adsorption du bleu de méthylène était la plus élevée dans la gamme naturelle. Le pH optimal a été estimé à 6.

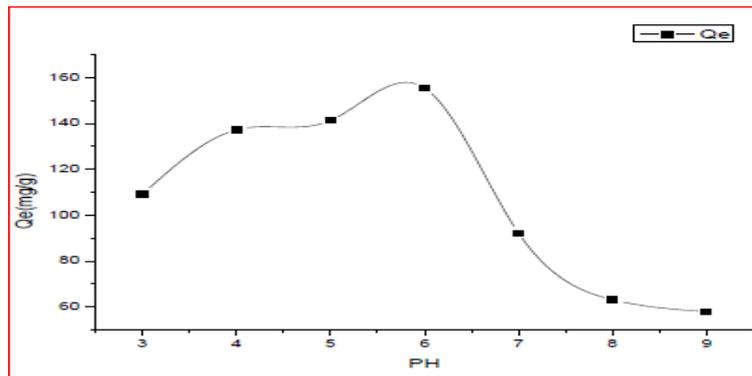


Figure 30: Influence du pH sur l'adsorption du BM sur le CA ($V=50\text{ml}$; $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ $V_t=500\text{ tr/min}$)

IV.1.3.5 Effet de la vitesse d'agitation : (ML. LABED et al.,2017)

La (figure 31), représente l'effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du bleu de méthylène.

D'après la (figure 31), ils remarquent que la meilleure vitesse d'agitation pour une bonne adsorption est 500 tr/min, A faible vitesse d'agitation, l'adsorption est minimale, cela est dû à la diffusion interne qui ralentit l'adsorption. Par contre, à grande vitesse, les deux étapes de diffusion (interne et externe) vont être négligées ce qui modifie le transfert de l'adsorbat vers les sites d'adsorption sur l'adsorbant.

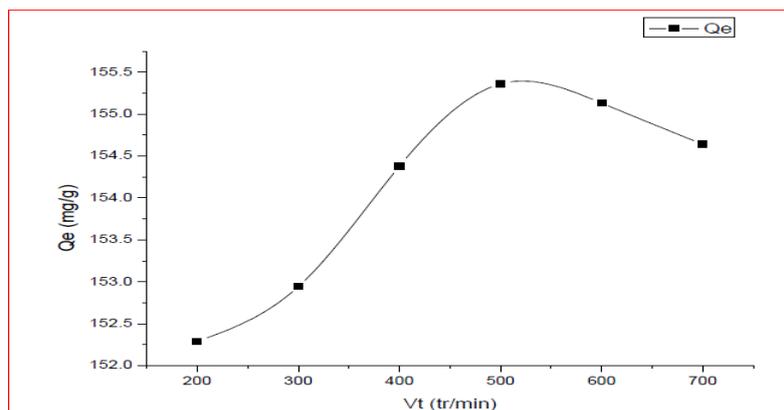


Figure 31: Influence de l'agitation sur l'adsorption du BM sur le CA

IV.1.4 Mazouz Manel et al.,2017

Mazouz Manel et al, ont démontré l'effet de la température sur l'adsorption du BM sur le CA commercial.

IV.1.4.1 Effet de la température sur l'équilibre d'adsorption de BM sur le charbon actif : (M. Mazouz et al.,2017)

Ils ont étudié la variation de la capacité d'adsorption en fonction du temps de contact à des températures de plus de 20°C.

Les résultats expérimentaux obtenus illustré dans la (figure 32), prouvent que ce paramètre affecte positivement ce processus.

Ils remarquent que l'effet de la température sur la capacité d'adsorption s'explique par le fait qu'une élévation de la température conduit à une augmentation considérable de la capacité d'adsorption, et qui devient de plus en plus efficace à des températures supérieures à 20 °C. Ce paramètre minimise ainsi les forces de répulsion qui sont trouvées à l'interface du milieu liquide-solide.

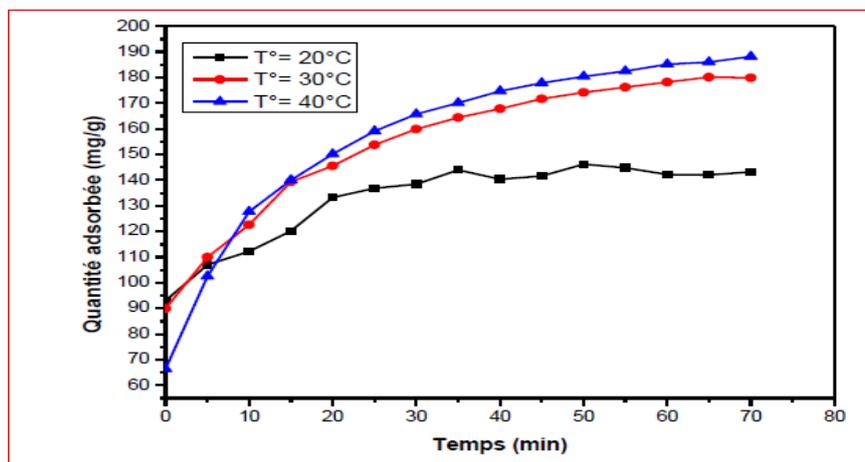


Figure 32: Variation du qt en fonction du temps de contact pour un charbon actif (T= 20, 30 et 40±1°C)

IV.1.5 Comparaison entre les travaux sur l'adsorption

Les auteurs ont travaillé dans des conditions opératoires différentes tels que la température, le pH, le temps de contact, la concentration du BM, la masse de l'adsorbant ...

- **Les expériences de Khelifi et al, et de LABED et al** montrent que :
 - ❖ L'élévation de la température défavorise le déroulement du phénomène d'adsorption sur le C.A à base de ND.
 - ❖ La température n'a pas trop d'influence sur l'adsorption du C.A commercial.
- **Les expériences de A. Dbik et al et de LABED et al** montrent que :

- ❖ Le milieu basique est plus favorable à l'adsorption de BM sur le ND que le milieu acide.
- ❖ Le milieu acide (acide faible) est favorable à l'adsorption de BM sur le CA commercial.
 - **Les expériences de Khelifi et al et de A. Dbik et al** montrent que :
- ❖ La capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du bleu de méthylène.
 - **Les expériences de LABED et al et de A. Dbik et al** montrent que :
- ❖ Le pourcentage d'élimination des BM augmente lorsque la masse de l'adsorbant (ND et CA) augmente.
 - **Les expériences de Khelifi et al et de LABED et al** montrent que :
- ❖ Le taux d'élimination de BM augmente rapidement pendant les premières minutes, puis augmente lentement après et au bout de 60min, c'est le temps d'équilibre pour le CA à base de ND et 100min pour le CA commercial. Donc le ND paraît être le meilleur pour un temps de contact minime.
 - **Les expériences de LABED et al** montrent que :
- ❖ Une forte vitesse d'agitation reste meilleure pour une bonne adsorption.

IV.2 Etude comparative sur la photocatalyse

Les auteurs suivants : **SAAIDIA Samia, Fatima Zahra Saidi, Laoubi Chaima et D. Y.Ammari et al** ont utilisé la photocatalyse hétérogène (TiO₂ comme catalyseur en présence de rayonnement de visible/UV) pour l'élimination du bleu de méthylène. Leurs études ont montré que les facteurs comme : la quantité et le type de TiO₂, la concentration en colorant, le pH, l'intensité et le type de source UV utilisée peuvent influencer sur l'efficacité de décoloration.

Le tableau ci-dessous regroupe les différentes conditions opératoires.

Tableau 9: Conditions opératoires des différents travaux sur la photocatalyse

S. Saaidia, 2018	FZ Saidi, 2013		C. Laoubi 2017	DY. Ammari et al, 2015
Type de catalyseur : TiO₂-PC₅₀₀ [TiO₂-PC]₅₀₀= 1 g L⁻¹ [BM]= 20 mg L⁻¹ pH= 5,8 T=30°C	Types de catalyseur : TiO₂anatase: -UV254: [MB]=5 mg/L; pH de milieu; T = 24 °C. -UV365: [MB]=5mg/L; pH du milieu; T = 24 °C. -UV solaire: pH du milieu; T = 35 °C ; E solaire = 1,54 W/cm ² .	Types de catalyseur : TiO₂-P25: -UV254: [MB]=5mg/L; pH de milieu; T = 22 °C. -UV365: [MB]=5mg/L; pH du milieu; T = 22 °C. -UV solaire : pH de milieu ; T = 35 °C ; E solaire = 1,54 W/cm ² .	Types de catalyseur : [BM] =7,9x10⁻³ g/L Sources lumineuses : UV₂₅₄ UV Solaire T=T ambiante.	Types de catalyseur : TiO₂-P25 [BM]=0,2.10⁻⁴mol/L Sources lumineuses : UV

IV.2.1 Article S. SAAIDIA et al, 2018

Dans sa thèse Saaidia Samia a démontré l'influence des paramètres influençant la dégradation photocatalytique du colorant BM par TiO₂- PC500/UV Parmi lesquels : La concentration du catalyseur, la concentration du colorant BM, le pH.

IV.2.1.1 La concentration du catalyseur (TiO₂-PC500)

L'oxyde de titane est considéré comme un candidat prometteur pour la destruction et l'élimination de divers confinements organiques dans l'eau.

Afin d'éviter l'utilisation de l'excès de photocatalyseur TiO₂, il est essentiel de connaître sa concentration optimale pour atteindre une grande efficacité photocatalytique. A cet effet, l'influence de la concentration du photocatalyseur TiO₂-PC500 a été étudiée par **Saaidia Samia** dans l'intervalle 0,5 - 4 g L⁻¹, et ce pour une concentration en substrat de 20 mg L⁻¹. Les résultats obtenus (figure 33) montrent que l'augmentation de la concentration de TiO₂ de 0,5 à 1 g L⁻¹ favorise la photodécoloration du BM. Lorsque la concentration de TiO₂ est égale à 2 g L⁻¹, le taux de photodécoloration régresse légèrement. Cependant, lorsqu'on augmente la concentration jusqu'à 4 g L⁻¹ l'efficacité de photodécoloration régresse sensiblement. Pour des raisons économiques et vue que la différence entre les taux de photodécoloration obtenus avec 1 g L⁻¹ et 2 g L⁻¹ en TiO₂, n'est pas très significative, ce qui explique le choix 1 g L⁻¹ comme concentration de TiO₂.

D'après elle la variation des taux photodécoloration et de minéralisation avec la concentration du TiO₂ peut être expliquée, tout d'abord par l'augmentation du nombre de sites du photocatalyseur avec la concentration de TiO₂ mais lorsque cette dernière est très élevée, la surface globale des grains devient importante pour constituer un écran à la radiation lumineuse incidente et par conséquent l'activité catalytique diminue.

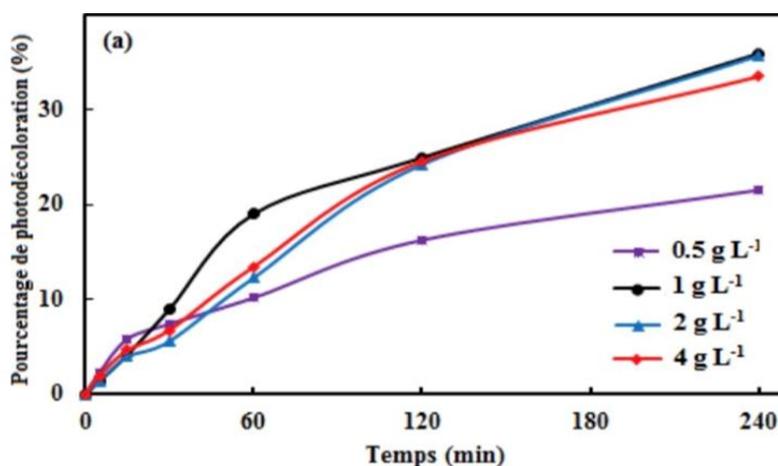


Figure 33: Influence de la concentration du TiO₂-PC500 sur le taux de décoloration : ([BM]= 20 mg L⁻¹ ; [TiO₂-PC₅₀₀] = 0,5- 4 g L⁻¹ ; pH= 5,8 et T=30°C).

IV.2.1.2 Influence de la concentration du colorant BM

L'étude cinétique de la réaction photocatalytique du colorant en fonction de la concentration initiale a été réalisée en faisant varier la concentration initiale du colorant BM de 10 à 100 mg L⁻¹ tandis que d'autres variables sont maintenues constantes. Les courbes présentées montrent que l'efficacité de la photodécoloration diminue avec l'augmentation de la concentration en colorant. En effet, lorsqu'on augmente la concentration de 10 à 100 mg L⁻¹ l'efficacité de décoloration diminue de 50,39 à 8,48%.

Plusieurs explications de ce comportement ont été envisagées :

- Premièrement, il est possible que la photogénération de trous h⁺ et/ou de radicaux [•]OH à la surface du catalyseur soit réduite à cause du recouvrement des sites actifs par le colorant.
- Une autre explication voudrait que l'absorption d'une quantité significative d'UV par les molécules de colorant plutôt que par la surface du TiO₂, diminue l'intensité du rayonnement absorbé au niveau du catalyseur, réduisant de ce fait l'efficacité de la réaction photocatalytique.

Somme toute la concentration initiale en colorant est grande, plus la surface du catalyseur disponible pour absorber des radiations et photogénérer plus de trous h⁺ et/ou de radicaux [•]OH est faible.

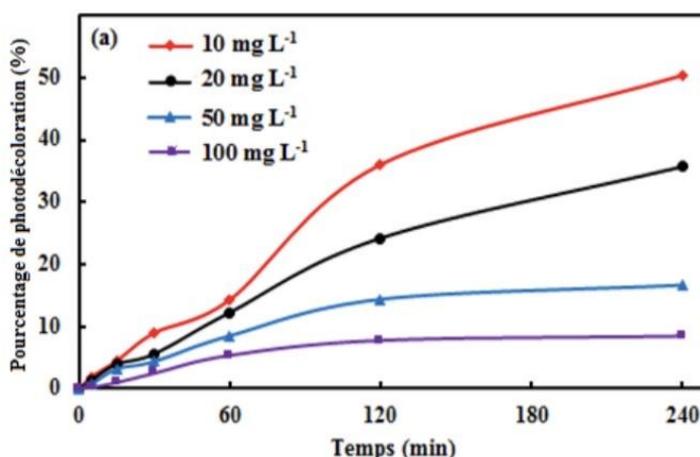
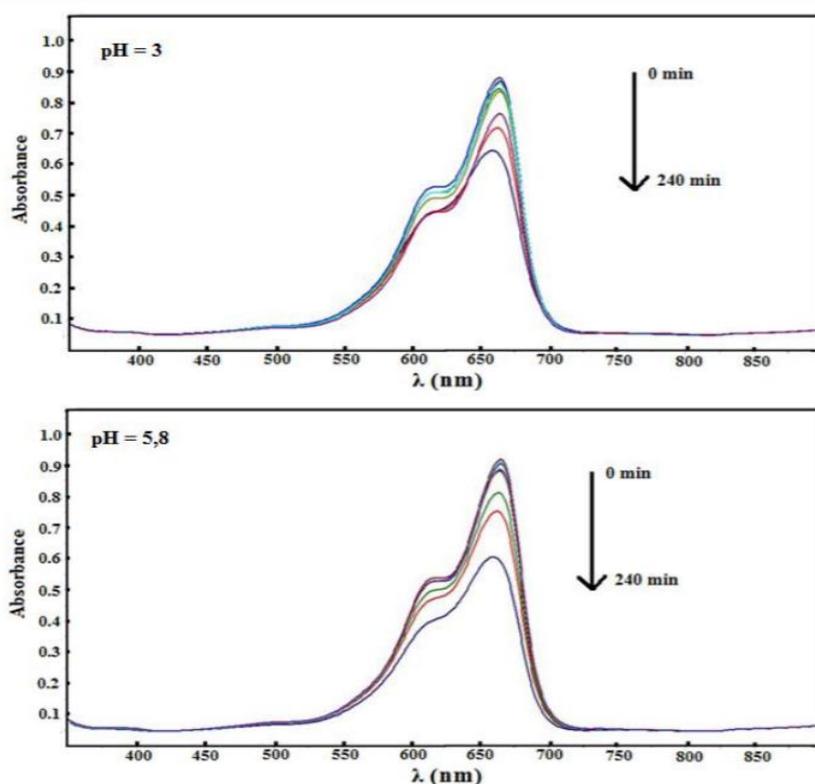


Figure 34: Influence de la concentration du colorant BM sur le taux de décoloration ([BM]= 10-100 mg L⁻¹ ; [TiO₂PC-500]= 1 g L⁻¹ ; pH = 5,8 et T=30°C).

IV.2.1.3 Influence du pH

Des expériences ont été réalisées afin de chercher la valeur de pH où la réaction de décoloration est plus rapide. Dans cette étude, l'effet du pH sur la photodégradation de BM a été examiné. Le pH initial du mélange réactionnel est ajusté à une valeur dans l'intervalle de 3 - 9 ($C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ et une dose de TiO_2 de 1 g L^{-1}). La photodécoloration de la solution de BM au cours du temps à différentes valeurs de pH est exprimée par la diminution progressive de l'absorbance (Figure 35). Les spectres enregistrés dans le domaine 350-900 nm et à différents pH montrent que la cinétique de photodécoloration à pH acide est moins rapide qu'à pH basique.



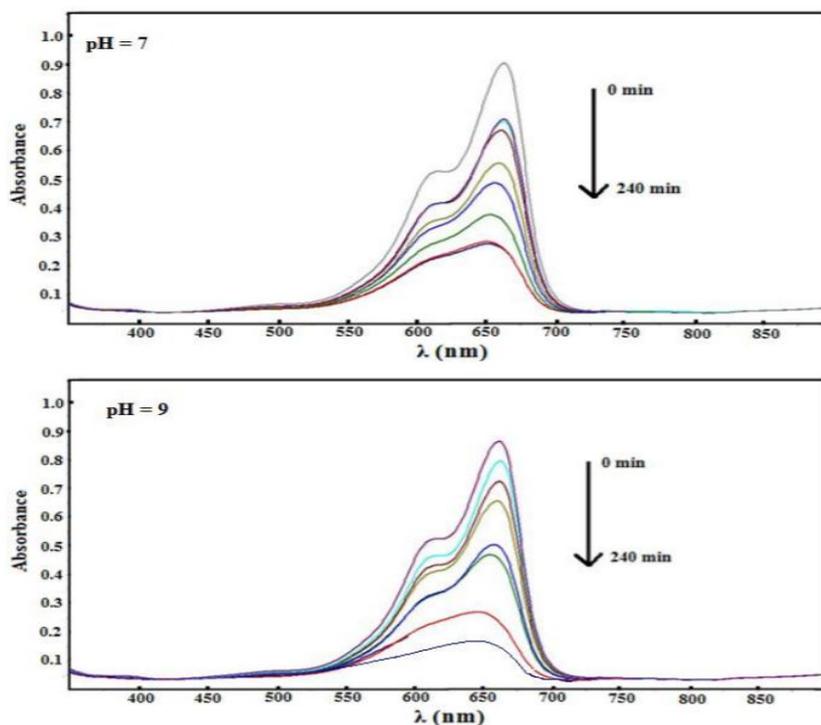


Figure 35: Evolution du spectre d'adsorption des solutions de bleu de méthylène à différents pH et sous irradiation UV à 365 nm et en présence de TiO_2 ($[\text{BM}] = 20 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{TiO}_2\text{-PC500}] = 1 \text{ g L}^{-1}$ et $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$).

IV.2.1.4 Influence de l'UV

Pour mettre en évidence l'importance du photocatalyseur TiO_2 dans des conditions de lumière UV pour la dégradation photocatalytique du polluant BM, des expériences de photolyse directe et de photocatalyse hétérogène ont été réalisées par Saaidia Samia sous éclairage externe polychromatique ($\lambda_{\text{max}} = 365 \text{ nm}$) sur une solution de BM de concentration initiale 20 mg L^{-1} . Les résultats obtenus sont représentés par les courbes de la (figure 36). Ainsi ils remarquent :

- Que l'irradiation de la solution en l'absence du photocatalyseur, conduit à une faible diminution de la concentration du colorant BM où le taux de décoloration atteint une valeur de 4,05%. A travers ce résultat, ils remarquent que l'efficacité de dégradation du BM par photolyse directe est faible.
- Qu'en présence de $\text{TiO}_2\text{-PC500}$ et de lumière UV, le taux de décoloration est plus élevé et il est égal à 35,93%. Ces résultats confirment la présence de la nature photocatalytique de la réaction. En effet, les particules de TiO_2 sont à l'origine de cette

activation qui, suite à l'absorption des radiations UV génèrent des espèces très réactives (les radicaux $\cdot\text{OH}$).

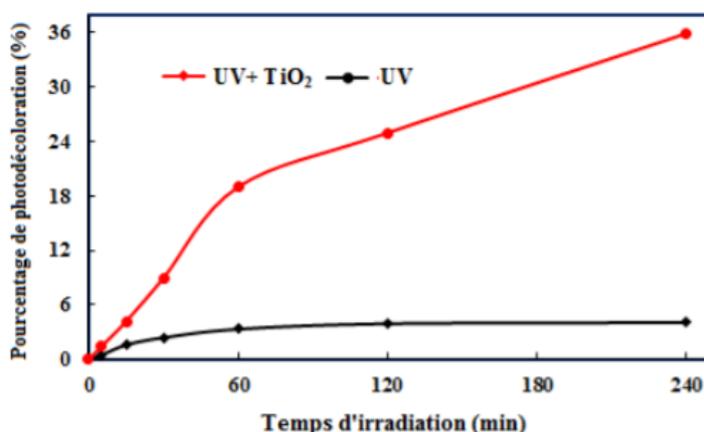


Figure 36: Cinétiques de décoloration du colorant BM par la photolyse directe et par photocatalyse ($[\text{BM}] = 20 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{TiO}_2] = 1 \text{ g L}^{-1}$; $\text{pH} = 5,8$; $T = 30^\circ\text{C}$ et temps de contact = 240 min)

IV.2.2 Fatima Zahra Saidi, 2013

Fatima Zahra Saidi dans sa thèse a étudié l'effet de la concentration et du type de catalyseur (anatase et P25) et la source UV (UV_{254} , UV_{365} et $\text{UV}_{\text{soilaire}}$) sur la dégradation du bleu de méthylène.

IV.2.2.1 Oxydation par $\text{UV}_{254}/\text{TiO}_2$

a) Dégradation du bleu de méthylène par $\text{UV}_{254}/\text{TiO}_2$ -anatase

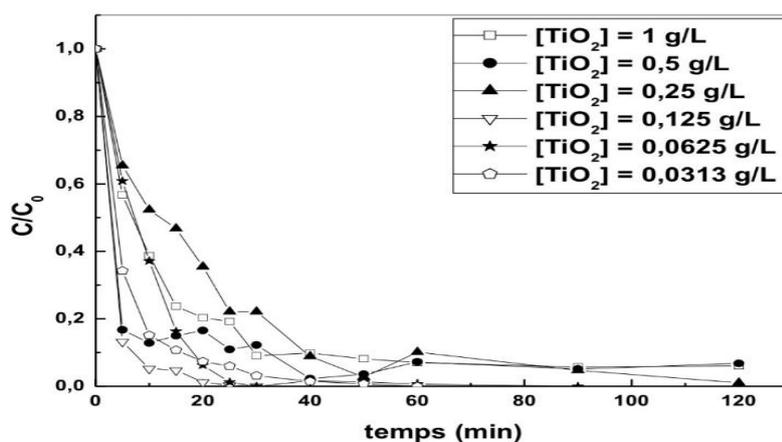


Figure 37: Effet de la concentration en TiO_2 de type anatase sur la dégradation du bleu de méthylène par le procédé $\text{UV}_{254}/\text{TiO}_2$. $[\text{MB}] = 5 \text{ mg/L}$; pH de milieu ; $T = 24^\circ\text{C}$.

Tableau 10: Rendements de dégradation du MB par le procédé photocatalytique hétérogène en fonction du $[\text{TiO}_2]$ anatase ($t = 30 \text{ min}$).

$[\text{TiO}_2]$ anatase (g/L)	Rendement (%)
1,0000	91,0
0,5000	87,8
0,2500	77,9
0,1250	100
0,0625	98,9
0,0313	96,9

Les résultats obtenus montrent que :

- Si $[\text{TiO}_2] > 0,125 \text{ g/L}$: l'efficacité de la dégradation diminue à cause de l'excès en catalyseur qui va empêcher la pénétration des rayons UV.
- Si $[\text{TiO}_2] < 0,125 \text{ g/L}$: la dégradation du colorant devient plus lente à cause de l'excès du colorant et la quantité du catalyseur ne suffit pas pour l'éliminer complètement.

b) Dégradation du bleu de méthylène par $\text{UV}_{254}/\text{TiO}_2\text{-P}_{25}$

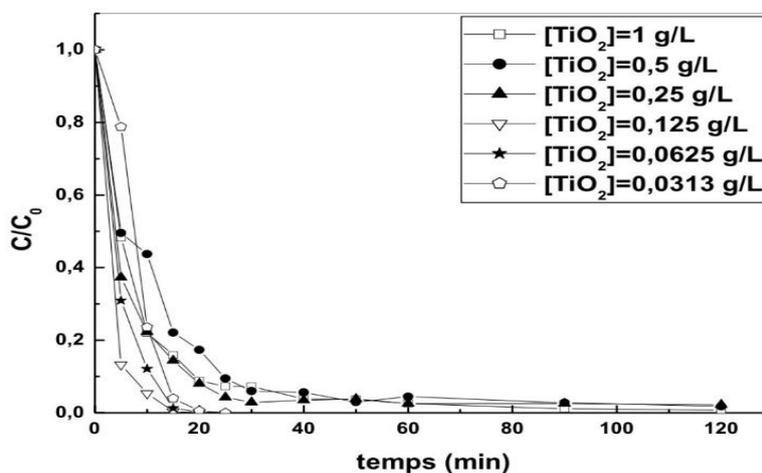


Figure 38: Effet de la concentration en TiO_2 de type P_{25} sur la dégradation du bleu de méthylène par le procédé $\text{UV}_{254}/\text{TiO}_2$. $[\text{MB}] = 5 \text{ mg/L}$; pH de milieu; $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$.

Tableau 11: Rendements de dégradation du MB par le procédé photocatalytique hétérogène en fonction du $[\text{TiO}_2]_{\text{P}_{25}}$ ($t = 25 \text{ min}$).

$[\text{TiO}_2]_{\text{P}_{25}}$ (G/L)	RENDEMENT (%)
1,0000	91,2
0,5000	82,7
0,2500	92,0
0,1250	100
0,0625	99,9
0,0313	100

La concentration de $[\text{TiO}_2]_{\text{P}_{25}}$ nécessaire pour la dégradation de notre colorant est trouvée égale à 0,0313 g/L. Au-delà de cette valeur la quantité du catalyseur est en excès par rapport à la concentration du bleu de méthylène.

IV.2.2.2 Oxydation par $\text{UV}_{365}/\text{TiO}_2$

a) Dégradation du bleu de méthylène par $\text{UV}_{365}/\text{TiO}_2$ -anatase

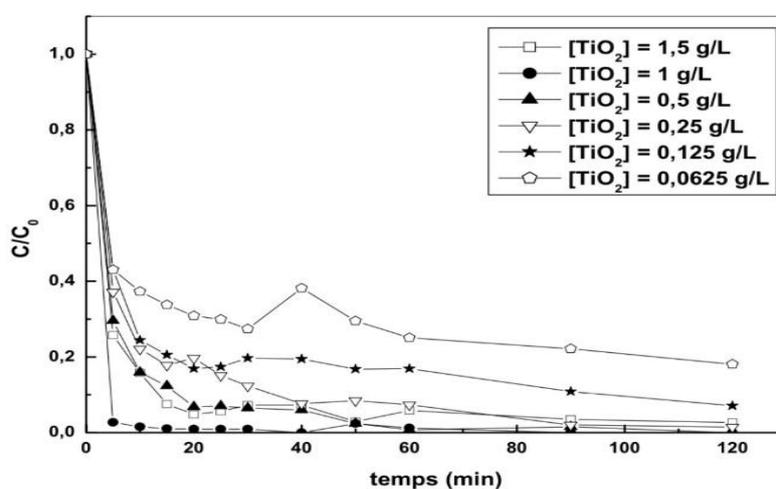


Figure 39: Effet de la concentration en TiO_2 de type anatase sur la dégradation du bleu de méthylène par le procédé $\text{UV}_{365}/\text{TiO}_2$. pH du milieu ; $[\text{MB}] = 5 \text{ mg/L}$; $T = 24 \text{ }^\circ\text{C}$.

Tableau 12: Rendements de dégradation du MB par le procédé $\text{UV}_{365}/\text{TiO}_2$ en fonction du $[\text{TiO}_2]$ anatase ($t = 90 \text{ min}$)

[TiO₂] anatase (g/L)	Rendement (%)
1,5000	96,5
1,0000	100
0,5000	98,5
0,2500	98,0
0,1250	89,2
0,0625	77,9

Nous remarquons, à partir les résultats ci-dessus, que la meilleure dégradation est obtenue avec une concentration de TiO₂ de 1g/L au bout de 90 min. Si la concentration en catalyseur augmente ou diminue au-delà de 1 g/L, la dégradation diminue, ce qui peut être expliqué par :

- [TiO₂] > 1 g/L : les particules du catalyseur peuvent s'agglomérer ce qui provoque une opacité du milieu et donc empêcher la pénétration des UV.
- [TiO₂] < 1 g/L : le colorant dans la solution occupe tous les sites de TiO₂ et donc la quantité du catalyseur devient insuffisante pour son élimination.

b) Dégradation du bleu de méthylène par UV₃₆₅/TiO₂-P₂₅

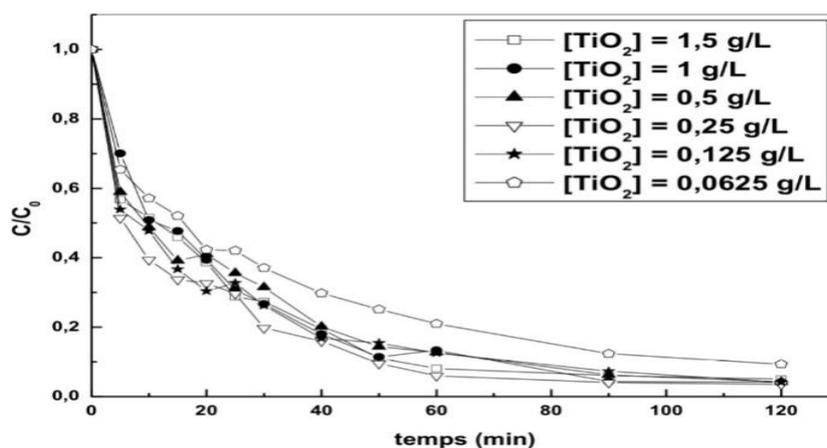


Figure 40: Effet de la concentration en TiO₂ de type P₂₅ sur la dégradation du bleu de méthylène par le procédé UV₃₆₅/TiO₂. pH du milieu ; T = 22 °C.

Tableau 13: Rendements de dégradation du MB par le procédé UV₃₆₅/TiO₂ en fonction du [TiO₂]_{P25}

[TiO ₂] _{P25} (G/L)	RENDEMENT (%)
1,5000	95,1
1,0000	95,9
0,5000	95,8
0,2500	96,5
0,1250	95,9
0,0625	90,7

La meilleure dégradation est obtenue avec une concentration de TiO₂ égale à 0,25 g/L en 120 min. Plus [TiO₂] augmente plus le rendement de dégradation diminue et la même chose si la concentration en catalyseur est inférieure à la valeur optimale.

IV.2.2.3 Oxydation par UV_{solaire}/TiO₂

Le traitement photocatalytique solaire se présente comme une technologie de choix pour la dépollution et l'intégration des eaux usées, car il s'agit d'un système performant mais simple et économique utilisant une énergie renouvelable.

a) Dégradation du bleu de méthylène par UV_{solaire}/TiO₂-anatase

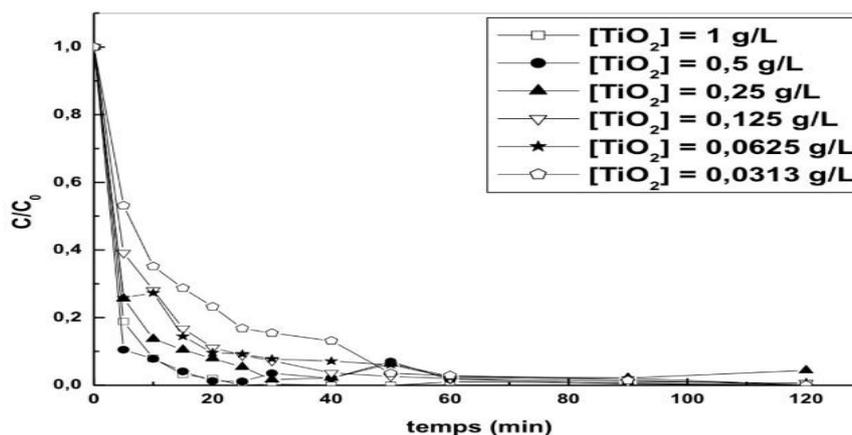


Figure 41: Effet de la concentration en TiO₂ de type anatase sur la dégradation du bleu de méthylène par le procédé UV_{solaire}/TiO₂. pH du milieu ; T = 35 °C ; E_{solaire} = 1,54 W/cm²

Tableau 14: Rendements de dégradation du MB par le procédé UV_{solaire}/TiO₂ en fonction du [TiO₂]anatase

[TiO ₂]anatase (G/L)	RENDEMENT (%)
1,0000	100
0,5000	100
0,2500	95,6
0,1250	99,3
0,0625	99,9
0,0313	99,9

Les résultats obtenus nous permettent de conclure que la dégradation du bleu de méthylène est efficace à des concentrations élevées (1 et 0,5 g/L) et très faibles (0,0625 et 0,0313 g/L) en TiO₂. D'ailleurs la concentration de TiO₂ égale à 0,25 g/L a donné le rendement le plus faible.

b) Dégradation du bleu de méthylène par UV₂₅₄/TiO₂-P₂₅

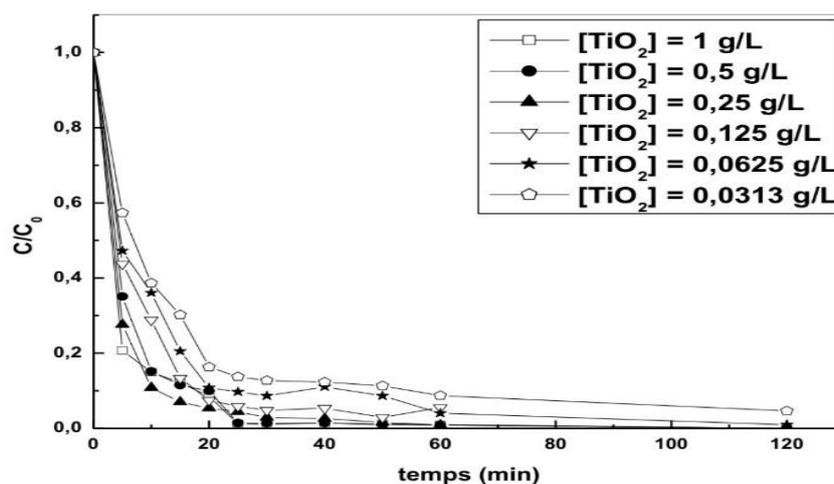


Figure 42: Effet de la concentration en TiO₂ de type P₂₅ sur la dégradation du bleu de méthylène par le procédé UV_{solaire}/TiO₂. pH de milieu ; T = 35 °C solaire = 1,54 W/cm².

Tableau 15: Rendements de dégradation du MB par le procédé UV_{sol}/TiO_2 en fonction du $[TiO_2]_{P_{25}}$

$[TiO_2]_{P_{25}}$ (g/L)	Rendement (%)
1,0000	100
0,5000	100
0,2500	100
0,1250	100
0,0625	99,0
0,0313	95,4

A des concentrations plus élevées en TiO_2 , la solution est devenue incolore au bout de 90 minutes. Nous avons pu constater à partir du tableau qu'à une concentration en catalyseur inférieure à 0,125 g/L l'efficacité de dégradation du bleu de méthylène diminue.

IV.2.2.4 Effet de la source d'excitation sur la photocatalyse hétérogène

la photocatalyse a été étudiée avec trois longueurs d'onde différentes et deux types de dioxyde de titane. Dans ce qui suit, Fatima Zahra Saidi, 2013 comparera ces paramètres entre eux.

a) La source lumineuse

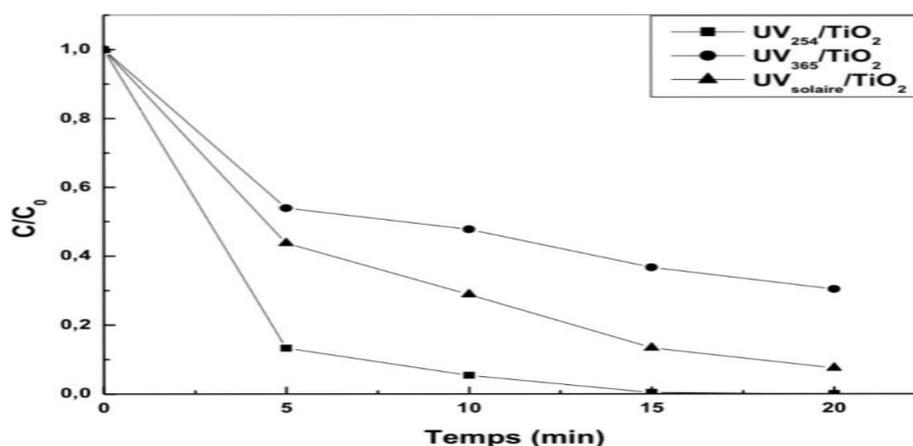


Figure 43: Comparaison de l'adsorption entre les longueurs d'ondes : 254 nm, 365 nm et le solaire. $[MB] = 5 \text{ mg/L}$; $[TiO_2] = 1 \text{ g/L}$.

Les ultraviolets artificiels de longueur d'onde égale à 254 nm sont efficaces pour l'excitation des molécules de TiO_2 et donc pour la dégradation du bleu de méthylène, par contre les UV_{365} sont trouvés moins efficaces même lorsqu'on les compare avec les UV naturels (solaire).

Si nous comparons seulement les UV artificiels, nous trouvons que la dégradation par les UV_{254} est plus rapide et efficace que celle effectuée par les irradiations UV_{365} . Ce fait pourrait être attribué au flux photonique incident émis par l'irradiation à 254 nm, qui est plus énergétique comparativement à celui émis à 365 nm et au coefficient d'absorption molaire ($254 > 365$).

b) Le type du catalyseur

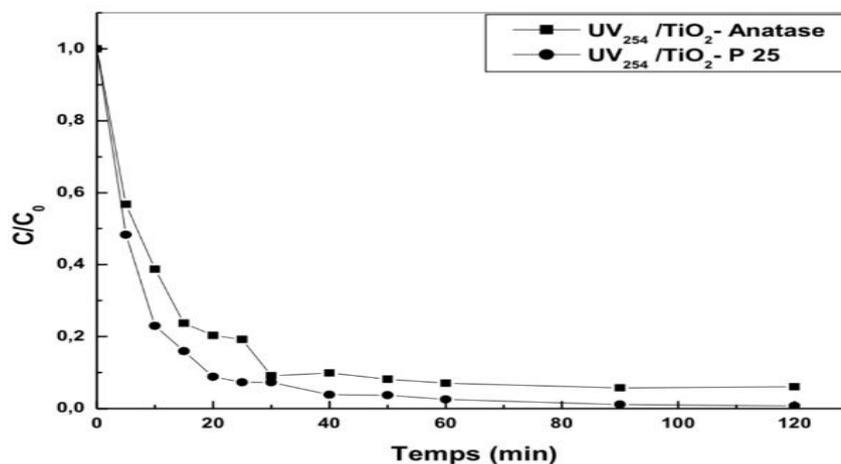


Figure 44: Comparaison entre les types de TiO_2 . $[\text{MB}] = 5 \text{ mg/L}$; $[\text{TiO}_2] = 1 \text{ g/L}$.

La comparaison a été faite pour la même quantité du catalyseur (1 g/L) et le même temps de traitement. Le résultat obtenu montre que le TiO_2 – P25 a donné de meilleurs rendements de dégradation du bleu de méthylène que le TiO_2 - Anatase. Le type du catalyseur peut influencer sur l'efficacité de dégradation du bleu de méthylène ;

IV.2.3 Thèse Laoubi Chaima, 2017

Laoubi Chaima a étudié l'effet de la concentration de catalyseur et la source UV (UV_{254} , $\text{UV}_{\text{solaire}}$) sur la dégradation du bleu de méthylène.

IV.2.3.1 Dégradation du bleu de méthylène par UV (254nm/ TiO_2)

La solution du BM (100mL) a été placée avec différentes concentrations de TiO_2 (g/L) sous agitation pendant 30 minutes. Quand l'équilibre d'adsorption est atteint, la solution a été soumise à l'irradiation UV dans une chambre à l'obscurité et suivi par spectrophotomètre.

a) $[\text{TiO}_2] = 0,3 \times 10^{-1} \text{ g/L}$

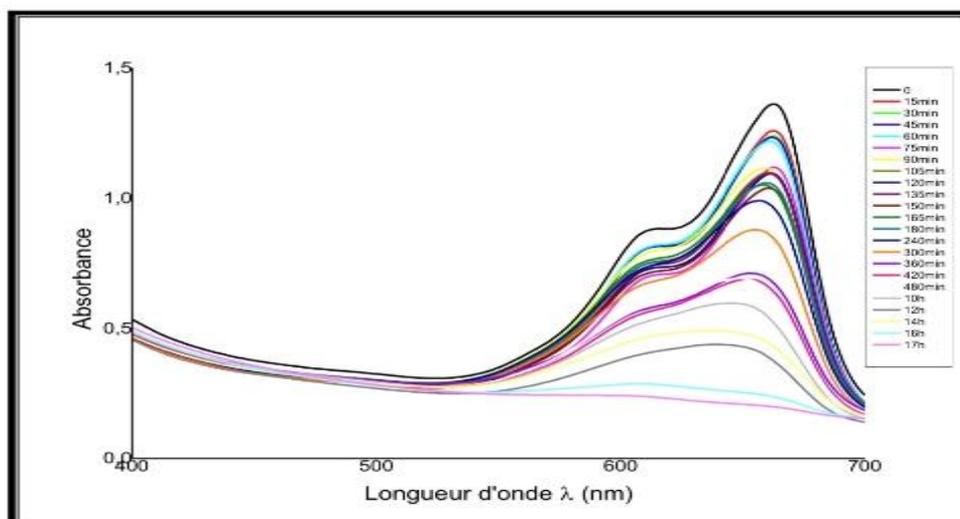


Figure 45: Evolution spectrale à 254 nm du processus de décoloration du BM $[7,9 \times 10^{-3} \text{ g/L}]$ en présence de TiO_2 à $0,3 \times 10^{-1} \text{ g/L}$, T ambiante.

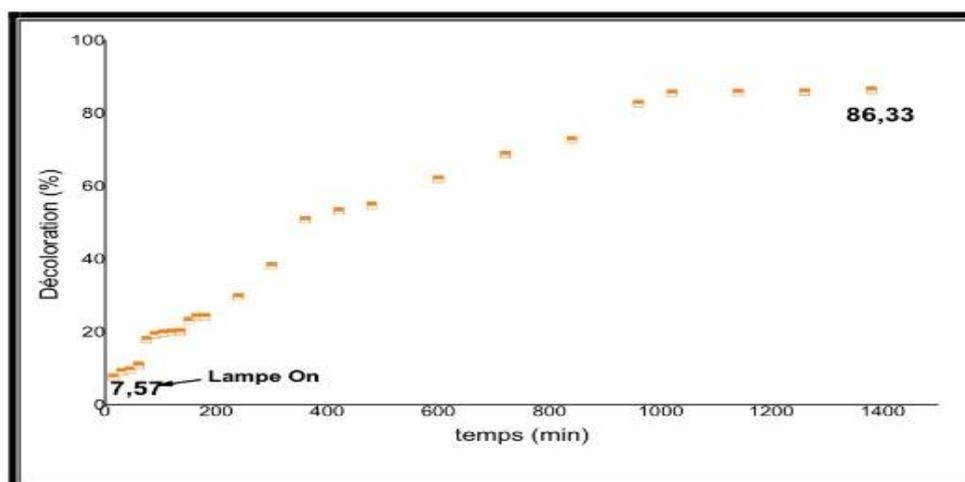


Figure 46: Evolution des taux de décoloration du BM traité par ($\text{TiO}_2 / \text{UV}_{254}$), avec $[\text{TiO}_2] = 0.3 \times 10^{-1} \text{ g/L}$.

Le taux de décoloration du BM évolue avec le temps du traitement photocatalytique TiO_2 jusqu'à atteindre 86,33 % après 23h d'irradiation UV_{254} .

b) $[\text{TiO}_2] = 0,6 \times 10^{-1} \text{ g/L}$

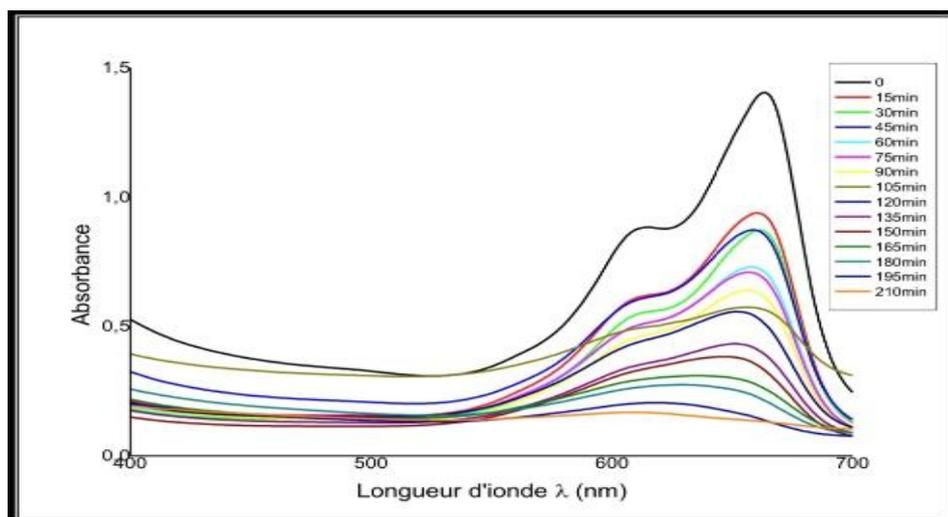


Figure 47: Evolution spectrale à 254 nm du processus de décoloration du BM $[7,9 \times 10^{-3} \text{ g/L}]$ en présence de TiO_2 à $0,6 \times 10^{-1} \text{ g/L}$, T ambiante.

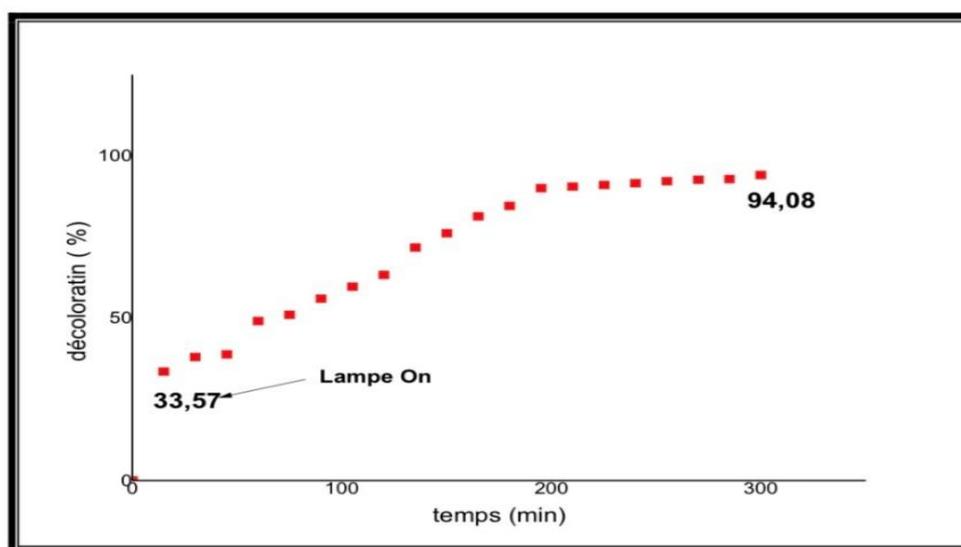


Figure 48: Evolution des taux de décoloration du BM traité par ($\text{TiO}_2 / \text{UV}_{254}$), avec $[\text{TiO}_2] = 0.6 \times 10^{-1} \text{ g/L}$.

La décoloration se fait progressivement jusqu'à atteindre un taux de 94,08% après 5h d'irradiation $\text{UV}_{254} / \text{TiO}_2$.

c) $[\text{TiO}_2] = 1,25 \times 10^{-1} \text{ g/L}$

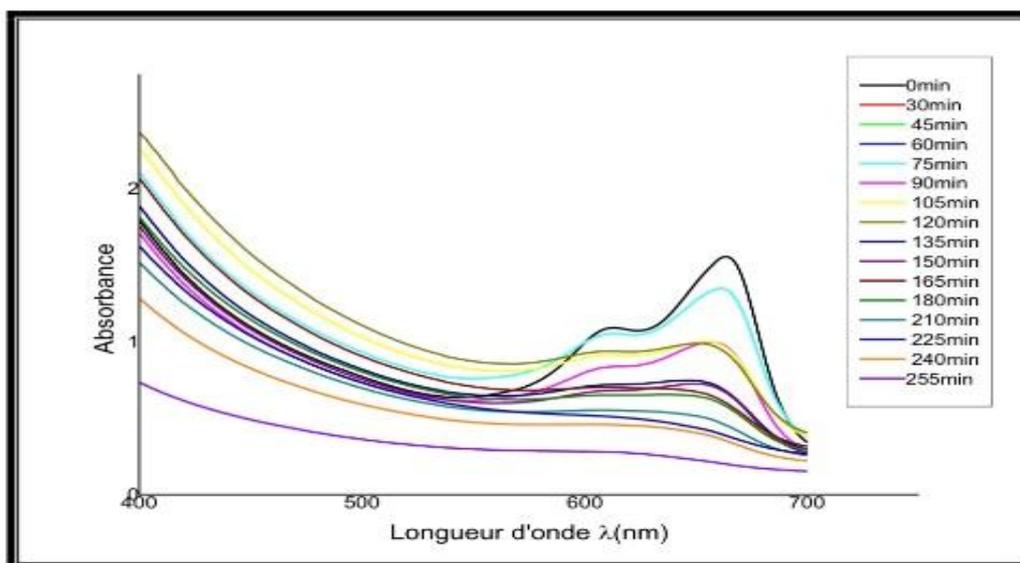


Figure 49: Evolution spectrale à 254 nm du processus de décoloration du BM [$7,9 \times 10^{-3} \text{ g/L}$] en présence de TiO_2 à $1,25 \times 10^{-1} \text{ g/L}$, T ambiante.

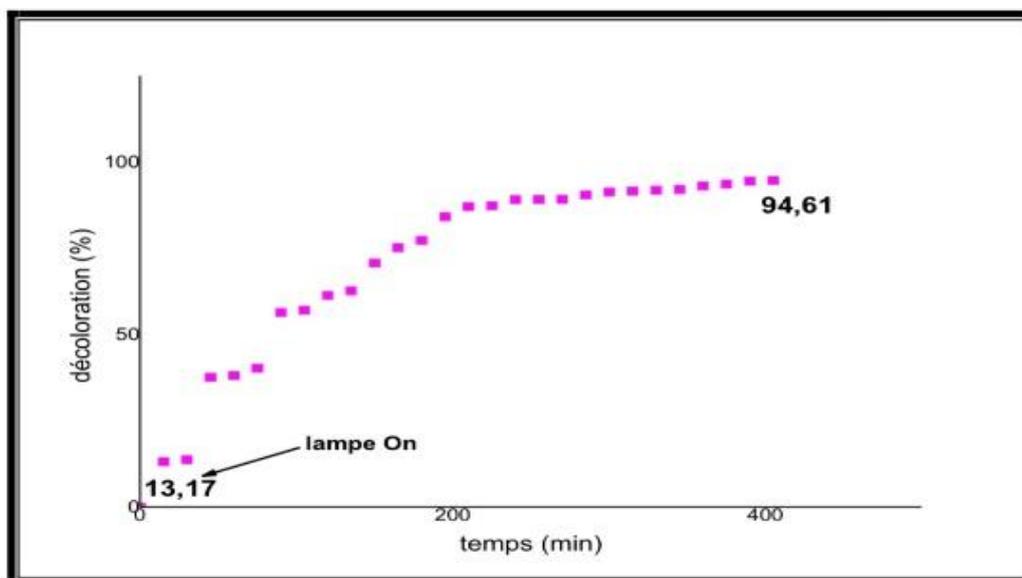


Figure 50: Evolution des taux de décoloration du BM traité par ($\text{TiO}_2 / \text{UV}_{254}$), avec $[\text{TiO}_2] = 1,25 \times 10^{-1} \text{ g/L}$.

La décoloration se fait progressivement jusqu'à atteindre un taux de 94,61% après 6h d'irradiation $\text{UV}_{254\text{nm}} / \text{TiO}_2$.

d) $[\text{TiO}_2] = 2.5 \times 10^{-1} \text{ g/L}$

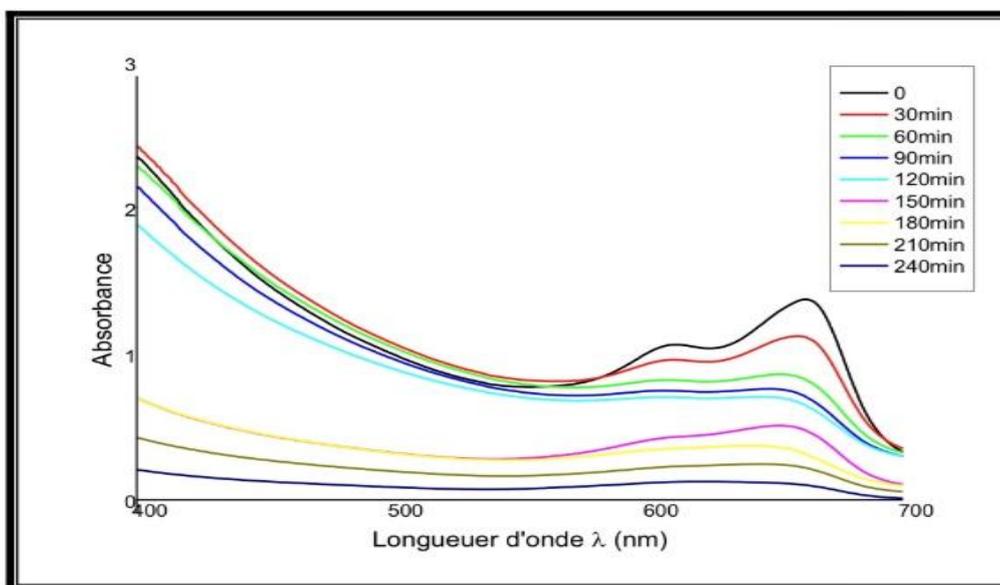


Figure 51: Evolution spectrale à 254 nm du processus de décoloration du BM $[7,9 \times 10^{-3} \text{ g/L}]$ en présence de TiO_2 à $2,5 \times 10^{-1} \text{ g/L}$, T ambiante.

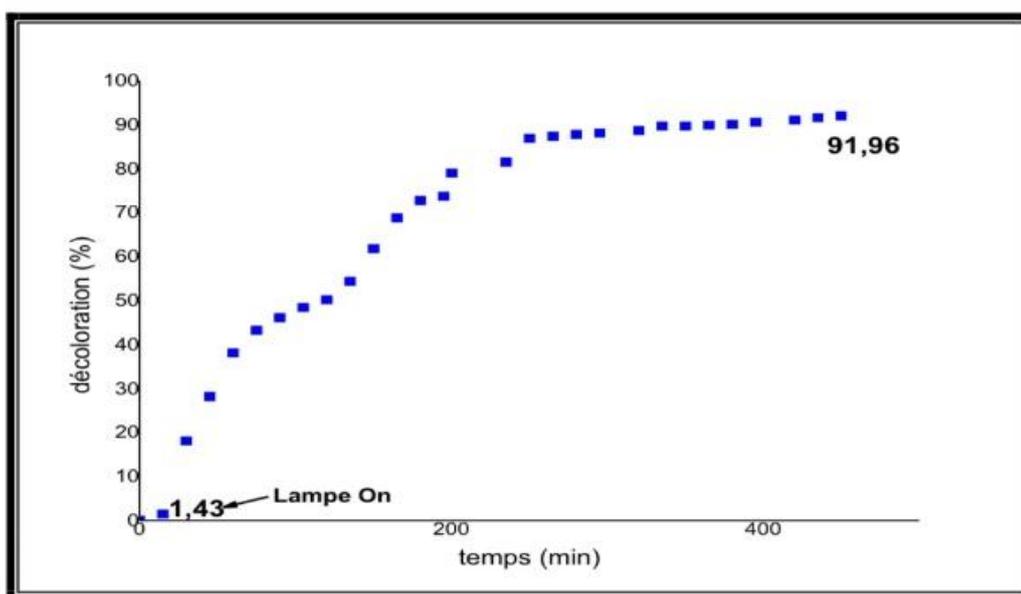


Figure 52: Evolution de taux de décoloration du BM traité par $(\text{TiO}_2 / \text{UV}_{254})$, avec $[\text{TiO}_2] = 2,5 \times 10^{-1} \text{ g/L}$

Il y'a une amélioration du taux de décoloration qui atteint 91,96% après 7h30min d'irradiation UV_{254} .

e) $[\text{TiO}_2] = 5 \times 10^{-1} \text{ g/L}$

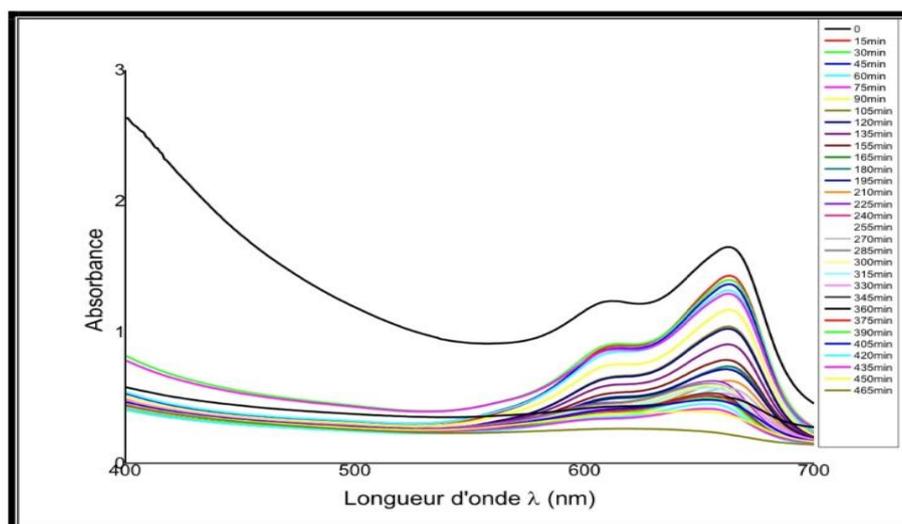


Figure 53: Evolution spectrale à 254 nm du processus de décoloration du BM $[7,9 \times 10^{-3} \text{ g/L}]$ en présence de TiO_2 à $5 \times 10^{-1} \text{ g/L}$, T ambiante.

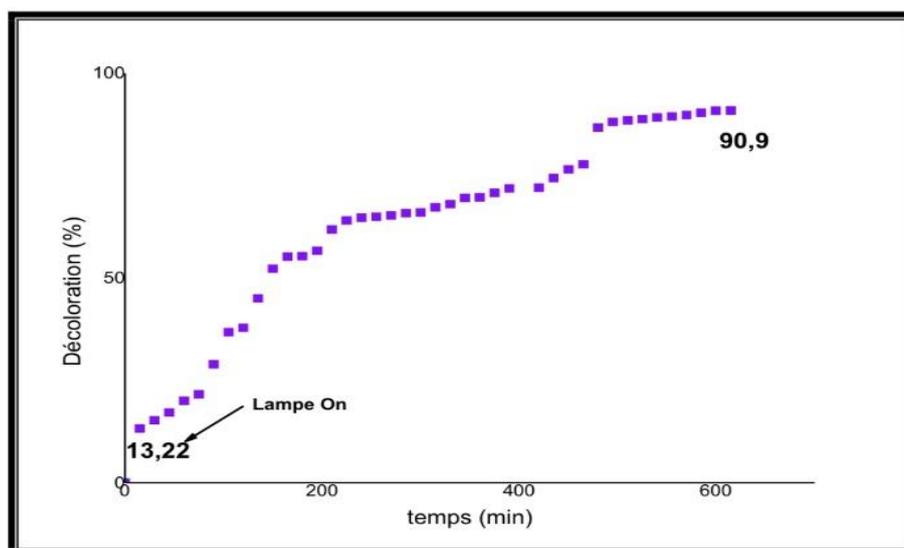


Figure 54: Evolution des taux de décoloration du BM traité par ($\text{TiO}_2 / \text{UV}_{254}$), avec $[\text{TiO}_2] = 5 \times 10^{-1} \text{ g/L}$

Le taux de décoloration du BM évolue avec le temps du traitement photocatalytique TiO_2 jusqu'à atteindre 90,9% après 10h15min d'irradiation UV_{254} .

f) $[\text{TiO}_2] = 10 \times 10^{-1} \text{ g/L}$

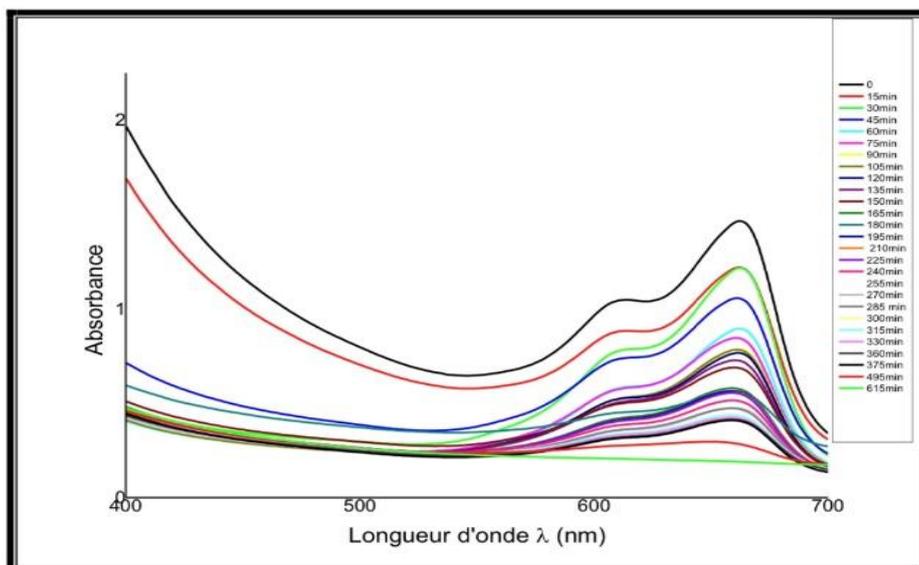


Figure 55: Evolution spectrale à 254 nm du processus de dégradation du BM $[7,9 \times 10^{-3} \text{ g/L}]$ en présence de TiO_2 à 1 g/L, T ambiante

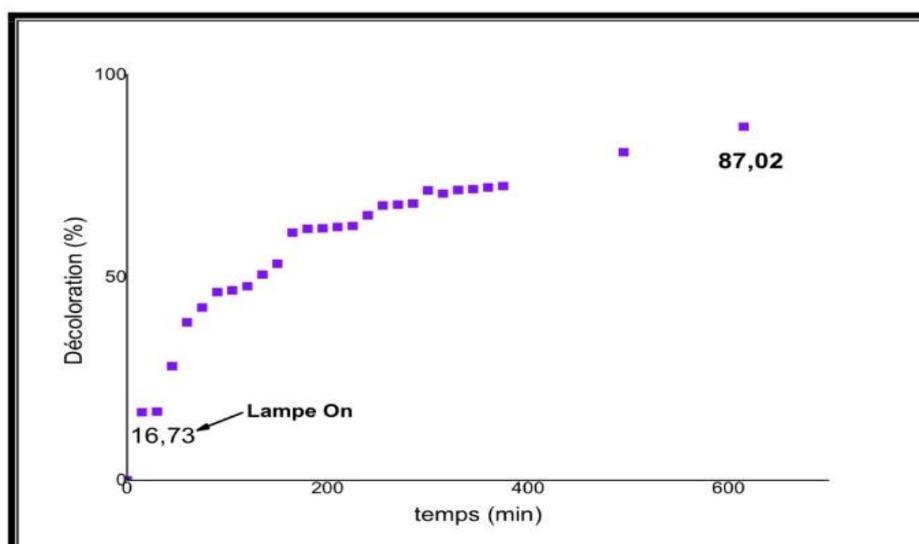


Figure 56 : Evolution des taux de décoloration du BM traité par ($\text{TiO}_2 / \text{UV}_{254}$), avec $[\text{TiO}_2] = 10 \times 10^{-1} \text{ g/L}$

Il y'a une amélioration du taux de décoloration qui atteint 87,02% après 10h15min d'irradiation UV_{254} .

Tableau 16: Rendement de dégradation du BM par (UV₂₅₄ / TiO₂)

[TiO ₂] x 10 ⁻¹ g/l	Rendement (%)	Temps de dégradation (h)
10	87,02	Après 10h15min
5	90,90	Après 10h15min
2,5	91,96	Après 7h30min
1,25	94,61	Après 6h
0,6	94,08	Après 5h
0,3	86,33	Après 23h

Les résultats obtenus dans le tableau précédent montrent que :

La meilleure dégradation est obtenue avec une concentration de TiO₂ égale à 0,6x10⁻¹ g/L en 5h avec un rendement de 94,08 %. Plus [TiO₂] augmente plus le rendement de dégradation diminue.

- Si [TiO₂] > 0,6 x 10⁻¹ g/L : L'efficacité de la dégradation diminue à cause de l'excès en catalyseur qui va empêcher la pénétration des rayons UV.
- Si [TiO₂] < 0,6x 10⁻¹ g/L : la dégradation du colorant devient plus lente à cause de l'excès du colorant et la quantité du catalyseur ne suffit pas pour l'éliminer.

❖ Optimisation de la quantité du TiO₂

A différentes concentrations en TiO₂ de 0,3 x10⁻¹ g/L jusqu'à 10x10⁻¹ g/L, nous avons relevé les taux de dégradation, les résultats trouvés sont regroupés dans (la figure 57).

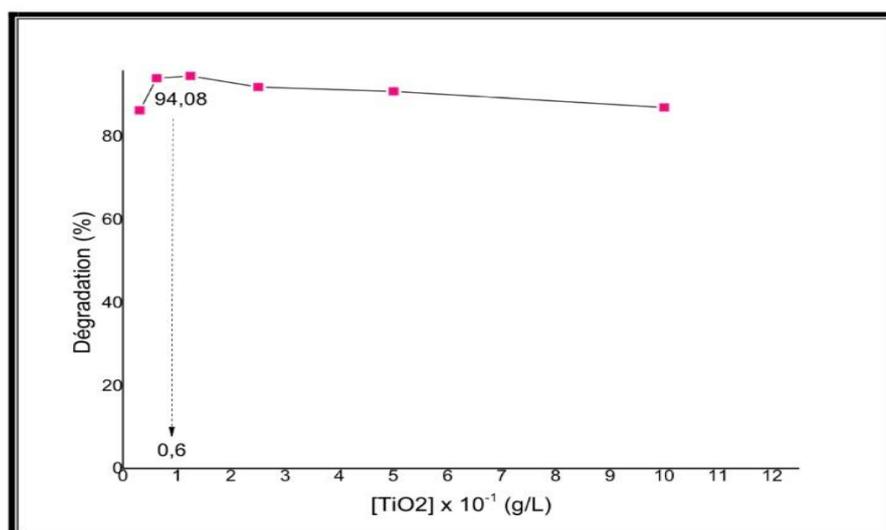


Figure 57: Variation des taux de dégradation du BM en fonction de la concentration de TiO₂ par (TiO₂ / UV₂₅₄).

Le taux de dégradation augmente en fonction de la concentration en catalyseur TiO_2 jusqu'à un optimum de $0,6 \times 10^{-1}$ g/L en 5h à partir du quelle commence à diminuer.

IV.2.3.2 Dégradation du bleu de méthylène par UV (solaire / TiO_2)

L'expérience d'irradiation artificielle d'une lampe UV émettant à 254nm a été remplacée par une photocatalyse solaire. La solution du bleu de méthylène ($7,9 \times 10^{-3}$ g/L) est placée sous agitation durant 30 min. Quand l'équilibre d'adsorption est atteint, la solution a été soumise à l'irradiation solaire et suivi par spectrophotomètre.

a) $[\text{TiO}_2] = 0,3 \times 10^{-1}$ g/L

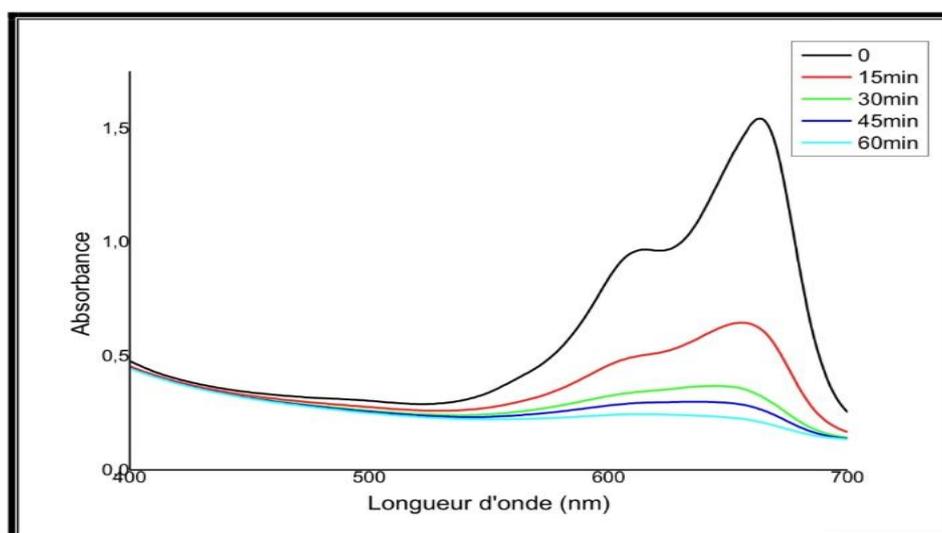


Figure 58: Evolution spectrale au solaire du processus de décoloration du BM [$7,9 \times 10^{-3}$ g/L] en présence de TiO_2 à $0,3 \times 10^{-1}$ g/L.

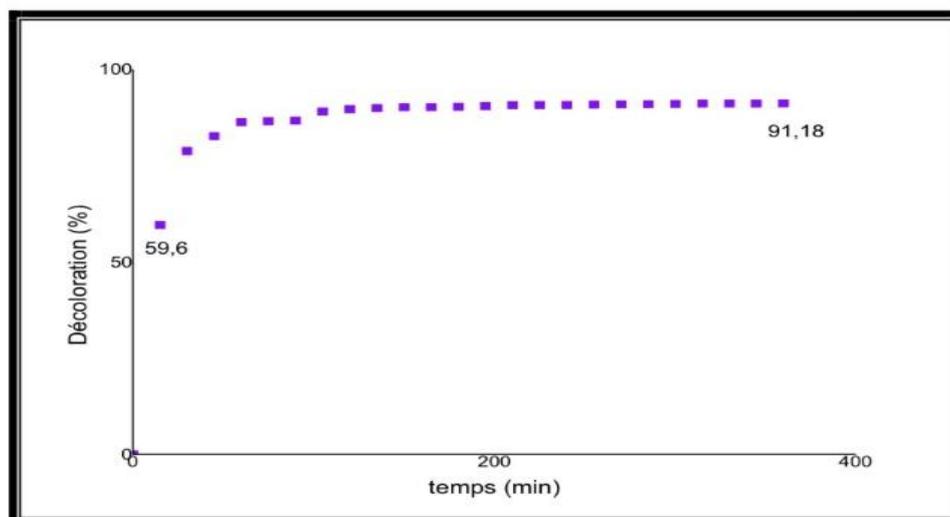


Figure 59 : Evolution de taux de décoloration du BM traité par (TiO_2 / $\text{UV}_{\text{solaire}}$), avec $[\text{TiO}_2] = 0,3 \times 10^{-1}$ g/L.

b) $[\text{TiO}_2] = 0.6 \times 10^{-1} \text{ g/L}$

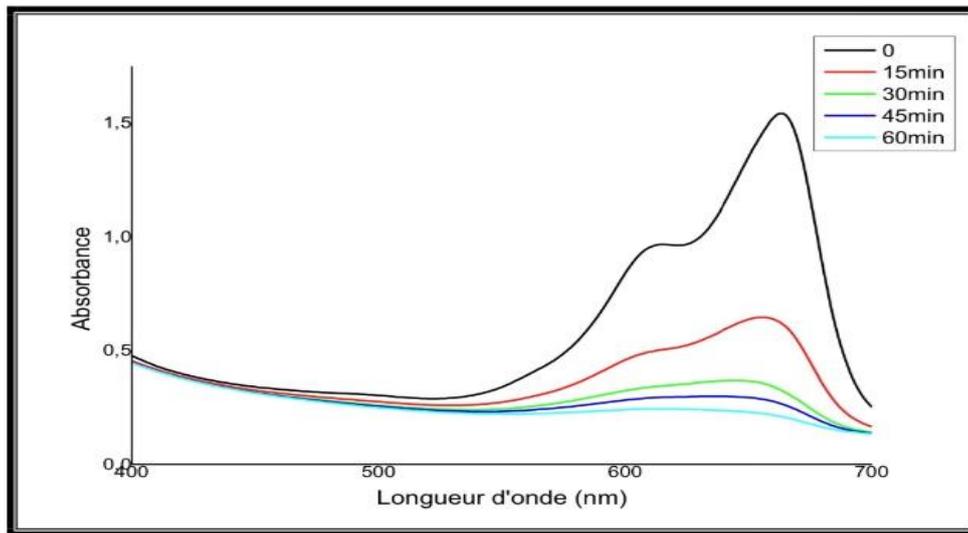


Figure 60: Evolution spectrale au solaire du processus de décoloration du BM $[7,9 \times 10^{-3} \text{ g/L}]$ en présence de TiO_2 à $0,6 \times 10^{-1} \text{ g/L}$

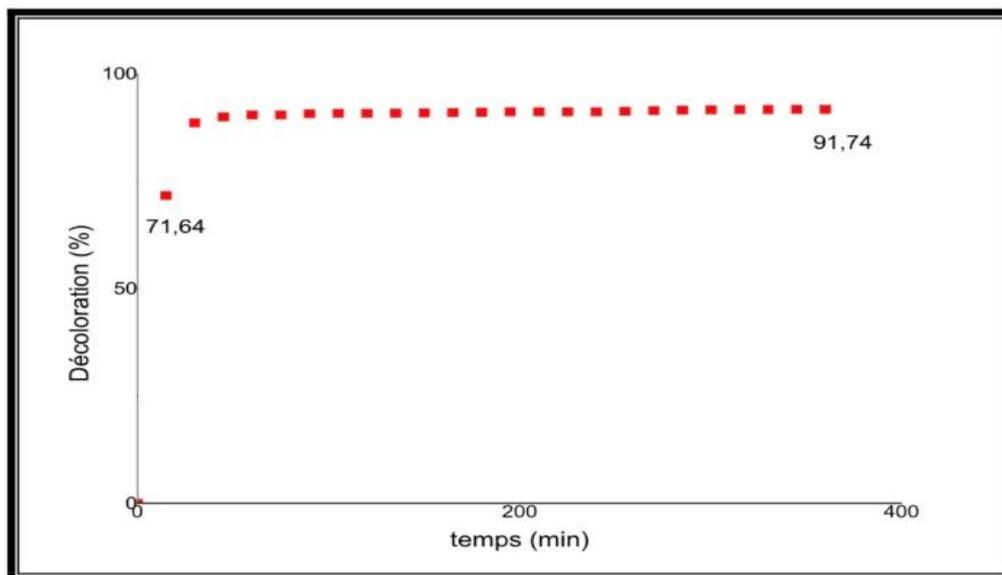


Figure 61: Evolution des taux de décoloration du BM traité par $(\text{TiO}_2 / \text{UV}_{\text{solaire}})$, avec $[\text{TiO}_2] = 0,6 \times 10^{-1} \text{ g/L}$.

c) $[\text{TiO}_2] = 1,25 \times 10^{-1} \text{ g/L}$

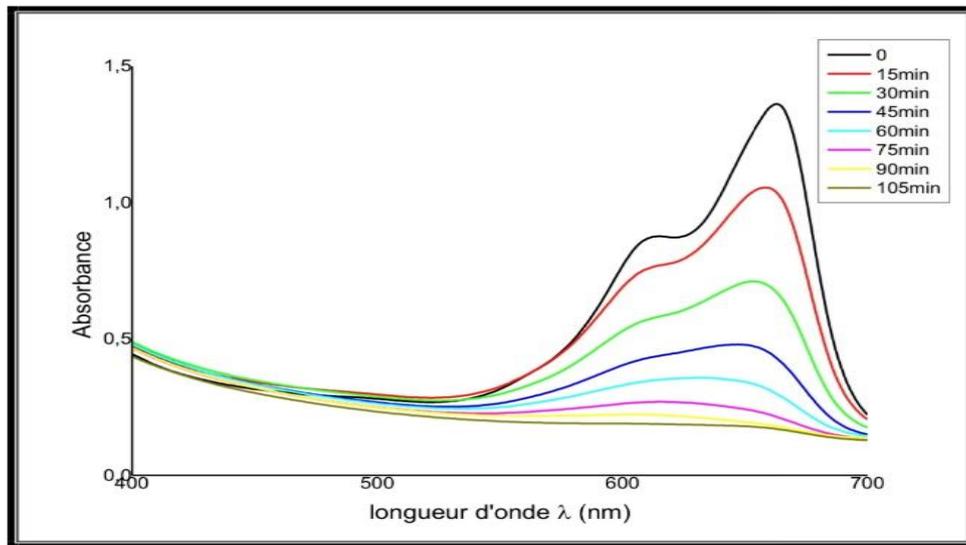


Figure 62: Evolution spectrale au solaire du processus de décoloration du BM [$7,9 \times 10^{-3} \text{ g/L}$] en présence de TiO_2 à $1,25 \times 10^{-1} \text{ g/L}$.

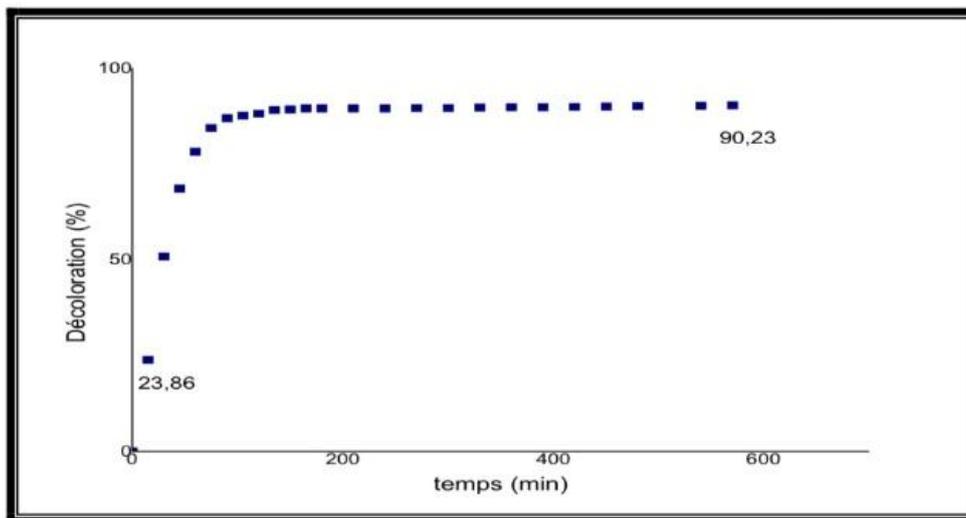


Figure 63: Evolution des taux de décoloration du BM traité par ($\text{TiO}_2 / \text{UV}_{\text{solaire}}$), avec $[\text{TiO}_2] = 1,25 \times 10^{-1} \text{ g/L}$

d) $[\text{TiO}_2] = 2,5 \times 10^{-1} \text{ g/L}$

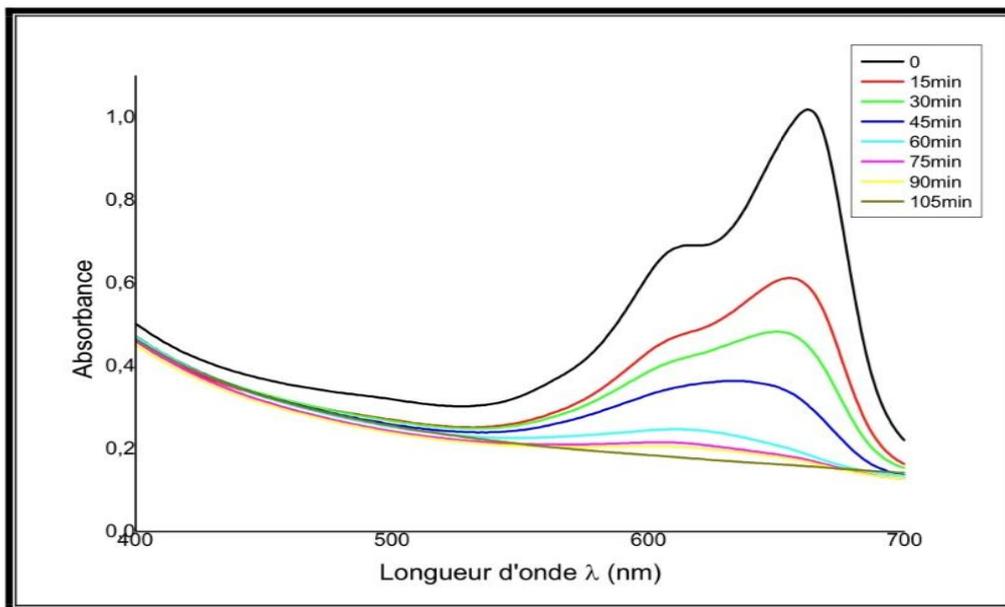


Figure 64: Evolution spectrale au solaire du processus de décoloration du BM [$7,9 \times 10^{-3} \text{ g/L}$] en présence de TiO_2 à $2,5 \times 10^{-1} \text{ g/L}$.

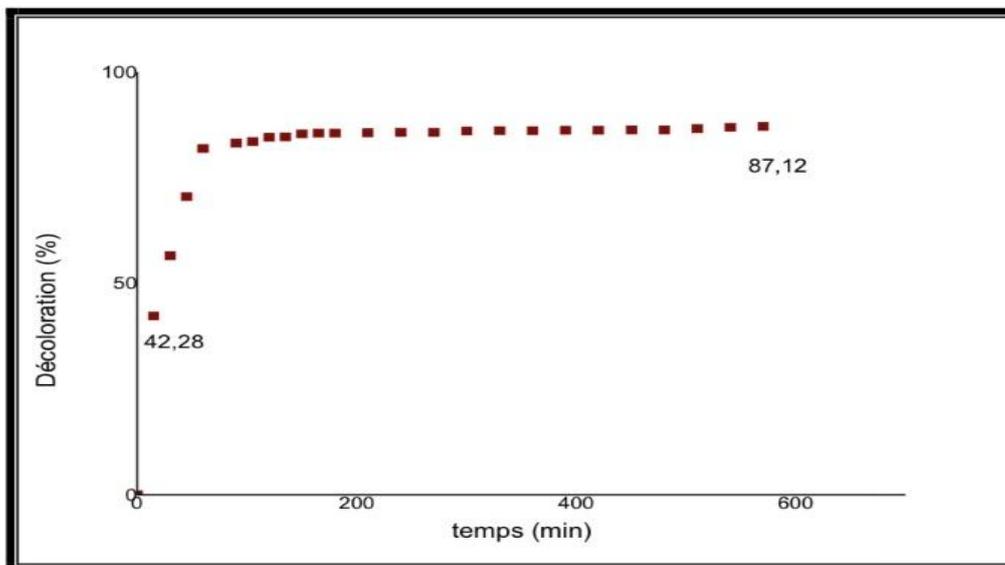


Figure 65: Evolution des taux de décoloration du BM traité par ($\text{TiO}_2 / U_{\text{solaire}}$), avec $[\text{TiO}_2] = 2,5 \times 10^{-1} \text{ g/L}$.

e) $[\text{TiO}_2] = 5 \times 10^{-1} \text{ g/L}$

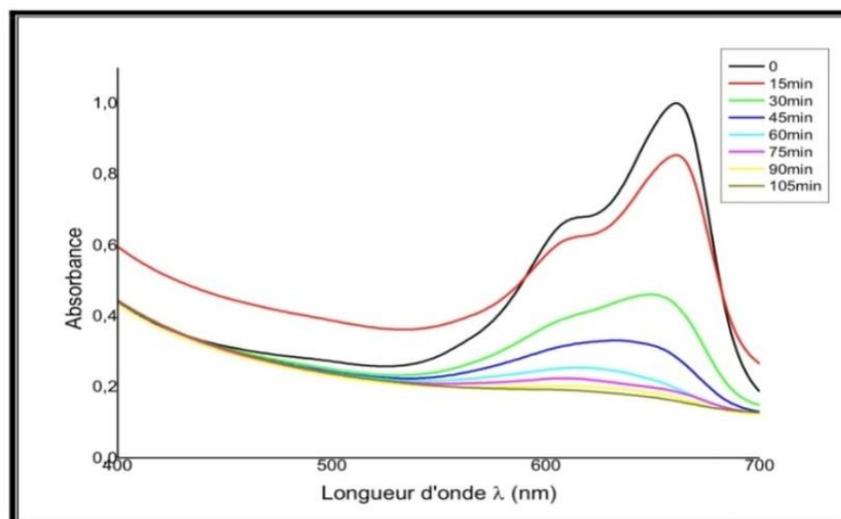


Figure 66: Evolution spectrale au solaire du processus de décoloration du BM [$7,9 \times 10^{-3} \text{ g/L}$] en présence de TiO_2 à $5 \times 10^{-1} \text{ g/L}$.

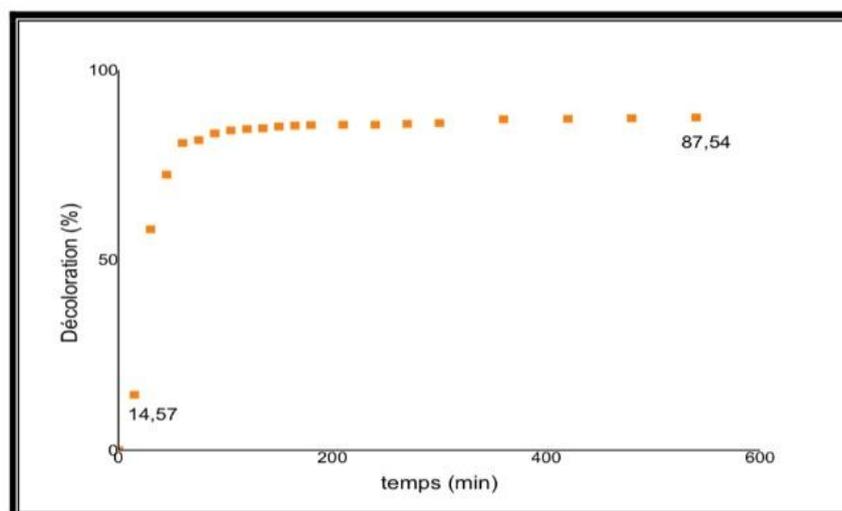


Figure 67: Evolution des taux de décoloration du BM traité par ($\text{TiO}_2 / \text{UV}_{\text{solaire}}$), avec $[\text{TiO}_2] = 5 \times 10^{-1} \text{ g/L}$.

f) $[\text{TiO}_2] = 1 \text{ g/L}$

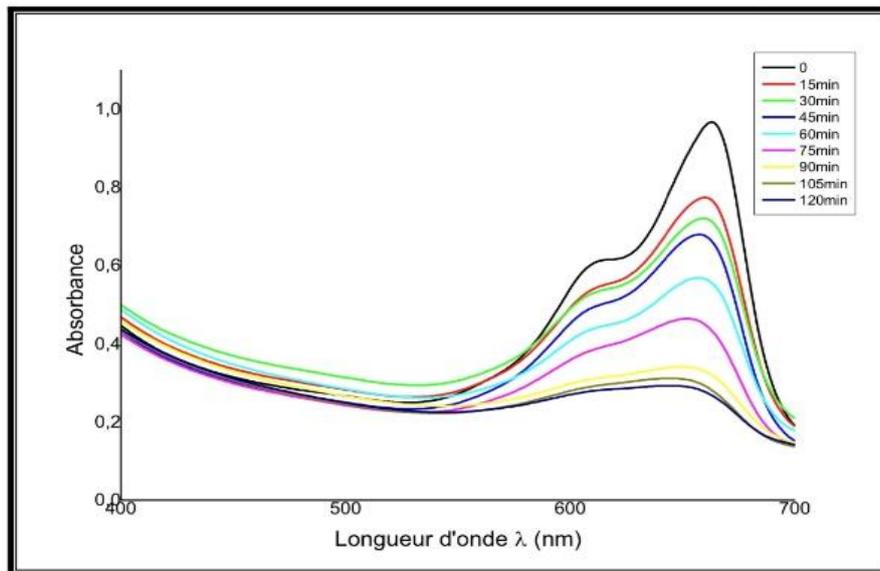


Figure 68: Evolution spectrale au solaire du processus de décoloration du BM [$7,9 \times 10^{-3}$ g/L] en présence de TiO_2 à 1 g/L.

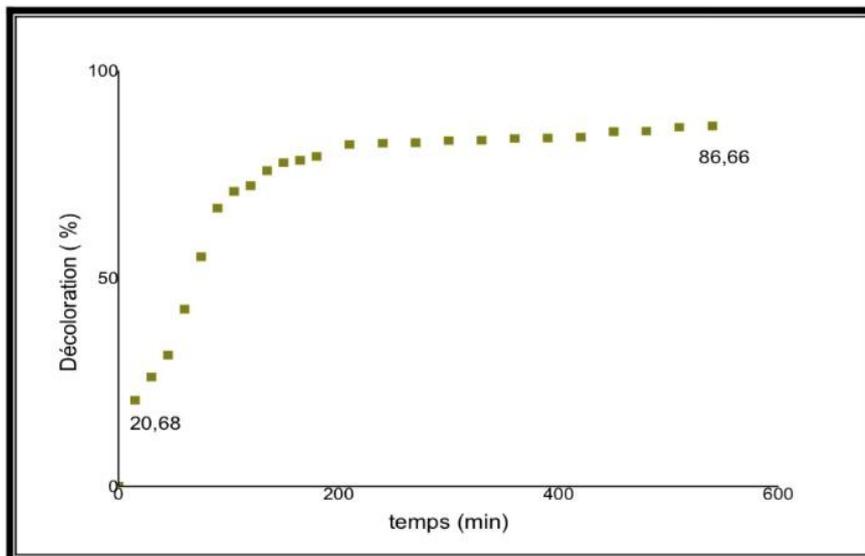


Figure 69: Evolution des taux de décoloration du BM traité par ($\text{TiO}_2 / \text{UV}_{\text{solaire}}$), avec $[\text{TiO}_2] = 1 \text{ g/L}$.

Tableau 17: Rendement de dégradation du BM par ($UV_{\text{soilaire}} / TiO_2$).

$[TiO_2] \times 10^{-1} \text{ g/l}$	Rendement	Temps de dégradation (h)
10	79,32%	Après 3h
5	85,53%	Après 3h
2,5	85,55%	Après 3h
1,25	89,43%	Après 3h
0,6	91,04%	Après 3h
0,3	90,34%	Après 3h

Les résultats obtenus dans le tableau précédent montrent que : La meilleure dégradation est obtenue avec une concentration de TiO_2 égale à $0,6 \times 10^{-1} \text{ g/L}$ en 3h avec un rendement de 91,04 %. Plus $[TiO_2]$ augmente plus le rendement de dégradation diminue.

❖ Optimisation de la quantité du TiO_2

A différentes concentrations en TiO_2 allant de $0,3 \times 10^{-1}$ jusqu'à $10 \times 10^{-1} \text{ g/L}$. Nous avons relevé les taux de dégradation. Les résultats trouvés sont regroupés dans (la figure 70).

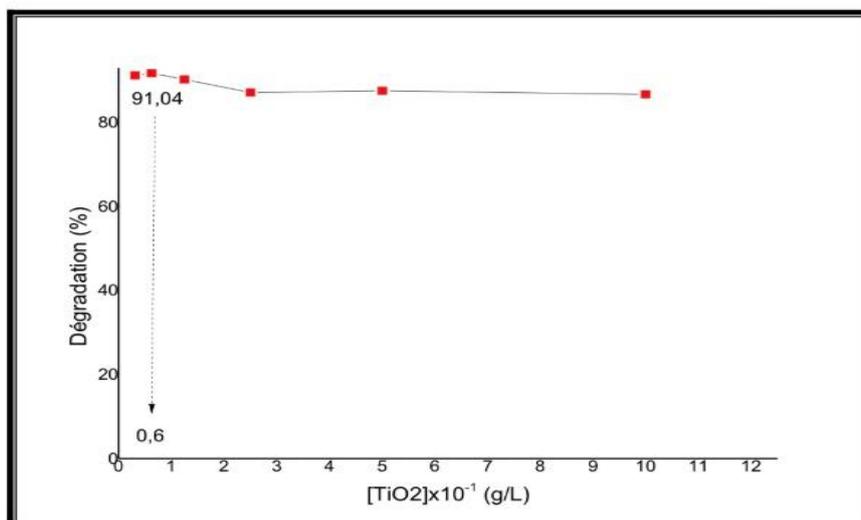


Figure 70: Variation des taux de dégradation du BM en fonction de la concentration de TiO_2 par ($TiO_2 / UV_{\text{soilaire}}$).

Le taux de dégradation augmente en fonction de la concentration en catalyseur TiO_2 jusqu'à un optimum de $0,6 \times 10^{-1} \text{ g/L}$. Au-delà de cet optimum, les taux commencent à diminuer.

IV.2.4 Article Y.Ammari et al, 2015

Y.Ammari et al ont étudiés entre autres l'influence de la concentration du colorant, du pH et de l'UV sur la dégradation photocatalytique du colorant BM par le TiO₂-P₂₅ :

IV.2.4.1 Influence de l'UV

a) Photolyse directe et photocatalyse

Dans un premier temps, Y.Ammari et al ont étudié la photolyse et la cinétique de photodégradation du bleu de méthylène ($0,2 \cdot 10^{-4}$ mol/l) par TiO₂. Les résultats obtenus montrent que :

Sous irradiation UV et en absence de TiO₂, une diminution de 12% de la quantité initialement introduite est observée après 30 minutes d'irradiation. Cette disparition serait due à la photolyse directe, résultant d'une faible absorption des radiations émises par la lampe. Par contre, en présence simultanée de TiO₂ et d'UV, on note une disparition rapide de 95% après 30 minutes d'irradiation. Ceci permet de confirmer la nature photocatalytique de la réaction. Les particules de TiO₂ sont à l'origine de cette activation. Elles vont absorber les radiations UV pour donner naissance à des espèces très réactives qui conduiront à la dégradation de la substance en solution (Figures 71).

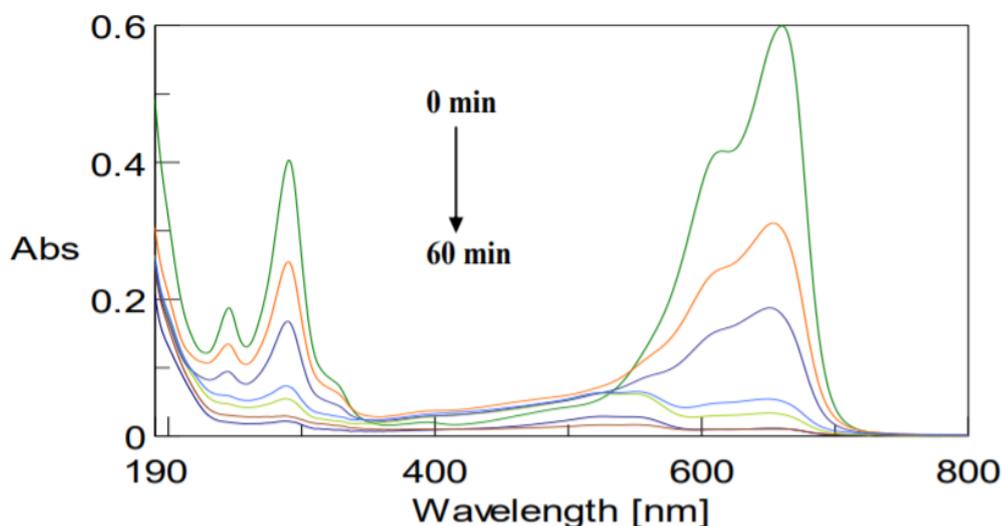


Figure 71: Photolyse et photocatalyse par TiO₂ du bleu de méthylène sous UV.

IV.2.4.2 Effet de la concentration initiale

L'étude cinétique de la réaction photocatalytique du bleu de méthylène en fonction de la concentration initiale a été réalisée en faisant varier la concentration initiale de $0,1 \cdot 10^{-4}$ à $0,5 \cdot 10^{-4}$ mol/l. La (Figure 72) représente la cinétique de photodégradation de différentes

concentrations de bleu de méthylène en fonction du temps. Les résultats obtenus montrent que plus la concentration en polluant est importante, plus le temps nécessaire à leur disparition est long. L'effet de la concentration initiale C_0 sur la vitesse initiale V_0 de dégradation photocatalytique des solutions du polluant est représenté sur la Figure 72.

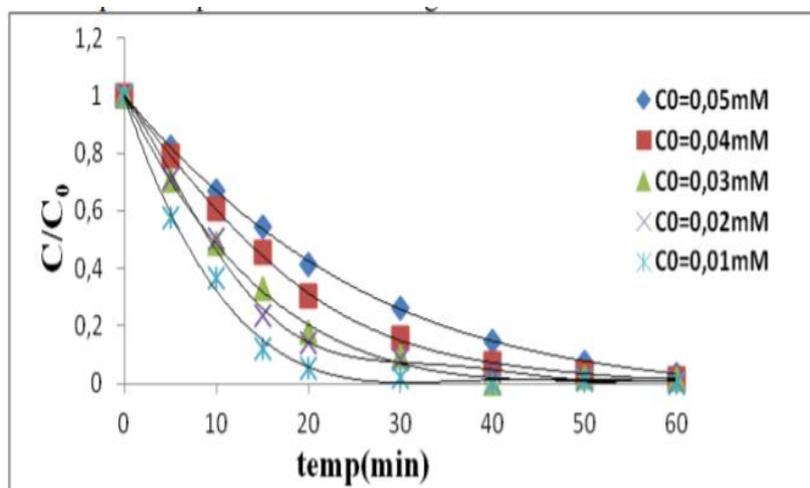


Figure 72: Cinétique de photodégradation de différentes concentrations du bleu de méthylène en fonction du temps.

IV.2.4.3 Influence du pH :

L'efficacité du processus photocatalytique de dégradation est due à la fois à la nature des charges de surface portée par TiO_2 , à l'état ionique des molécules de colorants, à l'adsorption du colorant et à la concentration en radicaux hydroxyles produits. L'ensemble de ces propriétés dépendent du pH. Il est donc primordial d'étudier l'influence de ce facteur. La charge de surface du photocatalyseur est usuellement définie par la valeur du pH de point de charge nulle (zero point charge), soit $pH_{PCN} = pH_{PZC}$. C'est le pH où la charge de surface due aux ions H_3O^+ et OHs^- annule. Pour le TiO_2 , la valeur de pH_{PCN} est proche de 6,3. Cette grandeur indique également que lorsque le pH est supérieur au pH_{PCN} du TiO_2 , la surface du photocatalyseur est chargée négativement et l'inverse pour une valeur de pH inférieure à pH_{PCN} . Dans ces conditions, la dégradation photocatalytique des composés organiques ionisés est très affectée par le pH. En effet, il peut y avoir des interactions répulsives entre le polluant ionisé et la charge de surface du catalyseur ce qui peut modifier les propriétés d'adsorption/désorption. Pour mettre en évidence l'influence du pH sur la photodégradation du bleu de méthylène en présence de TiO_2 D. Y.Ammari et al, 2015 ont choisi quatre solutions de pH 2, 3, 4 et 8. Ces valeurs sont ajustées par addition de HNO_3 (1N) et $NaOH$ (0,5N), tout en gardant les concentrations, la température ($20^\circ C$) et la vitesse d'agitation

constantes. La (figure 73) montre l'importance de pH sur les capacités et les cinétiques d'adsorption de bleu de méthylène sur le TiO_2 à 20°C dans la plage de $\text{pH}= 2-8$. Les résultats obtenus montrent qu'à $\text{pH} = 4$ la cinétique de dégradation de bleu de méthylène est très rapide par rapport aux cinétiques à d'autres valeurs de pH qui sont lentes. A $\text{pH}=4$, la minéralisation totale de colorant est atteinte rapidement au bout de 20 min de temps de dégradation. Alors que le colorant pour les solutions de $\text{pH}=2, 4$, et 8 ne se minéralise qu'après une heure de réaction. Ces résultats peuvent être interprétés, en fonction de la charge de surface du photocatalyseur (pH de point de charge nulle : $\text{pH}_{\text{PCN}}(\text{TiO}_2) = 6,3$) et l'état d'ionisation du colorant en fonction du pH. A $\text{pH} = 4$, une charge positive est développée sur la surface du photocatalyseur en conjonction avec les charges négatives du colorant bleu de méthylène, ce qui entraîne une attraction électrostatique de la charge positive de TiO_2 et la charge négative du colorant d'où l'adsorption forte de la molécule sur la surface de photocatalyseur

Ces résultats nous confirment, qu'en fonction de pH de la solution, les forces attractives et répulsives coulombiennes sont complètement impliquées, dans le processus de dégradation du colorant.

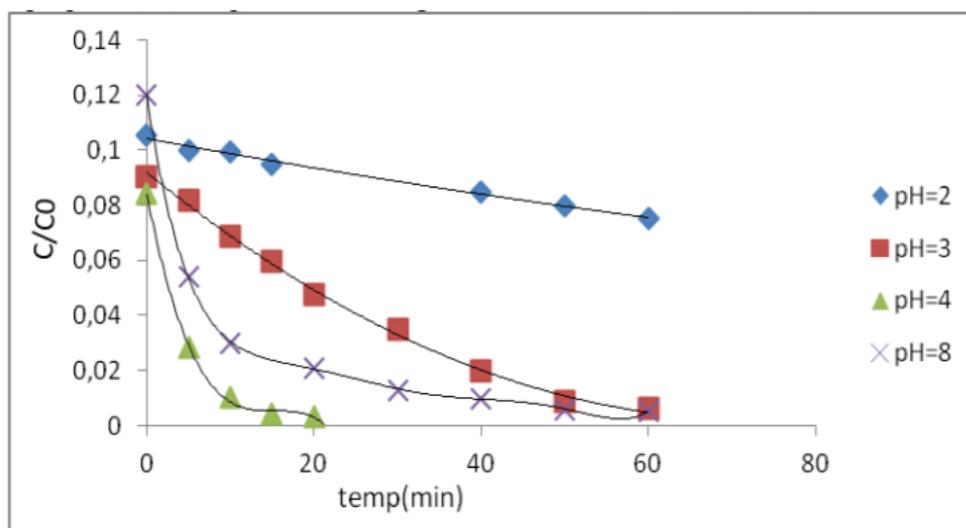


Figure 73: Elimination du bleu de méthylène pour différentes valeurs de Ph

IV.2.5 Comparaison des travaux sur la photocatalyse

Comme représenté dans le tableau 10, les 4 auteurs ont travaillé dans des conditions opératoires différentes (Température, le pH, les concentrations des réactifs ...) avec souvent différents types de TiO_2 (TiO_2 Anatase, $\text{TiO}_2\text{-P}_{25}$, $\text{TiO}_2\text{-PC}_{500}$). Ainsi :

- Les expériences des quatre auteurs montrent que :

- ❖ L'augmentation de la concentration de TiO_2 favorise la photo décoloration du BM cependant lorsque cette dernière est très élevée, l'activité catalytique diminue. Et ce pour différents types de Dioxyde de Titane ($\text{TiO}_2\text{-PC}_{500}$, $\text{TiO}_2\text{-P}_{25}$, $\text{TiO}_2\text{-Anatase}$) et a différentes radiations (UV_{254} , UV_{364} et $\text{UV}_{\text{soilaire}}$).
- ❖ La dégradation du Bleu de méthylène (BM) par le catalyseur (TiO_2) est contrôlée par l'état d'ionisation du colorant et du polluant.
 - **Les expériences de Saaidi samia montrent que :**
- ❖ L'efficacité de la photo décoloration diminue avec l'augmentation de la concentration en colorant
 - **Les expériences de Saaidi Samia et de Y.Ammari et al montrent que :**
- ❖ Avec le $\text{TiO}_2\text{-PC}_{500}$: il y a une meilleure dégradation à pH Basique
- ❖ Avec le $\text{TiO}_2\text{-P}_{25}$: il y a une meilleure dégradation à pH acide.
 - **Les expériences de Fatima Zahra et de Laoubi Chaima montrent que :**
- ❖ La dégradation par les UV_{254} est plus rapide et efficace que celle effectuée par les irradiations UV_{365} .
- ❖ La dégradation par les $\text{UV}_{\text{soilaire}}$ est plus rapide et efficace que celle effectuée par les irradiations UV_{254} .
 - **Les expériences de Fatima Zahra SAIDI montrent que :**
- ❖ Le $\text{TiO}_2 - \text{P}_{25}$ donne de meilleurs rendements de dégradation du bleu de méthylène que le $\text{TiO}_2\text{- Anatase}$.

Conclusion

A la lumière de ce qui précède nous pouvons affirmer que l'adsorption sur le charbon actif à base de noyau de datte et la photocatalyse à base de dioxyde de Titane se présentent comme de bonnes alternatives aux méthodes classiques du fait de leur non toxicité et du fait qu'elles ne nécessitent pas un apport considérable d'énergie. Toute fois certains paramètres doivent être contrôlés pour avoir un bon rendement.

Référence du chapitre 4 :

A. Dbik et al, Valorisation du bois des noyaux des dattes d'une variété de palmier de la région de Tinghir (Maroc): Application à l'élimination de bleu de méthylène, 5 (S2)(2014) 2510-2514.

F. Z. SAIDI, "Elimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d'Oxydation Avancée" Master, Université Abou Bakr Belkaid ,Algérie, 2013, P 64-70.

KHELIFI O et al, Etude de l'adsorption du bleu de méthylène à partir des solutions aqueuses sur un biosorbant préparé à partir des noyaux de datte, 1112-3680, n°28, Dec 2016, pp. 135-148.

LABED .M.L ; et al, Dépollution par charbon actif d'une eau contaminée par bleu de méthylène, Université Echahid Hamma Lakhdar de El Oued, Algérie, 2017.

Laoubi .C, La dégradation du bleu de méthylène par la photocatalyse hétérogène (TiO₂/Ultraviolet) Master, Université Larbi Ben M'hidi Oum EL Bouaghi, Algerie , (2017) ,pp 26-53.

Mazouz .M et al, Evaluation du pouvoir d'adsorption d'un charbon actif commercial, Université LARBI BEN M'HIDI de OUM EL BOUAGHI Algérie, 2017.

S. SAAIDIA, "Dégradation d'un colorant cationique par photocatalyse, électro-oxydation et leur couplage "Thèse de doctorat, Université badji mokhtar- annaba , (2018) , pp 148-156.

Y. Ammari¹ , K. Elatmani¹ , S. Qourzal¹ , I. Bakas^{1,2}, E. Ejakouk¹ , Y. Ait-Ichou¹ " Etude cinétique de la dégradation photocatalytique du colorant bleu de méthylène en présence de dioxyde de titane (TiO₂), en suspension aqueuse, (2015) , pp 673-677

1 Equipe de Matériaux, Photocatalyse et Environnement, Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université Ibn Zohr, B.P. 8106 Cité Dakhla, Agadir, Maroc,

2 Laboratoire Electrochimie et Physico-chimie aux Interfaces (EPI), Institut Lavoisier, 45 avenue des Etats-Unis 78035 Versailles Cedex.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale

Le but de notre travail était l'étude de la dégradation du bleu de méthylène (BM) qui est un colorant synthétique présent dans les effluents d'industries textiles par adsorption sur le noyau de datte et la photocatalyse hétérogène avec comme catalyseur le dioxyde de titane.

L'idée de base était de coupler les deux procédés en piégeant notre polluant dans les pores de l'adsorbant dans les quels est imprégnés un semi-conducteur qui permettra de le dégrader par l'action oxydante des radicaux mais en raison de la crise sanitaire à laquelle le monde fait face nous avons été contraintes de nous limiter à une synthèse bibliographique.

Néanmoins nous pouvons affirmer que l'adsorption sur le noyau de datte et la photocatalyse à base de TiO_2 contrairement à d'autres techniques ne nécessitent ni apport considérable d'énergie, ni ajout de produits chimiques, ni de coût élevé ,elles peuvent constituer une alternative intéressante pour le traitement des rejets textiles contenant des polluants organiques persistants et toxiques et les résultats de la synthèse bibliographique montrent que :

- L'élévation de la température défavorise le déroulement du phénomène d'adsorption sur le C.A à base de ND
- Le CA à base de ND parait être bon pour un temps de contact minime et le CA commercial pour un temps de contact long.
- Pour le pH le milieu basique est plus favorable à l'adsorption de BM sur le ND tandis que sur le CA commercial c'est le milieu acide (acide faible) qui est favorable à l'adsorption.
- Pour l'isotherme d'adsorption, le modèle de Langmuir favorise l'adsorption de BM sur le ND et sur le CA.
- Une forte vitesse d'agitation reste meilleure pour une bonne adsorption.
 - Efficacité de la photocatalyse dépend de :
 - La concentration de TiO_2 : L'augmentation favorise la photo décoloration du BM cependant lorsque cette dernière est très élevée, l'activité catalytique diminue.
 - La concentration en colorant : L'efficacité de la photo décoloration diminue avec l'augmentation de la concentration du BM

- La source lumineuse : La dégradation par les UV₂₅₄ est plus rapide et efficace que celle effectuée par les irradiations UV₃₆₅.
- Le type de catalyseur : Le TiO₂ – P₂₅ donne de meilleurs rendements de dégradation du bleu de méthylène que le TiO₂- Anatase.
- L'état d'ionisation du colorant et du polluant : La dégradation du BM par le catalyseur (TiO₂) est contrôlée par l'état d'ionisation du colorant et du polluant.

Perspectives

L'eau étant une ressource vitale, l'homme se doit de la protéger pour préserver sa santé. Pour faciliter cette mission nous suggérons :

- Mise en place d'une unité de traitement des eaux au niveau de chaque industrie textile.
- La réalisation des essais de couplage (adsorption et photocatalyse) doivent être faits dans le but d'une bonne élimination de colorant dans les rejets textiles.
- Privilégier les matériaux adsorbants moins coûteux aussi efficaces sinon plus que ceux utilisés couramment comme les déchets qui permettra aussi leur valorisation en assainissant l'environnement.
- L'utilisation de l'énergie solaire qui est une source inépuisable et propre pour activer le photocatalyseur à la place des irradiations UV artificielles.