

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université A.MIRA-BEJAIA



Faculté : Technologie
Département : Génie des procédés

THÈSE
EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE
DOCTORAT LMD

Domaine : Sciences et Technologie, Filière : Génie des procédés
Spécialité : Génie des procédés

Présentée par
DEFLAOUI Ourida

Thème

**Contribution à l'étude de nouveaux procédés de traitement des
eaux : modélisation et optimisation**

Soutenue le : 13/07/2023.

Devant le Jury composé de :

Nom et Prénom

Grade

M ^{me} AIT BRAHAM Laila	Professeur	université de Bejaia	Présidente
M ^{me} BELKACEMI Hayet	Professeur	université de Bejaia	Examinatrice
M ^r ZOUAOUI Ahmed	Professeur	université de Sétif-1	Examineur
M ^{me} BOUROUINA Saliha	Professeur	université de Bejaia	Rapporteuse
M ^{me} BOUDJEMAA Amel	Directrice de recherche, CRAPC Tipaza		Co-rapporteuse
M ^{me} LAFAYE Gwendoline	M.C.B	université de Poitiers	Invitée

Année Universitaire : 2022/2023

REMERCIEMENT

Avant tout, Dieu tout puissant, merci de m'avoir donné la volonté, la santé et la patience pendant la réalisation de cette thèse.

Les travaux décrits dans cette thèse ont été finalisés dans le cadre du projet national exceptionnel P.N.E 2019/2020 pour la finalisation de thèses de doctorat algérien à l'aide d'une bourse de mobilité entre l'Algérie et la France. Je tiens en conséquence, à remercier le ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique algérienne pour son soutien financier tout au long de mon stage longue durée.

Ce travail de thèse est réalisé conjointement dans trois laboratoires :

Laboratoire de pédagogie de Réacteurs Chimiques de la Faculté de Technologie, sous la direction du madame BOUROUINA- BACHA Saliha, à qui je tiens à exprimer mes remerciements les plus vifs pour l'honneur qu'elle m'a fait en acceptant de m'encadrer. Je la remercie également pour sa grande disponibilité, pour la patience et pour le soutien inestimable qu'elle a su m'apporter au cours de ces années.

Laboratoire de CRAPC de Tipaza sous la direction de madame BOUDJEMAA Amel, Directrice de recherche et à qui je tiens à adresser mes vifs remerciements, pour avoir accepté de me guider dans les techniques d'analyse et les procédés de photocatalyse et pour l'intérêt particulier qu'elle a accordé depuis les débuts de cette thèse.

Laboratoire d'Institut de chimie des milieux et matériaux (IC2MP), Université de Poitiers sous la direction du madame LAFAYE Gwendoline, Maitre de Conférences ; Je tiens à la remercier vivement pour l'accueil chaleureux, la disponibilité, les conseils judicieux et pour toutes les informations qu'elle m'a transmises au cours de la période de formation et d'avoir accepté de faire partie de ce jury

Je remercie Madame AIT BRAHAM Laila, Professeur de l'université à Bejaia, pour l'honneur qu'elle me fait en présidant le jury de cette thèse.

Je remercie également madame BELKACEMI Hayette, Professeur à l'université de Bejaia, d'avoir accepté d'examiner ce travail et pour l'aide indéfectible qu'elle m'avait apportée.

Mon plus sincère remerciement à Monsieur ZOUAOUI Ahmed, Professeur à l'université de Sétif, pour avoir accepté d'évaluer ce travail de thèse.

Merci à tous les membres de jury d'avoir bien voulu juger ce travail et participer ainsi à son amélioration.

Je tiens également à adresser mes sincères remerciements à monsieur BOUROUINA Mustapha, Professeur à l'université de Bejaia, pour l'intérêt qu'il m'avait porté à ce travail et pour ses judicieux conseils.

Je remercie tout particulièrement mes parents d'être mes références pour l'effort quotidien et le travail bien fait. Mes frères et mes sœurs, pour m'avoir toujours soutenue inconditionnellement dans toutes mes décisions, pour leur solidarité dans les mauvais moments et pour leur joie contagieuse dans les beaux jours.

À mon Mari, ma moitié, qui a vécu avec moi au jour le jour toutes les péripéties durant cette étape. Merci.

Un merci aussi à tous ceux que j'ai côtoyés pendant mes années de formation en Algérie ainsi qu'en France et que je n'ai pas cités, qu'ils soient enseignants, chercheurs, doctorants, stagiaires ou techniciens/techniciennes. Je vous souhaite à tous une bonne continuation et je n'oublierai jamais les agréables moments passés ensemble.

Enfin, je remercie toute personne ayant contribué de près ou de loin, directement ou indirectement à la réalisation de ce travail. Un grand merci à tous.

DÉDICACES

*A tous ceux qui m'ont soutenue
A ceux qui m'aiment telle que je suis et que
j'aime aussi
Je dédie ce travail.*

OURIDA

Abréviation

AMX	Amoxicilline.
ANOVA	Analyse de la variance.
ARE	Erreur relative moyenne.
BC	Bande de Conduction.
BET	Brunauer-Emmet-Teller.
BSf	Cinétique de Brouers-Sotolong.
BV	Bande de Valence.
C₀	Concentration initiale en composé organique (mg L ⁻¹).
C_e	Concentration en composé organique à l'équilibre (mg. L ⁻¹).
DRS	Diffuse Reflectance Spectroscopy ou Spectroscopie par Réflexion Diffuse.
DRX	Diffraction des Rayons X.
DL	Degré de liberté.
E_g	Energie de la bande interdite (eV).
e⁻-h⁺	Electron-trou.
FTIR	Infrarouge à transformé de Fourier.
GO	Oxyde de graphène.
IR	InfraRouge.
K_d	Constante de diffusion intraparticulaire.
k_{MW}	Coefficient de transfert de masse.
K_{PPO}	Constante de vitesse de 1 ^{er} ordre.
K_{PSO}	Constante de vitesse 2 ^{ème} ordre.
L-H	Langmuir-Hinshelwood.
m	Masse de catalyseur (mg).
MEB	Microscopie Electronique à balayage
PBB	Plan Box-Behnken.
PCC	Plan Composite Centré.
pH_{PCZ}	pH du Point de Charge Zéro
POA	Procédés d'Oxydation Avancée
PPO	Cinétique du pseudo premier ordre.
PSO	Cinétique du pseudo second ordre.
qe	Quantité adsorbée à l'équilibre (mg. g ⁻¹)

Abréviation

q_{max}	Quantité maximale adsorbable (mg. g ⁻¹)
R²	Coefficient de détermination(%)
R²_{aj}	Coefficient de détermination d'ajustement (%).
RMSE	Erreur quadratique moyenne.
R²_{prec}	Coefficient de détermination prévisionnelle (%).
SA	Surface extérieure des matériaux.
S_{BET}	Surface spécifique (m ² g ⁻¹).
SC	Somme carré.
SCM	Somme carré moyen.
t	Temps (min).
t_{0,5}	Demi Temps (min).
t_s	Temps de séjours de la réaction (min).
τ_{n,α}	Temps caractéristique (min).
T	Température (°C).
T-Student	Test Student.
V	Volume de la solution (mL).
UV	UltraViolet.
UV-Vis	UltraViolet-Visible.
λ	Longueur d'onde (nm).

Liste des figures

Chapitre I

Figure I. 1. Concentration de certains résidus médicamenteux à l'entrée et sortie des STEP, ainsi que dans les lacs.....	10
Figure I.2 : Méthodes utilisées pour le traitement des eaux polluées	12
Figure I.3 : Représentation schématique des étapes du processus d'adsorption	14
Figure I.4: Oxydation du CCl_4 par ipso-substitution avec les radicaux hydroxyles	25
Figure I.5: Diagramme d'oxydo-réduction de l'anatase et les espèces mises-en jeu.	28
Figure I.6: Dissociation de l'eau et état de surface du TiO_2 . (a) Surface déshydroxylée; (b) adsorption des molécules d'eau, (c) dissociation de l'eau.	29
Figure I.7 Structures de l'oxyde de graphène selon le modèle de Lerf-Klinowski (A et B) et proposition de Gao et al. (C).....	35
Figure I.8 Domaines d'applications des nanocomposites C- TiO_2	38
Figure I.9: le spectre solaire.....	40
Figure I.10 : Comparaison du spectre solaire et du spectre d'adsorption du TiO_2	41
Chapitre III	
Figure III.1. Diffractogrammes RX des composites xGO/ TiO_2 : (1): TiO_2 pur, (2): 2GO/ TiO_2 , (3): 5GO/ TiO_2 , (4): 10GO/ TiO_2 , (5): 15GO/ TiO_2 et (6): 30GO/ TiO_2	81
Figure III.2 Variation de la surface spécifique des catalyseurs en fonction du pourcentage en masse de GO.....	83
Figure III.3 Variation de l'énergie de gap des catalyseurs en fonction du pourcentage en masse de GO.....	84
Figure.III.4 Images de MEB de TiO_2 , GO et xGO/ TiO_2	86
Figure.III.5 Spectre FTIR de TiO_2 , GO et GO/ TiO_2	87
Figure III.6 : Méthode de Villacans et al. Appliquée pour la détermination du pH_{pzc} de 30GO/ TiO_2 et de TiO_2	88
Figure III.7 Graphes de Nyquist pour (a) 15GO/ TiO_2 et (b) 30GO/ TiO_2	89
Figure.III.8 Spectres de DRX pour les nanotubes xGO/HNT400.....	90
Figure III.9 Spectres de réflexion diffuse UV-Vis de GO, des nanotubes de TiO_2 (HNT400) et nanocomposites xGO/HNT400.....	91

Liste des figures

Chapitre IV

- Figure. IV.1** Evolution temporelle du rendement d'adsorption du bleu de méthylène en présence des photocatalyseurs TiO_2 , $x\text{GO}/\text{TiO}_2$ ($x=2-30$) et GO.....96
- Figure IV.2** Evolution de la quantité du BM adsorbée au temps de contact de 100 min en fonction de la teneur en GO (A) et le rendement d'adsorption en fonction de la surface spécifique du catalyseur (B).....97
- Figure. IV.3** Evolution temporelle du rendement d'adsorption du méthyle orange, en présence des photocatalyseurs TiO_2 , $x\text{GO}/\text{TiO}_2$ ($x=2-30$) et GO.....98
- Figure IV.4** Evolution de la quantité adsorbée de MO en fonction : (à gauche) de la teneur en GO des catalyseurs et (à gauche) de leurs surfaces spécifiques.....99
- Figure V.5** Comparaison des rendements d'adsorption du BM et du MO obtenus après 10min de temps de contact sur les différents composites à $\text{pH}=4$ et $[\text{BM}]_0$ et $[\text{MO}]_0=10\text{mg/L}$99
- Figure IV.6.** Comparaison des rendements d'adsorption expérimental et théorique du mélange BM et MO sur le composite $2\text{GO}/\text{TiO}_2$104
- Figure IV.7** Diagramme des résidus.....105
- Figure IV.8:** Variation du rendement théorique d'adsorption en fonction des trois paramètres.....106
- Figure IV.9a** : Effet d'interaction concentration totale et pH sur le rendement théorique moyen.....107
- Figure IV.9b** : Effet d'interaction r-pH sur le rendement théorique moyen.....107
- Figure IV.10** Valeurs des conditions opératoires optimales assurant le meilleur rendement d'adsorption.....108
- Figure IV.11** Valeurs des réponses expérimentales en fonction des valeurs théoriques prédites par les trois modèles de regression.....113
- Figure. IV.12** : Les courbes de contour pour les trois réponses.....114
- Figure IV.13a** Diagrammes des effets principaux pour les trois réponses.....116
- Figure IV.13b** Diagrammes des effets d'interaction pour les trois réponses.....117
- Figure IV.14a** Variation de la quantité adsorbée du BM sur quatre adsorbants $x\text{GO}/\text{TiO}_2$ ($x=2, 5, 10$ et 30%). Pour une charge initiale à $\text{pH}=4$ contenant $[\text{BM}]=10\text{ mg/L}$, $[\text{OG}]=1\text{ g/L}$.

Liste des figures

o : points expérimentaux ; réponses simulées par les modèles PPO en bleu et PSO en rouge.....	119
Figure IV.14b Application du modèle cinétique fractal de Brouer-Sotolongo (BSf) aux données d'adsorption du BM sur les adsorbants xGO/TiO ₂ . Pour une charge initiale à pH=4 contenant [BM]=10 mg/L, [GO]=1 g/L.....	120
Figure IV.15 Valeurs expérimentales et prédites par les modèles PPO, PSO et BSf des quantités de BM adsorbées à l'équilibre.....	121
Figure IV.16 Valeurs théoriques des quantités de MO adsorbées à l'équilibre estimées par les deux modèles PPO et PSO en fonction des valeurs expérimentales.....	122
Figure. IV.17a Variation de la quantité adsorbée du MO sur quatre adsorbants xGO/TiO ₂ (x=2, 5, 10 et 30%) et sur GO et TiO ₂ pure. Pour une charge initiale à pH=4 contenant [MO]=10 mg/L, [GO]=1 g/L. o : points expérimentaux ; réponses simulées par les modèles PPO en ligne continue et PSO en ligne discontinue.....	122
Figure. IV.17b Application du modèle cinétique fractal de Brouer-Sotolongo (BSf) aux données d'adsorption du MO sur les adsorbants xGO/TiO ₂ . Pour une charge initiale à pH=4 contenant [MO]=10 mg/L, [GO]=1 g/L.....	123
Figure IV.18: Evolution temporelle de la quantité adsorbée théorique (calculée par les trois modèles cinétiques) et expérimentale obtenue à pH=8, à T=25°C et pour une charge initiale : [AMX]=45 mg/L, [GO]=1,25 g/L.....	124
Figure VI.19: Comparaison des réponses théoriques aux données expérimentales pour les essais du plan de la matrice des essais. En haut : quantités adsorbées de l'amoxicilline, en bas : temps de demi adsorption.....	125
Figure IV.20 Evolution du temps de demi-adsorption mesurée pour tous les essais du plan d'expériences en fonction des concentrations de l Amoxicilline et de l'oxyde de graphene.....	126
Figure IV.21 Effet des concentrations de l'amoxicilline et de GO sur les constantes de vitesse de modèle PPO (en haut), PSO (au milieu) et BSf (en bas).....	128
Figure IV.22 Effet des concentrations de l'amoxicilline et de GO sur l'ordre de la vitesse de la réaction selon le modèle BSf.....	128
Figure IV.23 : Application du modèle de Weber et Morris aux données expérimentales de l'adsorption du BM sur les adsorbants 2%, 5%, 10%,15%, 30% et 100 %GO.....	131

Liste des figures

Figure IV.24a Variation temporelle des quantités adsorbées de BM expérimentales (ronds) et théoriques (en trait plein) calculées par le modèle Vermeulen classique (à gauche) et par la version fractale (à droite) sur les différents adsorbants en fonction du pourcentage massique de GO.....	132
Figure IV.24b Diffusivités du BM d'après le modèle de Vermeulen dans les composites En traits pointillés : valeurs moyennes.....	133
Figure IV.25 Effet de la teneur massique en GO des composites sur les diffusivités intraparticulaire du BM, En traits pointillés : valeurs moyennes.....	134
Figure IV.26 Effet de la teneur massique en OG des composites sur les coefficients de transfert de masse du BM dans le film En traits pointillés : valeurs moyennes des différents coefficients.....	136
Figure IV.27 : Application du modèle de diffusion intraparticulaire aux données cinétiques d'adsorption du MO sur les adsorbants 5%, 10%, 30%OG/TiO ₂ et TiO ₂ pur.....	137
Figure IV.28 : Evolution temporelle des quantités adsorbées de MO sur les différents adsorbants. En discontinu : points expérimentaux, ligne continue : regression non linéaire par le modèle Vermeulen.....	137
Figure IV.29 Effet de la teneur massique en GO des composites sur les coefficients de transfert de masse du MO dans le film (à droite) et sur les diffusivités intraparticulaire du MO (à gauche). En traits pointillés : valeurs moyennes des différents coefficients.....	138
Figure IV.30 : Détermination des paramètres du modèle de Weber et Morris pour l'adsorption de l'amoxicilline sur le OG à pH=8 et pour une charge initiale : [AM]=20,25 mg/L, [GO]=0,72 g/L, T=25°C. A gauche : par régression non linéaire, à droite ; par l'équation linéarisée du modèle.....	140
Figure IV.31 Variation de la constante du modèle de Weber et Morris K_{WM} , en fonction des concentrations de l'amoxicilline et de GO.....	141
Figure IV.32a Variation du coefficient de transfert de matière externe du modèle de Mathiew et Weber en fonction des concentrations de l'amoxicilline et de GO.....	142
Figure IV.32b Variation de la diffusivité intra particulaire de l'amoxicilline dans les particules de GO en fonction des concentrations initiales d'AMX et GO en solution.....	143
Figure IV.33 Evolution des quantités adsorbées du BM, du MO et de AMX sur le GO, pour une teneur initiale de l'adsorbat de 10mg/L. cercles : données expérimentales, traits pleins : courbes simulées par la version fractale du modèle de Vermeulen.....	144

Liste des figures

Figure IV.34 Application des modèles d'isothermes d'adsorption aux données d'équilibre obtenues pour $[GO]=1,25$ g/L, à $pH=8$ et à $T=30^{\circ}C$ et $45^{\circ}C$145

Figure. IV.35 Variation du paramètre d'équilibre R_L en fonction de la concentration initiale en AMX et pour deux températures $30^{\circ}C$ et $45^{\circ}C$ de la solution. $[GO]=1,25$ g/L, à $pH=8$..147

Chapitre V

Figure V.1 : Evolution du rendement de dégradation en terme de concentration initiale de BM (Conditions opératoires : concentration de la suspension du catalyseur $10GO/TiO_2$: 1 g/L, pH : 4, vitesse d'agitation : 300 trs/min).....158

Figure V.2 : Variation temporelle du rendement de dégradation du BM par GO/TiO_2 en fonction du pH initial de la solution. Conditions opératoires : $[BM]_0$: 10 mg/L, masse de GO/TiO_2 : 1g/L, vitesse d'agitation : 250 trs/min.....159

Figure. V.3a Evolution du rendement d'élimination du BM sous irradiation solaire en présence des photocatalyseurs TiO_2 et $xGO/TiO_2(x=2-30\%)$. (a)- en fonction de temps de contact, (b)- pour des temps de séjours de 10min.....161

Figure. V.3b Evolution de rendement de dégradation du BM en fonction de l'énergie de gap et en fonction du pourcentage en masse de GO du photocatalyseur $xGO/TiO_2(x=2-30\%)$.161

Figure V.4a Application des modèles cinétiques PPO (trait continu) et PSO (trait discontinu) (a) BSf (trait continu) (b) aux données expérimentales (ronds) de dégradation du BM sur xGO/TiO_2 pour différents pourcentages en masse de GO ; Conditions opératoires: concentration de xGO/TiO_2 :1g/L, pH : 4, $[BM]_0=10mg/L$163

Figure V.4b Evolution temporelle de la fraction de BM éliminée sur les différents composites en trait plein : courbes simulées par le modèle de Vermeulen, ronds : points expérimentaux.....165

Figure V.5a: Evolution des coefficients de diffusion interne (gauche) et de transfert externe (droite) lors de la dégradation photocatalytique du BM sur les différents composites. En traits pointillés : valeurs moyennes.....166

Figure V.5b Evolution des coefficients de transfert externe (à gauche) et de diffusion interne (à droite) en fonction de concentration initiale du BM. En traits pointillés : valeurs moyennes.....167

Figure V.6 Application des modèles de pseudo-premier PPO et pseudo-second ordre PSO aux données de dégradation du BM sur le photocatalyseur $10GO/TiO_2$168

Liste des figures

Figure V.7 : Application des modèles cinétiques PPO et PSO (A), et BSf (B) aux données expérimentales de dégradation du BM sur le photocatalyseur 10GO/TiO ₂ pour différentes concentrations initiales de BM, (ronds) : points expérimentaux, (trait plein) : courbes théoriques.....	169
Figure V.8 Schéma montrant le transfert d'électrons dans GO/TiO ₂ sous irradiation solaire.....	170
Figure V.9 : Evolution en fonction de temps du rendement de dégradation de méthyle orange sous irradiation solaire, en présence des photocatalyseurs TiO ₂ et xGO/TiO ₂ (x=2-30).....	172
Figure V.10 Variation du taux de dégradation ($\Delta Y(\%)$) en fonction des composites xGO/TiO ₂ et pour des temps de contact de 10, 20, 30 et 100 min.....	173
Figure V.11 : Variation du temps de demi dégradation expérimental $t_{0.5}$ et du coefficient de transfert de masse k_{MW} pour les différents photocatalyseurs.....	174
Figure V.12: Evolution de D_m/D_{app} pour la photodégradation (a) et variation transitoire de la diffusivité intra-particulaire du Vermeulen sur les catalyseurs 15 et 30GO/TiO ₂ (b) Cercles : données expérimentales. Ligne pointillée : courbe de lissage, lignes continues : modèle de Vermeulen.....	175
Figure V.13: Application des modèles BSf et Weibull aux données expérimentales de dégradation de MO obtenues sur trois catalyseurs xGO/TiO ₂ (a), demi temps de dégradation théorique obtenu par les modèles cinétiques versus données expérimentales (b).....	176
Figure V.14 variation de l'ordre de réaction selon le modèle BSf en fonction de la teneur massique en GO des composites.....	176
Figure V.15 Application du modèle L-H aux résultats de dégradation du MO sur le TiO ₂ pur.....	177
Figure V. 16a Comparaison des rendements de dégradation du BM et du MO obtenus après 10min de temps de contact sur les différents composites.....	179
Figure V. 16b Comparaison des rendements de dégradation et d'adsorption du BM et du MO obtenus à l'équilibre sur les différents composites.....	179
Figure V.17a Variation du rendement de dégradation (gauche) et celle de la quantité dégradée (droite) en fonction de pH initial de la solution. Bleu: BM, Orange: MO, noir: binaire.....	187

Liste des figures

Figure V.17b évolution du pH final moyen avec le pH initial de la solution (à gauche), avec la concentration totale C_i du mélange (au centre) et le rapport $r\%$ (à droite). Ligne pointillée : bissectrice.....	187
Figure V.18 Variation du rendement moyen de dégradation (à gauche) et de la quantité moyenne dégradée (à droite) avec la concentration initiale totale du mélange C_i . Bleu : BM, Orange : MO, Noir : mélange.....	188
Figure V.19 Variation du rendement moyen de dégradation (à gauche), de la quantité moyenne dégradée (à droite) en fonction du ratio de concentration. Bleu : BM, Orange : MO, Noir : mélange.....	189
Figure V.20 Variation la vitesse de dégradation en fonction de la variation de concentration totale de mélange (gauche), en fonction de la ration de concentration $r\%$ (milieu) et en fonction du pH initial de la solution (droite). Bleu: BM, Orange: MO.....	190
Figure V.21: Courbes de contour de la vitesse initiale de la dégradation du BM.....	191
Figure V.22: courbes de contour de la vitesse initiale de la dégradation de MO (A) pH- C_i , (B) $r\%$ - C_i et (C) $r\%$ -pH.....	192
Figure. V.23. Tracé des courbes de contour pour la quantité dégradée par gramme de catalyseur de BM (a), de MO (b) et du mélange q_{mix} (c).....	193
Figure V.24. Application des modèles cinétiques aux données de dégradation du mélange BM+MO sur le composite 2GO/TiO ₂ : (A) : PPO, PSO et Weibull, (B) : Hill, fPFO et fPSO. Conditions opératoires $C_i=20\text{mg/L}$, $\text{pH}=2$, $r=50\%$	195
Figure V.25 Diagrammes des effets principaux pour la réponse $\ln k_{\text{PSO}}$	196
Figure V.26: a- Variation du taux d'élimination de l'AMX sur le catalyseur $x\text{GO}/\text{TiO}_2$ en fonction du temps de séjours et pour différents pourcentages massiques de GO. $\text{pH}=8$, $[\text{GO}]=1,25\text{g/L}$ et $[\text{AMX}]_i=10\text{mg/L}$ b- variation de la quantité dégradée au temps $t=20\text{min}$ en fonction du pourcentage massique x de GO avec $x=2-75\%$	197
Figure V.27 Application des modèles cinétiques PPO et PSO pour la dégradation de l'amoxicilline sur $x\text{GO}/\text{TiO}_2$.	
Figure V. 28 Influence de la teneur en masse de GO dans les composites sur (a) la diffusivité apparente intraparticulaire (b) le coefficient de transfert de masse externe Conditions opératoires : concentration de $x\text{GO}/\text{TiO}_2$: $1,25\text{g/L}$, $[\text{AMX}]=10\text{mg/L}$ et $\text{pH}=4$) avec S_A : la surface externe du catalyseur.....	199

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1 : Les avantages et les limites des diverses techniques de traitement utilisées dans l'élimination des différents polluants.....12

Tableau I.2 Propriétés des différentes formes allotropiques de carbone.....33

Chapitre II

Tableau II.1: Les propriétés physico–chimiques des polluants.....63

Tableau II.2 : les réactifs utilisés pour la réalisation de ce travail 64

Chapitre III

Tableau III.1 Tailles des cristallites de TiO_2 et des composites $x\text{GO}/\text{TiO}_2$ ($x = 2\text{-}30\%$ massique).....81

Tableau III.2 : Propriétés texturales des matériaux $x\text{GO}/\text{TiO}_2$ (avec $x = 2\text{-}30\%$ en masse).82

Tableau III.3 Energie de bande interdite des matériaux $x\text{GO}/\text{TiO}_2$ ($x = 2\text{-}30\%$ massique).84

Tableau III.4 Résultats EDS des composites $x\text{GO}/\text{TiO}_2$86

Tableau III.5 : Propriétés texturales des matériaux $x\text{GO}/\text{HNT}400$ ($x = 2\text{-}30\%$ massique)...91

Tableau III.6 Energie de bande interdite des matériaux $x\text{GO}/\text{HNT}400$ ($x = 2\text{-}30\%$ massique).....92

Chapitre IV

Tableau IV.1 : intervalles de variation des conditions opératoires (ou domaine d'étude)...100

Tableau IV.2 : Matrice des expériences avec les facteurs codés et non codés.....101

Tableau IV.3 : Estimation des coefficients par régression pour la réponse $Y(\%)$102

Tableau IV.4 : L'analyse des variances du modèle.....103

Tableau IV.5 Matrice des expériences du plan composite iso-variant par rotation (factoriel complet 2^2 , 4 essais en étoile et 5 essais au centre) avec les valeurs moyennes des trois réponses.....110

Tableau IV.6 Valeurs estimées des coefficients (unités codées) des équations des trois modèles.....111

Tableau IV.7 Coefficients de détermination pour les trois modèles.....112

Tableau IV.8 Valeurs des diffusivités internes et des coefficients de transfert externe du BM sur les composites $x\text{GO}/\text{TiO}_2$135

Liste des tableaux

Tableau. IV.9 Valeurs expérimentales des quantités adsorbées à l'équilibre et paramètres des modèles de Vermeulen classique et fractal.....	140
Tableau IV.10a Valeurs des paramètres des isothermes appliqués aux données d'équilibre de l'adsorption de l'AMX sur le GO.....	146
Tableau IV.10b paramètres des modèles d'isothermes appliqués aux données des expériences d'adsorption de l'AMX sur de l'GO.....	146
Tableau IV.11 Valeurs des paramètres thermodynamiques.....	148
Tableau IV.12 : Valeurs des coefficients de transfert de masse et des diffusivités lors de l'adsorption du BM, du MO et de l'AMX, sur des matériaux à base d'oxyde de graphène.....	148
Chapitre V	
Tableau V.1 : Paramètre des modèles cinétiques de dégradation du BM.....	163
Tableau. V.2 résultats de l'application des modèles cinétiques pour différentes concentrations initiales du BM.....	169
Tableau V.3 Paramètres des modèles de cinétique de dégradation de MO sur les matériaux xGO /TiO ₂ et TiO ₂	177
Tableau V.4 : Valeurs et niveaux des paramètres de fonctionnement.....	182
Tableau V.5: Matrices de plan expérimental.....	183
Tableau V.6 Valeurs moyennes des réponses relatives aux résultats de photodégradation BM et MO en solution binaire.....	184
Tableau V.7 Analyse de la variance (ANOVA) et le P-value.....	185
Tableau V.8 Analyse de la variance pour la constante de vitesse du modèle f_{PSO}	196
Tableau V.9. Paramètres et erreurs des modèles cinétiques appliqués pour la dégradation de l'Amoxicilline sur les composites à différentes teneurs en GO.....	200
Tableau V.10 comparaison des résultats de la dégradation obtenus dans cette thèse avec ceux de la littérature.....	200

Table des Matières

Remerciement	
Dédicace	
Abréviation	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale.....	01
Chapitre I : Synthèse bibliographique	
Partie I. Sources de pollution des eaux	
I.1 Les colorants organiques.....	05
I.1.1 Classification des colorants.....	06
I.1.1.1 Classification chimique.....	06
I.1.1.2 Classification tinctoriale.....	06
I.1.2. Dangers potentiels des colorants présents dans les eaux.....	07
1. Eutrophisation.....	07
2. Sous-oxygénation.....	07
3. Couleur, turbidité et odeur.....	07
4. La persistance.....	08
5. La bioaccumulation.....	08
I.2. Les polluants émergents.....	08
I.2.1 Origine.....	08
I.2.2 Les résidus médicamenteux.....	09
I.2.3 dangers potentiels.....	11
I.3 Technologies de traitement des eaux.....	11
Partie II. Adsorption	
II.1 Définitions.....	14
II.2 Types d'adsorption.....	14
II.2.1 Adsorption physique ou physisorption.....	15
II.2.2. Adsorption chimique ou chimisorption.....	15
II.3. Facteurs influençant les performances d'adsorption.....	15
II.3.1. Nature et caractéristiques de l'adsorbant.....	15
II.3.2. pH du milieu.....	16
II.3.3. Temps de contact adsorbant-adsorbat.....	16

Table des Matières

II.3.4. Concentration de l'adsorbat.....	16
II.3.5. Masse de l'adsorbant.....	16
II.3.6. Température du milieu.....	17
II.4. Modèles Isothermes d'adsorption.....	17
II.4.1 Isotherme de Langmuir.....	17
II.4.2 Modèle d'isotherme de Freundlich.....	19
II.4.3 Modèle d'isotherme de Temkin.....	19
II.4.4 Modèle de Dubinin-Radushkevich.....	20
II.5 Enthalpie de la réaction d'adsorption.....	21
II.6 Matériaux adsorbants.....	22
II.6.1 Charbon actif industriel.....	22
II.6.2 Adsorbants alternatifs.....	23
PARTIE III. Procédés d'oxydation avancée	
III.1 Mécanisme d'action des radicaux hydroxyles.....	23
III.1.1. Arrachement d'atome d'hydrogène (déshydrogénation).....	24
III.1.2. Addition électrophile sur des liaisons insaturées (hydroxylation).....	24
III.1.3. Substitution ipso sur les molécules organiques par halogénés.....	24
III.1.4. Transfert d'électrons (oxydo-réduction).....	25
III.2. Photocatalyse.....	25
III.2.1 Effet des paramètres physico-chimiques sur la photocatalyse.....	27
III.2.1.1 Considérations thermodynamiques.....	27
III.2.1.2 Effets de la surface du photocatalyseur.....	28
III.2.1.3 Effet du pH.....	29
III.2.1.4 Effet de la concentration en catalyseur.....	30
III.2.1.5 Effet de la concentration initiale du polluant.....	30
III.2.1.6 Influence de la structure moléculaire des polluants organique.....	30
III.3 Dioxyde de titane.....	31
III.3.1 Nanotubes de TiO ₂	31
III.3.2 Dopage du dioxyde de titane.....	32
III.4 Les allotropes de carbone.....	32
III.4.1 Graphène.....	33
III.4.2 Oxyde de graphène.....	34
III.5 Matériaux GO-TiO ₂	36

Table des Matières

III.5.1 Elaborations des matériaux GO/TiO ₂	37
III.5.2 Domaines d'applications.....	37
III.6 Les sources lumineuses.....	38
III.6.1 La lumière solaire.....	39
III.6.2 L'adsorption de l'énergie solaire.....	40
Partie IV Modèles cinétiques	
IV. 1 Modèles basés sur la réaction chimique.....	42
IV.1.1 Modèles cinétiques de type classique (canonique).....	42
IV.1.1.1 Modèle cinétique de pseudo-premier ordre (modèle de Lagergren).....	42
IV.1.1.2 Modèle cinétique de pseudo-second ordre.....	42
IV.1.1.3 Modèle cinétique de Langmuir Hinshelwood.....	43
IV.1.2 Modèles cinétiques de type fractal Brouers Sotolongo "BSf (n,α)".....	43
IV.1.2.1 Modèle fractal de pseudo-premier ordre.....	44
IV.1.2.2. Modèle fractal de pseudo-second ordre.....	44
IV.1.2.3 Modèle de Weibull.....	45
IV.1.2.4 Modèle de Hill.....	45
IV.2. Modèles basés sur le transfert de masse et/ou la diffusion.....	45
IV.2.1. Modèle homogène de diffusion intraparticulaire.....	45
IV.2.2. Modèle de Weber et Morris.....	46
IV.2.3. Modèle de diffusion dans le film.....	46
IV.2.4. Modèle de Furusawa et Smith.....	47
IV.2.5. Modèle de Mathews et Weber.....	48
IV.2.6. Modèle de Vermeulen.....	48
Références.....	49
Chapitre II : Protocoles Expérimentaux et Méthodes Analytiques	
II. Réactifs chimiques.....	61
II.1 Polluants modèles.....	61
II.1.1 Bleu de Méthylène (BM).....	61
II.1.2 Méthyle Orange (MO).....	62
II.1.3 Amoxicilline (AMX).....	62
II.2 Autres réactifs.....	63
II.3 Méthodes et techniques analytiques.....	64

Table des Matières

II.3.1 Méthodes d'élaboration des catalyseurs.....	64
II.3.1.1 Synthèse de l'oxyde de graphène (GO).....	64
II.3.1.2 Synthèse des composites oxyde de graphène/ dioxyde de titane (GO/TiO ₂).....	65
II.3.1.3 Synthèse des nanotubes de TiO ₂	65
II.4 Techniques de caractérisations.....	66
II.4.1 Diffraction des Rayons X (DRX).....	66
II.4.2 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).....	66
II.4.3 Microscopie électronique à balayage (MEB).....	67
II.4.4 Spectroscopie UV-visible en réflexion diffuse.....	67
II.4.5 Mesure de la surface spécifique (BET).....	67
II.5 Notions sur les plans d'expériences.....	68
II.5.1 Plans pour surfaces de réponses.....	68
II.5.1.1 Plan Box-Behnken (PBB).....	68
II.5.1.2 Plan Composite Centré (PCC).....	69
II.5.2 Analyse statistique des résultats de la modélisation.....	69
II.5.2.1 Analyse de la variance (ANOVA).....	70
II.5.2.2 Test de signification des coefficients.....	70
II.5.2.3 Test de validation du modèle.....	70
II.5.2.4 Test de signification globale de la regression.....	71
II.5.3 Coefficient de détermination.....	72
II.6 Techniques analytiques.....	72
II.6.1 Détermination des concentrations des polluants.....	72
II.6.2 Protocoles expérimentaux.....	73
II.6.2.1 Calcul des quantités éliminées et des rendements d'élimination.....	73
II.6.2.2 Calcul des erreurs.....	74
Références.....	75
Chapitre III : Etude des composites graphène oxyde/TiO₂	
III.1 Caractérisation des catalyseurs xGO/TiO ₂	80
III.1.1 Analyse structurale.....	80
III.1.2 Propriétés texturales.....	82

Table des Matières

III.1.3 Propriétés optiques	83
III.1.4 Analyse morphologique	84
III.1.5 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).....	86
III.1.6 pH du point de charge zéro (pHpzc).....	88
III.1.7 Mesures de Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (EIS).....	88
III.2 Caractérisation des catalyseurs xGO/nanotubeTiO2 (GO/HNT400).....	89
III.2.1 Analyse structurale.....	89
III.2.2 Propriétés texturales.....	90
III.2.3 Propriétés optiques.....	91
Références.....	92
Chapitre IV : Etude de l'adsorption	
PARTIE I : RENDEMENT D'ADSORPTION	
IV.1 Adsorption du bleu de méthylène (BM).....	96
IV.1.1 Effet de la teneur en GO sur les rendements.....	96
IV.1.2 Effet de la teneur massique en GO sur les rendements	97
IV.2 Adsorption du Méthyle Orange.....	97
IV.2.1 Effet de la teneur en GO sur les rendements.....	97
IV.2.2 Effet de la teneur en GO sur les rendements	98
IV.3 Adsorption du Méthyle Orange et du Bleu de Méthylène en solution binaire.....	99
IV.3.1 Choix du plan expérimental.....	100
IV.3.2 Élaboration du modèle.....	100
IV.3.3 Analyse statistique.....	102
IV.3.3.1 Estimation des coefficients.....	102
IV.3.3.2 Analyse de la Variance (ANOVA).....	103
IV.3.3.3 Effets principaux et les effets d'interactions.....	105
IV.3.3.4 Optimisation.....	108
IV.4 Adsorption de l'amoxicilline (AMX).....	108
IV.4.1 Modélisation.....	109
a- Programmation des essais.....	109
b- Choix des réponses.....	109

Table des Matières

IV.4.2 Matrice des essais.....	110
IV.4.3 Estimation des coefficients des équations de régression.....	111
IV.4.4 Analyse des Variances.....	112
IV.4.4 Tracé des courbes des iso-réponses.....	113
IV.4.5 Diagrammes des effets principaux et d'interaction.....	115
IV.4.5.1 Effets principaux.....	115
IV.4.5.2 Effets d'interaction.....	117
IV.4.6 Optimisation.....	118
PARTIE II : ETUDE DE CINETIQUE	
IV.5.1. Modèles basés sur la cinétique chimique.....	119
1. Bleu de méthylène.....	119
2. Methyl Orange.....	121
3. Amoxicilline.....	123
IV.5.2 Modèles basés sur le transfert de matière.....	128
1. Blue de méthylène.....	129
a- Modèle de Weber et Morris.....	129
b- Modèle de Vermeulen.....	131
c- Autres modèles de diffusion intraparticulaire.....	133
d- Modèle de transfert de matière dans le film liquide entourant les particules.....	134
2. Méthyle orange.....	135
a- Modèle de Weber et Morris.....	135
b- Modèle de Vermeulen.....	137
c- Autres modèles de Diffusion intraparticulaire.....	138
3. Amoxicilline.....	139
a- modèle de Weber et Morris.....	139
IV.5.5 Adsorption sur l'oxyde de graphène pur.....	141
IV.6 Isothermes d'adsorption de l'amoxicilline.....	144
Conclusion.....	152
Références.....	154

Table des Matières

Chapitre V : Etude de la photocatalyse

Partie 1 : Dégradation du bleu de méthylène

V.1.1 Influence des conditions opératoires.....	158
V.1.1.1 Influence de la concentration initiale du BM.....	158
V.1.1.2 Influence du pH de la solution.....	159
V.1.1.3 Influence de la masse d'oxyde de graphène (xGO/TiO ₂).....	160
V.1.2 Etude cinétique de la dégradation du BM.....	161
V.1.3 Mécanismes de dégradation de la solution de bleu de méthylène.....	170

Partie 2 : Dégradation de méthyle orange (MO)

V.2.1 Influence des conditions opératoires	164
V.2.2 Etude de la cinétique.....	174

Partie 3 : Dégradation du BM et du MO en mélange binaire

V.3.1 Modélisation et optimisation du rendement de dégradation du BM et MO en solution binaire.....	180
V.3.1.1 Application du plan d'expériences.....	181
V.3.1.2 Analyses statistiques.....	183
V.3.1.3 Analyse de la variance.....	184
V.3.1.4 Etude des effets principaux.....	186
a- Effet du pH	186
b- Effet de la concentration initiale totale des deux colorants.....	188
c- Effet du rapport concentrations BM/MO.....	188
V.3.1.5 Optimisation des conditions opératoires.....	190
a- Courbes de contour.....	190
b- Valeurs optimales des paramètres.....	193
V.3.2 Etude cinétique de dégradation du BM et du MO en mélange binaire.....	194
V.3.2.1 Modélisation de la vitesse de dégradation.....	195

Partie 4 : Dégradation de la molécule de l'amoxicilline

V.4.1 Influence des conditions opératoires.....	197
V.4.2 Cinétique de dégradation d'amoxicilline.....	198

Table des Matières

Conclusion.....	202
Références.....	203
Conclusion générale.....	209
Annexes.	
Production scientifique	
Résumés	



Introduction générale



Introduction générale

La croissance démographique et les transformations économiques et sociales sont à l'origine d'une demande en eau qui ne cesse d'augmenter. Parallèlement au recours à l'irrigation systématique et à la rareté des ressources en eau superficielle, la pollution causée par les rejets industriels font que la demande croissante d'eau n'est pas toujours satisfaite [1].

L'industrialisation intensive qui a vu le jour au cours de ces dernières années a causé l'apparition dans l'environnement des polluants organiques émergents bioréfractaires, qui sont reconnus causer des effets cancérigènes et mutagènes pouvant interférer avec le système hormonal des êtres vivants. Au nombre de ces polluants couramment décelés dans les rejets industriels, les colorants organiques et les antibiotiques sont à l'origine de nombreuses perturbations de la faune aquatique et constituent un risque pour la santé humaine [2].

A. Bengherbia et al., ont étudié l'impact des rejets des eaux usées sur la qualité physico-chimique et bactériologique de l'Oued Ben Aza (Blida, Algérie), les résultats obtenus montrent que le cours d'eau est exposé à une forte pollution principalement d'origine organique. Cette pollution est exprimée par une DCO (417 mgO₂/L), une DBO₅ (219 mgO₂/L) et des MES (663 mg/L) très élevées dépassant largement les normes algériennes et celles de l'OMS [3]. Face à cette situation, les collectivités ont été obligées de fixer des contraintes législatives et normatives de plus en plus sévères vis-à-vis des industriels. Ainsi, le défi majeur de l'industriel est de trouver une technique efficace et peu onéreuse pour réduire le niveau de pollution au seuil accepté par la législation avant tout rejet dans l'environnement afin de réutiliser les eaux usées traitées. Il peut fournir ainsi des quantités supplémentaires d'eau de bonne qualité pour différents usages et assurer l'équilibre de cycle d'épuration naturelle de l'eau. En effet, les techniques conventionnelles existantes telles que l'adsorption, la coagulation/floculation, et le traitement biologique, sont de plus en plus inefficaces face à la complexité des effluents. En plus, ces techniques requièrent un investissement supplémentaire, pour le traitement de concentrât liquide/solide formé [4]. En alternative, des stratégies de traitement efficaces et écologiques ont été développées. Parmi ces stratégies se trouve l'application des procédés d'oxydation avancée POAs, lesquels sont basés sur la production des radicaux hydroxyles, espèces très réactives et fortement oxydantes. Cette présente étude est focalisée sur l'application de la méthode photo catalytique en phase homogène pour l'élimination de deux polluants et d'un produit pharmaceutique.

Le semiconducteur le plus employé en photocatalyse est le dioxyde de titane. Cependant, son faible rendement quantique est un obstacle à la généralisation de son emploi

Introduction générale

en tant que photocatalyseur, notamment pour la photodégradation des polluants. En effet, le dioxyde de titane présente deux inconvénients majeurs : **1)** sa faible réponse dans le domaine du visible limitant son efficacité sous rayonnement solaire, **2)** les paires électron-trou photogénérées ont une forte tendance à se recombiner nuisant ainsi à la performance photocatalytique. Par conséquent, maximiser l'efficacité de séparation des charges photogénérées reste un défi majeur pour la communauté scientifique.

Une solution généralement envisagée pour limiter les processus de recombinaison des paires électron-trou et pour rendre le dioxyde de titane efficace dans le domaine visible consiste à l'emploi de « dopants » captant les électrons photogénérés et donc améliorant la séparation des charges. Parmi ces « dopants », un certain nombre de recherches ont été menées concernant l'utilisation du graphène ou de l'oxyde de graphène. Cette stratégie offre la possibilité d'élaborer des nanomatériaux ayant des propriétés texturales, structurales et morphologiques optimisées pouvant avoir des applications intéressantes en photocatalyse.

Ceci peut être encore plus optimisé en considérant également de nouvelles morphologies pour le semiconducteur influençant positivement l'activité photocatalytique, comme les nanotubes de TiO_2 . En effet, dans cette thèse, deux types de matériaux catalytiques ont été élaborés : du dioxyde de titane (TiO_2) en poudre dopé avec l'oxyde de graphène (GO) et des nanotubes de TiO_2 décorés par le GO. L'objectif de ces synthèses est de proposer des composites permettant d'améliorer les propriétés photocatalytiques en milieu aqueux en présence des rayons solaires et qui limitent les processus de recombinaison des paires électrons-trous photogénérés. En effet, le dopage du TiO_2 par un agent conducteur qu'est le GO, permet, en présence de la lumière solaire, d'accélérer la réaction de dégradation photocatalytique des polluants organiques.

Une étude comparative est réalisée avec la méthode d'adsorption sur les mêmes composites avec les mêmes polluants et sous les mêmes conditions opératoires. Ainsi en absence de la lumière solaire, les ions des polluants se fixent sur la surface du solide par adsorption. Lors de la réaction d'oxydation photo chimique réalisée sur ces composites, en parallèle à l'adsorption, d'autres phénomènes ont lieu faisant intervenir des échanges d'électrons et des radicaux hydroxyles. Le pouvoir acidifiant et l'émission de la lumière solaire à l'air libre, pourraient constituer un atout supplémentaire pour la photocatalyse homogène.

Notre étude a porté sur l'oxydation de deux colorants ; le bleu de méthylène (BM) et le méthyle orange (MO) et d'un produit pharmaceutique ; l'amoxicilline (AMX). Ces polluants

Introduction générale

ont été choisis à cause de leurs larges utilisations dans l'industrie textile et leur présence dans les cours d'eau. Dans le souci d'améliorer le rendement de chaque procédé tout en réduisant le coût de traitement, le dopage du catalyseur TiO_2 par le GO à différents pourcentages en masse ont été explorés.

Ce travail est structuré en cinq chapitres. Le **chapitre I** est consacré à une étude bibliographique sur les colorants textiles, leur impact environnemental et les généralités sur les méthodes de traitement des eaux usées avec un accent particulier sur les procédés d'oxydation avancée (POA) et une mise au point bibliographique sur les nanomatériaux à base de TiO_2 ainsi que sur l'oxyde de graphène. La synthèse bibliographique est ensuite orientée vers l'étude de la méthode photocatalytique et des nanocomposites $x\text{GO}/\text{TiO}_2$. Les méthodes d'élaborations de ces nanocomposites ainsi que leurs différents domaines d'applications y sont évoqués. Dans le **deuxième chapitre**, sont rassemblées les conditions expérimentales et les méthodes d'analyses qui ont servi pour l'élaboration des travaux expérimentaux de cette thèse. Le **troisième chapitre** fait état des discussions des résultats des analyses physico chimiques des catalyseurs par les techniques de caractérisations. Le **quatrième chapitre** présente les résultats obtenus lors de l'étude d'élimination du BM, du MO et de l'AMX par le procédé d'adsorption sur les composites de GO/TiO_2 , afin d'évaluer l'efficacité de ces matériaux synthétisés avant leurs expositions aux rayons solaires. Ce chapitre est clôturé par une étude cinétique par le biais des modèles cinétiques classiques et fractales couramment appliqués dans le domaine de l'adsorption ainsi que ceux basés sur le transfert de matière en milieux hétérogènes. Le **cinquième chapitre** présente les résultats obtenus lors de l'étude d'élimination de BM, MO et l'AMX par le procédé photocatalytique sur les composites de GO/TiO_2 . Chaque étude a visé d'abord l'optimisation des conditions opératoires de dégradation de chacun des polluants, puis de l'analyse de son mécanisme de dégradation. A la fin de ce chapitre, l'intérêt est porté sur la comparaison des procédés photocatalyse et l'adsorption en se basant sur leur bilan et l'efficacité de TiO_2 dans le domaine visible (solaire) et le taux d'accélération d'élimination des polluants en présence d'oxyde de graphène. Ce chapitre se termine par une étude de modélisation par les plans d'expériences d'un mélange binaire de deux colorants (BM et MO) et la détermination de la cinétique de leur dégradation.

Une **conclusion générale** rassemble les résultats des investigations expérimentales et théoriques réalisés sur l'adsorption et la photodégradation des polluants sus cités.

Introduction générale

Référence:

- [1]: K. Rouibah and M. Belabbas, (2022), Pixel Level Feature Extraction and Machine Learning Classification for Water Body Extraction. Arab. J.Geosci, 15, 1-9.
- [2]: F. Zaviska, P. Drogui, G. Mercier, J.F Blais, (2009). Advanced oxidation processes for waters and wastewaters treatment: Application to degradation of refractory pollutants J. Water Sci. 22, 535-564.
- [3]: A. Bengherbia, F. Hamaidi, R. Zahraoui, M. S. Hamaidi, S. Megateli. (2014). Impact des rejets des eaux usées sur la qualité physico-chimique et bactériologique de l'oud Beni-Aza (Blida, ALGERIE). J. Lebanese Science, Vol. 15, No. 2.
- [4]: P. Mandal, J. Debbarma, M. Saha, (2023). Critical Review on the Photodegradation Ability of Graphene and its Derivatives against Malachite Green, Methylene Blue, and Methyl Orange. Letters in Applied NanoBioScience,12, 6



Synthèse bibliographique



Ce chapitre fait la synthèse des connaissances nécessaires pour la compréhension du travail réalisé dans cette présente thèse. Dans la première partie, on propose l'état de l'art sur la pollution de l'eau par les colorants chimiques organiques. Les différentes caractéristiques des effluents textiles, les techniques conventionnelles de leur traitement ainsi que les limites de ces techniques y sont également présentées. Dans la deuxième partie, on s'est intéressé aux procédés d'oxydation avancée et particulièrement à la photocatalyse qui est une alternative aux méthodes conventionnelles pour le traitement des effluents contenant des polluants réfractaires. Les avantages et les limites de chaque procédé y sont décrits ainsi que les photocatalyseurs les plus utilisés dans ce domaine.

I. Sources de pollution des eaux

La pollution des eaux, superficielles ou souterraines, est décrite comme la présence de composants ou de facteurs chimiques, physiques ou biologiques (liquide, solide ou gazeux) dans le milieu aquatique, ce qui perturbe l'écosystème aquatique et rend son utilisation dangereuse. Cette situation est une conséquence directe de l'industrialisation du monde moderne, du développement des cultures intensives dans le domaine agricole et du boom démographique du vingtième siècle. En effet, les effluents rejetés par les usines et l'utilisation à grande échelle de pesticides, d'engrais et de carburants constituent des sources multiples de la pollution de l'eau.

En effet, environ 70 000 produits chimiques sont couramment utilisés par le monde, et l'on peut estimer à environ 1000 nouvelles substances entrant dans le marché chaque année. Parmi ces produits, les composés organiques présentent souvent une certaine solubilité dans l'eau, qui même très faible peut être néanmoins significative sur le plan toxicologique [1].

I.1 Les colorants organiques

De tout temps, l'homme a utilisé les colorants pour ses vêtements, pour sa nourriture et pour la décoration de son habitation. Ainsi, dès l'antiquité, il a su extraire les matières colorantes à partir de végétaux comme l'indigo et d'animaux comme le carmin extrait de la cochenille. L'utilisation de ces colorants naturels s'est prolongée jusqu'à la première moitié du XIX^{ème} siècle. Ils furent ensuite progressivement remplacés par des colorants synthétiques, lesquels sont mieux adaptés à de nombreux usages particuliers (en 1988, la production française a été de 46500 tonnes). Le procédé de fabrication de ces composés repose sur les amines benzéniques (anilines, naphtylamine) qui aboutissent à des réactions de diazotation et de copulation [2].

On sait que la couleur résulte d'une part, de l'interaction entre le rayonnement du spectre visible et de la matière et d'autre part, elle est le complément de la radiation absorbée (c'est-à-dire que la couleur observée résulte de la superposition des radiations non absorbées). Ceci se traduit par des transitions électroniques des orbitales moléculaires de l'état fondamental vers celles de l'état excité. Il est connu également que les substances colorées doivent cette coloration à une conjugaison très étendue à plusieurs instaurations qui contribuent hautement à l'intensité appelées : chromophores. Des exemples typiques les illustrant sont : C=C, C=O, N=N, N=O, C=S ainsi que les cycles aromatiques. Ce qui donc, confère aux colorants, une structure assez complexe. De plus, ces chromophores possèdent souvent des auxochromes comme -OH, -NH₂ et des halogènes. Ils contribuent ainsi à augmenter l'intensité de l'absorption, donc, de la couleur en participant à l'extension de la conjugaison par l'intermédiaire de leur doublet libre, sans pour autant qu'ils absorbent dans le domaine de la longueur d'onde du substrat.

I.1.1 Classification des colorants

Les principaux modes de classification des colorants reposent soit sur leur constitution chimique (classification chimique), soit sur leurs méthodes d'application aux différents substrats (classification tinctoriale) [3].

I.1.1.1 Classification chimique

Le classement d'après la structure chimique s'appuie principalement sur la nature du chromophore, qui constitue le squelette nécessaire à la coloration de la molécule [4], comme les colorants azoïques qui sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. On nomme « azoïque » les composés caractérisés par le groupe fonctionnel Azo (-N=N-) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Ces structures sont des systèmes aromatiques ou pseudo-aromatiques liés par un groupe chromophore Azo (-N=N-).

I.1.1.2 Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour les fabricants de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaine d'application. Ainsi il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de fixation ; celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant-substrat est de type ionique, hydrogène de Van der Waals ou covalente. Il y a différentes catégories

tinctoriales définies cette fois par les auxochromes [5]. Parmi ces colorants on trouve les colorants anioniques (acides) caractérisés par le groupement sulfonates [6] ou carboxylates et les colorants cationiques (basiques) sont des sels d'amines organiques. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres [5].

I.1.2. Dangers potentiels des colorants présents dans les eaux

I.1.2.1. Eutrophisation

Est la modification et la dégradation d'un milieu aquatique, lié en général à un apport excessif de substances nutritives (azote provenant surtout des nitrates agricoles et des eaux usées, et secondairement de la pollution automobile, et phosphore, provenant surtout des phosphates et des eaux usées), qui augmentent la production d'algues et d'espèces aquatiques. 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 [6].

I.1.2.2. 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. Manahan estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des microorganismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau [7].

I.1.2.3. Couleur, turbidité et odeur

L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. Willmott et al. ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de $5 \cdot 10^{-6}$ g/L [8]. 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.1.2.4. La persistance

Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologique naturelle [9]. Cette persistance est due principalement à leur réactivité chimique :

- Les aromatiques sont plus persistantes que les alcanes;
- Les composés saturés sont plus persistants que les insaturés.
- La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituants.
- Les substituants halogènes augmentent plus la persistance des colorants que les groupements alkyles.

I.1.2.5. La bioaccumulation

Désigne la capacité des organismes à absorber et concentrer dans tout ou une partie de leur organisme (partie vivante ou inerte telle que l'écorce ou le bois de l'arbre, la coquille de la moule, la corne, etc..) certaines substances chimiques, éventuellement rares dans l'environnement (oligoéléments utiles ou indispensables, ou toxiques indésirables). Chez un même organisme, cette capacité peut fortement varier selon l'âge et l'état de santé, ou selon des facteurs externes (saison, teneur du milieu en nutriments ou co-facteurs). Certaines substances non ou peu dégradables comme les colorants sont persistantes dans les organismes (bio-persistance) vivants car elles ne sont pas métabolisées. Leur possibilité d'accumulation est d'autant plus important que les organismes n'ont pas d'autres alternatives que de les éliminer (processus long) ou de les stocker.

I.2. Les polluants émergents

I.2.1 Origine

Les substances émergentes sont un ensemble diversifié d'agents chimiques et biologiques dont les effets sur la santé humaine et écologiques suscitent de plus en plus d'inquiétudes [10,11]. Ces polluants ne sont pas nécessairement des nouveaux produits chimiques, mais des substances qui ont longtemps été présentes dans l'environnement, mais dont la présence et la signification n'a suscité aucun intérêt jusqu'à maintenant.

Bien que certains polluants émergents ne soient pas considérés comme toxiques, l'exposition à long terme, même à de faibles concentrations, peut avoir d'importants effets éco

toxicologiques sur les organismes aquatiques et terrestres [12,13]. Ces polluants émergents proviennent principalement d'effluents municipaux de stations d'épuration (STEP) [13].

Ils sont généralement retrouvés dans les eaux à très faibles concentrations, allant de quelques nano-grammes par litre à plusieurs microgrammes par litre [12–15]. Ces micropolluants avec des niveaux de détectabilité à l'état de traces rendent difficile l'utilisation d'instruments analytiques couramment utilisés pour détecter généralement les autres polluants [13]. Il n'existe aujourd'hui aucune réglementation qui oblige les industries à réduire leurs pollutions spécifiques au-delà des normes usuelles de rejets. Par exemple, il a été indiqué que l'absence de résidus de pénicilline dans l'eau, malgré son utilisation étendue, est attribuée au manque de méthodes et d'équipements analytiques sophistiqués pour détecter leur présence [16].

Il existe différents groupes de polluants émergents, y compris les produits pharmaceutiques, les produits de soins personnels, les pesticides, les tensioactifs, les produits de désinfection, les édulcorants artificiels, les plastifiants, les ignifugeants, les hormones et les stéroïdes, les composés perfluorés, les nanomatériaux, etc. Le nombre des micropolluants listés récemment par le réseau NORMAN est de plus de 1000 [17].

I.2.2 Les résidus médicamenteux

La présence des substances pharmaceutiques dans les ressources en eaux (souterraines et superficielles) disponibles pour la consommation humaine est une problématique de Santé Publique récente et d'envergure internationale. Une partie des travaux de cette thèse s'inscrivent dans ce contexte et portent sur l'occurrence de ces substances dans les ressources en eau.

Une étude de l'Agence Française pour la Biodiversité précise que « en termes d'usages, ce sont les médicaments qui présentent le plus fort taux de substances quantifiées dans les eaux naturelles » [18]. Par exemple, lors de la production de médicaments, les industriels rejettent des principes actifs par le biais de leurs eaux de lavage. Ces rejets sont ensuite évacués vers le réseau d'eaux usées pour être traités en STEP des sites industriels et des collectivités publiques. Les résultats démontrent que les STEP arrêtaient des substances analysées d'une manière peu efficace. Ainsi, le procédé de boues activées sous aération prolongée par exemple, permet d'éliminer près de la moitié des substances étudiées. Cette technique est efficace seulement pour 85% des 33 substances prioritaires inscrites dans la DCE. Ces dernières sont des substances qui présentent un risque significatif pour l'environnement aquatique et pour lesquelles la connaissance est insuffisante à l'heure actuelle. On peut citer par exemple le diclofénac, le 17- alpha-éthinyloestradiol (EE2), le 17-

bêta-estradiol (E2), le 2,6-ditert-butyl-4 méthylphénol, le 4-méthoxycinnamate de 2-éthylhexyle, des antibiotiques macrolides, le méthiocarbe, des néonicotinoïdes 23943, l'oxadiazon, et le triallate.

Un peu moins d'une vingtaine de substances sont éliminées à moins de 30% par les STEP. Ces substances ont été quasiment non affectées par le passage à travers le procédé biologique. On retrouve des métaux (lithium, bore, vanadium, cobalt, arsenic, rubidium, antimoine), des produits pharmaceutiques (Diclofenac, carbamazépine, diazepam, nordiazepam, doxepine, salbutamol, terbutaline, oxprenolol, propranolol, sotalol), un détergent (alkylphénol carboxylates), et des pesticides (glyphosate, AMPA, diuron, isoproturon, atrazine, simazine).

Finalement, 30% des molécules organiques, 15% des substances prioritaires et 90% des substances pharmaceutiques se retrouvent dans les rejets en sortie des STEP à des concentrations supérieures à $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. La figure I.1 indique la nature, ainsi que les concentrations de plusieurs substances en entrée et en sortie de STEP, et dans les lacs.

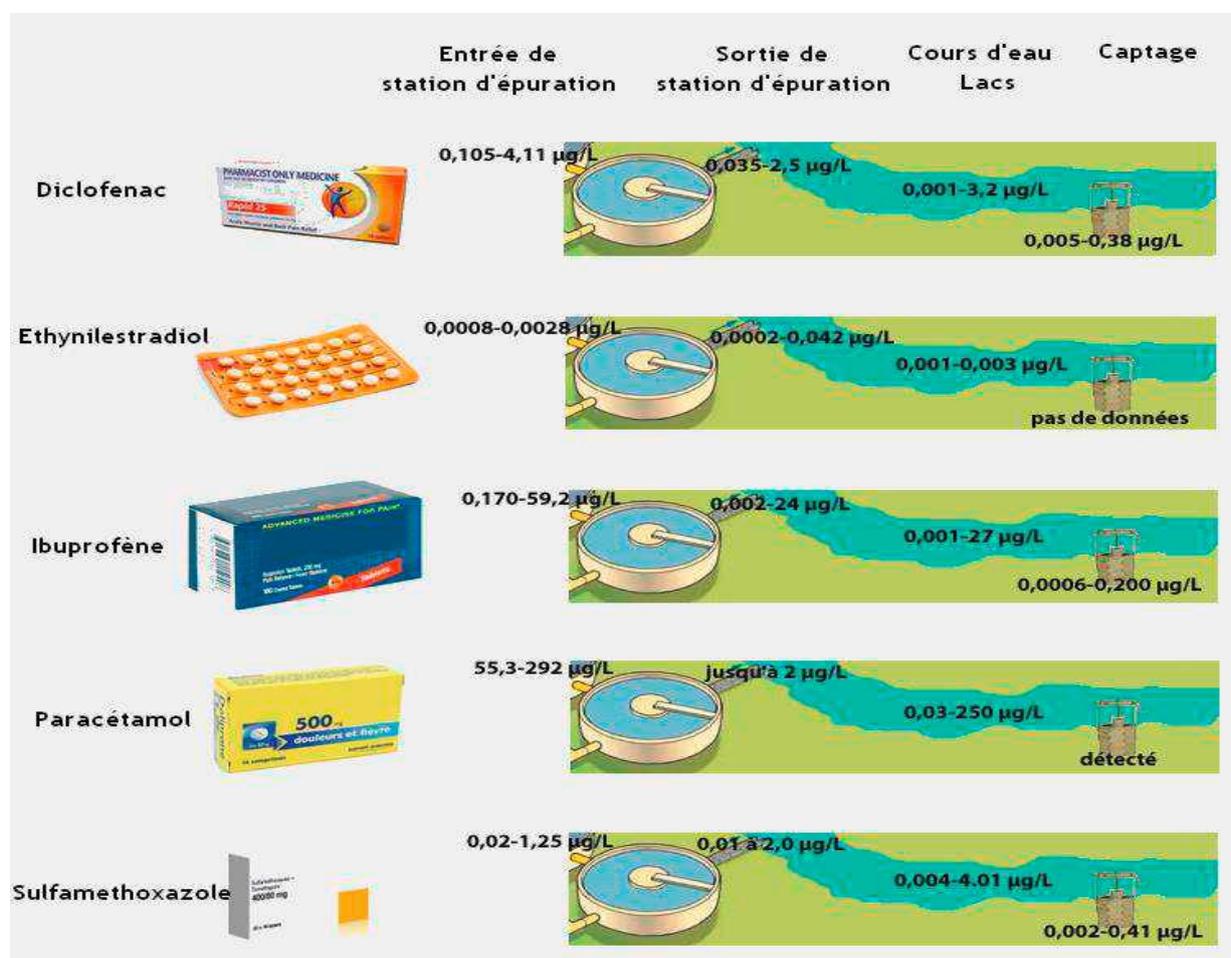


Figure I. 1. Concentration de certains résidus médicamenteux à l'entrée et sortie des STEP, ainsi que dans les lacs [17].

I.2.3 dangers potentiels

Parmi les différents composés considérés en tant que polluants émergents, les produits pharmaceutiques sont particulièrement préoccupants de par leur omniprésence dans l'environnement, les milieux aquatiques, et leurs effets néfastes sur la santé. Les produits pharmaceutiques sont principalement rejetés par de nombreux biais de rejets hospitaliers et industriels, malgré leurs traitements par les STEP.

L'impact de ces rejets sur l'environnement est lui certain et important. Par exemple, on note que ces rejets ont entraîné une diminution importante de la faune et de la flore aquatique. On peut aussi rapporter comme effet néfaste. [10–13].

Un résidu de médicament peut être un perturbateur endocrinien, mais d'autres polluants peuvent également engendrer des perturbations endocriniennes (pesticides, herbicides, détergents, métaux ...) [12]. Ces derniers sont définis comme étant des agents exogènes capables d'interférer avec la synthèse, la sécrétion, le transport, la liaison, l'action ou l'élimination des hormones naturelles (hormones responsables de la maintenance, la reproduction, du développement, et du comportement). En effet, les résidus des oestroprogestatifs sont des perturbateurs endocriniens, altérant des fonctions importantes telles que la croissance, la fonction sexuelle...etc. Si ces perturbateurs n'atteignent pour l'instant que les organismes des animaux, les chercheurs sont inquiets des éventuels effets sur l'homme [10].

I.3 Technologies de traitement des eaux

La faible disponibilité de l'eau douce, la prise de conscience des menaces et des conséquences causées par la croissance démographique, accompagnées de l'intensification des activités industrielles, de l'accroissement de l'utilisation des composés organiques de synthèse et du lancement de nouveaux produits consommables (les colorants, les détergents, les pesticides, les matières plastiques, les produits pharmaceutiques, etc.) ont poussé les collectivités à agir pour préserver l'environnement. Ainsi, pour améliorer la qualité de l'environnement, tous les regards ont convergés vers les scientifiques de l'environnement dont le principal défi est de mettre sur pied des méthodes de dépollution efficaces et plus adaptées. Les premières qui ont vu le jour ont été les techniques dites conventionnelles.

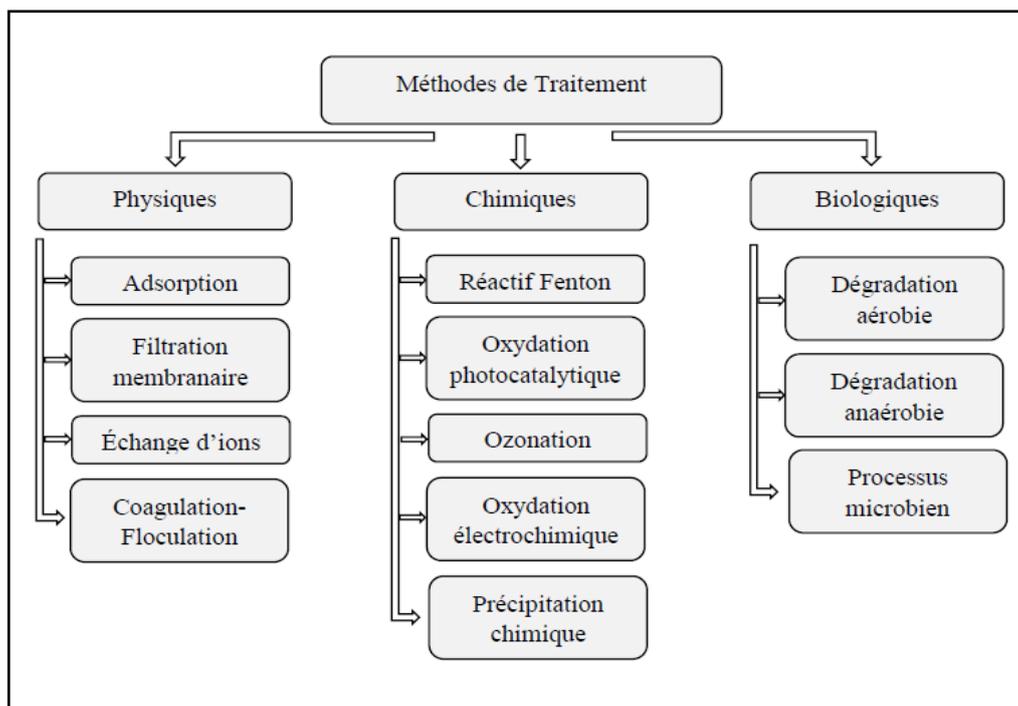


Figure I.2 : Méthodes utilisées pour le traitement des eaux polluées.

Tableau I.1 : Les avantages et les limites des diverses techniques de traitement utilisées dans l'élimination des différents polluants.

Techniques de Traitement	Avantages	Limitations
Physiques		
Adsorption	Une bonne capacité d'adsorption des différents polluants.	Le coût élevé des adsorbants et des processus intensifs de régénération.
Échange d'ions	Une faible perte d'adsorbants pendant la régénération.	N'est pas efficace pour plusieurs polluants.
Filtration membranaire	Efficace pour divers polluants. Récupération et la réutilisation possibles des produits chimiques et de l'eau.	Convient pour le traitement de faibles effluents.
Coagulation-Floculation	Économiquement faisable.	Une production élevée de boues.

Chimiques		
Réactif Fenton	Processus efficace. Pas de besoin d'énergie pour activer le H ₂ O ₂ .	La demi-vie est très courte (20 min).
Oxydation Photo-catalytique	Bonne élimination de divers polluant. Sous-produits non toxiques.	Lent processus Adapté pour de petites quantités de polluants.
Oxydation électrochimique	Processus rapide pour plusieurs polluants organiques et certains polluants inorganiques Sous-produits non dangereux.	Processus coûteux.
Précipitation chimique	Faible coût d'investissement et simple processus de fonctionnement.	Processus extra-coûteux pour l'élimination des boues.
Ozonation	Appliqué à l'état gazeux sans modification du volume	Non applicable pour certains polluants.
Biologiques		
Dégradation aérobie	Efficace pour l'élimination de plusieurs types de polluants organiques et inorganiques.	Production de boues. Processus coûteux.
Dégradation anaérobie	Des sous-produits tels que le gaz méthane peut être utilisé comme source d'énergie. Efficace pour plusieurs polluants organiques.	Un lent processus (nécessite de longs temps d'acclimatation de la Microorganisme). La production des sous-produits toxiques. L'entretien de la culture est coûteux.
Processus microbien	Une bonne efficacité d'élimination pour plusieurs types de polluants avec un faible volume et une faible concentration.	Ne conviens pas à la demande de l'industrie vu qu'elle ne peut pas traiter de grand volume d'effluents.

II. Adsorption

II.1 Définitions

L'adsorption est une technique qui permet de transférer le polluant de la phase liquide vers une phase solide. En effet, la phase solide (adsorbant) possède des propriétés spécifiques à adsorber les molécules polluantes. Autrement ; L'adsorption est un traitement efficace pour enlever la matière organique, particulièrement quand la charge moléculaire est importante et la polarité est faible. À titre de clarification, l'adsorption est un processus exothermique ou endothermique qui correspond à des interactions adsorbat-surface solide. D'une façon générale, le phénomène d'adsorption se décompose en quatre étapes [18] :

Étape 1 : transport de matière du sein de la solution vers le film entourant les particules d'adsorbant ;

Étape 2 : transport de matière dans le film ou couche limite vers la surface externe de la particule ;

Étape 3 : Diffusion par les pores ou diffusion intraparticulaire ;

Étape 4 : Adsorption (physique et/ou chimique) sur les sites actifs de l'adsorbant

La figure I.3 schématise les étapes du processus d'adsorption.

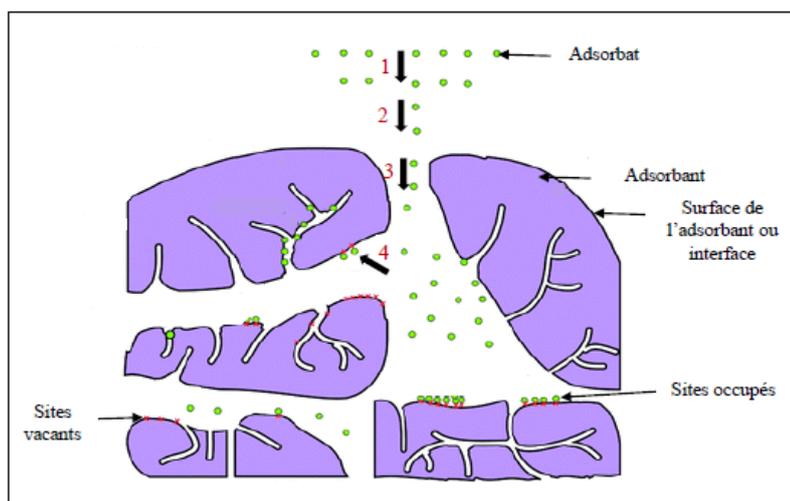


Figure I.3 : Représentation schématique des étapes du processus d'adsorption

II.2 Types d'adsorption

Selon la nature des forces attractives adsorbat/adsorbant, on définit deux types d'adsorption :

II.2.1 Adsorption physique ou physisorption

C'est un type d'adsorption dans lequel l'adsorbat adhère à une surface par des interactions dispersion-répulsion de Van der Waals (faiblement intermoléculaires), qui sont également responsables du comportement non idéal des gaz réels. Elles sont une propriété fondamentale de toute matière, complétées par diverses contributions électrostatiques telles que, polarisation, interactions champ dipôle et champ gradient-quadripôle qui sont importants pour les adsorbants ayant une structure ionique. L'adsorption physique se produit sans modification de la structure moléculaire et est parfaitement réversible [19].

II.2.2. Adsorption chimique ou chimisorption

C'est un type d'adsorption dans lequel une molécule adhère à une surface par la formation d'une liaison chimique causée par un échange d'électrons entre les sites de la surface de la particule adsorbante et les molécules de soluté. Dans ce cas, l'énergie de liaison est considérablement plus forte que dans le cas de la physisorption, de plus le processus est beaucoup moins réversible et même parfois irréversible [19].

II.3. Facteurs influençant les performances d'adsorption

Les performances d'adsorption peuvent être favorisées ou défavorisées par plusieurs facteurs physico-chimiques. L'étude de ces derniers est importante pour optimiser et développer le processus d'adsorption à l'échelle industrielle, et par conséquent, il est peu utile de discuter brièvement les principaux facteurs influençant l'adsorption [20,21].

II.3.1. Nature et caractéristiques de l'adsorbant

Comme tout phénomène de surface, l'adsorption est principalement basée sur les caractéristiques de la surface externe de l'adsorbant telle que la surface spécifique, la taille des particules, la porosité, la présence de divers groupes fonctionnels sur la surface adsorbante et la charge superficielle de l'adsorbant. Ces propriétés affectent considérablement l'interaction adsorbant-adsorbat et donc la capacité d'adsorption. En général, la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la surface spécifique, de plus, la présence de divers groupes fonctionnels sur la surface de l'adsorbant est importante pour le processus d'adsorption.

La charge superficielle de l'adsorbant, caractérisée par le pH point de charge zéro, joue un rôle important dans les processus d'adsorption et aide également à comprendre le mécanisme de sorption. Ce pH auquel la charge superficielle de l'adsorbant est nulle est

considéré comme le point de charge nulle. Ainsi, en dessous du point de charge nulle, la surface du matériau est positive et peut adsorber des polluants chargés négativement, tandis qu'au-dessus de ce point la surface du matériau est négative, donc elle peut adsorber des polluants chargés positivement.

II.3.2. pH du milieu

Le pH de la solution est l'un des paramètres les plus significatifs pouvant affecter directement l'efficacité d'adsorption des polluants. Le pH peut affecter l'ionisation ainsi que la spéciation de l'adsorbat en solution et également la nature de surface du matériau adsorbant. En solution, les ions hydrogène (H^+) et les ions hydroxyde (OH^-) interagissent avec le site activé des adsorbants.

II.3.3. Temps de contact adsorbant-adsorbat

Le temps de contact (temps de séjours) adsorbant-adsorbat est considéré comme un paramètre significatif qui affecte le processus d'adsorption effectué en batch. En outre, il est très important de connaître le temps nécessaire pour atteindre la capacité d'adsorption maximale. Pour les processus réalisés en réacteurs ouverts, un paramètre analogue est le temps de passage qui est le rapport du volume sur le débit d'alimentation en polluants.

II.3.4. Concentration de l'adsorbat

L'effet de la concentration initiale de l'adsorbat sur le processus d'adsorption dépend fortement de la quantité de substances actives disponibles. De façon générale, la présence d'une grande teneur de soluté au sein de la solution favorise le processus aux premiers temps de contact du fait de l'accélération du transfert de masse vers la surface lié à l'accroissement de la force motrice du procédé.

II.3.5. Masse de l'adsorbant

Les sites actifs d'adsorption augmentent avec l'augmentation de la masse d'adsorbant, ce qui contribue avantageusement à l'élimination des contaminants. Cependant, l'augmentation du rendement d'élimination ou de la fraction de l'adsorbat retenue (en %) avec la concentration de la suspension de l'adsorbant s'accompagne d'une diminution de la capacité d'adsorption par unité de masse de l'adsorbant.

II.3.6. Température du milieu

Dans le processus d'adsorption, la température peut affecter les caractéristiques des adsorbants, la stabilité de l'adsorbat et l'interaction adsorbat-adsorbant. Avec l'augmentation de la température, la viscosité de la solution diminue, ce qui contribue au transfert des polluants du sein de la solution vers la surface du matériau. De plus, les paramètres thermodynamiques aident à estimer la nature spontanée ou aléatoire du processus d'adsorption ainsi que sa thermicité (exothermique ou endothermique).

II.4. Modèles des Isothermes d'adsorption

Il est bien connu que tous systèmes adsorbant-adsorbat ne se comportent pas d'une même manière. Sur cette base, tous les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leurs comportements isothermes.

À titre de clarification, une isotherme d'adsorption est, en termes simples, une expression mathématique de la charge d'adsorbat à l'équilibre sur l'adsorbant en fonction de la concentration en solution à température constante. En d'autres termes, lorsque le soluté en solution est maintenu en contact avec le solide pour une durée suffisante, il s'établit un équilibre dynamique entre la concentration au sein de la solution et la concentration interfaciale. L'isotherme d'adsorption est donc la courbe liant, à une température constante, la quantité de produit adsorbé par masse initiale d'adsorbant à la concentration restante en phase fluide après équilibre d'adsorption [22]. À l'origine, les isothermes étaient théoriquement représentées pour les interactions gaz/solide. Cependant, elles ont été récemment modifiées pour le système liquide/solide par le remplacement des pressions relatives à la concentration d'équilibre [23]. Selon Giles et al, les isothermes d'adsorption liquide/solide peuvent être classées principalement en quatre classes : S ; L (Langmuir) ; H (haute affinité) et C (partition constante).

Les isothermes d'adsorption les plus importantes sont les équations de Langmuir, de Freundlich et de Temkin. Ces trois équations d'isothermes sont adaptées pour la chimisorption, bien que les isothermes de Langmuir et de Freundlich soient également importantes pour la physisorption [24].

II.4.1 Isotherme de Langmuir

L'équation d'isotherme de Langmuir est la première qui a été développée théoriquement. Beaucoup des équations proposées plus tard et qui correspondent aux résultats expérimentaux sur une large gamme sont basées sur cette équation, ou ces équations ont été

développées en utilisant le concept de Langmuir. Ainsi, l'équation de Langmuir conserve une position importante dans la physisorption ainsi que dans les théories de chimisorption [24]. Langmuir a dérivé cette équation en se basant sur des hypothèses dont les plus importantes sont:

- Seule une couche mono moléculaire se forme sur le solide.
- L'adsorption s'effectue sur des sites bien définis, uniformément distribués sur la surface du solide. Chaque site ne pouvant recevoir qu'une molécule de soluté.
- Tous les sites sont thermodynamiquement identiques et il n'y a pas d'interactions entre les particules adsorbées.

L'équation mathématique de ce modèle est donnée par :

$$q_e = \frac{X}{m} = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{I. 1}$$

q_e : quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

x : quantité de soluté adsorbée à l'équilibre (mg).

m : masse de l'adsorbant (g).

q_m : quantité maximale de soluté par gramme d'adsorbant nécessaire pour couvrir la surface d'une couche mono moléculaire (mg/g).

C_e : concentration de la solution à l'équilibre (mg/L).

K_L : constante de Langmuir corrélée à l'énergie d'adsorption (L/mg).

Aux faibles concentrations, la quantité adsorbée q_e augmente linéairement avec C_e et l'équation de Langmuir se réduit à :

$$q_e = \frac{X}{m} = q_m K_L C_e \quad \text{I. 2}$$

Aux fortes concentrations $K_L C_e \gg 1$, la surface du solide est complètement saturée et l'équation (I.1) est réduite à :

$$q_e = q_m \quad \text{I. 3}$$

La forme linéaire de l'équation de Langmuir permet de déduire la quantité maximale q_m et la constante K_L en traçant $C_e/q_e = f(C_e)$ en utilisant :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{K_L q_m} \quad \text{I. 4}$$

La caractéristique de l'isotherme de Langmuir appelée facteur de séparation ou paramètre d'équilibre (R_L) défini par Webber et Chakkravorti., 1974, est un terme sans dimension et exprimé par la relation suivante :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad \text{I.5}$$

Selon la valeur de ce dernier, l'équilibre est dit :

- Favorable : $0 < R_L < 1$;
- Défavorable : $R_L > 1$;
- Linéaire : $R_L = 1$;
- Irréversible : $R_L = 0$.

II.4.2 Isotherme de Freundlich

Ce modèle a été proposé par Freundlich en 1906 [25]; c'est la première relation connue décrivant l'adsorption non idéale et réversible, non limitée à la formation d'une monocouche. Ce modèle empirique décrit une adsorption multicouche, avec une distribution non uniforme de la chaleur d'adsorption et des affinités sur une surface hétérogène.

La forme non linéaire de cette isotherme est exprimée comme suit :

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{I.6}$$

K_F : est la constante d'adsorption de Freundlich reliée à la capacité d'adsorption.

$1/n$: est le facteur d'hétérogénéité, il représente l'hétérogénéité énergétique des sites d'adsorption

- $1/n < 1$: l'isotherme correspond au modèle de Langmuir c'est-à-dire de type L.
- $1/n > 1$: indique une adsorption coopérative qui entraîne de fortes interactions entre les molécules d'adsorbât entre elles.
- $1/n = 1$: la partition des deux phases est indépendante de la concentration.

Dinçer rapporte que si : $1 < n < 10$, l'adsorption est favorable sur l'adsorbant choisi [26].

La forme linéaire de l'expression de Freundlich peut être obtenue en prenant les logarithmes de l'équation (I.6) :

$$\text{Ln}q_e = \text{Ln}K_F + \frac{1}{n} \text{Ln}C_e \quad \text{I.7}$$

II.4.3 Isotherme de Temkin

À l'origine, le modèle isotherme empirique de Temkin a été utilisé pour la description de l'adsorption de l'hydrogène supposée s'effectuer par chimisorption sur des électrodes de platine [27]. Ce modèle suppose que la chaleur d'adsorption de toutes les molécules de la couche diminue linéairement avec la couverture due aux interactions adsorbant-adsorbât, et que l'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison. Les formes non linéaires et linéaires de ce modèle sont les suivantes :

Forme non linéaire :

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(K_T C_e) \quad \text{I. 8}$$

Forme linéaire :

$$q_e = B_T \ln K_T + B_T \ln C_e; \text{ avec } B_T = \frac{RT}{b} \quad \text{I. 9}$$

Où ;

- R : la constante des gaz parfaits (8.31 J/mol K).
- T : la température absolue (°K).
- K_T : constante d'équilibre correspondant à l'énergie de liaison maximale (L/g).
- B_T : constante liée à la chaleur d'adsorption.
- b : Variation de l'énergie d'adsorption (J/mol).

II.4.4 Isotherme de Dubinin-Radushkevich

Le modèle isotherme de Dubinin-Radushkevich (D-R) est un modèle empirique initialement conçu pour l'adsorption de vapeurs sous-critiques sur des solides microporeux suivant un mécanisme de remplissage des pores [28]. Ce modèle D-R est généralement appliqué pour exprimer le mécanisme d'adsorption avec une distribution d'énergie gaussienne sur une surface hétérogène. La forme non linéaire de ce modèle est la suivante :

$$q_e = q_m \exp(-B_{D-R} \varepsilon^2) \quad \text{I. 10}$$

et la forme linéarisée :

$$\ln q_e = \ln q_m - B_{D-R} \varepsilon^2 \quad \text{I. 11}$$

Le paramètre ε est la constante de Polanyi définie par :

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad \text{I. 12}$$

Où R est la constante des gaz parfaits (8.31 J/mol K) et T est la température absolue (K).

La constante de l'énergie d'adsorption B_{D-R} permet de déterminer l'énergie d'adsorption E (KJ/mol) selon la relation suivante :

$$E = \frac{1}{\sqrt{2B_{D-R}}} \quad \text{I. 13}$$

En outre, la détermination de la valeur de l'énergie d'adsorption E (kJ/mol) permet de déduire si le mécanisme d'adsorption est chimique (**8 kJ/mol < E < 30 kJ/mol**) ou physique (**E < 8 kJ/mol**).

II.5 Enthalpie de la réaction d'adsorption

Le taux et la quantité d'adsorption sont les deux principaux facteurs permettant de vérifier le potentiel du processus d'adsorption. Cependant, des paramètres thermodynamiques sont nécessaires pour étudier si le processus d'adsorption est spontané ou non [29].

Les variations de l'énergie libre de Gibbs (ΔG°), de l'entropie (ΔS°) et de l'enthalpie (ΔH°) sont les paramètres thermodynamiques standards qui permettent de fournir des indications sur la nature, la faisabilité de l'adsorption, sur la base des conditions d'adsorption dépendantes de la température. L'énergie cinétique du soluté dans la solution est directement liée à la température. Avec une augmentation de la température, l'augmentation simultanée du taux de diffusion de l'adsorbat est également observée.

Par conséquent, la température modifie de manière significative l'état d'équilibre ainsi les paramètres thermodynamiques.

ΔG° à chaque température peut être déterminée à l'aide de l'équation donnée [30] :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad \text{I. 14}$$

Où ;

- ΔG° : l'énergie libre de Gibbs (J/mol).
- K_d : la constante d'équilibre thermodynamique (sans dimension).
- R : la constante universelle des gaz parfaits (J/mol K).
- T : la température absolue (K).

La constante K_d est estimée par le rapport q_e/C_e à une température donnée. La valeur de ΔG° pour chaque température est donnée par la formule suivante :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad \text{I. 15}$$

Où ;

- ΔH° : l'enthalpie standard (J/mol).
- ΔS° : l'entropie standard (J/mol*K).

De même, la constante d'équilibre, l'entropie et l'enthalpie peuvent être également liées l'une à l'autre sous la forme suivante :

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad \text{I. 16}$$

ΔH° et ΔS° peuvent être déterminés grâce au tracé de $\ln K_d$ en fonction de $(1/T)$.

II.6 Matériaux adsorbants

Le succès ou l'échec du processus d'adsorption dépend de la façon dont le solide fonctionne à la fois dans le temps et à l'équilibre. Un solide de bonne capacité, mais avec une cinétique lente n'est pas un bon choix, car les molécules de l'adsorbat prennent beaucoup de temps pour atteindre l'intérieur des particules. D'un autre côté, un solide de faible capacité avec une cinétique rapide n'est pas bon non plus, car une grande quantité de solide est nécessaire pour un débit donné. Donc, un bon solide est celui qui offre une bonne capacité d'adsorption ainsi qu'une bonne cinétique. Pour satisfaire à ces deux exigences, les aspects suivants doivent être pris en considération :

- a) le solide doit avoir une surface ou un volume microporeux raisonnablement élevé.
- b) Le solide doit avoir un réseau de pores relativement important pour le transport des molécules vers l'intérieur.

En raison, de son efficacité élevée, de son faible coût, de son fonctionnement simple et de l'absence de pollution supplémentaire, l'adsorption est considérée comme l'une des techniques candidates les plus prometteuses pour l'élimination des polluants contenus dans les eaux. Toutefois, comme différents types de colorants coexistent couramment dans les eaux usées, cette méthode n'est pas toujours recommandée. Par conséquent, il est toujours difficile d'éliminer simultanément ces substances via une adsorption en une étape en raison de leurs différences de propriétés physicochimiques. Actuellement, pour réaliser l'adsorption simultanée de différents types de polluants, une méthode proposée consiste à modifier un adsorbant hautement efficace pour un seul type de polluants avec des sites actifs spécifiques pour un autre type de polluants [31-33]. Dans ce cadre, chaque groupe de sites actifs remplit ses propres fonctions pour lier un type spécifique d'adsorbats. Cependant, la complexité de la structure des adsorbants ainsi que la préparation fastidieuse et chronophage, ces procédures restreignent fortement leurs applications pratiques. Par conséquent, il a été de plus en plus souhaitable de développer un adsorbant structurellement simple avec une efficacité élevée ainsi qu'une bonne recyclabilité pour l'élimination simultanée et synergique des colorants anioniques et cationiques des effluents de teinture complexe ou de polluants émergents dans les eaux.

Dans ce qui suit, quelques types d'adsorbants sont cités brièvement.

II.6.1 Charbon actif industriel

Le charbon actif industriel est le matériau le plus utilisé dans différents domaines domestiques et industriels. Dans le domaine de l'épuration des eaux usées, il est largement

employé en raison de ses bonnes propriétés physicochimiques ou structurales telles que la porosité, la surface spécifique et les groupements fonctionnels de sa surface. Ces propriétés varient suivant le matériau de base utilisé (précurseur) et les conditions opératoires de préparation du charbon actif (activation chimique ou physique, température de carbonisation...). Toutefois, le prix élevé du charbon actif reste toujours un souci [34,35].

II.6.2 Adsorbants alternatifs

Plusieurs matériaux sont désignés comme des adsorbants alternatifs pour remplacer le charbon actif industriel, à savoir, les matériaux naturels soit biologique comme, la tourbe, la chitine et le chitosane, ou minéraux comme les alumines et bauxites, les gels de silice, les zéolithes et les argiles, ou synthétiques comme, les MOFs (Metal Organic Frameworks, les COFs (Covalent Organic Frameworks), les polymères...etc [34], ou les déchets et/ou les résidus.

III. Procédés d'oxydation avancée

Le terme POA se réfère à un ensemble de procédés d'oxydation, caractérisé par l'utilisation commune des espèces chimiques radicalaires, pour la dégradation des composés organiques non biodégradables en produits finis à l'état ultime. Parmi ces espèces radicalaires, la plus intéressante reste le radical hydroxyle HO^\bullet en raison de sa non sélectivité et de son fort potentiel standard ($E^\circ_{\text{HO}^\bullet/\text{H}_2\text{O}} = 2,8 \text{ V/ESH}$) [36].

III.1 Mécanisme d'action des radicaux hydroxyles

Le radical hydroxyle est une espèce chimique formée par rupture homolytique d'une liaison covalente. Cette caractéristique lui confère une grande réactivité vis-à-vis de nombreux composés organiques, inorganiques et bactériens. Il s'agit d'espèce hautement réactive caractérisée par une demi-vie de l'ordre de 10^{-9} s [37]. En général, le mécanisme d'action du radical hydroxyle dépend de la nature du substrat polluant: structure aliphatique ou aromatique, saturée ou insaturée, présence éventuelle de groupement activant et/ou désactivant, etc. En général, les réactions d'oxydation des substances organiques par les radicaux hydroxyles en milieu aqueux sont principalement interprétées par quatre modes d'action :

III.1.1. Arrachement d'atome d'hydrogène (déshydrogénation)

Les radicaux hydroxyyles peuvent, par abstraction d'atome d'hydrogène des substrats organiques, créer des sites radicalaires, sur lesquels l'oxygène peut attaquer pour conduire à une rupture homolytique d'une liaison C-H:



Le radical R^\bullet formé peut réagir avec l'oxygène moléculaire pour donner le radical peroxyde ROO^\bullet ; ensuite suivra une séquence de réaction de dégradation oxydante conduisant à la minéralisation du composé RH [51] :



III.1.2. Addition électrophile sur des liaisons insaturées (hydroxylation)

Les radicaux hydroxyyles attaquent facilement les sites de forte densité électronique tels que les liaisons insaturées des composés aromatiques, des alcènes et des alcynes :



En revanche et en particulier pour le cycle aromatique, les substituants jouent un rôle important dans l'orientation du site d'attaque. L'utilisation des règles d'orientation de la substitution électrophile aromatique permet de prédire les sites d'hydroxylation possibles pour les composés aromatiques. En effet, le caractère électrophile marqué du radical hydroxyle, favorise une réaction rapide avec les composés substitués par des groupements donateurs d'électrons et génère ainsi des composés ortho ou para hydroxylés comme sous-produits ou intermédiaires. Par exemple, avec le phénol, qui a été le plus étudié, on observe la formation de pyrocathécol ou hydroquinone. Ces produits hydroxylés sont à leur tour attaqués par les radicaux libres pour former des composés de degré d'hydroxylation plus élevé. La réaction subséquente conduit à l'ouverture du cycle aromatique et en fin à la formation des principaux produits notamment les acides carboxyliques tels que : l'aldéhyde formique, l'acide maléique, l'acide cétomalonique, l'acide oxalique, l'acide formique, etc. [38].

III.1.3. Substitution ipso sur les molécules organiques par halogénés

Ce mode d'action des radicaux hydroxyyles a été récemment mis en évidence [39]. En effet, il s'agit de l'oxydation des atomes de carbone portant des halogènes. Par exemple, le mécanisme de la figure. I.4 a été proposé pour l'oxydation du CCl_4 .

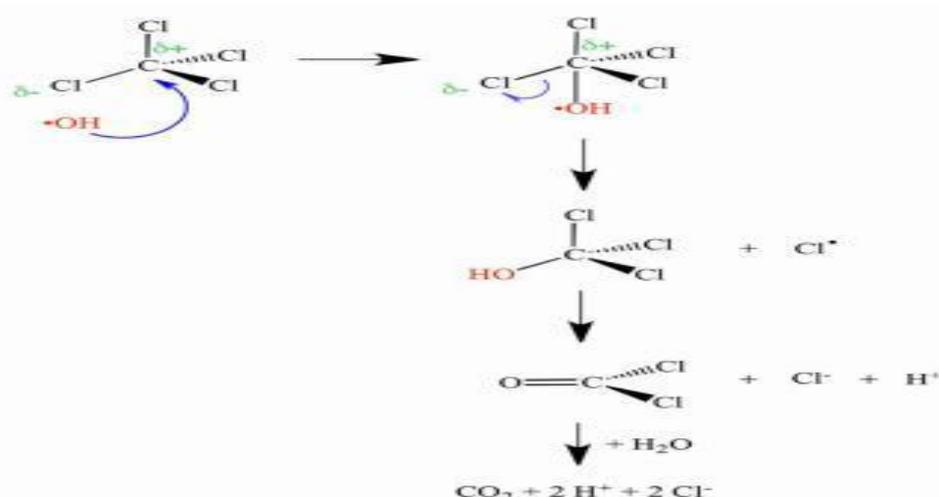


Figure I.4: Oxydation du CCl_4 par ipso-substitution avec les radicaux hydroxyles

III.1.4. Transfert d'électrons (oxydo-réduction)

Ce phénomène est mis en jeu lorsque la molécule polluante possède des substituants halogènes ou un encombrement stérique qui empêche les attaques nucléophiles. Dans ce cas, le transfert d'électrons génère des radicaux organiques qui donneront des radicaux hydroxyles par addition de dioxygène, initiant ainsi des réactions en chaîne de dégradation oxydative jusqu'à la minéralisation du polluant.



III.2 Photocatalyse :

La photodégradation ou photocatalyse hétérogène/homogène est l'un des procédés d'oxydation avancée utilisé pour dégrader les grosses molécules par des réactions photochimiques. Son principe repose sur la séparation des porteurs de charges sous photo-excitation de la surface d'un semiconducteur par l'absorption de lumière.

La photocatalyse s'effectue en plusieurs étapes commençant par le transfert des molécules réactives dispersées dans le fluide vers la surface du photocatalyseur où elles s'adsorbent. Une fois les molécules réactives adsorbées, la réaction photocatalytique s'effectue pour produire à la fin des produits qui se désorbent de la surface du photocatalyseur. La réaction photocatalytique repose sur l'excitation d'un semi-conducteur

par une radiation lumineuse d'énergie supérieure à l'énergie de la bande interdite du semi-conducteur. Cette absorption d'énergie provoque l'excitation du semi-conducteur par le passage d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction créant ainsi un déficit électronique appelé « trou » dans la bande de valence. Cette excitation confère au semi-conducteur un pouvoir oxydo-réducteur permettant l'attaque des polluants adsorbés à travers la formation des radicaux libres. Ces radicaux libres, qui sont principalement des radicaux OH^\bullet très oxydants, permettent l'initiation d'une dégradation photocatalytique en présence d'oxygène et d'eau. Ce procédé possède un large spectre d'applications puisqu'il conduit dans la plupart des cas à la dégradation du polluant jusqu'à sa minéralisation totale. Les électrons et les trous photogénérés peuvent évoluer de plusieurs façons : une partie de ces paires électron-trou photo excités se recombine, une autre partie est piégée par le matériau photocatalytique sur des défauts et le reste diffuse vers la surface de la particule formant des sites oxydants ou réducteurs. Ces sites oxydants ou réducteurs peuvent alors réagir avec les espèces environnantes adsorbées à la surface.

En absence d'accepteur et de donneur d'électrons appropriés, l'annihilation électron/trou se produit et correspond à une réaction de recombinaison très rapide de l'ordre de la picoseconde :



SC : semi-conducteur.

Les électrons réagissent avec des accepteurs d'électrons (A) tels que le dioxygène pour former des radicaux anioniques super oxydes $\text{O}_2^{\bullet-}$ selon les équations:



Quant aux trous h^+ , ils réagissent à la surface du semiconducteur avec des donneurs d'électrons (D), principalement l'eau, mais aussi les anions OH^- adsorbés et les produits organiques R adsorbés (R_{ads}) ayant des potentiels d'oxydation compatibles, en formant des radicaux hydroxyles OH^\bullet et des R^\bullet , comme décrits dans les équations :



Les équations ci-dessus montrent deux processus de dégradation : une dégradation directe par oxydation d'une molécule organique adsorbée à la surface du semiconducteur et une dégradation indirecte où l'oxydation de la molécule polluante se fait par l'intermédiaire de radicaux hydroxyles, très oxydants, formés à la surface du semiconducteur. Si les deux types de porteurs de charge peuvent mener à la minéralisation de molécules organiques, la dégradation impliquera principalement les trous : leurs temps de transfert sont en effet beaucoup plus courts que les réactions mettant en jeu les électrons.

III.2.1 Effet des paramètres physico-chimiques sur la photocatalyse

III.2.1.1 Considérations thermodynamiques

Dans le dioxyde de Titane TiO_2 , le niveau de Fermi se trouve pratiquement au milieu de la bande interdite. Lorsque la surface du TiO_2 est exposée à un couple oxydo-réducteur, un transfert électronique interfacial se produit afin d'équilibrer la paire oxydo-réductrice avec le niveau de Fermi du semi-conducteur [40]. S'il y a des espèces donneuse d'électrons dans le semi conducteur de type n, la probabilité de trouver des électrons (e^-) dans la bande de conduction est plus grande que pour le matériau intrinsèque. L'équilibre entre le TiO_2 et le couple oxydo-réducteur, implique le déplacement du niveau de Fermi au sein du matériau vers la bande de conduction tandis que les bandes de valence et de conduction restent fixes. La position de ces bandes définit donc la valeur maximale du photo-potentiel pour le semi-conducteur irradié (Figure I.5). Il existe une différence d'énergie de la bande interdite entre le rutile et l'anatase, la bande interdite à une largeur de 3,02 à 3,05 eV, tandis que celle de l'anatase est de 3,2 eV [41].

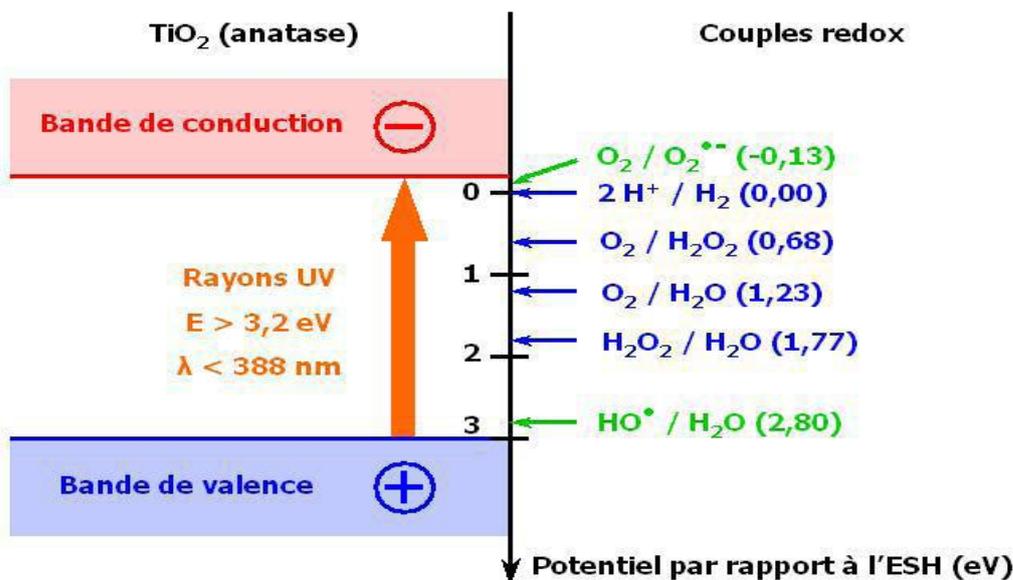


Figure I.5: Diagramme d'oxydo-réduction de l'anatase et les espèces mises-en jeu.

III.2.1.2 Effets de la surface du photocatalyseur

La photocatalyse est un procédé complexe qui inclue des réactions en phase homogène/hétérogène, le procédé photocatalytique peut être divisé en cinq étapes :

- ✓ Transfert des molécules réactives dispersées dans le fluide vers la surface du catalyseur.
- ✓ Adsorption des molécules réactives sur la surface du catalyseur.
- ✓ Réaction sur la surface de la phase adsorbée.
- ✓ Désorption des produits.
- ✓ Éloignement des produits de l'interface fluide/catalyseur.

La surface joue un rôle important sur l'activité photocatalytique de semi-conducteur. De nombreuses publications rendent compte de l'importance de l'hydroxylation de la surface des oxydes en particulier le dioxyde de titane TiO_2 [42], lorsqu'ils sont exposés à une solution aqueuse. Les molécules d'eau sont adsorbées, sous forme dissociée ou moléculaire, sur la surface du semi-conducteur.

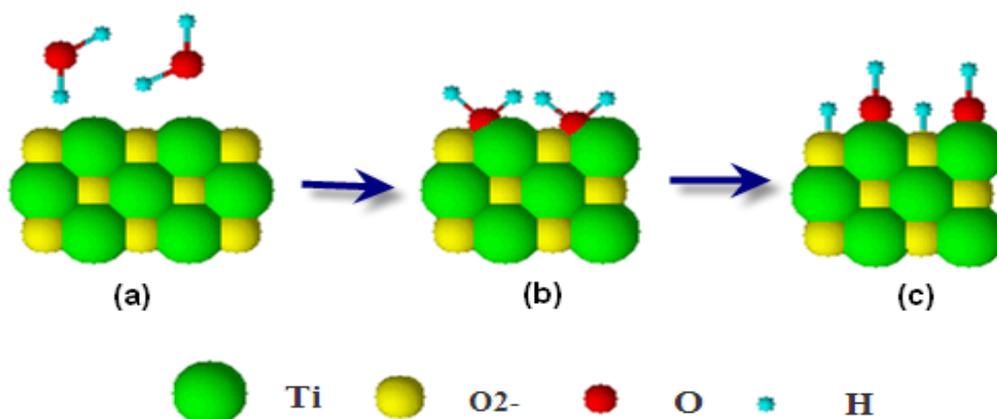


Figure I.6: Dissociation de l'eau et état de surface du TiO₂. (a) Surface déshydroxylée; (b) adsorption des molécules d'eau, (c) dissociation de l'eau.

III.2.1.3 Effet du pH

Le pH est l'un des paramètres physico-chimiques du milieu réactionnel ayant le plus d'impact sur le procédé photocatalytique. Il affecte à la fois la charge de surface des particules du photocatalyseur, la taille de ses agrégats, l'énergie des bandes de conduction et de valence, les équilibres des réactions radicalaires et éventuellement la nature des espèces à dégrader. Un photocatalyseur est caractérisé par son point isoélectrique, le pH_{ZPC} , pour lequel on a :

- une charge de surface globalement positive si $\text{pH} < \text{pH}_{\text{ZPC}}$;
- une charge globalement négative si $\text{pH} > \text{pH}_{\text{ZPC}}$;
- une charge globalement neutre si $\text{pH} = \text{pH}_{\text{ZPC}}$ ($4,5 < \text{pH} < 7$).

La surface du TiO₂ aura ainsi une affinité avec les espèces chargées qui dépendront du pH de la solution, celles chargées positivement s'adsorbant préférentiellement à $\text{pH} > \text{pH}_{\text{ZPC}}$ et celles chargées négativement à $\text{pH} < \text{pH}_{\text{ZPC}}$. En revanche, la dégradation des espèces neutres qui n'ont pas d'interaction électrostatique avec le photocatalyseur est peu sensible aux variations de pH [43]. De plus, en affectant la charge de surface des particules, le pH joue également sur la taille des agrégats du photocatalyseur : Malato [44] souligne que le diamètre peut alors varier de 0,3 à 4 μm en fonction de la distance au point isoélectrique. Plus on se rapproche du pH_i , plus on diminue les phénomènes de répulsions électrostatiques entre les particules, et plus elles s'agrègent, favorisant alors leur sédimentation. Cette propriété peut par ailleurs être utilisée pour la récupération du photocatalyseur après traitement.

III.2.1.4 Effet de la concentration en catalyseur

Des études relèvent que l'efficacité de dégradation photocatalytique des polluants augmente nettement avec l'augmentation de la masse de photocatalyseur [45]. Pour une concentration de TiO_2 de 1g/L, la vitesse de réaction atteint un maximum correspondant à une stabilisation de la vitesse initiale. Cette limite dépend de la géométrie et des conditions de fonctionnement du photoréacteur. Ce phénomène, déjà observé dans de nombreuses études [46] est interprété par l'absorption optimale de la lumière par le TiO_2 et la concentration retenue (1g/L) correspond à la quantité limite où tous les grains du TiO_2 sont photo actifs. Pour des quantités plus élevées de catalyseur, la vitesse de réaction diminue à cause de la saturation de l'absorption des photons ou par la perte de lumière par diffusion.

III.2.1.5 Effet de la concentration initiale du polluant

La vitesse de dégradation augmente avec la concentration en polluant jusqu'à une valeur limite. En effet, plus la concentration initiale du polluant est élevée, plus celle des sous-produits le sera ce qui conduit à une diminution de la vitesse de dégradation. Il y a alors une adsorption compétitive entre tous ces composés, ce qui peut limiter l'efficacité du procédé en cas de saturation du catalyseur [47]. La vitesse de dégradation est liée directement à la probabilité de formation des radicaux hydroxyles OH^\bullet sur la surface du catalyseur et à leur probabilité de réagir avec les molécules du polluant. Normalement, quand les concentrations initiales en polluants augmentent à la surface du photocatalyseur, la probabilité de réaction entre les molécules des polluants et les espèces oxydantes augmentent également, ce qui conduit à une amélioration de la vitesse de dégradation.

III.2.1.6 Influence de la structure moléculaire des polluants organique

Les rendements de photo décomposition dépendent étroitement des structures moléculaires et des groupes fonctionnels des colorants [48-51]. Comme par exemple dans le cas de la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène et de l'éosine dans une suspension aqueuse d'oxyde de zinc, la structure moléculaire a une grande influence sur la dégradation, puisque dans les mêmes conditions opératoires, 58% du bleu de méthylène disparaît contre 39% d'éosine [48] c'est par le degré d'ionisation en solution aqueuse que les auteurs expliquent cette différence, le bleu de méthylène est un colorant cationique à caractère basique, tandis que l'éosine est un colorant anionique à caractère acide. Deux aspects entrent en ligne : la réactivité chimique des groupements fonctionnels des molécules cibles avec les HO^\bullet et l'adsorption ou non du colorant à la surface du photocatalyseur.

III.3 Dioxyde de titane

Le dioxyde de titane (TiO_2) a commencé à être utilisé industriellement pour le photoblanchiment de colorants dès 1938 [52] puis a été massivement employé pour former le peroxyde d'hydrogène dans des conditions ambiantes par auto-oxydation de solvants sous irradiation UV [53]. Cependant, son utilisation en photocatalyse est restée limitée jusqu'à la découverte de la photolyse électrochimique de l'eau par Fujishima et Honda en 1972 [54]. Par la suite, Frank et al. [55] ont montré que le TiO_2 pouvait être employé pour l'oxydation photocatalytique ouvrant de nouveaux horizons dans le domaine de la photocatalyse de l'environnement, y compris la photodégradation des polluants organiques, et plus récemment dans le domaine des sciences biomédicales. L'intérêt accru porté au TiO_2 est dû en partie à ses propriétés photocatalytiques intéressantes. En effet, outre son innocuité et son faible coût de production qui en font un matériau intéressant du point de vue industriel, le TiO_2 est le composé le plus photo-actif. De plus, la position de ses bandes d'énergie lui confère un fort pouvoir oxydant lorsqu'il est excité sous UV. De plus, le TiO_2 est stable sous divers environnements (acide, basique).

III.3.1 Nanotubes de TiO_2

Dans l'ensemble, les propriétés photocatalytiques de TiO_2 dépendent fortement de la taille des cristallites plutôt que de la morphologie. Cependant, les propriétés optiques sont étroitement liées elles à la morphologie. Ces différents matériaux nanostructurés décrits dans plusieurs revues [56,57], mais jusqu'à présent, la relation entre la morphologie et l'activité photocatalytique n'a pu être bien définie. Par conséquent, des rapports contradictoires existent dans la littérature en ce qui concerne les activités photocatalytiques. Ces écarts sont dus à un certain nombre de facteurs tels que la variabilité dans les procédures de synthèse utilisées pour la préparation des catalyseurs conduisant à la formation de photocatalyseurs présentant divers caractéristiques physico-chimiques, les diverses conditions expérimentales utilisées dans les réactions photocatalytiques (intensité de la lampe, géométrie du réacteur, longueur d'onde de la lumière utilisée) et les différentes méthodes quantitatives utilisées pour l'analyse des concentrations des réactifs et / ou produits.

La forme la plus connue est la nanosphère [58]. Cependant, d'autres morphologies ont été depuis produites. Lee et al. [59] ont fabriqué des nanotubes de TiO_2 par une méthode sol-gel utilisant des gabarits à base de membranes d'alumine anodique. Si les pores de ces membranes sont bien remplis, des nanotiges de TiO_2 peuvent aussi être obtenues [59]. Sasaki

et al. [60] ont synthétisé une structure 2D de nano-feuillets de TiO_2 à l'aide de Cs_2CO_3 . Des structures 3D, par exemple des « *nanobowls* » [61] ou des structures de type « *opale* » [62], ont aussi attiré l'intérêt ces dernières années. Dans la prochaine partie, on s'intéressera aux matériaux unidimensionnels, et en particulier, à leurs méthodes d'élaboration à savoir la méthode des gabarits, la méthode électrochimique d'anodisation et la méthode hydrothermale alcaline.

III.3.2 Dopage du dioxyde de titane

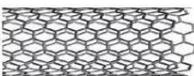
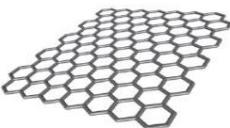
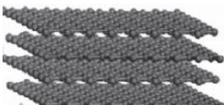
Le TiO_2 est le semiconducteur le plus employé en photocatalyse. Mais, son faible rendement quantique (le nombre de charges transférées à des espèces adsorbées par photon absorbé) est un obstacle à son application généralisée en photodégradation des polluants. Par conséquent, de nombreuses études ont été menées afin d'améliorer l'activité photocatalytique de TiO_2 . Ces méthodes peuvent être divisées en deux catégories. Une première approche consiste à étendre son activité photocatalytique au domaine de la lumière visible. Une autre approche est d'empêcher la recombinaison des paires électron-trou photogénérés nécessaires pour former les espèces réactives comme les radicaux libres hydroxyles. L'extension de l'activité photocatalytique à la gamme de la lumière visible permet de maximiser l'utilisation de l'énergie solaire. Ceci pourrait être obtenu par dopage du TiO_2 par divers éléments tels que C, N, F, P et S [63-65]. Parmi ces éléments, le dopage par l'azote est souvent considéré comme la méthode la plus efficace car il permet de créer des niveaux intermédiaires entre les bandes de valence et de conduction du TiO_2 [66]. Les terres rares, comme le lanthane ou le cérium, sont aussi employées pour étendre la réponse photocatalytique au domaine du visible. Cependant, les résultats obtenus par dopage restent controversés. Par exemple, Cong et al. [67] n'ont pas observé de décalage notable de la bande interdite du TiO_2 vers le visible en utilisant le lanthane comme dopant, contrairement à Kim et al. [68] qui ont montré la présence d'un décalage mais seulement à des concentrations élevées en lanthane. De plus, le cérium est reconnu pour ses propriétés rédox et a donc été aussi envisagé notamment par Silva et collaborateurs [69]. Ces auteurs ont pu mettre en évidence une modification de la largeur de la bande interdite du TiO_2 suite à l'addition de cérium.

III.4 Les allotropes de carbone

Jusqu'en 1985, on ne connaissait que des formes non moléculaires du carbone pur : celles du graphite et du diamant. Les fullerènes constituent la première famille des « nanofformes » carbonées à avoir été découverts par Kroto et al. [70], le fullerène le plus connu

étant le C_{60} . Constitué de 12 pentagones et de 20 hexagones, il présente une structure similaire à celle du ballon de football. A l'époque de leur découverte, les scientifiques travaillaient sur l'étude des mécanismes de formation des molécules carbonées à longues chaînes dans un mélange de gaz ionisé. Les fullerènes ont été synthétisés par vaporisation de graphite sous irradiation laser [71]. En 1991, des nanotubes de carbone ont été synthétisés par Iijima [72] et en 2004, Geim et Novoselov ont réussi à isoler un feuillet monoatomique du graphite, appelé graphène [73]. Toutefois, la liste des formes allotropiques du carbone reste incomplète puisqu'on peut citer également d'autres composés comme la lonsdaléite qui un minéral naturel présentant une variante hexagonale du diamant ou encore les nanocornes de carbone qui est une variante des nanotubes de carbone. Chacune de ces formes de carbone possède des propriétés exceptionnelles (Tableau I.2). Cependant, le dernier né de cette lignée, le graphène, est considéré comme le candidat par excellence dans le domaine de la nanotechnologie. Dans les travaux de cette thèse, c'est la forme de carbone qui a été sélectionnée pour la modification du TiO_2 .

Tableau I.2 Propriétés des différentes formes allotropiques de carbone.

	Fullerène	Nanotube de carbone	Graphène	Graphite
				
Dimensions	0	1	2	3
Hybridation	sp^2 (majorité)	sp^2 (majorité)	sp^2	sp^2
Surface spécifique ($m^2 g^{-1}$)	80-90	≈ 1300	≈ 1500	$\approx 10-20$
Conductivité électrique ($S cm^{-1}$)	10^{-10}	Dépend de la structure	≈ 2000	20000-30000 (direction a), 6 (direction c)

III.4.1 Graphène

Le graphite est un matériau naturel, découvert pour la première fois dans un gisement près de Borrowdale [74], en Angleterre, en 1555, mais sa première utilisation a commencé

4000 ans avant cette date [75]. En 1940, il a été établi de façon théorique que le graphène est le bloc de construction élémentaire (par empilement) du graphite [76]. En 2004, Geim et ses collègues de l'Université de Manchester ont réussi à fabriquer une seule couche de graphène à partir de graphite en utilisant le clivage micromécanique [73]. En 2010, le prix Nobel de physique a d'ailleurs été remis à André Geim et Konstantin Novoselov pour cette découverte. Depuis, plusieurs méthodologies ont été développées pour la synthèse de graphène, à savoir : l'exfoliation directe du graphite, la technique « *bottom-up* », la technique « *top-down* ».

III.4.2 Oxyde de graphène

Actuellement, les méthodes les plus prometteuses pour la production des nanofeuillets de graphène en grande quantité sont basées sur l'exfoliation et la réduction de l'oxyde de graphite. L'oxyde de graphène a été préparé pour la première fois par Brodie et al. [77] en 1859. Il a été produit également par des méthodes alternatives développées par Staudenmaier [78] ou Hummers et al. [79] respectivement dans les années 1890 et 1950. Le graphite est ici oxydé en utilisant des acides minéraux forts et des agents oxydants tels que KMnO_4 , KClO_3 , et NaNO_3 en présence d'acide sulfurique (H_2SO_4) ou de son mélange avec de l'acide nitrique (HNO_3). Ces réactions permettent d'atteindre des niveaux similaires d'oxydation (rapport C/O d'environ 2/1) [80] et peuvent perturber la structure électronique délocalisée du graphite et conférer une variété de fonctions chimiques oxygénées à la surface de chaque plan de graphite. En effet, l'oxyde de graphite est composé de feuilles d'oxyde de graphène empilées avec un espacement intercouche variant entre 6 et 10 Å en fonction de la quantité de molécules de H_2O présentes entre les plans du graphite durant les processus d'oxydation [81]. Bien que la structure précise de l'oxyde de graphène reste encore controversée [80], elle fait l'objet de nombreuses études expérimentales [82,83] et théoriques [84,85].

Expérimentalement, il a été démontré que les groupements hydroxyles et les fonctions époxydes sont localisés sur le plan de chaque feuillet de graphène alors que des fonctions carboxyliques sont localisés sur le bord des plans. Récemment, Gao et al. [86] ont étudié la structure de l'oxyde de graphène en utilisant la RMN ^{13}C . Ils ont proposé que, en plus des groupements époxydes et hydroxyles, l'oxyde de graphène contient aussi des cétones, lactols à 6 chaînons, et des alcools tertiaires. Théoriquement, le modèle de Lerf-Klinowski [84,87] (Figure I.7) est le plus adapté pour décrire les différentes fonctions oxygénées.

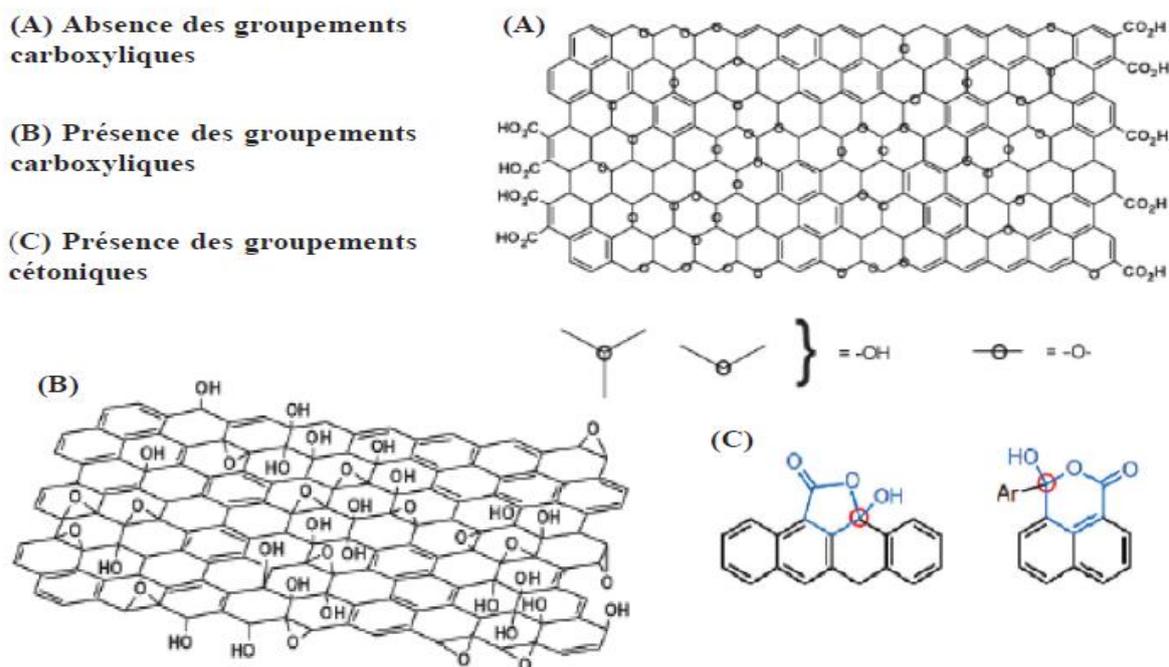


Figure I.7 Structures de l'oxyde de graphène selon le modèle de Lerf-Klinowski (A et B) et proposition de Gao et al. (C)

Dans le cas de l'exfoliation en présence de solvants, la nature hydrophile et le large espacement intercouche de l'oxyde de graphène peuvent faciliter l'exfoliation directe dans l'eau à l'aide d'un traitement mécanique tel que le traitement par ultra-son ou l'agitation mécanique à des concentrations allant jusqu'à 3 mg.mL^{-1} . Cette technique permet l'obtention de suspensions colloïdales stables de nanofeuillets d'oxyde de graphène [88,89]. Des mesures de potentiel zéta ont de plus indiqué que les suspensions obtenues d'oxyde de graphène sont électrostatiquement stabilisées par les fonctions carboxyliques présentes sur les bords de chaque feuillet de graphène [89]. Les suspensions obtenues suite à un traitement par ultra-son ont été examinées par microscopie à force atomique. Les résultats obtenus montrent que les suspensions se composent essentiellement de nanofeuillets individuels d'oxyde de graphène [90,91]. Cependant, le traitement par ultra-son peut aussi fragmenter les feuillets d'oxyde de graphène entraînant la réduction de leurs dimensions latérales [80,92]. La synthèse, la structure et la chimie de l'oxyde de graphène ont été détaillées récemment dans une revue de Dreyer et al. [80]. Très récemment également, Prades et al., ont montré que l'oxyde de graphite peut être exfolié en des nanofeuillets d'oxyde de graphène via un traitement par ultra-son dans des solvants organiques comme le N,N-diméthylformamide (DMF), la N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP), le tétrahydrofurane (THF) ou l'éthylène glycol (EG) sans

aucune fonctionnalisation additionnelle. D'autres solvants ne peuvent cependant pas être utilisés pour exfolier et disperser l'oxyde de graphène comme le méthanol, l'acétone, l'éthanol, le propanol, l'oxyène et le n-hexane [93]. L'agitation mécanique est aussi une voie alternative pour l'exfoliation de l'oxyde de graphite en des nanofeuillets d'oxyde de graphène ayant des tailles plus élevées en comparaison avec les nanofeuillets produits par traitement ultra-son. Une agitation magnétique peut également exfolier l'oxyde de graphène mais très lentement et avec un rendement faible [80]. De par la présence des groupements époxydes, hydroxyles, ou cétone, l'oxyde de graphène est thermiquement instable et électriquement isolant ce qui peut limiter son utilisation à haute température pour la production de nanocomposites. Par conséquent, au moins une réduction partielle de l'oxyde de graphène est nécessaire pour rétablir la conductivité électrique et la stabilité thermique.

III.5 Matériaux GO-TiO₂

Afin d'améliorer l'efficacité photocatalytique de TiO₂, des recherches ont aussi été menées sur la fonctionnalisation de l'oxyde de titane par des carbones nanostructurés de dimensionnalité zéro, un, deux ou trois [94]. Ces approches offrent en outre la possibilité de mieux comprendre les propriétés de ces dérivés de carbone aux morphologies intéressantes, comme les nanotubes de carbone et le graphène. Ces matériaux à base de carbone ont attiré de plus en plus l'attention des chercheurs notamment depuis la découverte des fullerènes C₆₀ [95] et des nanotubes de carbone à une dimension (NTC) [96]. A partir de 2004, la synthèse de monocouches de graphène à deux dimensions (GR) [97] a permis de mettre en évidence les propriétés électriques uniques de ce matériau, telles que la mobilité des électrons sous ultravide ($200\,000\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$) [98]. En outre, le nanomatériau GR présente une texture et des propriétés optiques et thermiques intéressantes telles que : une structure hautement flexible [99], une surface spécifique importante ($2630\text{ m}^2/\text{g}$) [100], une transparence élevée (97,7% de transmission optique) [101], et une grande conductivité thermique d'environ $5000\text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1}$ [102]. De par ces propriétés structurales et électroniques uniques, le graphène a depuis suscité un engouement important dans la communauté scientifique afin de développer son emploi vis-à-vis d'applications cibles [103]. Parmi les nombreuses utilisations de composites à base de carbone, on peut citer : la conversion de l'énergie solaire en énergie chimique, la synthèse photo-induite en chimie fine, le fractionnement de l'eau pour produire de l'hydrogène et enfin la photodégradation des polluants organiques [104,105]. Partant de ce constat, différents chercheurs ont essayé d'améliorer la photoactivité de TiO₂ en élaborant des composites à base d'allotropes de carbone, en particulier en utilisant le graphène, vu son excellente conductivité

électronique pour la séparation efficace des paires électron-trou photogénérés [106]. Il en est de même dans le cas des photocatalyseurs comprenant C_{60} ou CNT [107]. Lee et al. [108] ont élaboré du TiO_2 dopé par des nanotubes de carbone à multiples parois (MWCNTs). Ces auteurs ont émis l'hypothèse que le MWCNT peut piéger les électrons photogénérés grâce à ses propriétés électroniques conjuguées avec une surface spécifique élevée. Ces matériaux se sont révélés très actifs en désactivation de spores bactériens, comparé au TiO_2 seul.

III.5.1 Elaborations des matériaux GO- TiO_2

Les matériaux C- TiO_2 allotropes peuvent être envisagés comme une solution pour améliorer l'activité photocatalytique de l'oxyde de titane. Dans cette partie, nous allons mettre en évidence les développements récents à ce sujet. De nombreux chercheurs ont montré que l'addition d'oxyde de graphène au TiO_2 améliore ses performances photocatalytiques [109-111]. Cette amélioration est attribuée à la fois à l'augmentation de la capacité d'adsorption, au potentiel d'absorption dans la région de la lumière visible et à l'augmentation de la durée de vie des paires électron-trou photogénérés. En particulier, de nombreux travaux ont montré que les formes allotropiques du carbone peuvent agir comme un réservoir d'électrons pour piéger les électrons excités limitant les phénomènes de recombinaison des paires électron-trou photogénérés [112-116].

Parmi les procédés d'élaboration de photocatalyseurs GO- TiO_2 pour des applications environnementales, on peut citer la méthode sol gel [117], hygrothermique [118], solvothermale [119] et de Hummers [120].

III.5.2 Domaines d'applications

Depuis la découverte du graphène en 2004 par Geim et collaborateurs [73], les nanocomposites graphène- TiO_2 ont été largement exploités dans une multitude de domaines, en particulier en photocatalyse. Ils sont ainsi utilisés pour la photodégradation de plusieurs polluants à la fois en phase gazeuse ou en phase aqueuse principalement pour les colorants et les composés phénoliques. La combinaison de l'oxyde de graphène [121] avec le TiO_2 conduit à des photocatalyseurs très efficaces du fait de l'amélioration de la conductivité électrique qui limite les processus de recombinaison des paires électron-trou. Lightcap et al. [122] ont souligné la viabilité de l'utilisation du graphène comme moyen efficace de transfert d'électrons. Ils ont montré que le graphène permet le stockage et le transport d'électrons à travers un processus de transfert se déroulant par des étapes successives. En premier lieu, les électrons photogénérés à la surface de TiO_2 sont transférés à l'oxyde de graphène; une partie

de ces électrons est alors impliquée dans la réduction in situ de l'oxyde de graphène alors que l'autre partie est stockée dans les feuillets d'oxyde de graphène réduit. Par conséquent, le graphène pourrait être considéré comme un outil efficace empêchant la recombinaison des électron-trou photogénérés. Xu et al. [123] ont montré que le composite graphène-TiO₂ est un photocatalyseur très efficace pour la dégradation du benzène.

En outre, la complexité de l'interface liquide-solide est liée aux nombreuses variables conditionnant le procédé, comme la surface spécifique, la composition de surface, la concentration du photocatalyseur et des réactifs mais aussi, le pH, l'effet du solvant, la pression partielle en oxygène, et la vitesse de diffusion en solution.

Ils peuvent ainsi être utilisés dans le domaine biologique pour l'inactivation des micro-organismes ou dans le domaine de l'énergie pour la production d'hydrogène ou bien la conversion de CO₂. La figure I.8 regroupe les principaux domaines d'application de cette famille de nanocomposites.

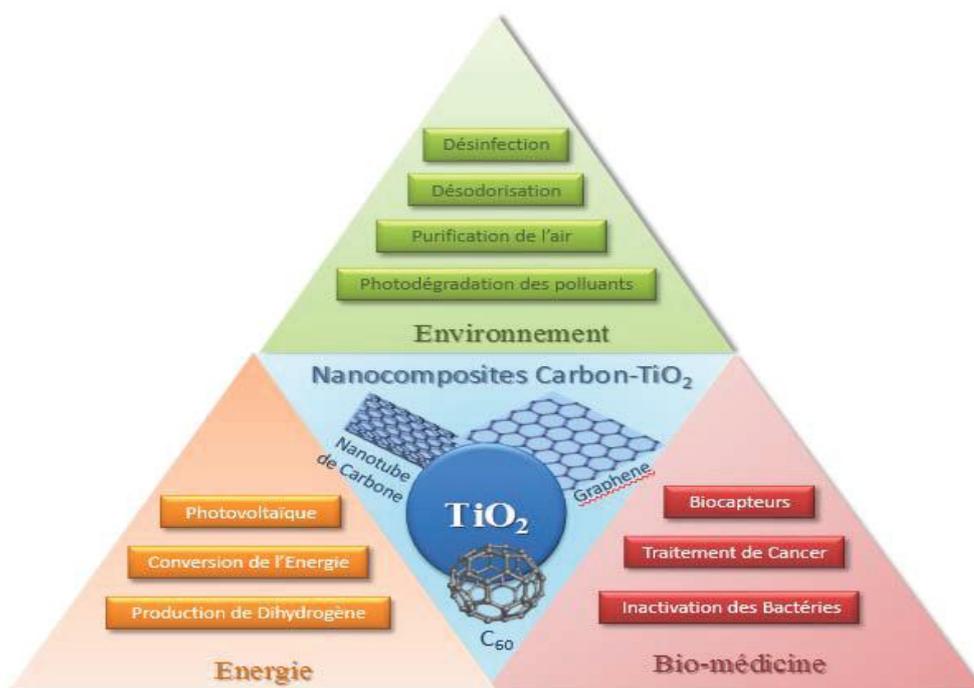


Figure I.8 Domaines d'applications des nanocomposites C-TiO₂.

III.6 Les sources lumineuses

Deux principaux paramètres déterminent le choix d'une source lumineuse :

- la distribution spectrale de la lumière émise par cette source ;
- la puissance de cette source lumineuse.

Il existe différents types de sources lumineuses dont le spectre d'émission, la puissance et la géométrie sont variables. Ceci permet de choisir la source la mieux adaptée à la réaction

considérée. Les sources lumineuses les plus utilisées en photocatalyse sont: la lumière solaire (naturelle) et la lumière créée par des lampes (artificielles).

III.6.1 La lumière solaire

Le rayonnement solaire ne correspond qu'à une partie du spectre des ondes électromagnétiques. Le soleil dégage autour de lui une énergie de 66 millions de W/m^2 , produite par des réactions nucléaires en chaîne. Seule une fraction de cette énergie atteint les limites de notre atmosphère. Ces radiations extra terrestre sont caractérisées par une intensité de $1353 W/m^2$ dite constante solaire et une longueur d'onde comprise entre 200 nm et 50000 nm, qui est réduite à 280 nm et 4000 nm en atteignant la surface de la terre en raison de l'adsorption par les différentes composantes atmosphériques (principalement l'ozone, l'oxygène, le dioxyde de carbone, les aérosols, les nuages). L'énergie reçue au niveau du sol est plus faible que cette valeur car l'atmosphère absorbe une partie du rayonnement solaire (environ 15 %) et la réémet dans toutes les directions sous forme de rayonnement diffus. L'atmosphère réfléchit une autre partie du rayonnement solaire vers l'espace (environ 6 %). Le rayonnement global au niveau du sol se définit donc comme la somme du rayonnement direct et du rayonnement diffus. L'énergie reçue par une surface dépend en outre de la saison, de la latitude, des conditions météorologiques, du relief, de la pollution, de l'orientation de la surface considérée, etc. Le spectre solaire, présenté dans la figure I.9, se répartit selon trois types de rayonnements :

- ✓ Les ultraviolets (UVA et UVB) (6,4%) : qui ont une longueur d'onde comprise entre 280 et 380 nm. Ils représentent environ 5 % de la quantité totale du rayonnement solaire.
- ✓ Le visible (48,0%) : il s'agit de la partie du rayonnement solaire compris entre 380 et 700 nm. C'est dans ce domaine visible que l'énergie solaire est la plus intense. Elle représente 50 % de la quantité totale du rayonnement solaire.
- ✓ Les infrarouges (IRA et IRB) (45,6%) qui correspondent aux longueurs d'ondes comprises entre 700 et 2 500 nm. Ils représentent environ 45 % du spectre solaire.

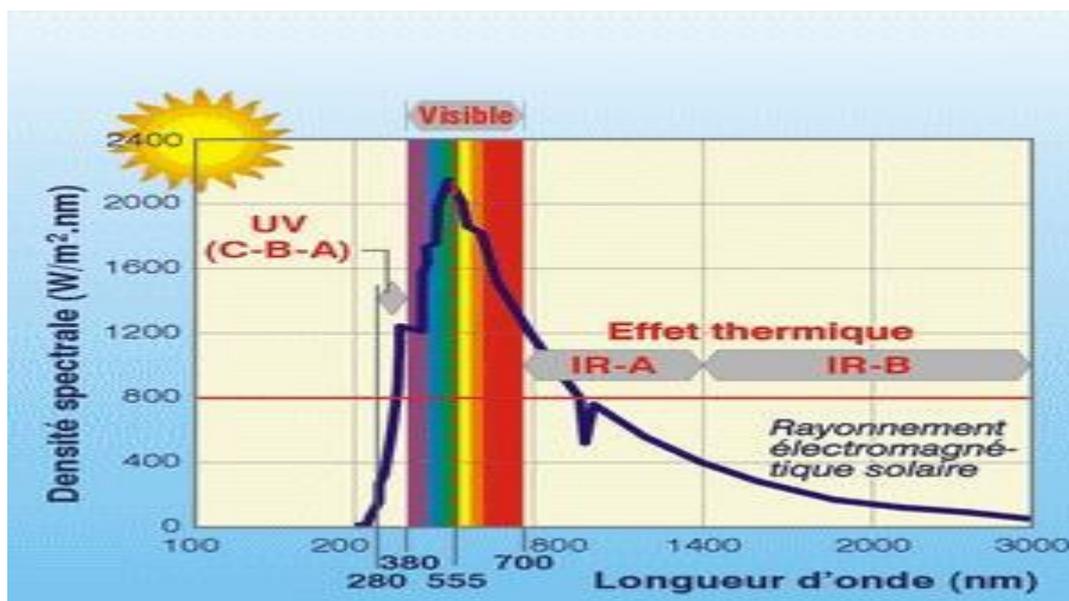


Figure I.9: le spectre solaire

III.6.2 L'adsorption de l'énergie solaire

Les photocatalyseurs à base de dioxyde de titane possèdent de très bonnes propriétés semi-conductrices, ce qui a engendré un engouement important de la part des scientifiques pour des applications en dégradation des polluants organiques, s'inscrivant dans des thématiques environnementales de dépollution de différents effluents gazeux et liquides [124]. Parmi les polymorphes du TiO_2 , on nomme l'anatase qui est la phase la plus active photocatalytiquement [125]. Toutefois, cette activité se résume à l'utilisation des rayonnements ultra-violet, qui représentent 3 à 5% de la lumière solaire atteignant la terre [126]. Ceci limite significativement l'utilisation de la lumière solaire comme source d'énergie en photocatalyse.

C'est au début des années 80 que la deuxième génération de photocatalyseurs actifs à la fois dans l'UV (290-380 nm) et dans le visible (380-700 nm) commence à voir le jour. Cela fut rendu possible grâce à l'effet du dopage qui déplace l'absorption du TiO_2 vers les grandes longueurs d'ondes « Redshift » (figure I.10). Le dopage est réalisé par l'introduction des impuretés et des défauts dans la structure électronique dans la bande interdite, la nature de ces impuretés est primordiale.

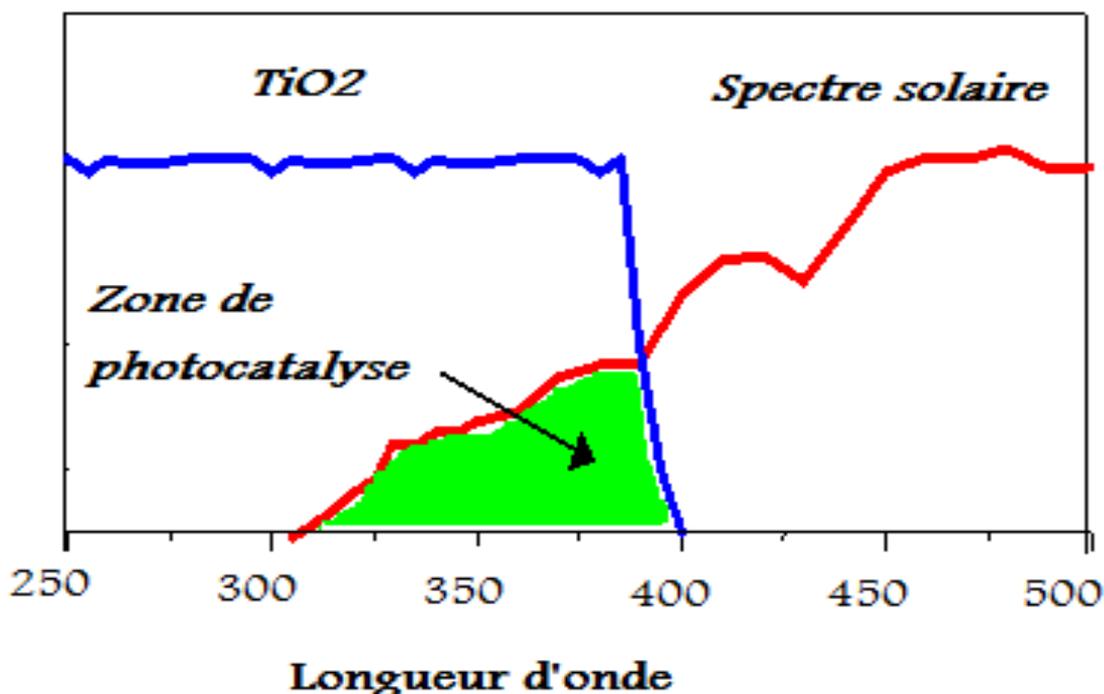


Figure I.10 : Comparaison du spectre solaire et du spectre d'adsorption du TiO_2

Partie IV Modèles cinétiques

Les modèles cinétiques utilisés pour l'étude des vitesses de dégradation/d'adsorption sont repartis en deux classes [127]:

- i. Les modèles basés sur la réaction chimique ;
- ii. Les modèles basés sur le transfert de masse ;

Ces derniers modèles tiennent compte des trois étapes importantes composant le processus global [127] :

- 1- La diffusion à travers le film entourant les particules solides d'adsorbant, appelée diffusion externe ;
- 2- La diffusion dans les pores de l'adsorbant, dite diffusion intraparticulaire ;
- 3- L'adsorption et la réaction de surface.

IV. 1. Modèles basés sur la réaction chimique

IV.1.1. Modèles cinétiques de type classique (canonique)

IV.1.1.1. Modèle cinétique de pseudo-premier ordre (modèle de Lagergren)

Le modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (PPO) est bien connu et largement utilisé pour corréler des données cinétiques des observations de la photodégradation/adsorption pour divers systèmes solide/fluide. La forme originale de cette équation a été proposée par Lagergren [128] pour décrire le taux de sorption dans un système en phase liquide. L'équation de ce modèle appliquée par Sharma et al., 1990 pour l'étude de la cinétique d'adsorption du Ni(II) dans la wollastonite [129], est définie comme suit :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad \text{I. 17}$$

La forme intégrée (et linéaire) est donnée par la relation ci-dessous :

$$\text{Ln}(q_e - q_t) = \text{Ln}(q_e) - k_1 t \quad \text{I. 18}$$

Où ;

- q_e , q_t : les quantités de soluté adsorbées (mg/g) à l'équilibre et à l'instant t , respectivement.

- k_1 : la constante de vitesse de pseudo-premier ordre (mn^{-1}).

La valeur de la quantité du soluté (q_t) à l'instant t , ainsi le temps de demi-adsorption/dégradation ($t_{1/2}$) sont déterminés par les relations suivantes, respectivement:

$$q_t = q_e(1 - \exp(-k_1 t)) \quad \text{I. 19a)}$$

$$t_{1/2} = \frac{\text{Ln}2}{k_1} \quad \text{I. 19b}$$

IV.1.1.2 Modèle cinétique de pseudo-second ordre

Une expression également très souvent utilisée est celle du pseudo-second ordre [130]. Ce modèle suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électrons par exemple entre les molécules de polluants et le matériau solide. Il est représenté par la formule suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad \text{I. 20}$$

L'intégration de cette équation donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{I. 21}$$

Où k_2 est la constante de vitesse de pseudo second ordre (g/ mg.min).

La quantité du soluté adsorbé/dégradée (q_t) à l'instant t , ainsi le temps de demi-adsorption/dégradation ($t_{1/2}$) de ce modèle peuvent être déterminé par les relations suivantes, respectivement :

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad \text{I. 22a}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 q_e} \quad \text{I. 22b}$$

IV.1.1.3 Modèle cinétique de Langmuir Hinshelwood

Une équation cinétique basée sur Langmuir-Hinshelwood est une approche utile pour modéliser la conversion des processus d'élimination des polluants organiques à l'aide des adsorbants/photocatalyseur. [131] :

$$r = \frac{K_{LH} K_L C}{1 + K_L C} \quad \text{I. 23a}$$

Où K_{LH} est la constante de vitesse de réaction LH apparente, K_L est la constante d'adsorption de Langmuir.

Cette cinétique suppose une adsorption équilibrée des réactifs et une étape de surface lente, contrôlant la vitesse. En utilisant l'équation de vitesse I.23a, l'intégration du bilan de masse dans le réacteur batch, donne le temps de contact t pour diminuer la concentration en vrac de C_0 à C :

$$t = \frac{1}{K_{LH} K_L} \ln \frac{C_0}{C} + \frac{1}{K_L} (C_0 - C) \quad \text{I. 23b}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{K_{LH} K_L} \ln 2 + \frac{C_0}{2K_L} \quad \text{I. 23c}$$

IV.1.2 Modèles cinétiques de type fractal Brouers Sotolongo "BSf (n,α)"

L'équation cinétique fractale généralisée Brouers Sotolongo (BSf) a été développée afin de fournir une fonction universelle pour la cinétique des systèmes complexes caractérisés par des comportements exponentiels et/ou des lois de puissance. Cette fonction cinétique unifie et généralise les précédentes tentatives théoriques de description de ce qui a été appelé "cinétique fractale". Le modèle BSf (n, α) a été exprimé selon l'équation suivante [132]:

$$\mathbf{BSf}(n, \alpha) \quad q_{n,\alpha}(t) = q_e \left(1 - \left(1 + (n-1) \left(\frac{t}{\tau_{n,\alpha}} \right)^\alpha \right)^{\frac{-1}{n-1}} \right) \quad \text{I. 24a}$$

$$\tau_{n,\alpha} = (k_{n,\alpha} (q_e)^{n-1})^{\frac{1}{\alpha}} \quad \text{I. 24b}$$

Où ;

- n : l'ordre de réaction.
- α : représente l'indice de temps fractal lié à la cinétique d'adsorption/dégradation et de diffusion fractale en fonction de l'hétérogénéité énergétique et géométrique de l'adsorbant/catalyseur.
- $\tau_{n,\alpha}$: le temps caractéristique de la cinétique d'adsorption/dégradation exprimée par la relation (24c).

Le temps $t_{1/2}$ nécessaire pour absorber/dégrader la moitié de la quantité maximale adsorbée/dégradée (temps de demi adsorption/dégradation) est exprimé par la formule suivante [157] :

$$t_{1/2} = \tau_{n,\alpha} \left(\frac{2^{(n-1)} - 1}{n - 1} \right)^{\frac{1}{\alpha}} \quad \text{I. 24c}$$

En donnant des valeurs particulières à (n) et (α), plusieurs équations approximatives peuvent être tirées de l'équation générale BSf (n,α).

IV.1.2.1 Modèle fractal de pseudo-premier ordre

Lorsque $n = 1$ et $\alpha = 1$, avec l'approche de Kopelman ($k_f = k t^{-h}$), le modèle fractal de pseudo-premier ordre (fPPO) est développé selon la formule ci-dessous [132] :

$$\text{fPPO} \quad q_{1,1} = q_e \left(1 - \exp \left(- \frac{k_{1f} t^{1-h}}{1-h} \right) \right) \quad \text{I. 25a}$$

Où ; k_{1f} est la constante de vitesse fractal du pseudo-premier ordre ($1/\text{min}^{(1-h)}$).

Le temps de demi-réaction de ce modèle peut être déterminé par la relation (32b).

$$t_{1/2} = \left(\frac{(1-h) \ln 2}{k_{1f}} \right)^{\frac{1}{1-h}} \quad \text{I. 25b}$$

IV.1.2.2. Modèle fractal de pseudo-second ordre

Dans le cas où $n = 2$, $\alpha = 1$ et $k_f = k t^{-h}$, le modèle fractal de pseudo-seconde ordre (fPSO) est développé par la formule suivante [156]:

$$\text{fPSO} \quad q_{2,1} = q_e \left(\frac{k_{2f} q_e t^{(1-h)}}{(1-h) + k_{2f} q_e t^{(1-h)}} \right) \quad \text{I. 26a}$$

Où ; k_{2f} est la constante de vitesse du fractal pseudo-second ordre ($\text{g/mg} \cdot \text{min}^{(1-h)}$). Ainsi, le temps de demi-réaction de ce modèle est déduit par la relation suivante :

$$t_{1/2} = \left(\frac{1-h}{k_{2f}q_e} \right)^{\frac{1}{1-h}} \quad \text{I. 26b}$$

IV.1.2.3 Modèle de Weibull

Lorsque, $n = 1$ et $\alpha \neq 1$, le modèle cinétique de Weibull est obtenu. Il est également appelé cinétique d'Avrami ou modèle fractal de Weibull de premier ordre. L'équation de ce modèle s'écrit comme suit [133] :

$$\text{Weibull (n = 1)} \quad q_{1,\alpha} = q_{e,w} \left(1 - \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau_{1,\alpha}}\right)^\alpha\right) \right) \quad \text{I. 27a}$$

$$t_{1/2} = \tau_{1,\alpha} (\ln 2)^{\frac{1}{\alpha}}, \quad k_{1,\alpha} = \frac{1}{\tau_{1,\alpha}} \quad \text{I. 27b}$$

En outre, le modèle de Weibull permet de définir certains paramètres cinétiques, tels que les modifications possibles des taux d'adsorption en fonction de la concentration initiale du contaminant et du temps de sorption, et détermine les ordres cinétiques fractionnaires [134].

IV.1.2.4 Modèle de Hill

Le modèle de Hill est atteint lorsque $n = 2$ et $\alpha \neq 1$, il est également appelé le modèle fractal de Hill de second ordre. La formule de ce modèle s'exprime comme suit [133]:

$$\text{Hill (n = 2)} \quad q_{2,\alpha} = q_{e,H} \left(\frac{\left(\frac{t}{\tau_{2,\alpha}}\right)^\alpha}{1 + \left(\frac{t}{\tau_{2,\alpha}}\right)^\alpha} \right) \quad \text{I. 28a}$$

$$t_{1/2} = \tau_{2,\alpha} \quad k_{2,\alpha} = \frac{1}{\tau_{2,\alpha} q_{e,H}} \quad \text{I. 28b}$$

Le modèle de Hill a été largement utilisé pour l'étude des relations de l'effet de la masse dans plusieurs applications, à savoir, les contextes pharmacologiques, physiologiques et biochimiques [134].

IV.2. Modèles basés sur le transfert de masse et/ou la diffusion

IV.2.1. Modèle homogène de diffusion intraparticulaire

Il existe une littérature abondante autour de l'estimation des vitesses de transport de matière dans les adsorbants poreux ; il s'agit des vitesses de la diffusion intraparticulaire dans les macros, mésos et micropores [135]. Dans le cas de la diffusion dans les particules

sphériques, et sur la base du modèle pseudo homogène, la diffusivité apparente (D_{app}) peut être approchée par la relation suivante [136]:

$$D_{app} = 0,003055 \frac{R_p^2}{t_{0,5}} \quad \text{I. 29}$$

Où ;

- D_{app} : la diffusivité apparente dans les particules (m^2/s).
- R_p : le rayon des particules sphériques d'adsorbant (m).
- $t_{0,5}$: le temps de demi adsorption (s).

Lorsque la valeur du coefficient D_{app} est de l'ordre de $10^{-11} \text{ cm}^2/s$, la diffusion intraparticulaire est supposée être l'étape limitante du processus (Singh et coll., 2006).

IV.2.2. Modèle de Weber et Morris

Le modèle de diffusion intraparticulaire est développé en 1963 par Weber et Morris [137]. Il est principalement utilisé pour identifier l'étape qui contrôle le processus d'adsorption. Comme il est déjà mentionné, il existe quatre étapes dans le processus d'adsorption dans les solides poreux (i) : le transfert du soluté de la solution vers la couche limite entourant la particule; (ii) : le transfert du soluté de la couche limite vers la surface adsorbante; (iii) le transfert du soluté vers les sites adsorbants (diffusion dans les micros et macros pores); (iv) : interactions entre les molécules du soluté et les sites actifs de la surface (adsorption, complexation et précipitation)[138].

Le modèle de diffusion intraparticulaire est représenté par l'équation suivante :

$$q_t = K_{WM}\sqrt{t} + C_{WM} \quad \text{I. 30}$$

Où ;

- k_{WM} : la constante de diffusion intraparticulaire en ($mg/g.min^{1/2}$).
- C_{WM} : la constante liée à l'épaisseur de la couche limite en (mg/g).

IV.2.3. Modèle de diffusion dans le film

Selon la littérature, si le processus était limité par la résistance externe, la relation entre le logarithme de la concentration et le temps serait linéaire [139]. Cependant, ce type de relation n'a pas été validée pour tous les matériaux, pour lesquels le processus était plutôt contrôlé par la diffusion dans les particules poreuses.

Cependant, en général, aux temps proches de la période initiale d'adsorption, la fraction adsorbée q/q_e , est proportionnelle à la racine carrée du temps [140]:

$$F = \frac{6}{R_p} \sqrt{\frac{D_{st}t}{\pi}} \quad \text{I. 31}$$

Où ; D_{st} est le coefficient de diffusion effectif de l'adsorbat dans la phase adsorbante pour les temps courts (short time diffusion) (m^2/s).

IV.2.4. Modèle de Furusawa et Smith

Le modèle de diffusion dans le film liquide (ou de diffusion externe) peut être appliqué dans le cas où le transport des molécules de soluté de la phase liquide à la limite de la phase solide joue un rôle important dans procédés d'élimination des polluants organiques. Ce modèle suppose que la concentration à la surface du solide tend vers zéro et que la diffusion intraparticulaire est négligeable aux premiers instants de contact [141,142].

En 1973, Furusawa et Smith ont proposé ce modèle afin de déterminer le coefficient de diffusion du film pour la sorption du benzène sur du charbon actif [143]. L'équation de ce modèle, couramment utilisée pour estimer le coefficient de transfert de masse externe pour de nombreux systèmes de sorption, a la forme suivante :

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + m_s K} + \frac{m_s K}{1 + m_s K} \exp \left[- \left(\frac{1 + m_s K}{m_s K} \right) k_{FS} S_A t \right] \quad \text{I. 32}$$

Où ;

- k_{FS} : le coefficient de transfert de masse externe du modèle Furusawa et Smith (cm/s).
- K : la constante d'adsorption (L/g).
- m_s : la masse de l'adsorbant par unité de volume de solution (g/L).
- S_A : la surface externe de l'adsorbant par unité de volume de liquide (sans les particules de la suspension de l'adsorbant) (cm^{-1}):

$$S_A = \frac{3m_s}{R_p \rho_p (1 - \varepsilon_p)} \quad \text{I. 33}$$

Où ;

- R_p : le rayon de la particule (cm).
- ρ_p : la densité des particules (g/L).
- ε_p : la porosité des particules.

IV.2.5. Modèle de Mathews et Weber

En 1976, un modèle alternatif au précédent appelé modèle de Mathews et Weber a été développé [144]. D'après les hypothèses de ce modèle, le coefficient de transfert de masse externe peut être déterminé à partir de l'équation suivante :

$$C = C_0 \exp(-S_A K_{MW} t) \quad \text{I. 34}$$

Où ; k_{MW} est le coefficient de transfert de masse externe du modèle Mathews et Weber (cm/s).

IV.2.6. Modèle de Vermeulen

L'équation de Vermeulen pour la cinétique d'adsorption/dégradation est un modèle basé sur la diffusion interne et peut être utilisé pour prédire les données expérimentales sur toute la plage des temps de contact. Pour une identification plus facile, la forme de ce modèle est la suivante [145] :

$$F = \sqrt{1 - \exp(-k_V t)} \quad \text{I. 35a}$$

Où k_V est la constante cinétique de Vermeulen qui représente la réciproque du temps caractéristique de transport et peut s'écrire comme suit :

$$k_V = \frac{\pi^2 D_V}{R_p^2} \quad \text{I. 35b}$$

D_V est le coefficient de diffusion effectif de l'adsorbat dans la phase adsorbante de Vermeulen (m^2/s).

Selon l'approche de Kopelman décrite ci-dessus, le modèle cinétique fractal de Vermeulen tient compte de la dépendance temporelle de type fractal pour D_V [146]. La fraction adsorbée est alors modifiée comme suit dans le modèle original :

$$F = \sqrt{1 - \exp\left(-\frac{\pi^2 D_{vf} t^{1-h}}{R_p^2}\right)} \quad \text{I. 36}$$

Où ; D_{vf} est le coefficient de diffusion effectif de l'adsorbat dans la phase adsorbante du modèle fractal de Vermeulen (m^2/s).

Références

- [1]: C. Mustansar, H.R. Keçili, (2020). « Environmental pollution and environmental analysis». *Modern Environmental Analysis Techniques for Pollutants*. 1-36.
- [2] : P. Arnaud, (1990), « Cours de chimie organique». 15^{ème} édition, Dunod.
- [3] : E.Z. Guivarch ,(2004), « Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée électro-fenton application à la minéralisation des colorants synthétiques »; Thèse de doctorat; Université de Marne-la-vallée.
- [4] : H. Ben Mansour, O. Boughzala, D. Dridi D. Barillier, L. ChekirGhedira R. Mosrati . (2011), « Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : Criblage de la toxicité et des méthodes de traitement », *J.Wat. Sci.*, 24 : 209-238.
- [5]: J. Shoure, (1990), « Colorant and auxiliaries, organic chemistry and application properties. Volume 1-colorants ». BTTG-Shirley, Society of dyers and colourists, Manchester, Angleterre.
- [6]: M.A.M. Salleh, D.K. Mahmoud, W.A. Karim A. Idris, (2011), « Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: a comprehensive review», *Desalination*, 280: 1-13.
- [7]: S.E. Manahan, (1994), « Environmental chemistry», Ed (6), Lewis publisher, U.S.A.
- [8] : N.J. Willmott, J. Guthrie, G. Nelson, (1998), «The Biotechnology Approach to Colour Removal from Textile Effluent », *Journal of the Society of Dyers and Colourists* 114: 38-41.
- [9]: P. Cooper, (1995), « Colour in dyestuff effluent», the society of dyers and colourists, Oxford: Aden Press.
- [10]: N. Bolong, A. F. Ismail, M. R. Salim et T. Matsuura, « A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal », *Desalination*, vol.239, 1-3, p. 229-246, avr. 2009.
- [11] :E. Estévez, M. C. Cabrera, J. R. Fernández-Vera, A. Molina-Díaz, J. Robles-Molina, et M. P. Palacios-Díaz, « Temporal evolution of emerging contaminants, priority substances and heavy metals most frequently detected in reclaimed water and groundwater in a volcanic aquifer », 2013.
- [12]: S. Esplugas, D. M. Bila, L. G. T. Krause, et M. Dezotti, « Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and

- pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents », *J. Hazard. Mater.*, vol. 149, 3, p. 631-642, nov. 2007.
- [13]: M. Petrovic, « Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water », *TrAC Trends Anal. Chem.*, vol. 22, 10, p. 685-696, nov. 2003.
- [14]: M. Chen, K. Ohman, C. Metcalfe, M. G. Ikonou, P. L. Amatya, et J. Wilson, (2006). Pharmaceuticals and endocrine disruptors in wastewater treatment effluents and in the water supply system of Calgary, Alberta, Canada », *Water Qual. Res. J. Can.*, vol. 41, 351–364.
- [15]: Y.Luo, W.Guo, H.H.Ngo, L.D.Nghiem, F. I. Hai, J. Zhang, S. Liang, X.C. Wang, (2014). A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Sci. Total Environ.* 473-474, 619-641.
- [16]: T. Christiana, R. J. Schneidera, H. A. Färberb, D. Skutlarekb, M. T. Meyerc, H. E. Goldbacha, (2003). Determination of antibiotic residues in manure, soil, and surface waters. In: 3rd International Conference on Pharmaceuticals and Endocrine Disrupting Chemicals in Water; Institute for Hygiene and Public Health, University of Bonn.
- [17]: Y. Baloul, (2018). Contribution à l'étude du traitement de résidus médicamenteux dans les milieux aqueux par plasmas non thermiques. Application au paracétamol et à l'ésoméprazole. Université d'Orléans.
- [18]: K.L. Tan, B.H. Hameed, (2017). Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers.* 000, 1-24.
- [19]: D.M. Ruthven, (2006). *Fundamentals of Adsorption Equilibrium and Kinetics in Microporous Solids.* Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 7, 1-43.
- [20]: J. Aktar, (2021). Chapter 1-Batch adsorption process in water treatment. *Intelligent Environmental Data Monitoring for Pollution Management.* 1-24.
- [21]: S. Karimi, M.T. Yarak, R.R. Karri, (2019). « A comprehensive review of the adsorption mechanisms and factors influencing the adsorption process from the perspective of bioethanol dehydration ». *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 117, 535-553.
- [22]: A. Seidel-Morgenstern, (2004). Experimental determination of single solute and competitive adsorption isotherms, Review. *Journal of Chromatography A.* 1037, 255-272.

- [23]: A. Dabrowski, P. Podkoscielny, Z. Hubicki, M. Barczak, (2005). Adsorption of phenolic compounds by activated carbon – a critical review. *Chemosphere* 58, 1049-1070.
- [24] : R.C. Bansal, M. Goyal, (2005). *Activated carbon adsorption*. Taylor & Francis Group.
- [25]: H.M.F.Freundlich, (1906). Over the adsorption in solution *Z. Journal of Physical and Chemistry*.57, 385-471.
- [26]: A. Dinçer, E. Güneş, (2007). Comparison of activated carbon and bottom ash for removal of reactive dye from aqueous solution. *Bioresource Technology* , p. 834-839.
- [27]: M.I. Temkin, V. Pyzhev, (1940). Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalyst. *Acta Physicochimica U.R.S.S.* 12, 327-356.
- [28]: M.M. Dubinin, L.V. Radushkevich, (1947). Equation of the characteristic curve of the activated charcoal. *Proceedings of the Academy of Sciences, Physical Chemistry Section*. 55, 331-337.
- [29]: N. Kumar, H. Mittal, S.M. Alhassan, S.S. Ray, (2018). Bionanocomposite hydrogel for the adsorption of dye and reusability of generated waste for the photodegradation of ciprofloxacin : a demonstration of the circularity concept for water purification. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 6, 17011-25.
- [30]: L. Nouri, I. Ghodbane, O. Hamdaoui, M. Chiha, (2007). Batch sorption dynamics and equilibrium for the removal of cadmium ions from aqueous phase using wheat bran. *Journal of hazardous materials*. 149, 115-125.
- [31]: B. Chen, H. Zhao, S. Chen, F. Long, B. Huang, B. Yang, X. Pan, (2019). A magnetically recyclable chitosan composite adsorbent functionalized with EDTA for simultaneous capture of anionic dye and heavy metals in complex wastewater, *Chem. Eng. J.* 356, 69–80.
- [32]: F. Zhao, E. Repo, D. Yin, Y. Meng, S. Jafari, M. Sillanpää, (2015). EDTA-cross-linked β - cyclodextrin: an environmentally friendly bifunctional adsorbent for simultaneous adsorption of metals and cationic dyes, *Environ. Sci. Technol.* 49, 10570–10580.
- [33]: B. Chen, S. Chen, H. Zhao, Y. Liu, F. Long, X. Pan, (2019). A versatile β -cyclodextrin and polyethyleneimine bi-functionalized magnetic nanoadsorbent for simultaneous capture of methyl orange and Pb(II) from complex wastewater, *Chemosphere* 216, 605–616.
- [34]: C. Tien, (2019). Chapter 2 - Adsorbents. *Introduction to Adsorption*. 7-21.
- [35]: M. Danois, (2020). Application of date stone activated carbon for the removal of caffeine molecules from water. *Materials Today : Proceedings*. 31, 18-22.

- [36]: G V. Buxton, C L. Greenstock, W P. Helman, A B. Ross, (1988). Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\bullet\text{OH}/\bullet\text{O}^-$ in Aqueous Solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 17, 513–886.
- [37]: C. Pulgarin, C. Comminellis, E. Platter, (1991). Electrochemical Oxidation of Benzoquinone in Waste Water Detoxication, International Symposium Environmental Biotechnology, Oostende, Belgium, April 22-25.
- [38] : N V. Leitner, M. Doré, (1997). Mecanisme d'action des radicaux OH sur les acides glycolique, glyoxylique, acetique et oxalique en solution aqueuse: Incidence sur la consommation de peroxyde d'hydrogene dans les systemes $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ et $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, *Water Res.* 31, 1383–1397.
- [39]: E. Mousset, N. Oturan, M. Oturan, (2018). An unprecedented route of OH radical reactivity evidenced by an electrocatalytical process: Ipso-substitution with perhalogenocarbon compounds, *Appl. Catal. B Environ.* 226, 135–146.
- [40]: H. Trabelsi (2014). Etude de la dégradabilité et de la toxicité des colorants par ozonation et photocatalyse, Thèse de doctorat en chimie.
- [41]: N. Serpone, D. Lawless, R. Khairutdinov. (1995). Size Effects on the Photophysical Properties of Colloidal Anatase TiO_2 Particles: Size Quantization versus Direct Transitions in This Indirect Semiconductor. *J. Phys. Chem.* 9916646-16654
- [42]: H.Yin, Y.Wada, T.Kitamura, T. Sumida, Y.Hasegawa, S.Yanagida. (2002). Novel synthesis of phase-pure nano-particle anatase and rutile TiO_2 using TiCl_4 aqueous solutions. *J. Mater. Chem.* 12, 378-383.
- [43]: A. Piscopo, D.Robert, J.V. Etweber (2001). Influence of pH and chloride anion on the photocatalytic degradation of organic compounds: Part I. Effect on the benzamide and parahydroxybenzoic acid in TiO_2 aqueous solution. *Applied Catalysis B: Environmental*, 35 117-124.
- [44]: S. Malato, P. Fernandez-Ibanez, M.I, Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak, (2009). Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today*, 1471-59.
- [45] : S. Qourzal, M. Tamimi, A. Assabbane, Y.A. Ichou, (2003), Influence de certains paramètres physico-chimiques sur la dégradation photocatalytique du β -naphtol en présence de TiO_2 ; *Phys. Chem.* 14 85 – 91.
- [46]: IUPAC. Physisorption data for gas/solid systems. *J. Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603 – 617.

- [47]: M. Saquib, M. Muneer, (2003). TiO₂-mediated photocatalytic degradation of a triphenylmethane dye (gentian violet), in aqueous suspensions. *Dyes and Pigments*, 56, 37-49.
- [48] : S.Chakrabarti, B. K. Dutta, (2004). Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst, *J. Hazard. Mater B*.112, 269–278.
- [49]: N. Daneshvar, D. Salari, A.R. Khataee, (2004). Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂. *J. Photochem. Photobio A: Chem* 162, 317–322.
- [50]: K. Sahel, N. Perol, H. Chermette, C. Bordes, Z. Derriche, C. Guillard, (2007). Photocatalytic decolorization of Remazol black 5 (RB5) and Procion red MX-5B - Isotherm of adsorption, kinetic of decolorization and mineralization, *Appl. Catal B*. 77, 100-109.
- [51]: M. Sleiman, D. Vildoza, C.Ferronato, J.M. Chovelon, (2007). Photocatalytic degradation of azo dye Metanil Yellow: Optimization and kinetic modeling using a chemometric approach. *Appl. Catal. B: Envir.* 77, 1–2. 1 -11
- [52]: C. F. Goodeve, J. A. Kitchener, (1938), The mechanism of photosensitisation by solids *Transactions of the Faraday Society*, 34, 902-908.
- [53]: K. Hashimoto, H. Irie, A. Fujishima, (2005). TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects, *Japanese Journal of Applied Physics* 44 8269-8285.
- [54]: A. Fujishima, K. Honda, (1972), Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, *Nature*, 238, 37-38.
- [55]: L.Y. Lu , Z. Ren, (2013), Mini review on photocatalysis of titanium dioxide nanoparticles and their solar applications, *Nano, Energy*, 5,1031-1045.
- [56]: I. Paramasivam, H. Jha, N. Liu, P. Schmuki, (2012). A Review of Photocatalysis using Self-organized TiO₂ Nanotubes and Other Ordered Oxide Nanostructures. *Small*, 8, 3073-3103.
- [57] : A. Kubacka, M. Fernandez-García, G. Colon, (2012). Advanced Nanoarchitectures for Solar Photocatalytic Applications. *Chem. Rev.* 112, 1555–1614.
- [58]: B. O'Regan , M. Grätzel, (1991), A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*, 353 737–740.
- [59]: S. Lee, C. Jeon, Y. Park, *Chem. Mater.*, 16 (2004) 4292–4295.
- [60]: T. Sasaki, Y. Ebina, Y. Kitami, M. Watanabe, T. Oikawa, (2001).Two-Dimensional Diffraction of Molecular Nanosheet Crystallites of Titanium Oxide. *J. Phys. Chem. B*, 105, 6116–6121.

- [61] : X. D. Wang, E. Graugnard, J. S. King, Z. L. Wang, C. J. Summers, (2004) Large-Scale Fabrication of Ordered Nanobowl Arrays. *Nano Letters*. 4, 2223–2226.
- [62]: X. D. Wang, C. Neff, E. Graugnard, Y. Ding, J.S. King, L. A. Pranger, R. Tannenbaum, Z. L. Wang, C. J. Summers, (2005). Photonic Crystals Fabricated Using Patterned Nanorod Arrays, *Adv. Mater.* 17, 2103–2106.
- [63]: T. Matsumoto, N. Iyi, Y. Kaneko, K. Kitamura, S. Ishihara, Y. Takasu, Y. Murakami, (2007), High visible-light photocatalytic activity of nitrogen-doped titania prepared from layered titania/isostearate nanocomposite, *Catal. Today*, 120 226-232.
- [64]: K. Demeestere, J. Dewulf, T. Ohno, P.H. Salgado, H. Van Langenhove, (2005), Visible light mediated photocatalytic degradation of gaseous trichloroethylene and dimethyl sulfide on modified titanium dioxide, *Applied Catalysis B: Environmental*, 61 140-149.
- [65]: J.C Yu, W. Ho, J. Yu, H. Yip, P. K Wong, J. Zhao, (2005). « Efficient Visible-Light-Induced Photocatalytic Disinfection on Sulfur-Doped Nanocrystalline Titania . *Environ. Sci. Technol.* 39, 1175-1179.
- [66]: R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, (2001). Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides. *Science*. 293, 269-271.
- [67]: Y. Cong, B. Tian, J. Zhang, (2011). « Improving the thermal stability and photocatalytic activity of nanosized titanium dioxide via La^{3+} and N co-doping. *Appl. Catal., B* 101, 376-381.
- [68]: H.R. Kim, T.G. Lee, Y.-G. Shul, (2007). « Photoluminescence of La/Ti mixed oxides prepared using sol–gel process and their pCBA photodecomposition *J. Photochem. Photobiol, A* 185, 156-160.
- [69]: A.M.T. Silva, C.G. Silva, G. Drazic, J.L. Faria, (2009). « Ce -doped TiO_2 for photocatalytic degradation of chlorophenol *Catal. Today* 144, 13-18.
- [70]: H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R. E. Smalley (1985). « C_{60} : Buckminsterfullerene *Curl*, *Nature*, 318, 162-163.
- [71]: Q. L. Zhang, S. C. O'Brien, J. R. Heath, Y. Liu, R. F. Curl, H. W. Kroto, R. E. Smalley, (1986). « Reactivity of large carbon clusters: spheroidal carbon shells and their possible relevance to the formation and morphology of soot. *J. Phys. Chem.* 90, 525–528
- [72]: S. Iijima, (1991). « Helical microtubules of graphitic carbon *Nature*, 354, 56-58.
- [73]: K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, (2004). « Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, 306, 666-669.

- [74]: M. Hamandi, (2017). Élaboration et caractérisation d'oxydes de Titane de Morphologie Contrôlée : application à la Photodégradation de Polluants Organiques. Université de Lyon.
- [75]: S. S. Weinberg. (2007). The Stone Age in the Aegean, 10th ed.; Cambridge University Press: Cambridge 1.
- [76]: P. R. Wallace. (1947). The Band Theory of Graphite Phys Rev 71, 622-634.
- [77]: C. B. Brodie, (1859). XIII. On the atomic weight of graphite Philos. Trans. R. Soc. 149, 249-259.
- [78]: L. Staudenmaier, (1898). Process for the preparation of graphite acid. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31, 1481-1487.
- [79]: W. S. Hummers, R. E. Offeman. (1958). Preparation of Graphitic Oxide J. Am. Chem. Soc. 80, 1339-1339.
- [80]: R. Muzyka, M. Kwoka, L. Smędowski, N. Díez, G. Gryglewicz. (2017). Oxidation of graphite by different modified Hummers methods. New Carbon Materials. 32, 15-20
- [81]: M. Acik, C. Mattevi, C. Gong, G. Lee, K. Cho, M. Chhowalla, Y.-J. Chabal. (2010). The Role of Intercalated Water in Multilayered Graphene Oxide. ACS Nano, 4, 5861-5868.
- [82]: D. W. Boukhvalov, M. I. Katsnelson. (2008). Modeling of Graphite Oxide. J. Am. Chem. Soc. 130, 10697-10701.
- [83]: T. Szabo, O. Berkesi, P. Forgo, K. Josepovits, Y. Sanakis, D. Petridis, I. Dékány. (2006). Evolution of Surface Functional Groups in a Series of Progressively Oxidized Graphite Oxides. Chem. Mater. 18, 2740-2749.
- [84]: A. Lerf, H. He, M. Forster, J. Klinowski, (1998). Structure of Graphite Oxide Revisited. J. Phys. Chem. B 102, 4477-4482.
- [85]: H. He, J. Klinowski, M. Forster, A. Lerf. (1998). A new structural model for graphite oxide Chem. Phys. Lett. 287, 53-56.
- [86]: W. Gao, L. B. Alemany, L. Ci, P. M. Ajayan. (2009). New insights into the structure and reduction of graphite oxide. Nature Chem. 1, 403-408.
- [87]: H. He, J. Klinowski, M. Forster, A. Lerf. (1998). A new structural model for graphite oxide Chem. Phys. Lett. 287, 53-56.
- [88]: S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff. (2007). Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. Carbon. 45, 1558-1565.
- [89]: S. Park, R. S. Ruoff. (2009). Chemical methods for the production of graphenes. Nature. Nanotechnology. 5, 217-224.

- [90]: H.A. Becerril, J. Mao, Z. Liu, R. M. Stoltenberg, Z. Bao, Y. Chen. (2008). Evaluation of Solution-Processed Reduced Graphene Oxide Films as Transparent Conductors . ACS Nano, 2, 463-470.
- [91]: C. G. Navarro, R. T. Weitz, A. M. Bittner, M. Scolari, A. Mews, M. Burghard, K. Kern. (2007). Electronic Transport Properties of Individual Chemically Reduced Graphene Oxide Sheets. Nano Letters. 7, 3499-3503.
- [92]: Z. Li, W. Zhang, Y. Luo, J. Yang, J. G. Hou. (2009). How Graphene Is Cut upon Oxidation?. J. Am. Chem. Soc. 131, 6320-6321.
- [93]: J.I. Parades, S. Villar-Rodil, A. M. Alonso, J. M. Tascon. (2008). Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents. Langmuir 24, 10560-10564.
- [94]: Q. Cao, Q. Yu, D. W. Connell, G. Yu , (2013). Titania/carbon nanotube composite (TiO₂/CNT) and its application for removal of organic pollutants. Clean Techn. Environ. Policy, 15, 871- 880.
- [95]: H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, (1985). C₆₀: Buckminsterfullerene. Nature, 318, 162-163.
- [96]: S. Iijima, (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. Nature, 354, 56-58.
- [97]: K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov, (2004). Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. Science, 306, 666-669.
- [98]: M.J. Allen, V.C. Tung, R.B. Kaner, (2010). Honeycomb Carbon: A Review of Graphene. Chem. Rev, 110, 132-145.
- [99]: C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, J. Hone, (2008). Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. Science, 321, 385-388.
- [100]: M.D. Stoller, S. Park, Y. Zhu, J. An, R.S. Ruoff, (2008). Graphene-Based Ultracapacitors. Nano Lett, 8, 3498-3502.
- [101]: R.R Nair, P. Blake, A.N. Grigorenko, K.S. Novoselov, T.J. Booth, T. Stauber, N. MR Peres, A.K. Geim, (2008). Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene. Science, 320, 1308-1309.
- [102]: A.A Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, C.N. Lau, (2008). Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene. Nano Lett, 8, 902-907.
- [103]: W. Tu, Y. Zhou, Z. Zou, (2013). Versatile Graphene-Promoting Photocatalytic Performance of Semiconductors: Basic Principles, Synthesis, Solar Energy Conversion, and Environmental Applications. Adv. Funct. Mater. 23, 4996-5008.

- [104]: J. Liu, H. Bai, Y. Wang, Z. Liu, X. Zhang, D.D. Sun, (2010). Self-Assembling TiO₂ Nanorods on Large Graphene Oxide Sheets at a Two-Phase Interface and Their Anti-Recombination in Photocatalytic Applications. *Adv. Funct. Mater.*, 20, 4175-4181.
- [105]: G. Jiang, Z. Lin, C. Chen, L. Zhu, Q. Chang, N. Wang, W. Wei, H. Tang, (2011). TiO₂ nanoparticles assembled on graphene oxide nanosheets with high photocatalytic activity for removal of pollutants. *Carbon*, 49, 2693-2701.
- [106]: B.F. Machado, P. Serp, (2012). Graphene-based materials for catalysis. *Catal. Sci. Technol.*, 2, 54-75.
- [107]: K. Woan, G. Pyrgiotakis, W. Sigmund, (2009). Photocatalytic Carbon-Nanotube–TiO₂ Composites. *Adv. Mater.*, 21, 2233–2239.
- [108]: S-H Lee, S. Pumprueg, B. Moudgil, W. Sigmund, (2005). Inactivation of bacterial endospores by photocatalytic nanocomposites. *Colloids Surf, B*, 40, 93–98.
- [109] : J. Yu, T. Ma, G. Liu, B. Cheng, (2011). Enhanced photocatalytic activity of bimodal mesoporous titania powders by C60 modification. *Dalton Trans*, 40, 6635-6644.
- [110] : J. Lin, R. Zong, M. Zhou, Y. Zhu, (2009). Photoelectric catalytic degradation of methylene blue by C60-modified TiO₂ nanotube array. *Appl. Catal. B*, 89, 425-431.
- [111] : T.D.Kusworo , H.Susanto, N.Aryanti, N.Rokhati, I. N.Widiasa, H.Al-Aziz , D.P.Utomo , D.Masithoh, A.C.Kumoro, (2021). Preparation and characterization of photocatalytic PSf-TiO₂/GO nanohybrid membrane for the degradation of organic contaminants in natural rubber wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 9, 105066.
- [112]: D. Eder, A.H. Windle, (2008) . Morphology control of CNT-TiO₂ hybrid materials and rutilenanotubes. *J. Mater. Chem.*, 18, 2036-2043.
- [113] : C. Chen, W. Cai, M. Long, B. Zhou, Y. Wu, D. Wu, Y. Feng, (2010). Synthesis of Visible-Light Responsive Graphene Oxide/TiO₂ Composites with p/n Heterojunction. *ACS Nano*, 4, 6425-6432.
- [114]: Y. Zhang, Z.R. Tang, X. Fu, Y.J. Xu, (2011). Engineering the Unique 2D Mat of Graphene to Achieve Graphene-TiO₂ Nanocomposite for Photocatalytic Selective Transformation: What Advantage does Graphene Have over Its Forebear Carbon Nanotube? *ACS Nano*, 5, 7426-7435.
- [115]: N. Zhang, Y. Zhang, X. Pan, X. Fu, S. Liu, Y.J. Xu, (2011). Assembly of CdS Nanoparticles on the Two-Dimensional Graphene Scaffold as Visible-Light-Driven Photocatalyst for Selective Organic Transformation under Ambient Conditions. *J. Phys. Chem. C*, 115, 23501-23511.

- [116]: S. Zhu, T. Xu, H. Fu, J. Zhao, Y. Zhu, (2007). Synergetic Effect of Bi₂WO₆ Photocatalyst with C₆₀ and Enhanced Photoactivity under Visible Irradiation. *Environ. Sci. Technol.*, 41, 6234-6239.
- [117]: H. Wang, H-L Wang, W-F. Jiang, Z-Q. Li, (2009). Photocatalytic degradation of 2,4-dinitrophenol (DNP) by multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs)/TiO₂ composite in aqueous solution under solar irradiation. *Water Res.*, 43, 204-210.
- [118]: F. Pei, Y. Liu, S. Xu, J. Lü, C. Wang, S. Cao, (2013). Nanocomposite of graphene oxide with nitrogen-doped TiO₂ exhibiting enhanced photocatalytic efficiency for hydrogen evolution. *Int. J. Hydrogen Energy*, 38, 2670-2677.
- [119]: G. An, W. Ma, Z. Sun, Z. Liu, B. Han, S. Miao, Z. Miao, K. Ding, (2007). Preparation of titania/carbon nanotube composites using supercritical ethanol and their photocatalytic activity for phenol degradation under visible light irradiation. *Carbon*, 45, 1795-1801.
- [120]: T.F. Yeh, J.M. Syu, C. Cheng, T.H. Chang, H. Teng, *Adv. Funct. Mater.*, 20 (2010) 2255-2262.
- [121]: Q.J. Xiang, J.G. Yu, M. Jaroniec, (2012). Graphene-based semiconductor photocatalysts. *Chem. Soc. Rev.*, 41, 782-796.
- [122]: I.V. Lightcap, T.H. Kosel, P.V. Kamat, (2010). Anchoring Semiconductor and Metal Nanoparticles on a Two-Dimensional Catalyst Mat. Storing and Shuttling Electrons with Reduced Graphene Oxide. *Nano Lett.*, 10, 577-583.
- [123]: T. Xu, L. Zhang, H. Cheng, Y. Zhu, (2011). Significantly enhanced photocatalytic performance of ZnO via graphene hybridization and the mechanism study. *Appl. Catal. B*, 101, 382-387.
- [124]: K.J.R. Peter, (1996). Semiconductor photocatalysis: an environmentally acceptable alternative production technique and effluent treatment process. *J. Cleaner Prod.* 4, 203-212.
- [125]: W. Xiaoliang, H. Huanlong, C. Yan, Z. Jinqiu, Z. Xiangyi, (2012), Anatase TiO₂ hollow microspheres with exposed {0 0 1} facets: Facile synthesis and enhanced photocatalysis. *Applied Surface Science* 258, 5863– 5868.
- [126]: T.D. Matthew, P.C, Richard, (2012), Solar UV variations during the decline of Cycle 23. *Journal of Atmospheric and Solar-Terrestrial Physics* 77 225–234.

- [127]: S.S. Ray, R. Gusain, N. Kumar, (2020), Chapter five - Adsorption equilibrium isotherms, kinetics and thermodynamics. Carbon Nanomaterial Based Adsorbents for Water Purification. 101-118.
- [128]: S. Langergen, B.K. Svenska, (1898), Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar. 24, 1-39.
- [129]: K. Sharma, J. L. Ogra, (1990). Nutritional evaluation of Pennisetum purpureum and tropical grasses by goats. Indian journal of animal research. 60 (7), 861-865.
- [130]: Y.S. Ho, G. Mckay, (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. Process Biochemistry. 34, 451-465.
- [131]: Z. Sun, L. Zheng, S. Zheng, RL. Frost, (2013). Preparation and characterization of TiO₂/acid leached serpentinite tailings composites and their photocatalytic reduction of chromium (VI). J Colloid Interface Sci 404:102–109.
- [132]: F. Brouers, O. Sotolongo-Costa, (2006). Generalized Fractal Kinetics in Complex Systems (Application to Biophysics and Biotechnology). Physica A : Statistical Mechanics and its Applications. 368, 165-175.
- [133]: F. Brouers, (2014). Statistical foundation of empirical isotherms. Open Journal of Statistics. 4 (9), 687-701.
- [134]: T.J. Al-Musawi, F. Brouers, M. Zarrabi, (2017), Kinetic modeling of antibiotic adsorption onto different nanomaterials using the Brouers–Sotolongo fractal equation, Environmental Science and Pollution Research, 24, 4048–4057.
- [135]: E. Demirbas. M. Kobya. E. Senturk, T. Ozkan, (2004). Adsorption kinetics for the removal of chromium (VI) from aqueous solutions on the activated carbons prepared from agricultural wastes. Water SA. 20, 533-540.
- [136]: V.G. Vaibhav, M. Kaustubha, AM.S. Rao, N.S. Jayakumar. (2005). Phenol removal from aqueous solution by tamarind nutshell activated carbon: batch and column studies, Chemical Engineering & Technology. 28, 914-821.
- [137]: W.J. Weber, J.C. Morris, (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution, Journal of the Sanitary Engineering Division. 89, 31-60.
- [138]: Konicki, W., Sibera, D., Mijowska, E., Lendzion-Bieluń, Z. and Narkiewicz, U. (2013). Equilibrium and kinetic studies on acid dye Acid Red 88 adsorption by magnetic ZnFe₂O₄ spinel ferrite nanoparticles. Journal of Colloid and Interface Science. 398, 152-160.

- [139]: D.M. Nevskaja, A. Santianes, V. Muñoz, A. Guerrero-Ruiz. (1999). Interaction of aqueous solutions of phenol with commercial activated carbons : an adsorption and kinetic study. *Carbon*. 37,1065-1074.
- [140]: A. Ishizuka, M. Machida, M. Aikawa, Y. Fujimura, H. Tatsumoto, (2006). Evaluation of the removal of synthetic organic chemical by activated carbon adsorption using UV absorbance of natural organic matter as a rapid surrogate parameter. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 16, 107-117.
- [141]: R. Krishna Prasad, S.N. Srivastava, (2009). Sorption of distillery spent wash onto flyash : Kinetics and mass transfer studies. *Chemical Engineering Journal*. 146, 90-97.
- [142]: M.T. Sulak, E. Demirbas, M. Kobya, (2007). Removal of astrazon yellow 7GL from aqueous solutions by adsorption onto wheat bran. *Bioresource Technology*. 98, 2590-2598.
- [143]: T. Furusawa, J.M. Smith, (1973). Fluid-Particle and Intraparticle Mass Transport Rates in Slurries. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*. 12, 2, 197- 203.
- [144]: A.P., Matthews, W.J. Weber, (1976) .Effects of external mass transfer and intraparticle diffusion on adsorption rates in slurry reactors. *AIChE Symposium Series*. 73, 91-98.
- [145]: T. Vermeulen, (1953). Theory for irreversible and constant-pattern solid diffusion. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 45, 1664-70.
- [146]: M. Balsamo, F. Montagnaro, (2015). Fractal-like Vermeulen kinetic equation for the description of diffusion-controlled adsorption dynamics. *Journal of Physical Chemistry C*. 119, 8781-5.



Méthodes / Matériels



Ce chapitre est relatif aux matériaux utilisés et aux méthodes expérimentales appliquées pour la réalisation des expériences de cette thèse. En particulier, on présentera :

- Les réactifs et les matériels utilisés.
- Les méthodes de préparation des solutions et de synthèse des catalyseurs solides ainsi que les protocoles expérimentaux.
- Les méthodes de caractérisation des catalyseurs et les techniques analytiques.
- Les plans de surface de réponses qui sont appliqués lors des essais d'adsorption et de photocatalyse.

II. Réactifs chimiques

II.1 Polluants modèles

Dans ce qui suit, sont présentés d'une manière succincte, les trois polluants choisis dans les processus de dégradation et d'adsorption.

II.1.1 Bleu de Méthylène (BM)

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude du colorant bleu de méthylène (BM). C'est un dérivé de phénothiazine [1], et est un colorant cationique [2], il existe sous plusieurs formes hydratées : monohydraté, dihydraté, trihydraté et pentahydraté [3], le plus courant c'est le trihydraté [4]. Il est couramment utilisé comme modèle de contaminant organique en raison de sa structure moléculaire stable [5]. Dans la réaction de réduction, le BM se transforme en leuco méthylène incolore, due à la perte du doublet libre de l'azote et introduction d'un atome d'hydrogène [6].

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 $C_{16}H_{18}N_4S \cdot 2(HCl)$, la base libre du bleu de méthylène $C_{16}H_{18}N_3SOH$ [6]. Le BM 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:

- un colorant vital, il colore certaines structures histologiques;
- il accélère la réduction des méthémoglobines;
- un antiseptique [7], un antirhumatismal [4] ;
- coloration du coton, bois, soie et papier [8,9] ;

- un limiteur optique combiné à un polymère, pour la protection des yeux contre les lasers intenses [10] ;
- un photosensibilisateur actif pour le traitement des tumeurs malignes [11] ;
- traitement spécifique d'une méthémoglobinémie toxique [12] ;

Depuis de nombreuses décennies, les données toxicologiques relatives à l'utilisation du bleu de méthylène chez l'homme ont indiqué l'absence de danger lié à l'utilisation de ce produit comme médicament [13]. Cependant, au-delà d'une quantité injectée de 7 mg kg^{-1} ; il peut causer des douleurs thoraciques, une dyspnée ; une anxiété, des tremblements, des hypertensions, et même une coloration de la peau [14-18]

Entre autres, il peut causer :

- Par exposition externe : une irritation de la peau et des dommages permanentes aux yeux [16, 17].
- Par inhalation : une respiration rapide ou difficile [16] et une augmentation de la fréquence cardiaque [18].
- Par ingestion : une irritation de l'appareil gastro-intestinal [17], des nausées, une transpiration abondante, une confusion mentale, une cyanose et une nécrose des tissus humains [16,18].

II.1.2 Méthyle Orange (MO) :

Le Méthyle Orange (MO): autrement appelé l'Hélianthine, orangé III ou encore orange de méthyle, est un indicateur coloré utilisé en chimie pour marquer la présence d'un milieu acide (il vire en rose-rouge) ou d'un milieu basique (il vire en jaune-orangé). On l'utilise donc pour les dosages acido-basiques. Sa formule chimique est $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_3\text{SNa}$ lorsqu'il est sous forme de sel. Le couple acide-base correspondant est $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_2\text{S-OH} / \text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_2\text{S-O}^-$.

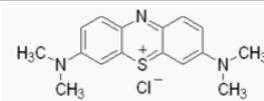
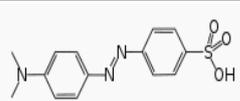
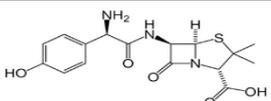
A l'instar du bleu de méthylène, le méthyle orange est aussi considéré comme dangereux à l'inhalation ou à l'ingestion comme il peut provoquer une irritation de la peau et des yeux par contact prolongé [19].

II.1.3 Amoxicilline (AMX) :

Les antibiotiques font partie des nombreux polluants émergents qui ont été détectés dans différents systèmes aquatiques [20, 21]. Des études ont montré que la plupart des antibiotiques ne peuvent pas être absorbés et bien digérés par des organismes vivants [20].

Pour cette raison, environ 25 à 75 % des antibiotiques ingérés par les humains et les animaux sont rejetés dans l'urine et les excréments [20, 22,23] et se retrouvent ainsi dans les rejets d'eaux usées mal traitées [24,25]. Leur présence dans les systèmes aquatiques est préoccupante en raison de leur toxicité pour la faune et la flore de ces milieux même à l'état de traces [22,26]. En outre, les antibiotiques sont connus pour avoir des effets néfastes tels que l'émergence de bactéries multi-résistantes, la toxicité aiguë et chronique chez les humains et les animaux [22,26-28]. L'amoxicilline (AMX) est le médicament le plus largement utilisé pour le traitement des infections bactériennes telles que celles des oreilles, du nez, de la gorge, de la peau et des voies respiratoires inférieures [29]. Il a été rapporté que plus de 80% de l'administration orale d'AMX chez l'homme est excrétée par l'urine après 2 heures de consommation [30]. Récemment, il a été signalé la présence d'AMX dans des concentrations allant de 127ng L⁻¹ à 1,6 mg L⁻¹ dans les eaux de surface, les eaux usées domestiques et industrielles et les déchets hospitaliers [27, 31,32].

Tableau II.1: Les propriétés physico-chimiques des polluants.

Molécule	BM	MO	AMX
Couleur	Bleu	Orange	Blanche
Nom usuel	Bleu de méthylène	Méthyle orange	Amoxicilline
Structure			
Masse molaire (g/mol)	319,85	327,34	365,40
λ (nm)	665	465	228,4
Pureté (%)	99,9	99,9	-
pKa	5,9	3,39	2,8
Solubilité (g/L)	40 à 20°C	5,20 à 20°C	3,43 à 25°C
Précautions	Toxique et irritant 	Toxique en cas d'ingestion 	Nocif  Xn

II.2 Autres réactifs

Les réactifs utilisés pour réaliser les essais de dégradation des polluants sus cités, sont regroupés dans le tableau II-2. Tous les produits ont été fournis par BIOCHIMCHEMOPHARMA.

Tableau II.2 : les réactifs utilisés pour la réalisation de ce travail

Réactifs	Formule chimique	Pureté
Eau oxygénée	H ₂ O ₂	30 %
Acide chlorhydrique	HCl	37 %
Hydroxyde de sodium	NaOH	98 %
Nitrates de sodium	NaNO ₃	99 %
Acide sulfurique	H ₂ SO ₄	98%
Chlorure de Baryum	BaCl ₂ .2H ₂ O	99 %
Dioxyde de titane	TiO ₂	-
Graphite	C	99,95%

II.3 Méthodes et techniques analytiques

II.3.1 Méthodes d'élaboration des catalyseurs

II.3.1.1 Synthèse de l'oxyde de graphène (GO) :

L'élaboration de l'oxyde de graphène a été effectuée en se basant sur une méthode améliorée de Hummers [33,34] selon les étapes suivantes :

1^{er} étape : oxydation : Le processus commence par une oxydation consistant à traiter le précurseur graphite (1g) avec le Nitrate de Sodium NaNO₃ (1g) en milieu fortement acide en présence d'une solution concentrée de H₂SO₄ (12,5mL). Le mélange est maintenu sous agitation à 0°C pendant 2h. 2g de KMnO₄ sont ajoutés lentement pendant 1,5h au mélange acide en prenant garde à maintenir la température de la suspension inférieure à 20°C. Le système réactionnel est maintenu, à température ambiante, sous agitation vigoureuse pendant 24 h. 50 mL d'eau sont alors ajoutés lentement au mélange conduisant à une réaction exothermique. Après 15 min d'agitation, la solution est diluée par ajout de 100 mL d'eau, suivi d'une addition lente de 15 mL de H₂O₂ (30% volumique dans H₂O) pour arrêter la réaction d'oxydation. Le mélange est filtré puis lavé successivement avec solution aqueuse de

HCl (10%) et d'eau déminéralisée pour éliminer les ions métalliques. Après séchage à 80°C pendant 24h, l'oxyde de graphite est alors formé.

2^{ème} étape : Exfoliation : Une étape d'exfoliation de l'oxyde de graphite dans l'eau est menée en vue d'obtenir des feuillets d'oxyde de graphène, dénommé par la suite GO. Pour cela, la dispersion aqueuse d'oxyde de graphite est placée dans un bain à ultra-son pendant 30min pour exfolier l'oxyde de graphite en GO. L'oxyde de graphène est ensuite séché en étuve à 80°C pendant 24h.

II.3.1.2 Synthèse des composites oxyde de graphène/ dioxyde de titane (GO/TiO₂) :

Les systèmes GO/TiO₂ ont été élaborés par une méthode d'ultra-son pendant 90min suivi d'une agitation pendant 30min. Des quantités variables d'oxyde de graphène ont été incorporées (%massique x entre 2 et 30%) au TiO₂ commercial. Le matériau est ensuite séché à 80 °C pendant 24 h pour obtenir le composite : xGO/TiO₂.

II.3.1.3 Synthèse des nanotubes de TiO₂ :

Les nanotubes de dioxyde de titane sont utilisés dans le présent travail pour l'élaboration des composites de GO/TiO₂ nanotubes. L'élaboration des nanotubes de TiO₂ a été effectuée en suivant une méthode hydrothermale alcaline. Cette méthode a été optimisée et largement employée [35]. Les nanotubes de TiO₂ obtenus possèdent des propriétés physico-chimiques intéressantes et leurs dimensions peuvent être optimisées à volonté.

La méthode d'élaboration des nanotubes de TiO₂ peut être subdivisée en 4 étapes importantes :

1^{er} étape : 3 g de TiO₂(P₂₅) et 90 mL d'une solution fortement basique de NaOH (11,25 M) sont tout d'abord transférés dans un récipient en Téflon lui-même placé dans un autoclave en acier inoxydable. Un traitement hydrothermal est alors réalisé pendant 20h à 130°C dans une étuve programmée avec une montée en température de 2°C min⁻¹.

2^{ème} étape : Le produit récupéré après traitement hydrothermal subit un lavage et une filtration sous vide avec 4L d'eau chaude ultra-pure (18 MΩ.cm⁻¹) afin d'éliminer l'excès de NaOH. Le solide lavé est ensuite neutralisé par une solution de HCl (0,1M) jusqu'à un pH d'environ 6,8. Cette neutralisation permet d'échanger les ions Na⁺ par H⁺ en formant NaCl. Un second lavage avec 2L d'eau est effectué pour éliminer le chlorure de sodium. Enfin, le matériau récupéré après lavage est séché à 80°C pendant 24h.

3^{ème} étape : Le matériau séché (2g) subit à nouveau un double lavage avec 100mL d'une solution plus concentrée de HCl (1M) pendant 30 min afin d'éliminer le sodium résiduel. Puis, le solide est lavé avec 500 mL d'eau chaude et finalement séché à 80°C pendant 24h pour former des nanotubes présentant une phase hydrogénotitanate (HNT).

4^{ème} étape : un post-traitement thermique est effectué pendant 2h sous air à 400°C avec une montée de 2°C min⁻¹ afin de transformer l'hydrogénotitanate en anatase tout en conservant la morphologie nanotubulaire. Le matériau obtenu est alors nommé HNT₄₀₀.

La préparation des composites GO/HNT₄₀₀, est effectuée selon la même procédure d'élaboration des composites GO/TiO₂.

II.4 Techniques de caractérisations :

II.4.1 Diffraction des Rayons X (DRX) :

La diffraction des rayons X ou radiocristallographie est une méthode non destructive largement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés [36]. L'analyse effectuée principalement par la méthode des poudres (Powder X-ray Diffraction PXRD), permet d'avoir des renseignements sur le feuillet et sur l'espace interfoliaire. Pour les hydroxydes double lamellaires, les diagrammes se présentent sous formes de pics étroits et intenses aux faibles valeurs de l'angle de diffraction 2θ , et moins intenses, plus larges et généralement asymétriques pour les valeurs de 2θ plus élevées [37,38]. Cela est dû à leur structure bidimensionnelle sous forme des feuillets faiblement cristallisés [37]. L'analyse DRX des échantillons a été faite à température ambiante par l'utilisation d'un diffractomètre EMPYREAM PAN alytical. La gamme de diffraction angulaire 2θ était entre 5 et 80°.

II.4.2 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) :

La spectroscopie infrarouge (FTIR) est une technique très puissante qui utilise le rayonnement électromagnétique dans la région infrarouge pour la détermination et l'identification de la structure moléculaire, ainsi que pour diverses applications quantitatives en chimie analytique. L'analyse infrarouge des hydroxydes doubles lamellaires consiste à étudier indépendamment les vibrations moléculaires correspondant aux vibrations des anions inter lamellaires et des groupements hydroxyles OH⁻ d'une part et les vibrations du réseau relatives aux couches octaédriques d'autre part [37].

Les matériaux utilisés dans nos procédés d'adsorption/photocatalyse, ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge FTIR Cary 630 séries. Les spectres IR ont été établis dans le domaine des nombres d'ondes de 500 - 4000 cm^{-1} à température ambiante.

II.4.3 Microscopie électronique à balayage (MEB) :

La microscopie électronique à balayage est une technique utilisée pour produire des images à haute résolution de la surface d'un échantillon par principe des interactions électron-matière. Ces images nous permettent d'obtenir des informations sur la texture des grains et la forme et la taille des cristaux. L'importance de cette analyse est apparue surtout dans l'application des matériaux en catalyse [37]. Les clichés obtenus dans ce travail ont été réalisés par microscopie électronique à balayage FEI Quanta200 avec une tension d'accélération de 20 KV.

II.4.4 Spectroscopie UV-visible en réflexion diffuse :

La méthode de spectroscopie UV-visible en réflexion diffuse a pour but de quantifier les photons réfléchis diffusés à la surface d'un solide. La spectroscopie UV-visible en réflexion diffuse permet de mesurer l'absorption des photons du solide et de connaître le domaine d'absorbance des matériaux afin de calculer leur bande interdite dans une gamme spectrale allant de 0 à 900 nm. Les valeurs de la réflectance sont liées à l'absorbance du solide et sont données par la méthode de Kubelka-Munk [39].

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad \text{II. 1}$$

Où : R est le coefficient de réflectance.

L'énergie de la bande interdite est calculée par l'équation de Planck suivante :

$$E_g = \frac{h c}{\lambda} \quad \text{II. 2}$$

Où h est la constante de Planck, égale à $6.626 \cdot 10^{-34}$ J.s, la vitesse de la lumière c est égale à $3 \cdot 10^8$ m/s et la longueur d'onde λ est mesurée en nm.

II.4.5 Mesure de la surface spécifique (BET) :

Les surfaces spécifiques des échantillons sont estimées par la méthode Brunauer-Emmett-Teller (BET) en utilisant les données d'adsorption de l'azote à 77 K (-196 °C) dans la plage de pression relative (P/P_0) de 0,05 à 0,25. Ces données sont obtenues sur un appareil volumétrique «Micromeritics ASAP2020.» piloté par ordinateur. Les isothermes de désorption sont utilisées pour déterminer la distribution de taille des pores selon la méthode de Barrett-Joyner-Halenda (BJH). Les volumes cumulatifs d'azote mesurés lors de la désorption, à la pression relative (P/P_0) de 0,98, sont utilisés pour déterminer le volume total des mesopores. Avant tout tracé d'isotherme, une prise de masse de 100 mg d'échantillon subit un dégazage à 100 °C (ou 200°C si l'échantillon est préalablement calciné à une température >400 °C) pendant 2 h afin d'éliminer l'eau physisorbée.

II.5 Notions sur les plans d'expériences:

Dans ce travail, la technique des plans d'expériences a été appliquée pour optimiser le rendement de dépollution des processus d'adsorption et de photocatalyse en fonction des conditions opératoires bien déterminées.

Notre recherche vise à mener un minimum d'expériences tout en réduisant l'influence de l'erreur expérimentale sur les modèles mathématiques utilisés pour la prise de décision. Cet objectif est atteint en considérant les propriétés mathématiques et statistiques qui relient la réponse aux facteurs.

II.5.1 Plans pour surfaces de réponses

Les deux plans d'expériences que l'on a utilisés dans cette thèse et qui ont servi pour la modélisation des deux processus d'adsorption et de photocatalyse, sont décrits succinctement dans ce qui suit :

II.5.1.1 Plan Box-Behnken (PBB)

Le plan d'expérience de Box-Behnken (BB) est un plan factoriel à trois niveaux incomplets, construit sur un plan de second degré rotatables ou presque rotatables. L'avantage de ce dernier est d'éviter les expériences dans des conditions extrêmes et de ne pas impliquer de combinaisons pour lesquelles tous les facteurs sont simultanément à leurs points le plus élevé ou le plus bas [40].

Ce plan se compose de douze essais auxquels on peut ajouter un ou plusieurs points centraux qui sont au nombre de 3 ou 4. Les plans de Box-Behnken répondent à un critère d'optimisation particulier : l'erreur de prédiction de réponse est la même pour tous les points d'une sphère ou d'une hyper sphère centrée à l'origine du domaine expérimental. C'est le critère de l'isovariance par rotation. Le plus connu des plans de Box-Behnken est celui qui permet l'étude de trois facteurs [40,41].

II.5.1.2 Plan Composite Centré (PCC)

La première partie de l'étude de ces plans est un plan factoriel complet ou fractionnaire complété par des points au centre pour vérifier la validité du modèle du premier degré. Si les tests de validation sont positifs (la réponse mesurée au centre du modèle est statiquement égale à la réponse calculée au même point), l'étude s'achève le plus souvent. Cependant, si ces tests sont négatifs, on entreprend des essais supplémentaires pour établir un modèle du second degré [42-44].

Ainsi pour k facteurs, un plan composite centré comporte trois types de points :

- Les N_f sommets d'un plan factoriel à deux niveaux ($N_f = 2^k$),
- les N_0 points au centre .
- les N_α points « en étoile », situés symétriquement sur les axes du domaine à une distance $\pm \alpha$ du centre, ($N_\alpha = 2k$).

Le nombre N , des essais d'un plan composite est donné par la relation :

$$N = N_f + N_\alpha + N_0 \quad \text{II. 3}$$

α qui est la distance du centre du plan à un point en étoile, appelée « bras de l'étoile ».

II.5.2 Analyse statistique des résultats de la modélisation

Une série des tests statistiques est menée pour juger de la qualité du modèle. Cette étude peut être décomposée en trois étapes :[42-46]:

- Analyse de la régression globale du système.
- Analyse de la signification des coefficients du modèle.
- Analyse des résidus.

L'objectif de l'analyse globale des résultats est de définir la qualité descriptive du modèle au moyen d'un tableau d'analyse de la variance.

II.5.2.1 Analyse de la variance (ANOVA)

L'analyse de la variance repose entièrement sur l'équation écrite sous forme matricielle [32]:

$$Y^tY = \hat{B}^tX^tY + E^tE = \hat{Y}^t\hat{Y} + E^tE \quad \text{II. 4}$$

Y^tY : représente la somme des carrés des réponses mesurées $\sum y_i^2$ (SCRM).

\hat{B}^tX^tY : représente la somme des carrés des réponses calculées par la regression (SCRC).

E^tE : représente la somme des carrés des erreurs $\sum e_i^2$ (SCE).

\hat{Y} : est le vecteur des réponses prédites par le modèle.

Plus la SCRC est proche de la SCRM, plus le modèle explique les réponses mesurées.

Les degrés de liberté correspondants sont :

- N : pour Y^tY (N : nombre d'essais).
- P : pour \hat{B}^tX^tY (p nombre des coefficients significatifs de l'équation de régression).
- $(N-p)$: pour E^tE .

II.5.2.2 Test de signification des coefficients

Le test de Student qui permet de vérifier la signification des coefficients de l'équation de régression [33], utilise la loi normale t_j :

$$t_j = \frac{|b_j|}{S_{b_j}} \quad \text{II. 5}$$

b_j : est le $j^{\text{ème}}$ coefficient de l'équation de regression, S_{b_j} est son écart quadratique moyen.

Si la valeur t_j de Student est plus grande que la valeur tabulée $t_\alpha(f)$ pour le niveau de signification α choisi et le nombre f de degrés de liberté, alors le coefficient b_j est significativement différent de zéro. Les coefficients non significatifs sont exclus de l'équation de régression [33].

L'incertitude absolue sur les coefficients b_j est donnée par la relation :

$$\Delta b_j = t \sqrt{S_{b_j}^2} \quad \text{II. 6}$$

t est la valeur de Student au risque $\alpha=0,05$ et $f = (N_0 - 1)$ degrés de liberté (ddl).

II.5.2.3 Test de validation du modèle

Le test de Fisher qui permet de vérifier la validité du modèle, est basée sur le calcul du rapport suivant, noté par F :

$$F = \frac{S_{\text{res}}^2}{S_{\text{rep}}^2} \quad \text{II. 7}$$

S_{res}^2 Est la variance résiduelle estimée par :

$$S_{\text{res}}^2 = \frac{E^t E}{N - P} \quad \text{II. 8}$$

S_{rep}^2 Est la variance reproductibilité estimée par :

$$S_{\text{rep}}^2 = \frac{\sum_i^{N_0} (y_{0i} - \bar{y}_0)^2}{(N_0 - 1)} \quad \text{II. 9}$$

Où la moyenne \bar{y}_0 des réponses mesurées au centre du domaine, est calculée par :

$$\bar{y}_0 = \frac{1}{N_0} \sum_{i=1}^{N_0} y_{0i} \quad \text{II. 10}$$

y_{0i} est la réponse au centre du domaine et N_0 le nombre des essais au centre du domaine.

La valeur de F calculée est comparée à celle de F tabulée donnée au risque $\alpha=0,05$ et pour $f_1 = N - p$ et $f_2 = N_0 - 1$ degrés de liberté. Dans le cas où $F < F_{\text{tabulée}}$, le modèle n'est pas biaisé et la variance résiduelle peut être alors considérée comme une estimation de la variance expérimentale. L'erreur d'ajustement entre le modèle réel et le modèle postulé est négligeable devant l'erreur expérimentale. Dans le cas contraire, le modèle testé présente un biais et ainsi un autre modèle doit être proposé.

II.5.2.4 Test de signification globale de la regression

Pour un modèle sans biais, on calcule le rapport F de Fisher entre les variances de regression et residuelle, par la formule suivante :

$$F = \frac{\hat{Y}^t \hat{Y}}{E^t E} * \frac{N - P}{P} \quad \text{II. 11}$$

La valeur du test F calculée est comparée à celle de F tabulée donnée au risque $\alpha=0,05$ et pour $f_1 = p$ et $f_2 = N - p$ degrés de liberté. Si $F > F_{\text{tabulée}}$ cela veut dire que la part des variances des réponses expliquées par la régression est significativement plus grande que celle

due aux variations aléatoires. Dans ce cas, on dira que la régression est globalement significative.

II.5.3 Coefficient de détermination

Le coefficient de détermination R^2 indique le degré d'alignement des données sur le modèle de régression [42], il se calcule comme suit:

$$R^2 = \frac{\hat{Y}^t \hat{Y} - \bar{Y}^t \bar{Y}}{Y^t Y - \bar{Y}^t \bar{Y}} \quad \text{II. 12}$$

\bar{Y} est la moyenne des réponses mesurées.

$Y^t Y - \bar{Y}^t \bar{Y}$ est la somme des réponses mesurées corrigées de la moyenne (SCRM_m).

Quand :

$R^2 = 1$, les estimations \hat{y}_i du vecteur \hat{Y} coïncident avec les mesures y_i du vecteur des réponses Y .

$R^2 = 0$, les données ne sont pas tout alignées.

Pour la régression multiple c.-à-d. en présence de plusieurs variables explicatives, le coefficient de détermination augmente naturellement et ne permet pas de comparer significativement différents modèles. Il est donc usuel d'utiliser le critère de $R^2_{\text{ajusté}}$, appelé aussi coefficient de corrélation corrigé qui est maximal quand l'estimateur des erreurs S^2 est minimal [44].

$$S^2 = \frac{\text{SCE}}{N - P} \quad \text{II. 13}$$

$$R^2_{\text{ajusté}} = 1 - \frac{S^2}{V(\text{SCRM}_m)} \quad \text{II. 14}$$

$V(\text{SCRM}_m)$ Est la variance des écarts à la moyenne telle que:

$$V(\text{SCRM}_m) = \frac{\text{SCRM}_m}{N-1} \quad \text{II. 15}$$

II.6 Techniques analytiques

II.6.1 Détermination des concentrations des polluants :

Le suivi de l'évolution de la dégradation des polluants est effectué par la spectroscopie UV-vis. Cette méthode est basée sur la mesure de la densité optique d'un milieu à une longueur d'onde donnée. La loi de Beer-Lambert permet de déterminer la concentration du polluant en exploitant la courbe d'étalonnage.

$$\text{Abs} = \varepsilon LC$$

II. 16

Abs est la densité optique mesurée à la longueur d'onde de chaque polluant, ε est le coefficient d'absorption molaire, L, le trajet optique et C, la concentration de la solution à déterminer.

II.6.2 Protocoles expérimentaux :

Le principe des tests réalisés dans cette thèse, consiste à suivre la concentration des molécules concernées en solution aqueuse, en absence de la lumière dans le cadre de l'adsorption ou sous irradiation solaire pour la photodégradation.

Les expériences d'adsorption/de photocatalyse sont effectuées par addition de 0,25g de TiO_2 , 2GO/ TiO_2 , 5GO/ TiO_2 , 10GO/ TiO_2 , 15GO/ TiO_2 , 30GO/ TiO_2 et GO dans 250ml d'une solution contenant la ou les molécules d'intérêt (MB, MO ou AMX) dans des erlenmeyers de 500mL à la température ambiante (température de laboratoire en mois de juillet). Sauf indication contraire, la concentration du polluant est fixée à 10mg/L. Le pH des solutions est ajusté à la valeur désirée par des solutions HNO_3 et NaOH. Les suspensions contenant les photocatalyseurs et les polluants sont agitées par barreau magnétique pendant au moins 100min en l'absence de lumière pour les essais d'adsorption puis sous irradiation solaire jusqu' au régime permanent.

II.6.2.1 Calcul des quantités éliminées et des rendements d'élimination

Les quantités adsorbées/dégradées au temps de contact t et à l'équilibre sont calculées à l'aide des formules suivantes :

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad \text{II. 17a}$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad \text{II. 17b}$$

Où ;

- q_t (mg/g) : la quantité adsorbée/dégradée à l'instant t (min).
- q_e (mg/g) : la quantité adsorbée/dégradée à l'équilibre.
- C_0 (mg/L) : la concentration initiale du polluant.
- C_t (mg/L) : la concentration du polluant à l'instant t.
- C_e (mg/L) : la concentration du polluant à l'équilibre.
- $V(L)$: le volume de la solution.

- m (g) : la quantité de l'adsorbant/catalyseur en solution.

Le rendement d'adsorption/dégradation est calculé par la relation suivante :

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad \text{II. 18}$$

Où, C_0 et C_t sont les concentrations initiales et à l'instant t du polluant en solution aqueuse.

II.6.2.2 Calcul des erreurs

La validation des équations des modèles que ce soit de la cinétique ou de l'équilibre des processus d'adsorption et de dégradation photocatalytique, est basée sur le calcul des erreurs communément appliquées dans le domaine du génie des procédés et en catalyse.

L'erreur relative moyenne (ARE) et l'erreur quadratique moyenne (RMSE) sont calculées à partir des équations suivantes [47] :

a- Erreur sur le calcul des quantités de polluant éliminées à l'équilibre:

$$ARE = \sum_{i=1}^N \left| \frac{q_{e,exp i} - q_{e,modèle i}}{q_{e,exp i}} \right| \quad \text{II. 19a}$$

$$RMSE = \sqrt{\sum_{i=1}^N \frac{(q_{e,exp i} - q_{e,modèle i})^2}{N - P}} \quad \text{II. 19b}$$

Ou :

- $q_{e,exp i}$ et $q_{e,modèle i}$ (mg/g) sont respectivement les quantités de polluant éliminées par gramme de matériau et à l'équilibre lors de l'essai i et celles calculées par le modèle.
- i : est le numéro de l'expérience.
- N : est le nombre des points expérimentaux.
- p est le nombre des paramètres du modèle.

Pour l'estimation des erreurs sur le calcul des quantités éliminées au temps t , dans le cas de la cinétique, il suffit de remplacer les valeurs à l'équilibre par celles mesurées ou calculées au temps t .

b- Erreur sur le calcul des concentrations résiduelles du polluant au temps t :

$$\text{ARE} = \sum_{i=1}^N \left| \frac{C_{\text{exp } i} - C_{\text{modèle } i}}{C_{\text{exp } i}} \right| \quad \text{II. 20a}$$

$$\text{RMSE} = \sqrt{\sum_{i=1}^N \frac{(C_{\text{exp } i} - C_{\text{modèle } i})^2}{N - P}} \quad \text{II. 20b}$$

Ou : $C_{\text{exp } i}$ et $C_{\text{modèle } i}$ (mg/L) sont respectivement les concentrations résiduelles du polluant mesurées lors de l'essai i à l'instant t et celles prédites par le modèle.

De même, pour le calcul des erreurs sur les rendements, il suffit de remplacer q ou C par $R\%$.

Références

- [1]: P.A. Bolotin, S.F. Baranovsky, M.P. Evstigneev, (2006), Spectrophotometric investigation of the hetero-association of Caffeine and thiazine dye in aqueous solution, *Spectrochim. Acta, Part A*, 64: 693–697.
- [2]: J. Cenens, R. A. Schoonheydt, (1988). Visible spectroscopy of methylene blue on hectorite, laponite b, and barasym in aqueous suspension, *Clays Clay Miner*, 36: 214-224.
- [3]: T. Rager, A. Geoffroy, R. Hilfikera, John M. D. Storey, (2012), The crystalline state of methylene blue: a zoo of hydrates, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14: 8074–8082.
- [4]: H. Ben Mansour, O. Boughzala, D. Dridi, D. Barillier, L. Chekir Ghedira, R. Mosrati. (2011), Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : Criblage de la toxicité et des méthodes de traitement, *J. Wat. Sci.*, 24 : 209-238.
- [5] : F. Huang, L. Chen, H. Wang, Z. Yan, (2010), Analysis of the degradation mechanism of methylene blue by atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma, *J. Chem. Eng.* 162: 250–256.
- [6]: T.M. Wilson, (1907), On the chemistry and staining properties of certain derivatives of the methylene blue group when combined with eosin, *Am. J. Physiol.* 19: 647-670.
- [7]: K. Dutta, S. Mukhopadhyaya, S. Bhattacharjee, B. Chaudhuri, (2001), Chemical oxidation of methylene blue using a Fenton-like reaction, *J. Hazard. Mater*, B 84: 57–71.
- [8]: M. Rafatullah, O. Sulaimana, R. Hashima, A. Ahmad, (2010), Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review; *J. Hazard. Mater.*, 177: 70–80.
- [9]: T. Uddin, A. Islam, S. Mahmud, Rukanuzzaman, (2009), Adsorptive removal of methylene blue by tea waste. *J. Hazard. Mater*, 164: 53–60.

- [10]: V.S. Sukumaran, A. Ramalingam. (2011), Third order optical nonlinearities and spectral characteristics of methylene blue. *Journal of Quantum Information Science* 1: 69-72.
- [11]: P.A. Bolotin, S.F. Baranovsky, M.P. Evstigneev, (2006), Spectrophotometric investigation of the hetero-association of Caffeine and thiazine dye in aqueous solution, *Spectrochim. Acta, Part A*, 64: 693–697.
- [12]: N. Boualla, F. H. Saad, B. Hadj Hassan, Z. Derrich, A. Benziane, (2012), Cinétique d'élimination du colorant bleu de méthylène par une boue activée. *ScienceLib*, 4, 2111-4706.
- [13]: J.J. Lefrère, P. Rouger. (2000), *Transfusion sanguine: Une approche sécuritaire*. Jhon Libbey Eurotext. France.
- [14]: P. Barriot, V. Danel, (1999), *Intoxications aiguës en réanimation*; Groupe liaisons S.A. 2^{ème} édition.
- [15]: K. Gobi, M.D. Mashitah, V. M. Vadivelu, (2011), Adsorptive removal of methylene blue using novel adsorbent from palm oil mill effluent waste activated sludge: Equilibrium, thermodynamics and kinetic studies. *Chem. Ing. Tech.*, 171: 1246- 1252.
- [16]: M. Rafatullaha, O. Sulaimana, R. Hashima, A .Ahmad, (2010), Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review; *J. Hazard. Mater*, 177: 70–80.
- [17]: L.W. Low, T.T. Teng, M. Rafatullah, N. Morad, B. Azahari. (2013), Adsorption studies of methylene blue and malachite green from aqueous solutions by pretreated lignocellulosic materials. *Sep. Sci. Technol.*, 48: 1688-169.
- [18]: T. Uddin, A. Islam, S. Mahmud, Rukanuzzaman, (2009), Adsorptive removal of methylene blue by tea waste. *J. Hazard. Mater*, 164: 53–60.
- [19]: Fiche de Données de Sécurité, selon le Règlement (CE) no 1907/2006 (REACH). Methyl orange. Chem. Solutions through service, 25.01.2022
- [20]: D. Balarak, Y. Mahdavi, A. Maleki, H. Daraei, S. Sadeghi, (2017). Thermodynamic Analysis for Adsorption of Amoxicillin onto Magnetic Carbon Nanotubes, *Br. J. Pharmaceut. Res*, 1-11.
- [21]: G. Moussavi, A. Alahabadi, K. Yaghmaeian, M. Eskandari, (2013). Preparation, characterization and adsorption potential of the NH₄Cl-induced activated carbon for the removal of amoxicillin antibiotic from water. *Chem. Eng. J.* 217 119-128.

- [22]: O. Pezoti, A.L. Cazetta, K.C. Bedin, L.S. Souza, A.C. Martins, T.L. Silva, O.O.S. Júnior, J.V. Visentainer, V.C. Almeida, (2016). NaOH-activated carbon of high surface area produced from guava seeds as a high-efficiency adsorbent for amoxicillin removal: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies. *Chem. Eng. J.* 288 778-788.
- [23]: H.R. Pouretedal, N. Sadegh, (2014). Effective removal of Amoxicillin, Cephalexin, Tetracycline and Penicillin G from aqueous solutions using activated carbon nanoparticles prepared from vine wood. *J. Water Process Eng.* 1 64-73.
- [24]: M. Huerta-Fontela, M.T. Galceran, F. Ventura, (2011). Occurrence and removal of pharmaceuticals and hormones through drinking water treatment. *Water Res.* 45, 1432-1442.
- [25]: M.A.E. de Franco, C.B. de Carvalho, M.M. Bonetto, R. de Pelegrini Soares, L.A. Féris, (2017). Removal of amoxicillin from water by adsorption onto activated carbon in batch process and fixed bed column: Kinetics, isotherms, experimental design and breakthrough curves modelling. *J. Clean. Prod.* 161, 947-956.
- [26]: M.R. Samarghandi, T.J. Al-Musawi, A. Mohseni-Bandpi, M. Zarrabi, (2015). Adsorption of cephalexin from aqueous solution using natural zeolite and zeolite coated with manganese oxide nanoparticles. *J. Mol. Liq.* 211, 431-441.
- [27]: I. Michael, L. Rizzo, C.S. McArdell, C.M. Manaia, C. Merlin, T. Schwartz, C. Dagot, D. Fatta-Kassinos, (2013). Urban wastewater treatment plants as hotspots for the release of antibiotics in the environment: A review. *Water Res.* 47, 957-995.
- [28]: M.A. Chayid, M.J. Ahmed, (2015). Amoxicillin adsorption on microwave prepared activated carbon from *Arundo donax* Linn: Isotherms, kinetics, and thermodynamics studies. *J. Environ. Chem. Eng.* 3, 1592-1601.
- [29]: R. Kumar, G.B.V.S. Lakshmi, T. K. Dhiman, K. Singh, P. R. Solanki, (2021). Highly sensitive amoxicillin immunosensor based on aqueous vanadium disulphide quantum dots. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 892, 115266.
- [30]: D. Kanakaraju, J. Kockler, C.A. Motti, B.D. Glass, M. Oelgemoller, (2015). Titanium dioxide/zeolite integrated photocatalytic adsorbents for the degradation of amoxicillin. *Appl. Catal., B* 166, 45-55.
- [31]: E.S. Elmolla, M. Chaudhuri, (2010). Degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution by the UV/ZnO photocatalytic process. *J. Hazard Mater.* 173, 445-449.

- [32]: T.J. Al-Musawi, M. Yilmaz, A.A. Ramírez-Coronel, G.R. Lateef Al-Awsi, E. R. Alwaily, A. Asghari, D. Balarak, (2023). Degradation of amoxicillin under a UV or visible light photocatalytic treatment process using Fe₂O₃/bentonite/TiO₂: Performance, kinetic, degradation pathway, energy consumption, and toxicology studies. *J. Optik*, 272, 170230.
- [33]: Y. Hou, S. Lv, L. Liu, X. Liu, (2020). High-quality preparation of graphene oxide via the Hummers' method: Understanding the roles of the intercalator, oxidant, and graphite particle size. *Ceramics International*, 46, 2392-2402
- [34]: S.A. El-Hakam, A.I. Ahmed, S.M. El-dafrawy, A.A. Ibrahim, M.S. Adly, (2016). Application of Nanostructured Graphene Oxide/Titanium Dioxide Composites for Photocatalytic Degradation of Methylene Blue Dye under UV-visible Light, *Inter. Journal of Modern Chem*, 27-37.
- [35]: M. Meksi, G. Berhault, C. Guillard, H. Kochkar, (2015). Design of TiO₂ nanorods and nanotubes doped with lanthanum and comparative kinetic study in the photodegradation of formic acid. *Catalysis Communications*, 61, 107-111.
- [36]: F.A. Velichkova, (2014). Vers un procédé Fenton hétérogène pour le traitement en continu d'eau polluée par des polluants pharmaceutiques. Thèse de doctorat. Université de Toulouse.
- [37]: N. Drici. (2015). Hydroxydes doubles lamellaires, synthèse, caractérisation et propriétés. Thèse de doctorat. Université Sorbonne Paris.
- [38]: R. Shan, L. Yan, Y., Yang, K. Yang, S. Yu, H. Yu, B. Zhu, B. Du, , (2015). Highly efficient removal of three red dyes by adsorption onto Mg–Al-layered double hydroxide. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 21, 561–568.
- [39]: H. Atout, (2018). Dégradation des polluants organiques par des procédés d'oxydation avancée. Thèse de doctorat. Université Ferhat Abbas Sétif-1.
- [40]: M. Danish, W.A Khanday, R. Hashim, (2017). Application of optimized large surface area date stone (*Phoenix dactylifera*) activated carbon for rhodamin B removal from aqueous solution: BoxBehnken design approach. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 139, 280-290.

- [41]: G.E.P. BOX, D. W. BEHNKEN, (1960), published online (2012). Some new three level designs for the study of quantitative variables, *Journal of Technometrics*, 2, 455 – 475.
- [42]: J. Faucher, (2006). Les plans d'expériences pour le réglage de commandes à base de logique Floue, Thèse de doctorat, institut national polytechnique de Toulouse,.
- [43]: G. Sado, M.C. Sado, (2000) « Les plans d'expériences : de l'expérimentation à l'assurance qualité » Afnor,.
- [44]: J. Goupy (1999). Plans d'expériences pour surface de réponse. Dunod, Paris,.
- [45]: V. Kafarov, (1974). Méthodes cybernétiques et technologie chimique. Mir Moscou,.
- [46]: J. Goupy, (2005). Pratiquer les plans d'expériences. Dunod, Paris.
- [47]: S.M. Miraboutalebi, S.K. Nikouzad, M. Peydayesh, , N. Allahgholi, L. Vafajoo, G. McKay, (2017). Methyleneblue adsorption via maizesilkpowder: Kinetic, equilibrium, thermodynamic studies and residual error analysis. *Process Safety and Environmental Protection*.6, 191-202.



Résultats / Discussion



Dans le chapitre précédent, nous avons décrit les étapes de la synthèse des photocatalyseurs à base de l'oxyde de titane dopé par l'oxyde de graphène : xGO/TiO₂, TiO₂ (HNT400) et xGO/HNT400. L'objectif de ce nouveau chapitre est de présenter les résultats des investigations liées à l'analyse des propriétés de ces matériaux. Différentes techniques d'analyse ont été utilisées, à savoir ; la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FITR), la spectroscopie UV-visible en réflexion diffuse et la mesure de la surface spécifique.

III.1 Caractérisation des catalyseurs xGO/TiO₂

Dans cette partie, on s'intéresse à l'étude des propriétés de la poudre de dioxyde de titane commercial dopé avec différents pourcentages en masse en oxyde de graphène

III.1.1 Analyse structurale

Les propriétés structurales et les principales phases cristallisées qui composent la poudre de TiO₂ et xGO/TiO₂ (pourcentage en masse x=2%, 5%, 10%, 15% et 30%) sont identifiées par la diffraction des rayons X (DRX).

La figure III.1 représente les diagrammes DRX des échantillons synthétisés. Tous les pics enregistrés sont intenses. Le diffractogramme de GO montre un pic évident et large à $2\theta=10,5^\circ$ attribué au plan d'espace (001) caractérisé par le GO, un petit pic à $2\theta=42,4^\circ$ correspondant au plan (100). L'apparition de cette large bande confirme l'oxydation de graphite en oxyde de graphène (GO). L'espacement entre les couches est de 0,82 nm. Cette valeur est beaucoup plus grande que l'espacement de graphite naturel (0,335 nm) en raison de la présence de la fonction de groupe oxygénée à la surface du graphène [1-3].

Ces diffractogrammes présentent des raies de diffraction correspondant à la phase anatase (A) à $2\theta = 25,43, 37,08, 37,87, 38,66, 48,18, 54,04, 55,14, 62,75, 75,28^\circ$ (JCPDS Card N°21-1272) et rutile (R) à $2\theta = 27,56, 62,28, 68,95, 70,53$ and $76,24^\circ$ (JCPDS Card N° 2 1-12 76). Ainsi, tous les échantillons présentent des spectres similaires. La même observation a été notée par Phan et al. [2] concernant la structure nanocristalline du TiO₂ qui demeure presque inchangée dans les composites 5GO/TiO₂. Le pic caractéristique à $2\theta = 10,5^\circ$ pour le GO a été observé pour les composites 5GO/TiO₂, 10GO/TiO₂, 15GO/TiO₂ et 30GO/TiO₂. De plus, l'intensité du pic augmente avec l'augmentation de la quantité de GO.

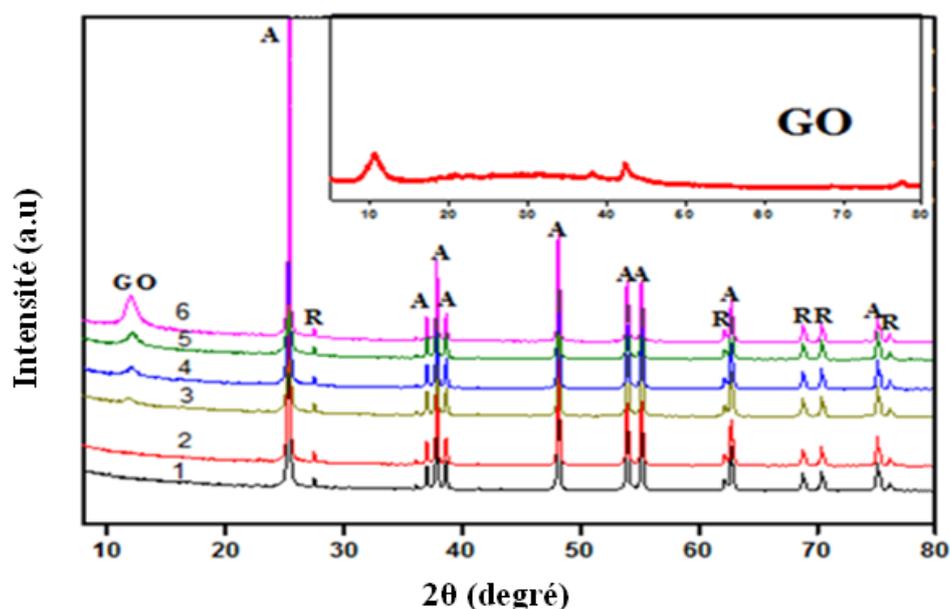


Figure III.1. Diffractogrammes RX des composites xGO/TiO₂: (1): TiO₂ pur, (2): 2GO/TiO₂, (3): 5GO/TiO₂, (4): 10GO/TiO₂, (5): 15GO/TiO₂ et (6): 30GO/TiO₂.

Les tailles des cristallites de GO, de TiO₂ et des composites xGO/TiO₂ ont été calculées via la formule de Debye-Scherrer :

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{III. 1}$$

Ici K est une constante représentant le facteur de forme ($\approx 0,9$), λ est la longueur d'onde de la source de rayons X (1,5405 Å), β est la pleine largeur à mi-hauteur du pic de diffraction et θ est l'angle de la réflexion de Bragg. Le tableau III.1 reporte l'évolution de la taille des cristallites d'anatase et de rutile en fonction de la teneur en GO des composites. D'après le tableau III.1, la taille des cristallites diminue légèrement avec la teneur en GO des composites. Les tailles des cristallites d'anatase et de rutile sont respectivement d'environ 62 nm et 84nm pour TiO₂ contre 56 nm et 77 nm en moyenne pour les composites xGO/TiO₂.

Tableau III.1 Tailles des cristallites de TiO₂ et des composites xGO/TiO₂ (x = 2-30% massique).

Matériau	%GO	Taille des cristallites (nm)	
		en anatase	en rutile
TiO ₂	0	62	84
2GO/TiO ₂	2	62	84
5GO/TiO ₂	5	50	84
10GO/TiO ₂	10	50	63
15GO/TiO ₂	15	62	84
30GO/TiO ₂	30	50	63

III.1.2 Propriétés texturales

Les propriétés texturales des matériaux xGO/TiO₂, ont été déterminées par les isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77K (Tableau III.2). Précédemment observé par Japandeeep et Manpreet [4], l'isotherme d'adsorption sur le GO affiche une boucle d'hystérésis de type H3 caractéristique d'une irrégularité de la taille des pores sur la surface. Cependant. D'après ce tableau, la surface spécifique des composites n'est améliorée que faiblement par la présence de GO. Elle passe de 6 m²/g pour une teneur de 2%GO à 13m²/g pour 100%GO. Le diamètre moyen des pores et le volume poreux pour tous les composites sont approximativement égaux à 15nm et 0,04 cm³/g respectivement.

Tableau III.2 : Propriétés texturales des matériaux xGO/TiO₂ (avec x = 0-100 % en masse).

Matériau	%GO	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	V (cm ³ .g ⁻¹)	Diamètre des pores (nm)
TiO ₂	0	7	0,033	17
2GO/TiO ₂	2	6	0,041	24
5GO/TiO ₂	5	8	0,044	18
10GO/TiO ₂	10	9	0,049	17
15GO/TiO ₂	15	8	0,044	17
30GO/TiO ₂	30	10	0,033	12
GO	100	13	0,039	0,80

La faible surface des matériaux à base de GO peut être due à l'assemblage étiré des feuilles d'oxyde de graphène, provenant de l'hydrogène fort lorsque la suspension est séchée pour effectuer l'analyse d'adsorption de N₂ [5- 7]. La Figure III.2 permet d'observer la faible augmentation de la surface spécifique des différents composites en fonction de teneur en GO.

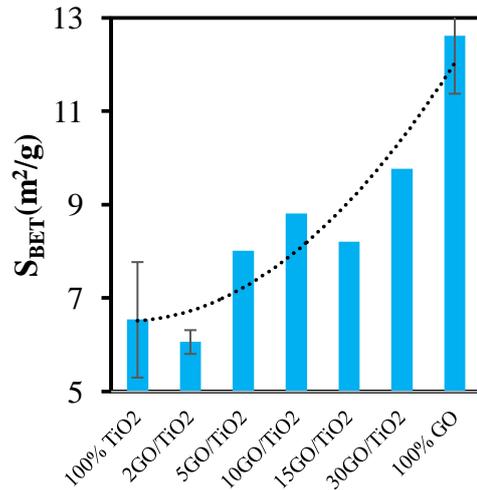


Figure III.2 Variation de la surface spécifique des catalyseurs en fonction du pourcentage en masse de GO.

III.1.3 Propriétés optiques

L'investigation optique est une technique de caractérisation essentielle dans l'application de la photocatalyse. Le réflectogramme a été utilisé pour étudier les propriétés d'absorption optique de divers matériaux. L'énergie de la bande interdite des divers composites a été déterminée à l'aide des données des réflectance selon la relation:

$$\alpha = \alpha_0 \frac{(h\nu - E_g)^n}{h\nu} \quad \text{III. 2}$$

Où : α , $h\nu$ et E_g sont le coefficient d'absorption, l'énergie des photons et la bande interdite optique, la valeur de n dépend de la transition électronique et peut être de 0,5 et 2 pour la transition indirecte et directe respectivement. Comme le TiO₂, le GO a une énergie de bande interdite directe.

À partir du tracé de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'intensité lumineuse ($h\nu$) pour le TiO₂, le GO et les composites $x\text{GO}/\text{TiO}_2$, leur énergie de bande interdite E_g peut être déterminée par extrapolation de la ligne tangente à la partie verticale de la courbe et par intersection avec une ligne de référence horizontale. Les résultats du Tableau III.3 montrent des énergies E_g plus faibles des composites $x\text{GO}/\text{TiO}_2$ par rapport au TiO₂. Par l'introduction du GO, les valeurs d' E_g du TiO₂ pur passe de l'UV à la région visible pour couvrir tout le spectre solaire. La présence de GO réduit également la recombinaison des porteurs de charge et améliore l'activité photocatalytique [8].

Tableau .III.3 Energie de bande interdite des matériaux xGO/TiO₂ (x = 0-100% massique).

Matériau	Eg (eV)
TiO ₂	3,08
2GO/TiO ₂	2,51
5GO/TiO ₂	2,73
10GO/TiO ₂	2,59
15GO/TiO ₂	1,86
30GO/TiO ₂	2,01
GO	3,8

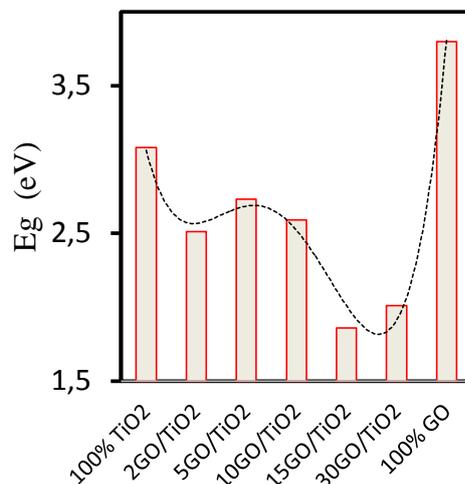


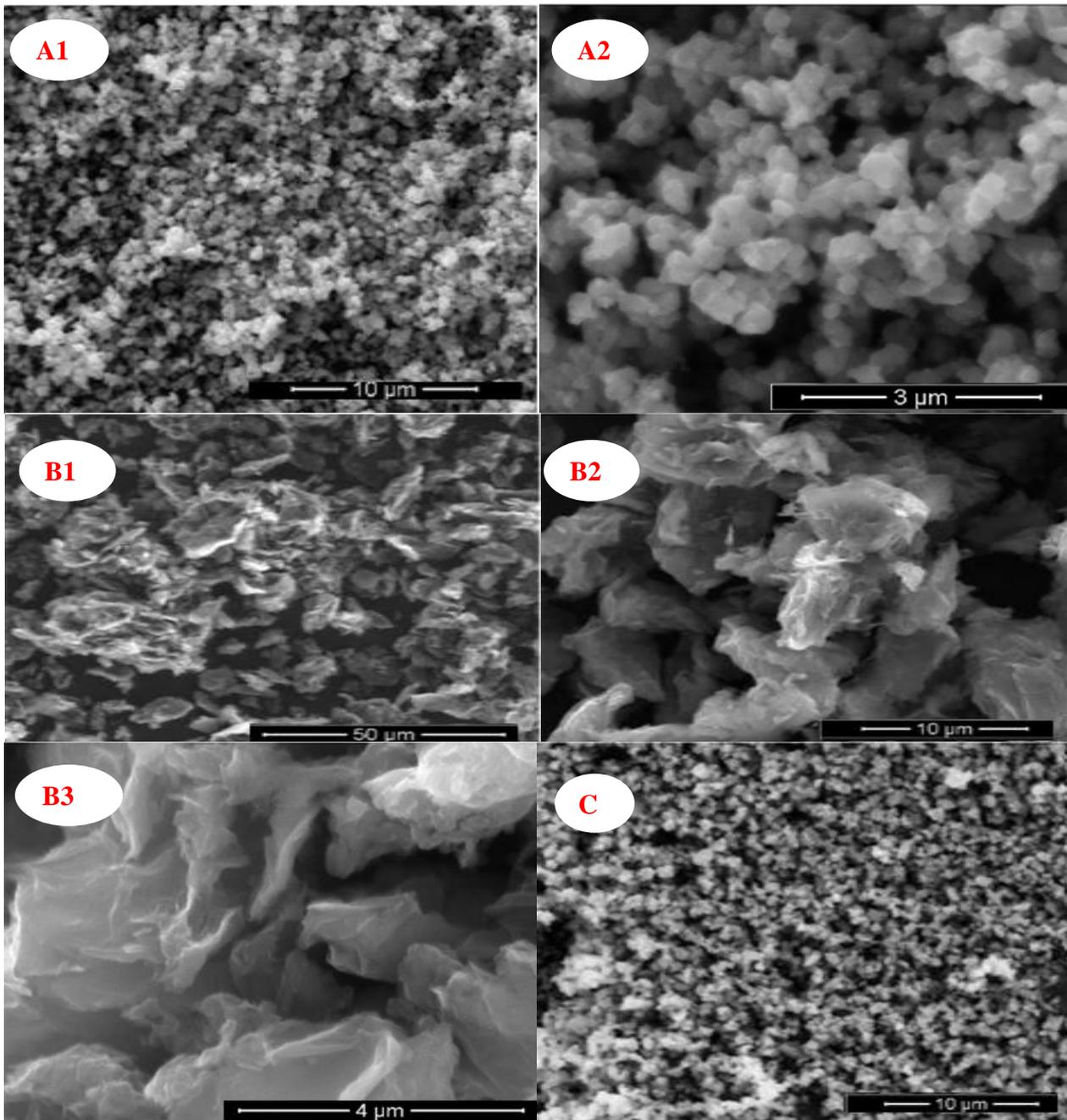
Figure III.3 Variation de l'énergie de gap des catalyseurs en fonction du pourcentage en masse de GO.

III.1.4 Analyse morphologique

Généralement, l'amélioration des propriétés des composites à base d'oxyde de graphène et TiO₂ est fortement corrélée avec l'état de dispersion des nanofeuillets d'oxyde de graphène. Par conséquent, la microscopie électronique à balayage (MEB) peut fournir des informations complémentaires sur la qualité de la dispersion des nanofeuillets d'oxyde de graphène et sur leur interaction avec TiO₂. Les images MEB des composites xGO/TiO₂ (x=2-30% massique) sont présentées sur la figure III.4. Les images A1, A2 de TiO₂ à un agrandissement de 10µm et 3µm respectivement, montrent des particules de forme sphérique homogène et régulière et aussi polyédrique. Leur structure paraît dense et solide. Les images B1, B2 et B3 de GO à un agrandissement de 50µm, 10µm et 4µm respectivement, montrent une bonne structure tridimensionnelle de l'oxyde de graphène sous forme d'agrégats de feuilles froissées, comme des ponts de connexion avec les particules de TiO₂. Les images C-G correspondent aux composites: 2GO/TiO₂ (C), 5GO/TiO₂ (D), 10GO/TiO₂ (E), 15GO/TiO₂

Chapitre III ETUDE DES COMPOSITES GRAPHENE OXYDE/ TiO₂

(F), 15GO/TiO₂ (G). On note la présence de larges feuilles d'oxyde de graphène confirmant que, quelle que soit la teneur en GO, les particules de TiO₂ sont ancrées et immobilisées sur les feuilles d'oxyde de graphène et conservent leur morphologie sphérique initiale. Ces observations suggèrent un assemblage efficace et la bonne combinaison entre le GO et le TiO₂. Cela peut être dû au fait que des groupes fonctionnels oxygénés sont distribués à la surface de GO et agissent comme des sites d'ancrage du TiO₂; Cela entraîne la formation de la bande Ti-O-C avec le GO. Ce type de morphologie est utile pour les applications de photocatalyse car elle fournit des sites plus actifs pour la réaction d'oxydoréduction et améliore l'activité catalytique [9-10,8].



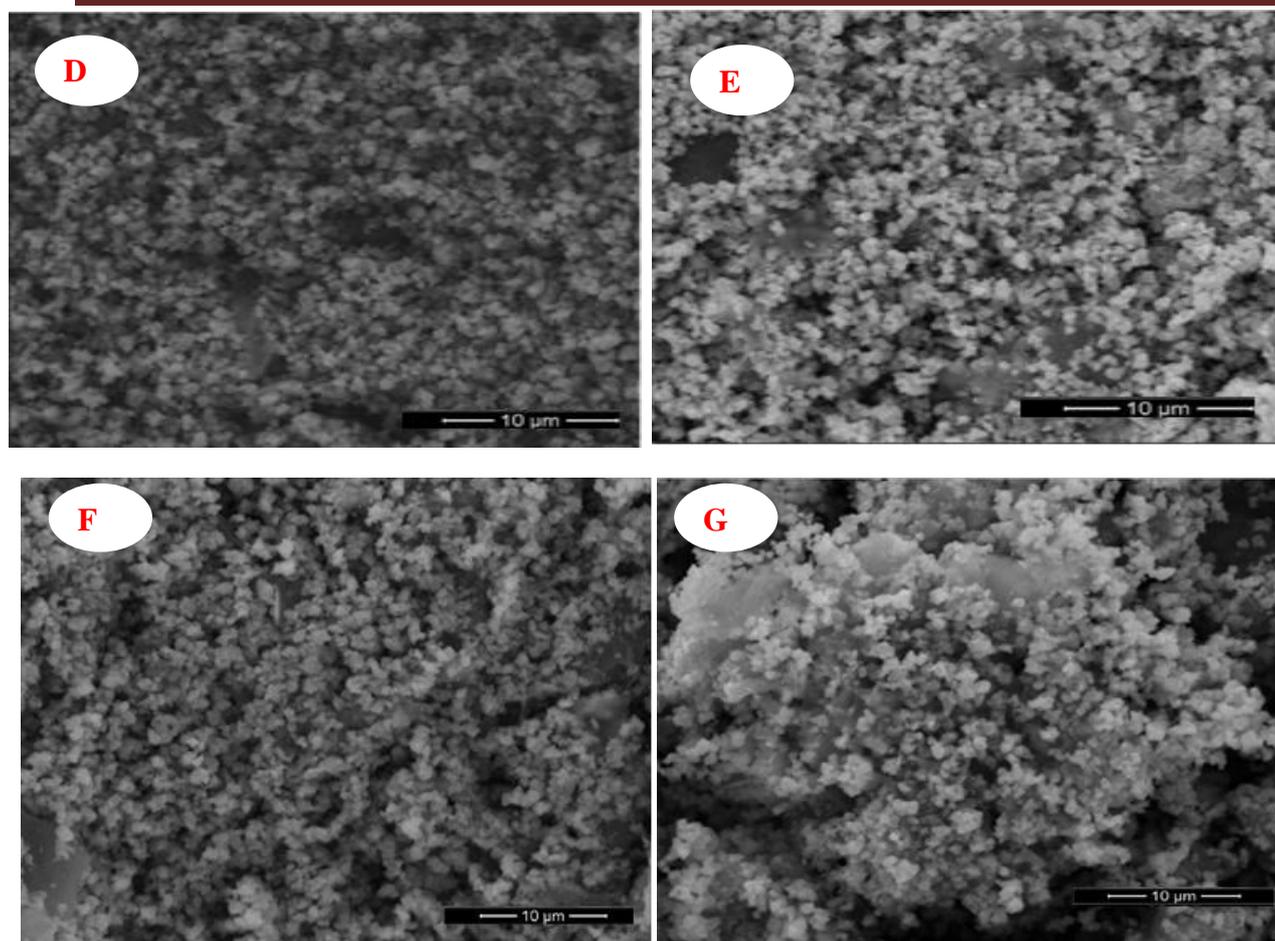


Figure.III.4 Images de MEB de TiO₂, GO et xGO/TiO₂: TiO₂ (A1etA2), GO (B1, B2 et B3), 2GO/TiO₂ (C), 5GO/TiO₂ (D), 10GO/TiO₂ (E), 15GO/TiO₂ (F), 15GO/TiO₂ (G). .

La composition élémentaire des composites xGO/TiO₂ a été évaluée par spectroscopie EDS. L'apparition des pics Ti, O et C a confirmé la formation réussie de ces composites.

Tableau III.4 Résultats EDS des composites xGO/TiO₂

Elément	2GO/TiO ₂		5GO/TiO ₂		10GO/TiO ₂		15GO/TiO ₂		30GO/TiO ₂	
	Masse(%)	Atomique(%)	Masse(%)	Atomique(%)	Masse(%)	Atomique(%)	Masse(%)	Atomique(%)	Masse(%)	Atomique(%)
C	36,53	47,96	39,31	51,19	54,56	65,52	60,34	72,81	65,14	73,01
O	37,42	36,87	35,13	34,34	36,90	32,75	24,80	22,46	31,82	26,78
Ti	16,52	5,43	15,98	5,22	6,47	1,92	11,81	3,57	0,69	0,19

III.1.5 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

Les spectres FTIR-ATR des composites TiO₂, GO et xGO/TiO₂ sont regroupés dans la figure.III.5. La large bande d'absorption observée en dessous de 900 cm⁻¹ est attribuée à la

Chapitre III ETUDE DES COMPOSITES GRAPHENE OXYDE/ TiO₂

vibration des liaisons Ti-O-Ti et à celle de Ti-O-C [11]. Les spectres de GO et de xGO/TiO₂ illustrent un certain nombre de modes de vibration dans la gamme [400 – 4000] cm⁻¹. La bande autour de 3618 et 3160 cm⁻¹ est due à la vibration de flexion de la liaison O-H dans un groupe hydroxylique, la bande à 1613 cm⁻¹ à la vibration de déformation des liaisons H-O-H de l'eau physisorbée [12]. Le pic à 1441 cm⁻¹ est attribué à la vibration du squelette (C=C) des feuilles de GO [13,14]. Cependant, les faibles pics situés à 1271, 1190, 1137 et 1055 cm⁻¹ ont été attribués à la vibration d'étirement de l'oxygène contenant des groupes fonctionnels : carboxyle (C-O), époxy(C-O), carboxyle (C-OH) et alcoxy (C-O), respectivement [3,14]. Les fortes bandes observées à 800 cm⁻¹ peuvent être attribuées aux vibrations d'étirement antisymétriques et symétriques du groupe époxy (C-O-C), tandis que les bandes de vibration à 2387 et à 2832 cm⁻¹ peuvent être attribuées aux vibrations d'étirement antisymétriques et symétriques de C-H [13]. Pour les concentrations faibles de xGO/TiO₂ (2 et 5 %), les spectres sont similaires à ceux du TiO₂. Pour des teneurs de 10, 15 et 30 % en GO, une nouvelle bande apparaît entre 800-1000 cm⁻¹ correspondant à la liaison Ti-O-C et qui est attribuée aux groupes fonctionnels oxygénés et à la formation de la bande de vibration du groupe hydroxyle. L'intensité du pic augmente avec l'augmentation de la teneur en GO. On observe également qu'après l'incorporation du GO, la bande Ti-O-C s'est déplacée vers la région inférieure en raison de l'interaction entre les groupes hydroxyles de surface du TiO₂ et les groupes fonctionnels du GO.

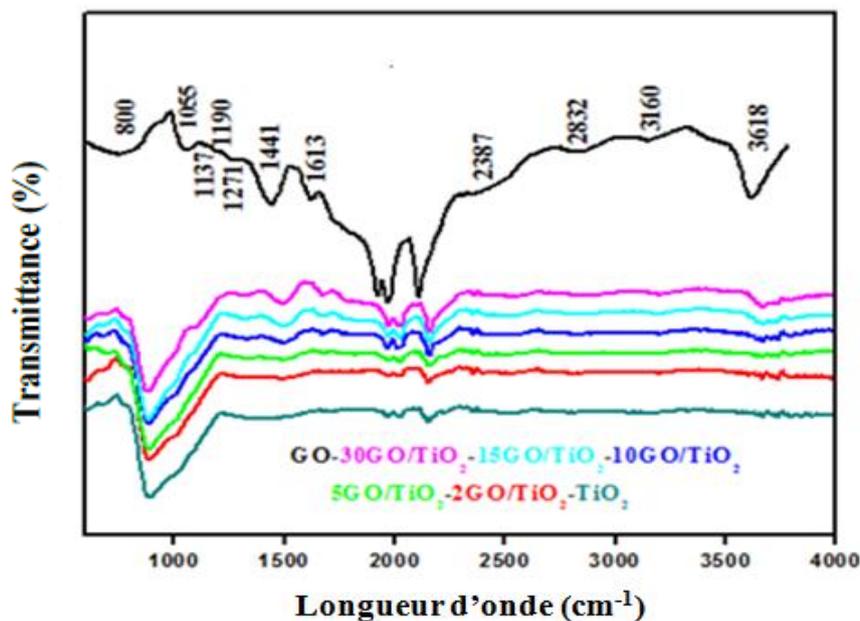


Figure.III.5 Spectre FTIR de TiO₂, GO et GO/TiO₂.

III.1.6 : pH du point de charge zéro (pH_{pzc})

Le pH du point de charge zéro (pH_{pzc}) des matériaux TiO₂ et xGO/TiO₂ a été déterminé en utilisant la méthode rapportée par Villacans et al. [15]. Dans 6 flacons, 50 ml de NaOH (0,01 M) ont été placés et les valeurs de pH ont été ajustées à 2, 4, 6, 8, 10 et 12 à l'aide de HCl (0,01 M). Puis 0,15 g de matière est ajouté et le mélange est maintenu sous agitation pendant 48h. Le pH est mesuré avec un pH-mètre (BOECO BT-675). La figure III.6 représente la variation du pH final en fonction du pH initial. À partir de la courbe, on peut conclure que les pH_{pzc} de la surface du catalyseur TiO₂ et GO/TiO₂ sont de 8,8 et 2,4, respectivement. Ainsi, la surface est chargée positivement si le pH de la solution est inférieur à pH_{pzc}, et chargée négativement, lorsque le pH est supérieur à pH_{pzc}. Pour les solutions des colorants, le pH de la solution a été fixé à 4. La surface de TiO₂ est chargée positivement et attire les molécules de colorant par des forces électrostatiques. En outre, comme le pH_{pzc} de TiO₂ a diminué en présence de GO, la surface de TiO₂ est donc acidifiée par le GO. L'acidité élevée de la surface du 30GO/TiO₂ est due à l'augmentation de la concentration des groupes hydroxyles dans la solution [16, 17].

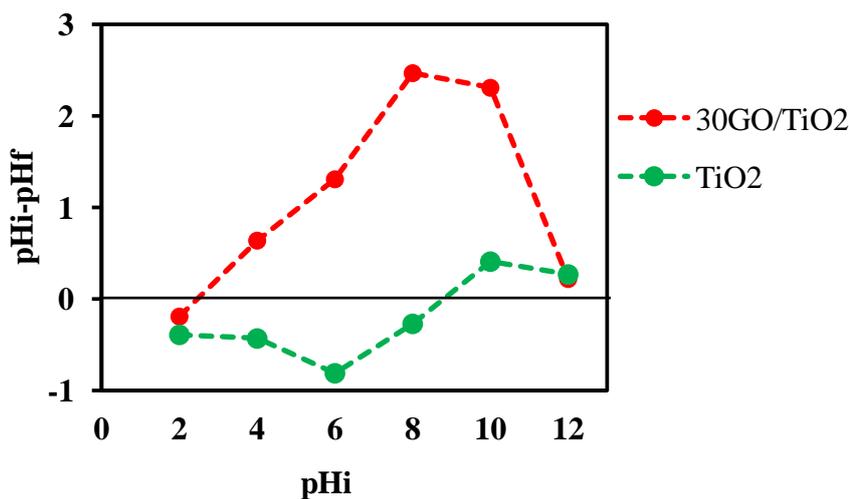


Figure III.6 : Méthode de Villacans et al. Appliquée pour la détermination du pH_{pzc} de 30GO/TiO₂ et de TiO₂.

III.1.7 Mesures de Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (EIS)

Les tracés de Nyquist sont utilisés pour analyser les données de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS). L'étude de ces tracés caractérise généralement la

résistance de transfert de charge et l'efficacité de séparation de charge entre la photogénération de paires (e^-/h^+) [18]. Les tracés de Nyquist des matériaux 15GOTiO₂ et 30GOTiO₂ sont illustrés sur la Figure.III.7 On peut voir un demi-cercle discret dans la région des hautes fréquences et une ligne droite dans la région des basses fréquences, indiquant un processus mixte de transfert de charge et de diffusion. Pour le composite 30GOTiO₂, le spectre EIS est plus petit par rapport à celui de 15GOTiO₂ suggérant une augmentation de la résistance de transfert de charge avec une séparation plus efficace des paires (e^-/h^+) et un transfert rapide des électrons de VB vers CB.

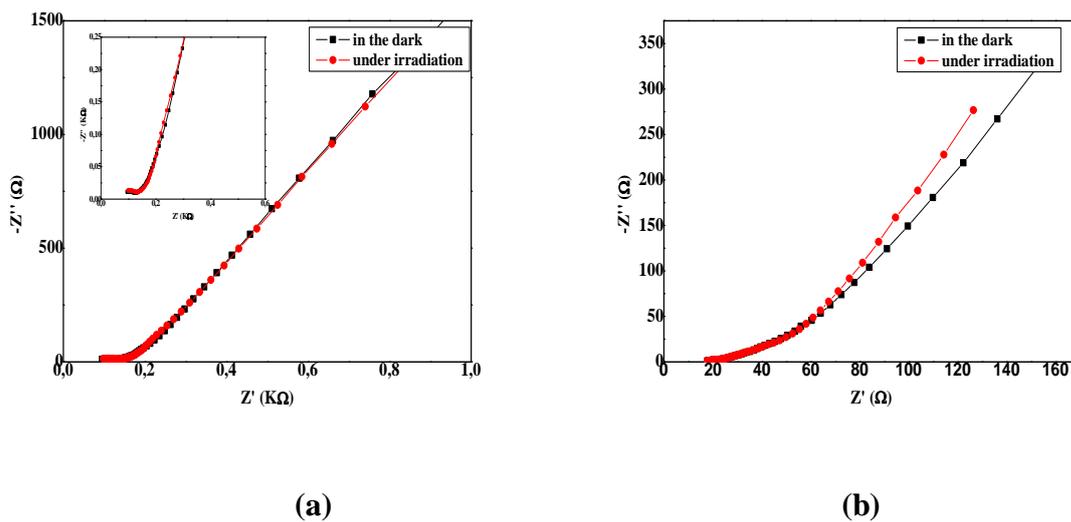


Figure III.7 Graphes de Nyquist pour (b) 15GO/TiO₂ et (a) 30GO/TiO₂.

III.2 Caractérisation des catalyseurs xGO/nanotubeTiO₂ (GO/HNT400)

III.2.1 Analyse structurale

Les propriétés structurales des photocatalyseurs xGO/HNT400 ont été déterminées par diffraction des rayons X. Les diffractogrammes de la figure.III.8 présentent des raies de diffraction correspondant à la phase anatase à 25° (101), 37° (103), 48° (200), 54° (105), 55° (211), 63° (118) et 69° (116). Ainsi, les propriétés structurales des différents nanocomposites xGO/HNT400 sont similaires à ceux avant réduction. Encore une fois, la réduction n'affecte pas les propriétés structurales des nanocomposites.

Les tailles des cristallites de l'anatase ont été déterminées en utilisant l'équation de Scherrer appliquée au plan (101) (Tableau III.5). Les résultats montrent une valeur de 10 nm

pour 2 % en GO, 11nm pour 5% GO et pour HNT et pour 10-30% GO, la taille est de 12nm. Ce résultat signifie que la méthode d'élaboration utilisée affecte les propriétés structurales des nanotubes de TiO₂ uniquement aux faibles pourcentages en masse de GO.

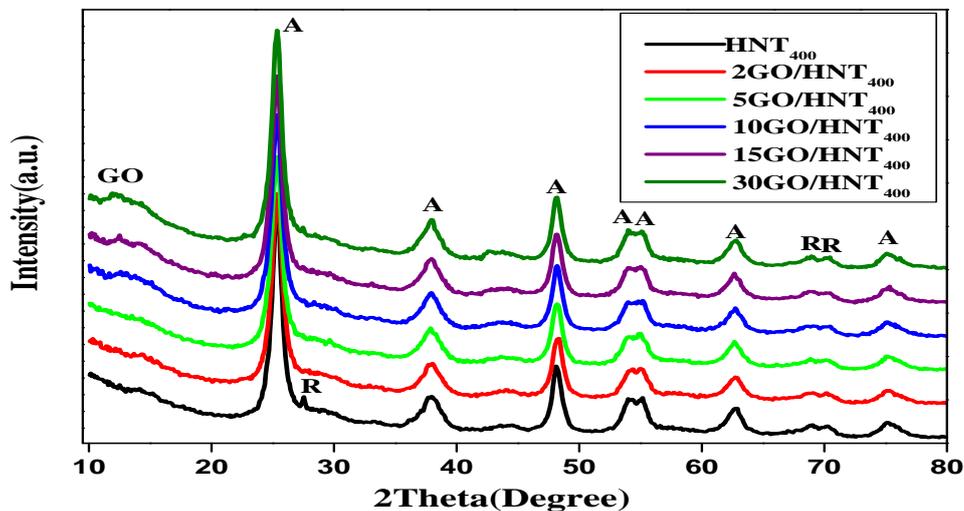


Figure.III.8 Spectres de DRX pour les nanotubes xGO/HNT400.

III.2.2 Propriétés texturales

Les différents matériaux xGO/HNT400 ont été analysés par les isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77K (Tableau III.5). La surface spécifique théorique du graphène totalement exfolié devrait être d'environ 2600 m².g⁻¹ [19]. Par conséquent, l'addition de GO aux nanotubes de TiO₂ devrait augmenter la surface spécifique du nanocomposite correspondant. Cependant, les résultats montrent que lorsque le GO est ajouté aux nanotubes de TiO₂, S_{BET} augmente seulement de 165 à 298m².g⁻¹, exception faite pour 15%GO dont la valeur de S_{BET} n'excède pas 120m².g⁻¹. Enfin, la comparaison entre les différents nanocomposites xGO/HNT400 montre que l'augmentation de la teneur en GO conduit d'abord à une augmentation de la surface spécifique puis à une légère diminution (à 15% massique en GO). Quant aux diamètres de pores, ils augmentent en présence de GO et présentent un maximum à 15% massique en GO. En général, la teneur en GO influe donc sur les propriétés texturales des composites correspondants.

Tableau III.5 : Propriétés texturales des matériaux xGO/HNT400 (x = 2-30 % massique).

	E _g (eV)	S _{BET} (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	Diamètre des pores (nm)	Taille cristalline (nm)
HNT400	3,20	165	0,52	12,27	12
2GO/HNT400	3,15	219	0,79	14,36	10
5GO/HNT400	3,10	219	0,76	14,08	11
10GO/HNT400	2,92	202	0,70	14,38	12
15GO/HNT400	3,06	120	0,42	14,70	12
30GO/HNT400	3,11	298	0,97	13,80	12

III.2.3 Propriétés optiques

Les propriétés optiques des nanocomposites xGO/HNT400 ont été étudiées par spectroscopie UV-visible. Les nanotubes de TiO₂ présentent une absorbance large dans le domaine UV due à un transfert de charge ligand-métal (ligand-to-metal charge transfer, LMCT) avec une absorption commençant vers 360 nm. L'oxyde de graphène présente une absorption à 350 nm correspondant à la transition π - π^* des liaisons C=C aromatiques [20,21]. Une autre bande faible aux alentours de 400 nm est due aux transitions n-n* des liaisons C=O. De plus, une contribution importante s'étendant au domaine du visible est observée en accord avec le maintien d'une conjugaison des électrons au sein du réseau carboné des feuillets de graphène [22].

Finalement, un décalage vers l'UV du début de la bande d'absorption LMCT de 200 à 250 nm est observé en augmentant la teneur en GO.

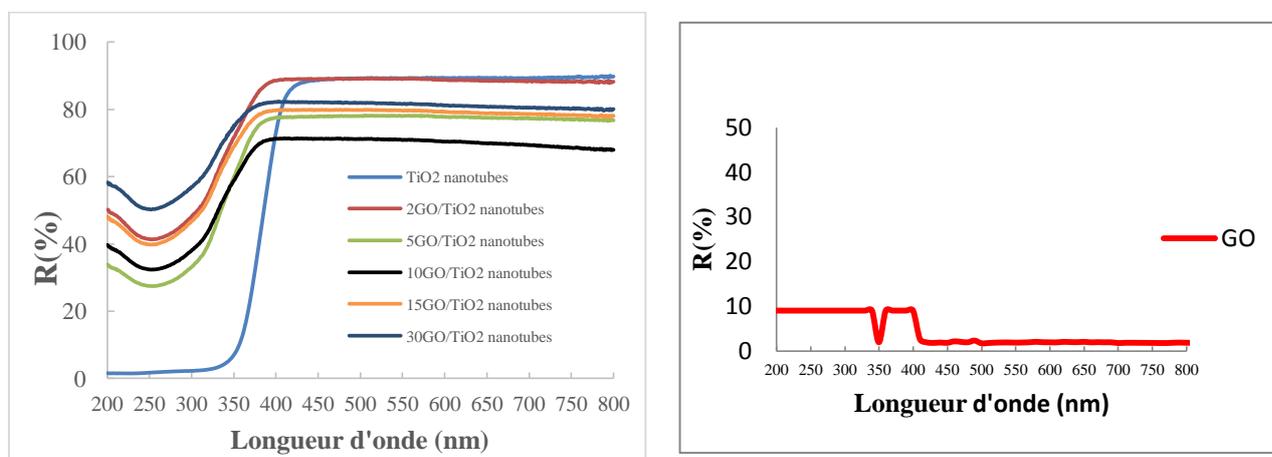


Figure III.9 Spectres de réflexion diffuse UV-Vis de GO, des nanotubes de TiO₂ (HNT400) et de nanocomposites xGO/HNT400.

La détermination des énergies de largeur de bande interdite E_g a été ensuite obtenue en appliquant la méthode de Kubelka-Munk en considérant une transition indirecte dans la bande interdite. Ceci permet de mieux évaluer l'influence de la teneur en GO sur les propriétés optiques des composites GO-TiO₂ nanotubes (Tableau III.6). Les résultats montrent que jusqu'à une teneur de 5% massique en GO et pour la teneur 30%, aucune différence n'est enregistrée entre les énergies de largeur de bande interdite. De plus, les valeurs E_g de 3,15, 3,10 et 3,11 eV restent proches de celle attendue pour les nanotubes de TiO₂ (3.20 eV) [23]. Pour des teneurs en GO 10 et 15% massique, des valeurs E_g un peu plus faibles sont observées (jusqu'à 2.92 eV pour le composite 10%GO/HNT400).

Tableau III.6 Energie de bande interdite des matériaux xGO/HNT400 (x = 2-30 % massique).

Echantillons	Energie de la bande gap (eV)
TiO ₂ nanotubes	3.20
2 GO/TiO ₂ nanotubes	3.15
5 GO/TiO ₂ nanotubes	3.10
10 GO/TiO ₂ nanotubes	2.92
15 GO/TiO ₂ nanotubes	3.06
30 GO/TiO ₂ nanotubes	3.11

Références

- [1]: N.M. El-Shafai, M.E. El-Khouly, M. El-Kemary, M.S. Ramadan, A.S. Derbalah, M.S. Masoud, (2019). Fabrication and characterization of graphene oxide–titanium dioxide nanocomposite for degradation of some toxic insecticides. *J Ind Eng Chem* 69:315–323.
- [2]: T.D. Phan, C. M. Vo, T.M. T. Tran, T.L.A. Luu, X.S. Nguyen, (2019). Structural and bandgap properties of titanium dioxide nanotube/graphene oxide composites prepared by a facile hydrothermal method. *Mater. Res. Express* 6 105054..
- [3]: B. Zhang, Y. Li, T. Wu, D. Sun, W. Chen, X. Zhou, (2018). Magnetic iron oxide/graphene oxide nanocomposites: formation and interaction mechanism for efficient removal of methylene blue and p-tert-butylphenol from aqueous solution. *J Mater Chem Phys* 205:240–252.

- [4]: A. Japandeep, K.M. Kaur, (2019). Facile fabrication of ternary nanocomposite of MgFe₂O₄-TiO₂@ GO for synergistic adsorption and photocatalytic degradation studies. *J Ceramics Intern* 45:8646–8659.
- [5]: T.N. Lambert, C.A. Chavez, B. Hernandez-Sanchez, P. Lu, N.S. Bell, A. Amboina, T. Friedman, T.J. Boyle, D.R. Wheeler, D.L. Huber, (2009). Synthesis and characterization of titania–graphene nanocomposites. *J Phys Chem* 113:19812–19823.
- [6]: L.M. Pastrana-Martinez, S. Morales-Torres, V. Likodimos, J.L. Figueiredo, J.L. Faria, P. Falarasand, A.M.T. Silva, (2012). Advanced nanostructured photocatalysts based on reduced graphene oxide–TiO₂ composites for degradation of diphenhydramine pharmaceutical and methyl orange dye. *J App Cata B* 123:241–256.
- [7]: S. Karouia, R. Ben Arfi, K. Mougine, A. Ghorbal, A. A. Assadi, A. Amrane, (2020). Synthesis of novel biocomposite powder for simultaneous removal of hazardous ciprofloxacin and methylene blue: central composite design, kinetic and isotherm studies using Brouers-Sotolongo family models. *J Hazard Mat* 387:121675.
- [8] : Y.M. Hunge, A.A. Yadav, A.G. Dhodamani, N. Suzuki, C. Terashima, A. Fujishima, V.L. Mathe, (2020). Enhanced photocatalytic performance of ultrasound treated GO/TiO₂ composite for photocatalytic degradation of salicylic acid under sunlight illumination. *Ultras Sonochem* 61:104849.
- [9] : R.N. Oliveira, M.C. Mancini, F.C.S. Oliveira, T.M. Passos, B. Quilty, R.M.S.M. Thire, G.B. Guinness, (2016). FTIR analysis and quantification of phenols and flavonoids of five commercially available plants extracts used in wound healing. *Rev Mater* 21:767.
- [10]: Z. Fu, S. Zhang, Z. Fu, (2019). Preparation of multicycle GO/TiO₂ composite photocatalyst and study on degradation of methylene blue synthetic wastewater. *J Appl Sci* 16:3282.
- [11]: Y. Gao, X. Pu, D. Zhang, G. Ding, X. Shao, J. Ma, (2012). Combustion synthesis of graphene oxide–TiO₂ hybrid materials for photodegradation of methyl orange. *J. Carbon* 50:4093–4101.
- [12]: S. Sheshmani, A. Kazemi, (2019). Graphene oxide and chitosan co-modified ZnS as photocatalyst and adsorbent: preparation, characterisation, removal of acid orange 7, kinetic studies, and adsorption isotherms. *Int. J. Environ Anal Chem*.
- [13]: B. Zhang, Y. Li, T. Wu, D. Sun, W. Chen, X. Zhou, (2018). Magnetic iron oxide/graphene oxide nanocomposites: formation and interaction mechanism for efficient removal of methylene blue and p-tert-butylphenol from aqueous solution. *J Mater Chem Phys* 205:240–252.

- [14]: C. Nethravathi, M. Rajamathi, (2008). Chemically modified graphene sheets produced by the solvothermal reduction of colloidal dispersions of graphite oxide. *J Carbon* 46:1994–1998.
- [15]: F. Villacanas, M.F.R. Pereira, J.J.M. Orfao, J.L. Figueiredo, (2006). Adsorption of simple aromatic compounds on activated carbons. *J Coll Inter Sci* 293:128–136.
- [16]: H. Lachheb, F. Dappozze, H.A.C. Guillard, (2012). Adsorption and photocatalytic degradation of cysteine in presence of TiO₂. *J Photochem Photobio A* 246:1–7.
- [17]: I.B. Ustunol, N.I. Gonzalez-Pech, V.H. Grassian (2019) pH-dependent adsorption of α -amino acids, lysine, glutamic acid, serine and glycine, on TiO₂ nanoparticle surfaces. *J Coll Inter Sci* 554:362–375.
- [18]: D.K. Lee, I.S. Cho, S. Lee, S.T. Bae, J.H. Noh, D.W. Kim, K.S. Hon, (2010). Effect of carbon content on the photocatalytic activity of C/BiVO₄ composite under visible light irradiation. *Mater Chem Phys* 119:106–111.
- [19]: H. P. Boehm, A. Clauss, G. Fischer, U. Hofmann, (1962). *Zeitschrift für Naturforschung B* 17 150-153.
- [20]: T.D. Nguyen-Phan, V.H. Pham, E.W. Shin, H.D. Pham, S. Kim, J.S. Chung, E.J. Kim, S.H. Hur, (2011). The role of graphene oxide content on the adsorption-enhanced photocatalysis of titanium dioxide/graphene oxide composites, *Chem. Eng. J.* 170 226-232.
- [21]: J.I. Paredes, S. Villar-Rodil, P. Solís-Fernández, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón, (2009). Atomic Force and Scanning Tunneling Microscopy Imaging of Graphene Nanosheets Derived from Graphite Oxide, *Langmuir* 25, 5957-5968.
- [22]: D. Li, M.B. Müller, S. Gilje, R.B. Kaner, G.G. Wallace, (2008). Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets, *Nat.Nanotechnol.* 3, 101–105.
- [23]: S. Mozia, E. Borowiak-palen, J. Przepiorski, B. Grzmil, T. Tsumura, M. Toyoda, J. Grzechulska-Damszel, A.W. Morawski, (2010). Physico-chemical properties and possible photocatalytic applications of titanate nanotubes synthesized via hydrothermal method, *J. Phys. Chem. Solids* 71 263–272.

L'adsorption à la surface du catalyseur est une étape initiale et primordiale à la réaction photocatalytique. Le procédé de photodégradation en phase aqueuse des trois polluants (énumérés au chapitre précédent) sera étudié en détail dans le chapitre V. Le présent chapitre est donc consacré aux résultats de l'étude de la cinétique du procédé d'adsorption du bleu de méthylène, du méthyle orange et de l'amoxicilline sur les composites xGO/TiO₂ (x=2 à 30%) ainsi que sur le TiO₂ ou le GO purs.

PARTIE I : RENDEMENTS D'ADSORPTION

Les essais d'adsorption du BM et du MO sont tous réalisés en mode batch à la vitesse d'agitation de 300 trs/min. En premier lieu, une masse précise de l'adsorbant x%GO/TiO₂ est introduite dans 250 mL d'une solution de polluant à la concentration désirée C_i (mg/L). Des prélèvements réguliers sont effectués à différents intervalles de temps, et la solution prélevée est séparée immédiatement de l'adsorbant à l'aide d'un filtre à seringue. L'absorbance de la solution du surnageant est mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre UV/visible à la longueur d'onde qui correspond à l'absorbance maximale de l'échantillon.

Cette étude est scindée en deux parties. La première consiste en une étude des équilibres d'adsorption des deux molécules sous l'influence des différents paramètres opératoires. Dans la seconde partie, l'étude de la cinétique de ce processus a été réalisée par le biais des modèles classiques communément appliqués dans ce domaine ainsi que par ceux fractales plus récemment introduits. On y a rajouté aussi les modèles inspirés du génie des procédés basés sur le transfert de matière dans les milieux hétérogènes.

L'étude de l'influence du pH a été effectuée en ajustant le pH des solutions par l'ajout de quelques gouttes de solutions de HCl 0,1 M (pour les solutions acides) ou de NaOH 0,1 M (pour les solutions basiques). Les équations des courbes d'étalonnages ainsi que les longueurs d'onde maximales de chaque pH sont données dans l'annexe A.

Les différentes solutions ont été préparées en utilisant de l'eau de robinet. Les expériences d'adsorption qui sont toutes dupliquées, ont été effectuées en variant un seul paramètre à la fois. Les valeurs moyennes sont prises pour représenter les résultats et les valeurs des répétitions ont permis l'estimation des erreurs.

Dans ce qui suit, les rendements d'adsorption sont définis toujours de la même manière selon la relation ci-dessous :

$$Y(\%) = 100 \frac{C_o - C}{C_o} \quad (\text{IV. 1a})$$

De même pour la quantité adsorbée :

$$q(\text{mg/g}) = (C_o - C) \frac{V}{m} \quad (\text{IV. 1b})$$

Où : C_o et C (mg/L) représentent la concentration initiale et la concentration résiduelle à l'état d'équilibre du composant considéré (BM, MO ou AMX). V (L) est le volume de la solution et m (g) est la masse des catalyseurs (ici $m/V = 0,5$ g/L).

IV.1 Adsorption du bleu de méthylène (BM)

Les expériences d'adsorption du bleu de méthylène ont été réalisées en solution aqueuse contenant 1g/L de suspension des poudres de GO, de $x\text{GO}/\text{TiO}_2$ ou de TiO_2 sous agitation permanente et en l'absence de la lumière.

IV.1.1 Effet de la teneur en GO sur l'évolution temporelle des rendements d'adsorption

La figure IV.1 présente l'évolution temporelle du rendement d'adsorption sur les différents photocatalyseurs en fonction du pourcentage en poids de GO dans l'adsorbant. Le rendement d'adsorption augmente rapidement en fonction de la teneur en GO des composites, le rendement le plus faible, environ 11% est enregistré pour le TiO_2 . Un rendement de 93% est obtenu au bout d'un temps d'équilibre de 10min sur les composites $30\text{GO}/\text{TiO}_2$ alors que sur l'oxyde de graphène seul, l'équilibre n'est atteint qu'au bout de 20min de temps de contact mais avec un rendement d'adsorption de 100%.

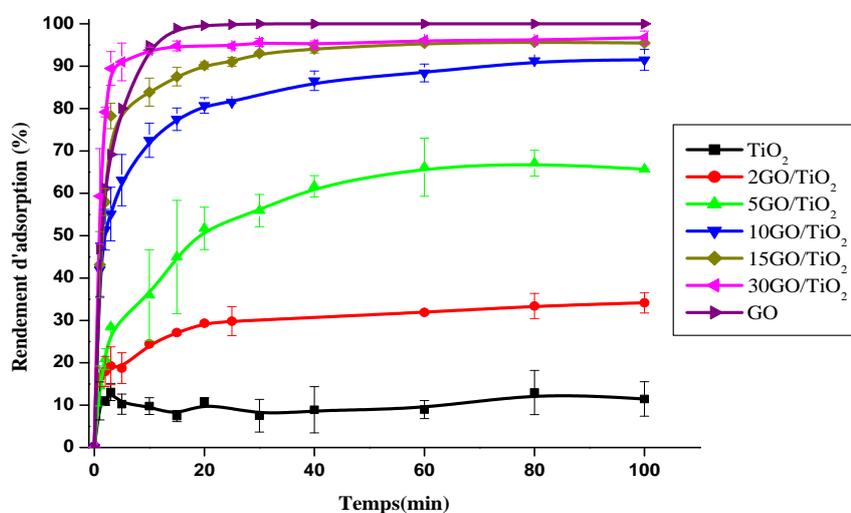


Figure. IV.1 Evolution temporelle du rendement d'adsorption du bleu de méthylène en présence des photocatalyseurs TiO_2 , $x\text{GO}/\text{TiO}_2$ ($x=2-30$) et GO.

IV.1.2 Effet de la teneur massique en GO sur les rendements

Sur la figure IV.2 est tracée la variation du rendement d'adsorption et de la quantité adsorbée du bleu de méthylène obtenu après 100 min de temps de contact avec chacun des photocatalyseurs en fonction de la teneur massique en GO. Quand celle-ci augmente, la quantité du BM adsorbée augmente rapidement ; une quantité maximale adsorbée de 10mg/g est obtenue sur le GO seul (figure IV.2(B). En effet, comme le GO possède la surface spécifique la plus élevée parmi les photocatalyseurs testés, la présence des particules de TiO_2 provoquerait un blocage de certains sites d'adsorption. La faible surface des composites est probablement due à la densité élevée des groupes fonctionnels contenant de l'oxygène. En outre, les interactions entre les molécules des colorants et les groupes chargés négativement à la surface des matériaux peuvent former une jonction avec les feuillets de GO.

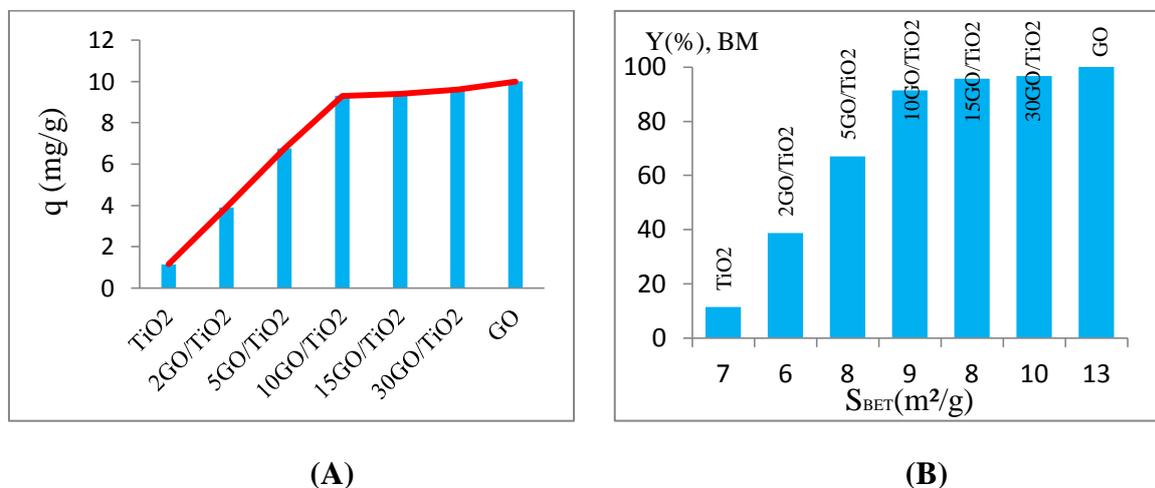


Figure IV.2 Evolution après 100min de temps de contact de la quantité adsorbée (A) et du rendement (B) du BM en fonction de la teneur en GO des composites et de leurs surfaces spécifiques.

IV.2 Adsorption du Méthyle Orange

IV.2.1 Effet de la teneur en GO sur l'évolution temporelle des rendements

La figure IV.3 présente l'évolution en fonction de temps des rendements d'adsorption du Méthyle Orange (MO) en présence de TiO_2 seul, de GO seul ou de TiO_2 modifié avec le GO. L'examen de cette figure permet de constater, qu'à l'instar de l'adsorption du BM, le rendement le plus médiocre, de l'ordre de 11%, est obtenu sur le TiO_2 seul. L'amélioration des performances d'adsorption avec l'augmentation de la teneur en GO peut être expliquée par l'augmentation de la porosité et/ou par la présence à la surface des composites des

groupements fonctionnels oxygénés (voir les résultats de FTIR du chapitre 3). Les rendements d'adsorption maximums obtenus varient de 17 à 99 % quand la teneur de GO augmente de 2 à 30% après 100min de temps de séjours.

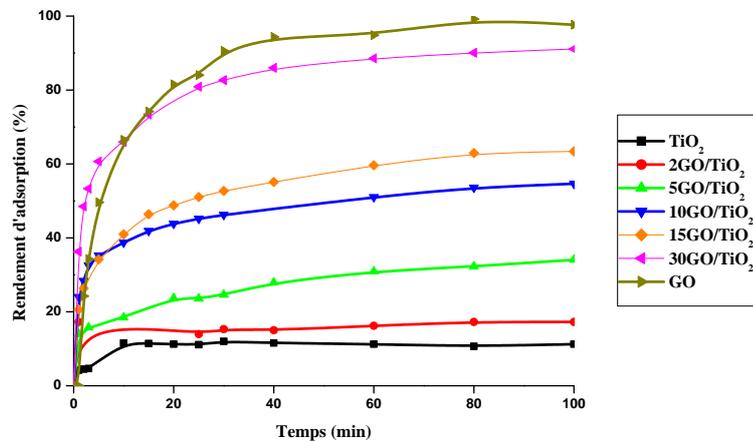


Figure. IV.3 Evolution temporelle du rendement d'adsorption du méthyle orange, en présence des photocatalyseurs TiO₂, xGO/TiO₂ (x=2-30) et GO.

IV.2.2 Effet de la teneur en GO sur les rendements

La figure IV.4 présente l'évolution de la quantité adsorbée de MO et du rendement d'adsorption après 100 min de temps de contact avec la teneur de GO des composites et en fonction de leurs surfaces spécifiques. On remarque, comme pour le BM, que la quantité adsorbée maximale de MO de 9,62 mg/g correspondant à un rendement de 99.1%, est obtenue sur le GO, alors que sur le TiO₂, elle ne dépasse pas 1,2mg/g (Y=11.3%). Quand la teneur en GO s'accroît de 0 à 30%, la quantité adsorbée est multipliée par environ 9 fois.

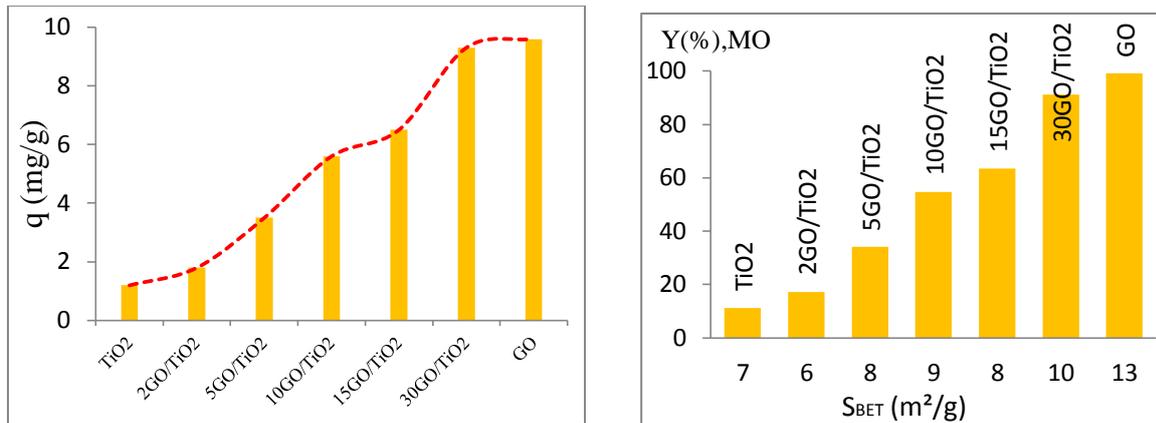


Figure IV.4 Evolution après 100 min de temps de contact de la quantité adsorbée (A) et du rendement d'adsorption (B) de MO en fonction de la teneur en GO des adsorbants et de leurs surfaces spécifiques.

Il est intéressant ici avant de passer au travail réalisé sur le mélange binaire des deux colorants, de comparer leurs rendements en solutions monoconstituants. Du diagramme suivant, on remarque la supériorité des rendements du BM par rapport au MO et cela sur tous les composites:

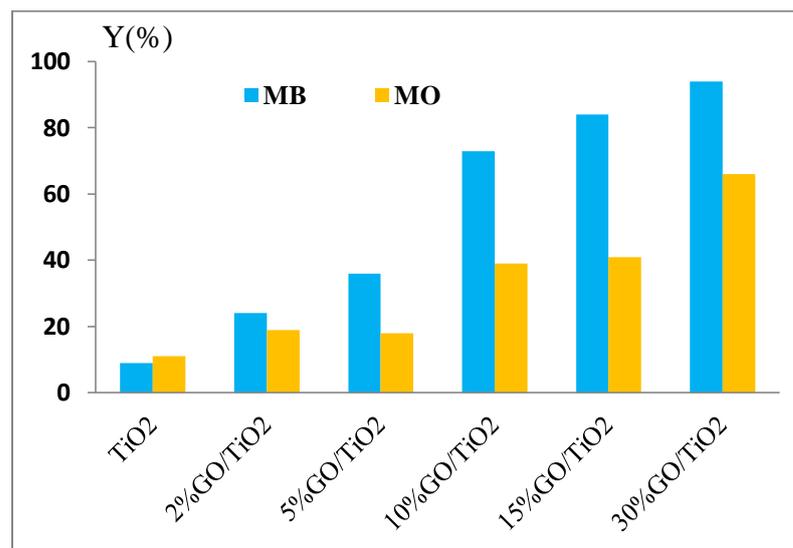


Figure V.5 Comparaison des rendements d'adsorption du BM et du MO obtenus après 10min de temps de contact sur les différents composites à pH =4 et $[BM]_0$ et $[MO]_0 = 10\text{mg/L}$.

IV.3 Adsorption du Méthyle Orange et du Bleu de Méthylène en solution binaire

Les rendements d'adsorption du BM et du MO en solution binaire ont été modélisés et optimisés grâce à la méthodologie des surfaces de réponses (RSM) de type Box –Behnken.

L'objectif de cette modélisation est focalisé sur l'influence de la présence conjointe des deux molécules dans le même milieu sur l'efficacité de leur adsorption. Le but ici n'étant pas de réétudier l'influence de la teneur en GO sur l'adsorption, parmi les matériaux synthétisés, le matériau 2GO/TiO₂ est le seul retenu pour cette nouvelle étude.

IV.3.1 Choix du plan expérimental

De nombreux facteurs influents sur ce procédé d'adsorption en mélange binaire, les plus importants sont sans doute la concentration des polluants et le pH de la solution. Les variables indépendantes sélectionnées sont donc : la concentration totale initiale du mélange de BM et de MO (C_t) (notée X₁), le pH de la solution (noté X₂) et le rapport des concentrations initiales: $r = \frac{[BM]_i}{[MO]_i}$ (noté X₃).

Le temps de contact adsorbat-adsorbant fixé à 60 min, correspond au temps nécessaire pour atteindre l'équilibre. Les autres conditions opératoires sont identiques à celles des études précédentes pour l'adsorption en solution des mono constituants.

Selon le plan de Box Behnken, les trois niveaux de variation des trois paramètres : bas (-1), centre (0) et haut (+1), sont indiqués dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1 : intervalles de variation des conditions opératoires (ou domaine d'étude).

Variables	Niveaux		
	-1	0	+1
X ₁ : C _t (mg/L)	0,1	10,05	20
X ₂ : pH (a.u.)	2	5,5	9
X ₃ : r (%)	0	50	100

Comme la programmation des essais est réalisée selon le plan Box-Behnken à trois niveaux et à trois facteurs, 15 expériences sont nécessaires au minimum. La modélisation du processus d'adsorption des deux constituants en mélange binaire est basée sur l'élaboration des équations de régression reliant la réponse (rendement ou quantité adsorbée) en fonction des 3 paramètres sus cités. Les valeurs des coefficients de ces équations ainsi que les tests statistiques sont effectués à l'aide du logiciel Minitab (Version 17).

IV.3.2 Élaboration du modèle

La réponse à modéliser dans cette étude est le rendement d'adsorption global R(%) du BM et du MO sur le photocatalyseur 2GO/TiO₂. La relation entre cette réponse et les trois variables opératoires est modélisée grâce à l'équation quadratique suivante :

$$Y = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + a_{11}X_1^2 + a_{22}X_2^2 + a_{33}X_3^2 + a_{12}X_1X_2 + a_{13}X_1X_3 + a_{23}X_2X_3 \quad \text{IV.2}$$

Y est la réponse calculée, a_0 est l'ordonnée à l'origine, a_1, a_2, a_3 sont des coefficients linéaires, a_{11}, a_{22}, a_{33} sont des coefficients quadratiques et a_{12}, a_{13}, a_{23} sont des coefficients interactifs.

La réponse à modéliser dans cette étude est le rendement d'adsorption global R(%) du BM et du MO sur le photocatalyseur 2GO/TiO₂. La matrice des expériences du tableau IV.2 rassemble les 15 essais réalisés en duplicata et les rendements mesurés à l'équilibre correspondants.

Tableau IV.2 : Matrice des expériences avec les facteurs codés et non codés.

N ₀	X ₁	X ₂	X ₃	C _t (mg/L)	pH	r (%)	Y _e (%)
01	-1	-1	0	0,1	2	50	64
02	+1	-1	0	20	2	50	15
03	-1	+1	0	0,1	9	50	26
04	+1	+1	0	20	9	50	49
05	-1	0	-1	0,1	5,5	0	88
06	+1	0	-1	20	5,5	0	50
07	-1	0	+1	0,1	5,5	100	88
08	+1	0	+1	20	5,5	100	14
09	0	-1	-1	10,05	2	0	03
10	0	+1	-1	10,05	9	0	23
11	0	-1	+1	10,05	2	100	29
12	0	+1	+1	10,05	9	100	13
13	0	0	0	10,05	5,5	50	38
14	0	0	0	10,05	5,5	50	39
15	0	0	0	10,05	5,5	50	33

Les trois dernières lignes de cette matrice sont relatives aux essais au centre du domaine, c'est-à-dire pour une concentration totale initiale de 10,05mg/L, un pH de 5,5 et un rapport BM/MO de 50%.

IV.3.3 Analyse statistique

IV.3.3.1 Estimation des coefficients

Les valeurs des coefficients de l'équation de régression, des erreurs standards (ou écart-type), du test de Student T et de la P-value correspondante sont regroupées dans le tableau IV.3.

Tableau IV.3 : Estimation des coefficients par régression pour la réponse R

coefficient	valeur	Ecart-type	t de Student	P-value
Constante	34,03	5,34	6,37	0,000
C_t	-17,37	3,43	-5,06	0,000
pH	1,01	3,43	0,30	0,771*
r%	-1,59	3,27	-0,49	0,633*
C_t^2	25,82	4,93	5,24	0,000
pH^2	-19,04	4,93	-3,86	0,001
r^2	1,75	4,93	0,36	0,726*
$C_t \cdot pH$	15,53	5,07	3,06	0,006
$C_t \cdot r$	-7,94	4,63	-1,72	0,102*
$pH \cdot r$	-8,18	4,63	-1,77	0,093*

Quand l'étendue des essais est plutôt restreinte comme c'est notre cas, le coefficient de détermination R^2 n'est pas adapté pour juger de la validité d'un modèle. On utilise plutôt le coefficient de détermination ajusté (R^2_{aj}) déjà défini au chapitre II. Les valeurs des coefficients de détermination R^2 et R^2_{aj} sont respectivement égales à 83% et 75%. On peut donc avancer que 75% des réponses mesurées sont expliquées par le modèle. Par contre, le coefficient de détermination prédit, R^2_{pred} de 54%, signifie que seules 54% des réponses futures peuvent être théoriquement prédites par ce modèle.

Pour évaluer l'importance d'un coefficient, la théorie des statistiques compare ce coefficient à son écart-type qui est appelé le t de Student [1]. À partir de ce dernier, on peut évaluer la probabilité que le coefficient soit nul c'est à dire sans importance ou non significatif. Cette probabilité est la p-value. Si le p-value est inférieur à 0,05, le coefficient est influent dans 95% des cas. Si la p-value est proche de 1 ou supérieure à 0,05, le coefficient est proche de 0 et donc négligeable. Si la p-value possède une valeur intermédiaire, le coefficient est peut-être légèrement significatif ou non significatif.

Les * rajoutées à côté des valeurs des p-value dans le tableau ci-dessus, indiquent que les coefficients correspondants ne sont pas significatifs. Les p-value des effets linéaire et quadratique de la concentration totale initiale ainsi que celui du carré du pH très faible devant 0,05 (<0.001), indiquent que l'influence de ces paramètres est très importante. L'interaction C_t -pH a un effet déterminant puisque la p-value qui lui correspond est égale à 0,006 < 0,05.

Les Coefficients ayant une P-value supérieur à 0,05 n'affectent pas le rendement (*). Ainsi, dans les intervalles délimitant le domaine physique de ces expériences, le rapport r% entre les concentrations des deux colorants semble ne pas influencer de manière significative sur le rendement d'adsorption global.

IV.3.3.2 Analyse de la Variance (ANOVA)

La validation de l'équation du modèle est vérifiée grâce à l'analyse des variances (ANOVA) présentée dans le tableau ci-dessous.

La comparaison de la variance de reproductibilité ou de l'erreur pure à celle des résidus permet d'estimer si le modèle choisi ne présente pas de biais. Ce test est aussi appelé 'manque d'ajustement' (Lack- of -fit). Le modèle ne présente pas de biais si l'erreur d'ajustement est négligeable devant l'erreur expérimentale ou aléatoire. Dans ce cas, la probabilité du test du « manque d'ajustement est significative (p-value >0,05). Alors que dans le cas contraire, le modèle postulé présente un biais et la p value correspondante est <0,05. L'équation choisie ne peut alors être utilisée pour modéliser la réponse.

La comparaison de la variance résiduelle à celle de régression permet de vérifier si l'équation du modèle est adéquate et donc si la part des variations données par le modèle est significativement différente de celle des résidus. Si la p-value correspondant à ce test est <0,05, la régression est globalement significative et le modèle est adéquat.

Tableau IV.4 : L'analyse des variances du modèle

Source	ddl	F-Value	P-value
Modèle	9	10.41	0.000
Linaéire	3	8.62	0.001
Ct	1	25.61	0.000
pH	1	0.09	0.771*
r	1	0.24	0.633*
Quadratique	3	15.98	0.000
Ct*Ct	1	27.47	0.000
pH*pH	1	14.94	0.001
r*r	1	0.13	0.726*
Intéraction	3	5.15	0.009
Ct*pH	1	9.39	0.006
Ct*r	1	2.95	0.102*
pH*r	1	3.13	0.093*
Manque d'ajustement	3	9.49	0.001

Sur la base de l'intervalle de confiance fixé à 95% et d'après les résultats de l'ANOVA ci-dessus, on peut avancer que le modèle peut expliquer les observations expérimentales car la p-value de la régression est très inférieure à 0,05. L'équation de régression qui a été choisie décrit donc bien la relation du rendement d'adsorption du BM et MO en solution binaire en fonction de la concentration totale et du pH de la solution.

La p-value correspondant au test du manque d'ajustement ou lack of fit est égal à $0,001 < 5\%$, le modèle présente donc un biais et le modèle ne semble pas conforme exactement à la réalité.

Néanmoins, comme le montre la figure ci-dessous donnant les valeurs du rendement prédites par le modèle en fonction des valeurs expérimentales, les points expérimentaux sont dispersés autour de la bissectrice et la distribution des erreurs semble aléatoire. Ainsi, on peut a priori utiliser le modèle.

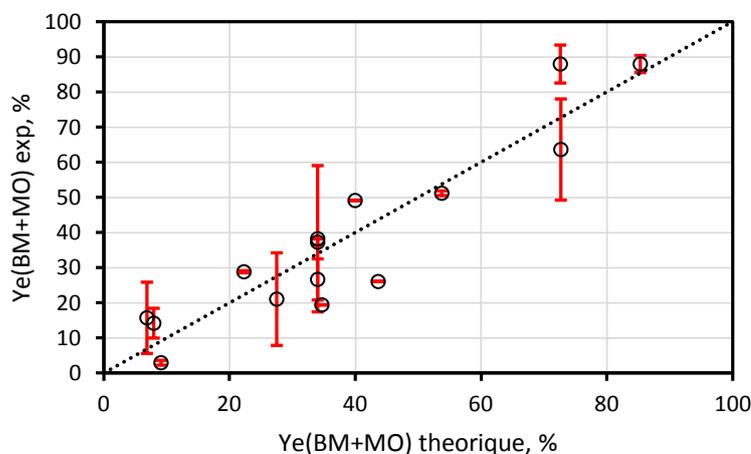


Figure IV.6. Comparaison des rendements d'adsorption expérimental et théorique du mélange BM et MO sur le composite 2GO/TiO₂.

De l'observation des diagrammes des résidus de la figure IV.7 suivante, il est aisé de conclure que le modèle peut très bien représenter la relation du rendement en fonction des 3 paramètres choisis étant donné que les résidus suivent une loi normale donc aléatoire ; que les erreurs ne changent pas suivant l'ordre des essais et que les résidus sont dispersés uniformément en fonction des valeurs estimées.

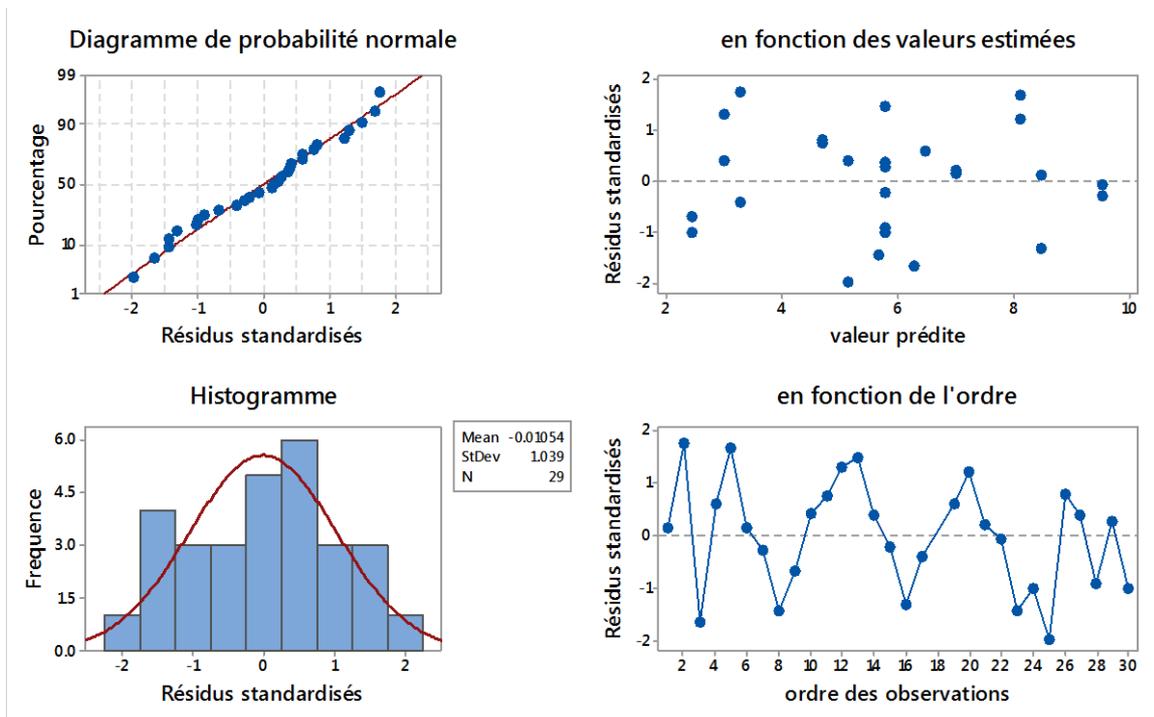


Figure IV.7 Diagramme des résidus pour le rendement à l'équilibre

Sur la base de l'analyse de tous les résultats statistiques, on peut conclure que le modèle quadratique est adéquat et approprié pour décrire la variation du rendement d'adsorption en fonction des paramètres choisis. Après élimination des coefficients non significatifs du modèle précédemment postulé, la nouvelle équation en termes de variables non codées prend la forme suivante :

$$Y_e(\%) = 54.5 - 9.41 Ct + 13.02 pH + 0.2603 Ct^2 - 1.558 pH^2 + 0.442 Ct * pH$$

IV.3.4 Effets principaux et d'interactions

Les effets de la concentration initiale du mélange (BM+MO), du pH de la solution et du rapport des concentrations initiales sur la variation de la réponse (R%) sont présentés sur la figure IV.8.

Certaines variables ont un effet positif sur la réponse, d'autres un effet négatif tandis que d'autres, un effet presque nul (donc non significatif). Un coefficient positif indique que

l'augmentation du facteur correspondant fait croître la réponse, alors que lorsqu'un coefficient est négatif, la réponse décroît avec l'accroissement du paramètre.

Sur la figure IV.8, la réponse moyenne théorique est tracée en fonction des 3 paramètres. Rappelons que les coefficients correspondants à C_t et C_t^2 sont très significatifs et ont des valeurs respectivement négatives et positive. L'allure de variation du rendement est une parabole dont le sommet est en bas. La variation du rendement en fonction de la concentration totale en colorants passe donc par un minimum aux environs de 12mg/L. Par contre, l'allure du rendement en fonction du pH est une parabole dont le sommet est en haut. Le rendement passe par un maximum aux environs du pH = 6.

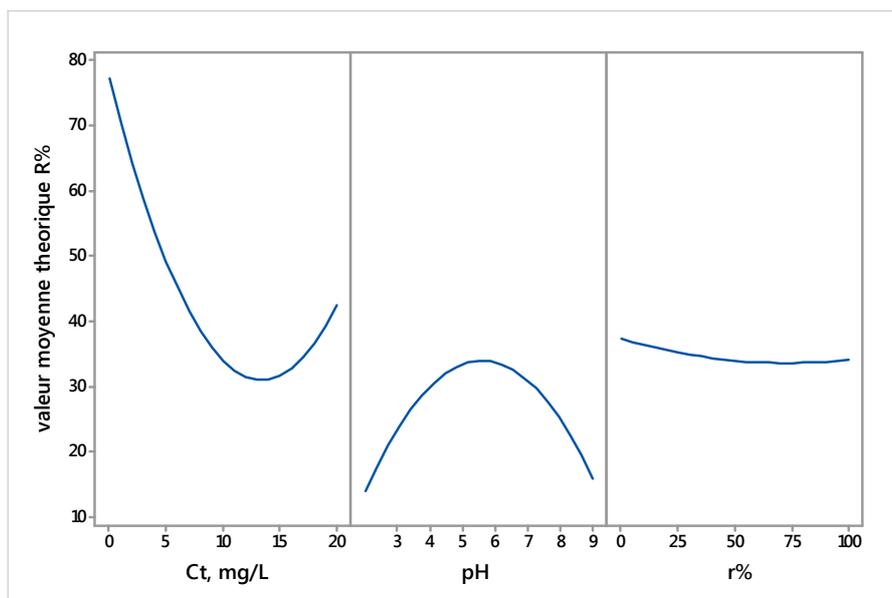


Figure IV.8 : Variation du rendement théorique d'adsorption en fonction des trois paramètres.

De l'examen de la figure ci-dessus, on remarque la très faible variation du rendement en fonction du rapport r des concentrations initiales des deux colorants, ce qui est conforme à sa p value >0,05 précédemment constatée dans les tables des coefficients et de l'ANOVA.

D'après toujours les analyses statistiques, la seule interaction dont dépend le rendement est celle entre la concentration et le pH.

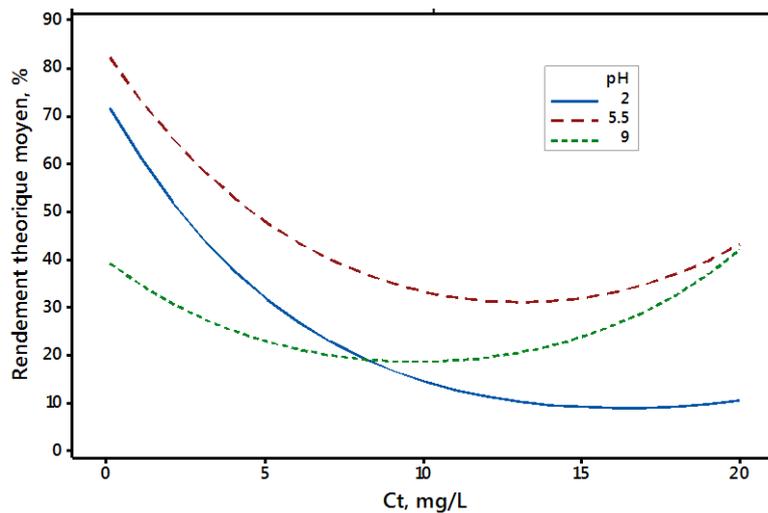


Figure IV.9a : Effet d'interaction concentration totale et pH sur le rendement théorique moyen.

L'effet d'interaction de deux paramètres sur la réponse indique que le sens de variation de celle-ci en fonction du premier paramètre dépend du niveau pris par le deuxième. Ainsi, l'influence combinée de la concentration totale du mélange BM + MO et du pH de la solution ($C_t \cdot \text{pH}$) est pris en compte dans l'équation de régression avec un coefficient de signe positif très significatif. Cela peut s'interpréter par le fait que si le pH est basique, le rendement est plus élevé quand C_t est élevée, par contre dans les solutions plus diluées, un pH acide est plus favorable à l'adsorption. Notons que l'effet d'interaction pH-r est de moindre importance, mais le signe négatif du coefficient qui lui correspond dans l'équation du modèle indique que si $r=0$ (MO seul) le rendement est plus élevé dans une solution basique alors que si $r=100$ (BM seul), un pH acide est plus bénéfique (voir figure VI.9b).

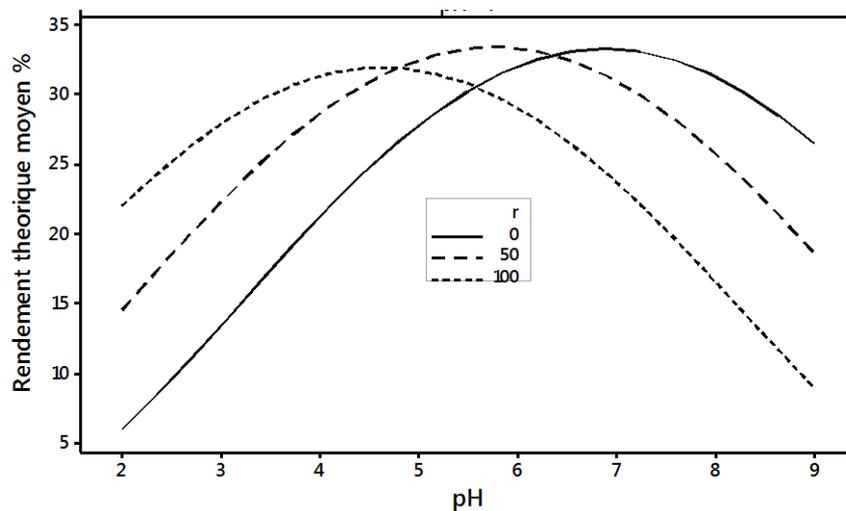


Figure IV.9b : Effet d'interaction r-pH sur le rendement théorique moyen.

IV.3.5 Optimisation

Les valeurs optimales des paramètres assurant un rendement maximal sont déterminées en résolvant un système de trois équations à trois inconnues issues par dérivation de l'équation de régression du rendement. De l'examen de la figure IV.10, un rendement maximal de 91,21% peut être atteint sous les conditions opératoires suivantes:

- Concentration totale BM + MO : $C_t = 0,1$ mg /L.
- pH de la solution : pH= 3,27.
- $r = 100\%$ (dans la solution de BM pur).

.Les autres solutions possibles sont regroupées en bas de la même figure.

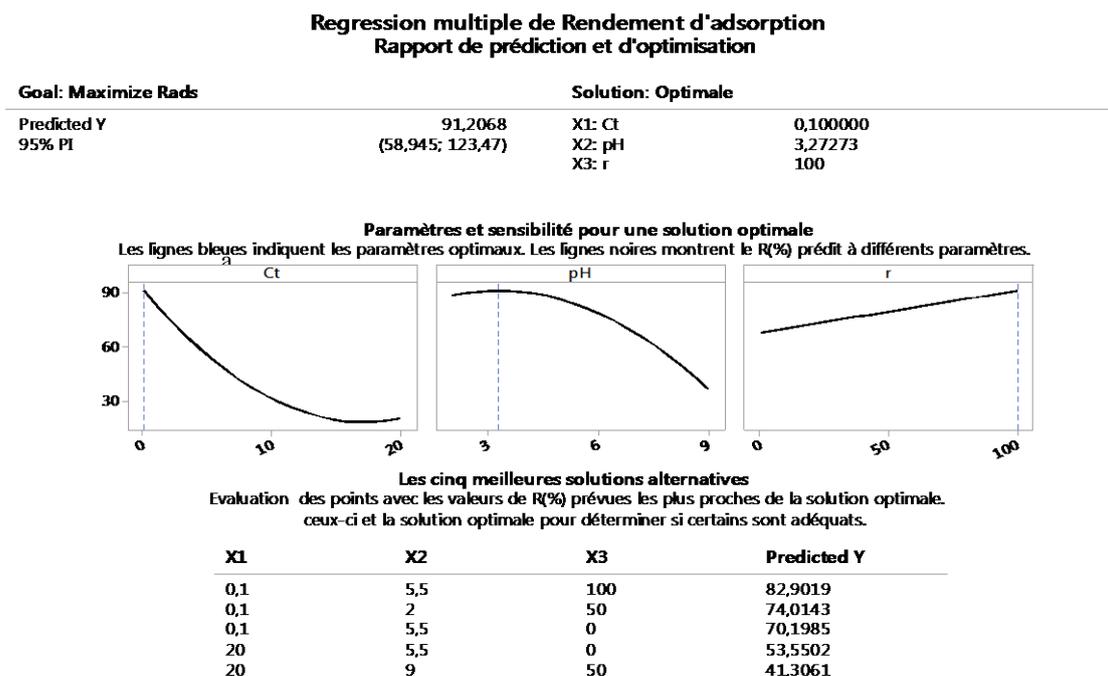


Figure IV.10 Valeurs des conditions opératoires optimales assurant le meilleur rendement d'adsorption

Ainsi dans une solution équimolaire en BM et MO ($r=50\%$), le rendement maximal de 71% est obtenu si la concentration totale est de 0,1mg/L et un pH de 2.

IV.4 Adsorption de l'amoxicilline (AMX)

Dans l'étude qui suit, on s'est intéressé uniquement au pouvoir d'adsorption de l'oxyde de graphène vis-à-vis d'un résidu pharmaceutique : amoxicilline (AMX). Les essais sont réalisés en réacteur batch à la température ambiante sur la base de la méthodologie des surfaces de réponse. Dans ce but, deux facteurs influents ont été pris en compte: la

concentration d'oxyde de graphène en suspension [GO] et la concentration initiale de l'amoxicilline, [AMX]). Un plan composite centré à 5 niveaux a permis l'élaboration de l'équation du modèle et pour l'optimisation du rendement d'adsorption.

IV.4.1 Modélisation

Rappelons que les plans composites centrés se prêtent au déroulement séquentiel d'une étude. La première étape consiste à appliquer un plan factoriel complet à deux niveaux avec interaction, complété par des points au centre du domaine d'étude. Quand les tests de validation du modèle sont positifs, l'étude s'achève, sinon, des essais supplémentaires sont entrepris pour établir un modèle de second degré.

a- Programmation des essais

Le nombre d'expériences nécessaires selon le plan choisi est réparti comme suit :

- Points du plan factoriel $N_f = 4$
- Points au centre: $N_0 = 5$
- Points axiaux: $N_a = 4$ ($\alpha: 1,41421$).

Selon ce plan composite centré iso variant par rotation, 13 essais au total sont donc nécessaires, soit un nombre total d'expériences de 26 avec la répétition du plan complet.

b- Choix des réponses

Les trois variables dépendantes choisies dans le cadre de cette étude sont la quantité adsorbée q_e , le rendement d'adsorption, Y_e et le pH final de la solution à l'équilibre. Deux de ces variables, q_e et pH, sont transformées pour cette modélisation pour contourner le problème de non linéarité.

Les trois réponses retenues sont donc les suivantes :

- La quantité adsorbée de l'amoxicilline par gramme de GO, définie par (q_e (mg/g)):

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) * V}{m} \quad \text{IV. 3}$$

C_0 : Concentration initiale de l'AMX (mg/L) ;

C_e : Concentration de l'AMX à l'équilibre (mg/L) ;

m : Masse de GO (g)

V : Volume de la solution (L)

- Le rendement d'adsorption ou à l'équilibre Y_e (%)

$$Y_e = \frac{C_0 - C_e}{C_0} * 100 \quad \text{IV. 4}$$

- Le pH de la solution à l'équilibre sachant qu'il a été fixé au début des expériences à 8.

IV.4.2 Matrice des essais

Les réponses ($\ln(q_e)$, Y_e (%), $\ln(\text{pH})$) ont été mesurées pour les 26 essais du plan avec répétition (voir matrice des essais ci-dessous). Chaque essai correspond à une combinaison des 2 paramètres [AMX] et [GO] sur les cinq niveaux de variation. Le pH de la solution initial est de 8. L'ensemble des résultats du plan d'expériences est rassemblé dans le tableau IV.5.

Tableau. IV.5 Matrice des expériences du plan composite iso-variant par rotation (factoriel complet 2^2 , 4 essais en étoile et 5 essais au centre) avec les valeurs moyennes des trois réponses

N°	[AMX] (mg/L)	[GO] (g/L)	Y_e (%)	q_e mg/g	pH
1	20,25	0,72	56,4	15,91	3,6
2	69,75	0,72	40,7	33,07	7,4
3	20,25	1,78	96,3	10,87	3,1
4	69,75	1,78	71,2	27,71	3,0
5	10,00	1,25	100,0	8,13	3,2
6	80,00	1,25	34,6	22,18	4,2
7	45,00	0,50	37,6	34,74	4,1
8	45,00	2,00	78,4	18,01	3,3
9	45,00	1,25	64,8	23,60	3,7
10	45,00	1,25	72,7	26,23	3,3
11	45,00	1,25	64,4	23,29	3,4
12	45,00	1,25	76,4	27,52	3,4
13	45,00	1,25	61,5	22,38	3,2

Si on utilisait les réponses telles quelles, les régressions linéaires ne sont pas adéquates. Une solution pour contourner ce non linéarité est apportée par la transformation de Box-Cox. Les formes linéaires les plus adaptées des nouvelles réponses sont alors déduites par Minitab17 : au lieu de q_e , Y_e et pH, on utilisera $\ln q_e$, $\ln Y_e$ et $\ln \text{pH}$.

IV.4.3 Estimation des coefficients des équations de régression

Les valeurs des coefficients dans les équations de régression pour chacune des réponses sont déterminées par minimisation de l'erreur entre les données expérimentales et les modèles sur la base de la méthode des moindres carrés.

Les effets codés (linéaires, quadratiques et d'interaction), les erreurs standards, les quantiles de la loi de Student pour le niveau de signification de 0,05 et les p-value correspondantes sont regroupés dans le tableau ci-dessous. Ces calculs ont été exécutés par Minitab 17 qui fournit en plus les tests de significations des coefficients ainsi que l'Analyse de la Variance (voir tableaux ci-dessous).

Tableau IV.6 Valeurs estimées des coefficients (unités codées) des équations des trois modèles

Réponses → coefficients↓	Ln qe		Ln Ye		Ln pH	
	Coef	p-value	Coef	p-value	Coef	p-value
Cte	3,1989	0,000	4,2144	0,000	1,2230	0,000
[AMX]	0,3937	0,000	-0,2554	0,000	0,1316	0,000
[GO]	-0,2024	0,000	0,2494	0,000	-0,1723	0,000
[AMX]*[AMX]	-0,2621	0,000	-0,0279	0,280*	0,0568	0,062*
[GO]*[GO]	0,0139	0,523*	-0,0995	0,001	0,0561	0,065*
[AMX]*[GO]	0,0183	0,523*	-0,0264	0,435*	-0,1939	0,000

* : coefficient non significatif

Les trois équations des modèles sont données par Mintab 17 en termes de variables non codées (échelle naturelle) :

$$\ln(Ye) = 3,331 - 0,004 [AMX] + 1,447 [GO] - 0,000046 [AMX]^2 - 0,355 [GO]^2 - 0,002 [AMX]*[GO]$$

$$\ln(qe) = 2,249 + 0,0527 [AMX] - 0,568 [GO] - 0,000428 [AMX]^2 + 0,049 [GO]^2 + 0,001 [AMX]*[GO]$$

$$\ln(pH) = 1,058 + 0,0154[AMX] - 0,159 [GO] + 0,000093 [AMX]^2 + 0,199 [GO]^2 - 0,01477 [AMX]*[GO]$$

La signification des coefficients est vérifiée par le test de Student et/ou par le test de Fisher. Un coefficient est dit significatif, s'il est significativement différent de zéro pour un degré de

confiance de 95%. Pour les trois réponses, les coefficients des effets linéaires (principaux) de [AMX] et [GO] sont tous les deux significatifs car leurs p-value <0,05.

III.4.4 Analyse des Variances:

L'analyse des variances permet de valider les équations de régression des modèles postulés grâce aux tests de Fischer-Snedecor. Les résultats de ces calculs sont regroupés dans les tables ANOVA (Tableau B.1).

Les valeurs des tests de Fischer et des p-value (<0,05) correspondant à la signification globale de la régression indiquent que les modèles pour les trois réponses sont adéquats. Grace à l'ANOVA, il est aussi possible de vérifier la validation des équations linéaire, quadratique ou d'interaction des 3 modèles. Les p-valeurs correspondant à l'équation avec interaction sont toutes supérieures à 0,05 à l'exception de celle du pH. Le pH final de la solution est donc tributaire de l'influence simultanée et interactive des deux paramètres.

La valeur de la p-value due au manque d'ajustement est supérieure à 0,05 pour la réponse q_e mais inférieure à 0,05 pour les 2 autres réponses ; Cela confirme que le modèle de q_e est bien choisi alors que les modèle du pH final et de Y_e indique la présence de biais. Cependant, en plus de l'ANOVA, la qualité du modèle prédit est aussi évaluée par le coefficient de détermination. Les modèles de régression permettent de retrouver environ 96%, 91% et 78% des valeurs mesurées des réponses q_e , Y_e et pH final respectivement. Ces modèles prévoient 95%, 87% et 66% des réponses futures de q_e , Y_e et pH final respectivement. Ces résultats sont confirmés par la droite passant par l'origine obtenue par la comparaison des réponses prédites par les modèles à celles mesurées expérimentalement (figure IV.10)

Tableau IV.7 Coefficients de détermination pour les trois modèles.

	q_e (mg/g)	Y_e (%)	pH
R² (%)	97,03	92,55	83,12
R² ajusté (%)	96,29	90,68	78,89
R² prévisionnel(%)	95,36	87,43	66,02

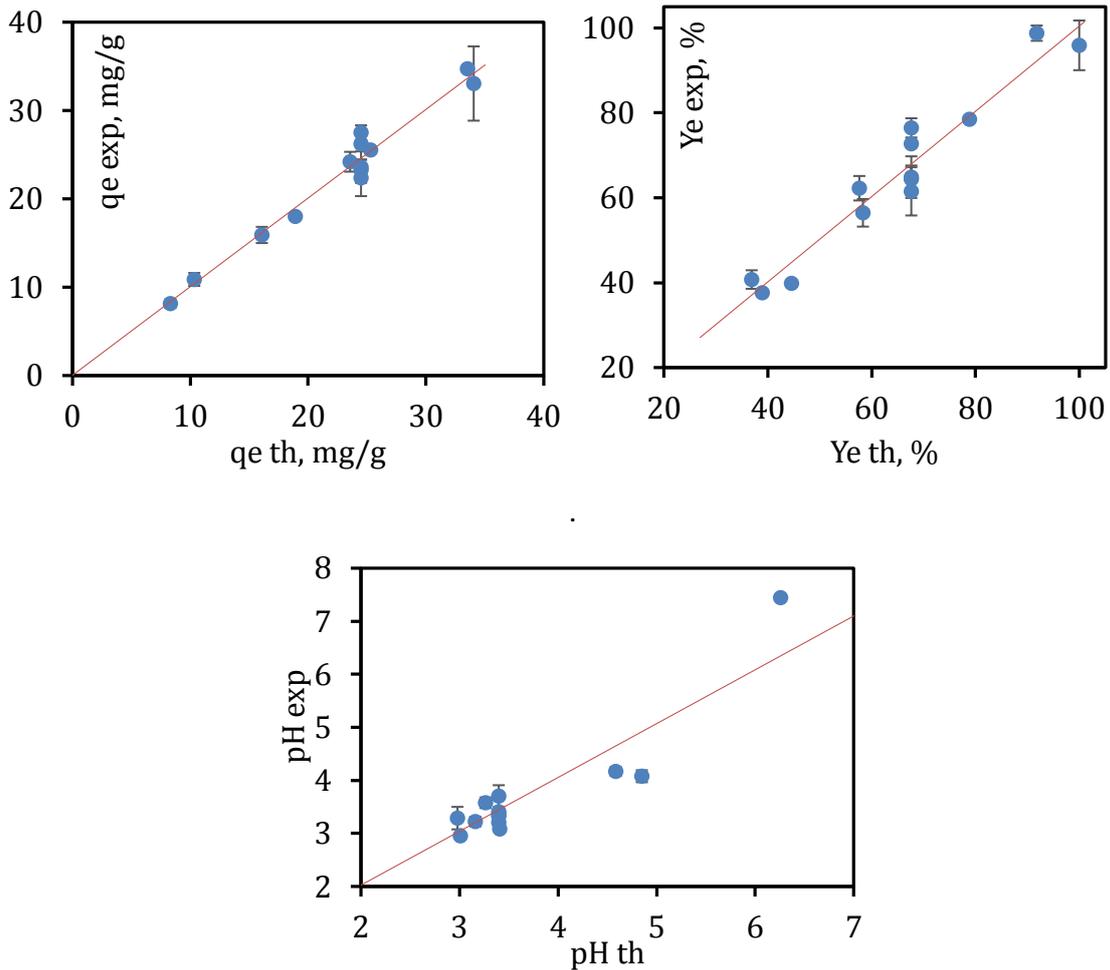


Figure IV.11 Valeurs des réponses expérimentales en fonction des valeurs théoriques prédites par les trois modèles de régression

En conclusion, on a pu vérifier que les modèles linéaires sont bien adaptés dans l'ensemble pour rendre compte de la variation de chacune des réponses en fonction de [AMX] et [GO].

IV.4.5 Tracé des courbes des iso-réponses

Les courbes de contour suivantes sont tracées par exploitation des équations de régression ci-dessus. De l'observation de ces courbes, il est facile de délimiter les zones de variation optimale de ces réponses. Sur ces graphes, les zones en vert foncé correspondent aux valeurs maximales des réponses alors que les zones en bleu foncé aux valeurs minimales. Les lignes de contour parallèles pour la réponse de Ye% indiquent que cette réponse évolue linéairement avec les deux paramètres opératoires et qu'il n'existe aucune interaction entre les deux variables.

On remarque aussi que la quantité adsorbée la plus élevée d'AMX, $q_e > 35$ (mg/g) peut être obtenue pour les faibles teneurs en GO et des concentrations en AMX proches de 50 à 79 mg/L. Le rendement d'élimination d'AMX, $Y_e(\%)$ est au contraire sera d'autant plus élevé pour les suspensions concentrées en GO et pour les solutions diluées en AMX. Et pour avoir un pH final basique, il devient préférable de travailler à une concentration d'amoxicilline la plus élevée et la concentration d'oxyde de graphène minimale.

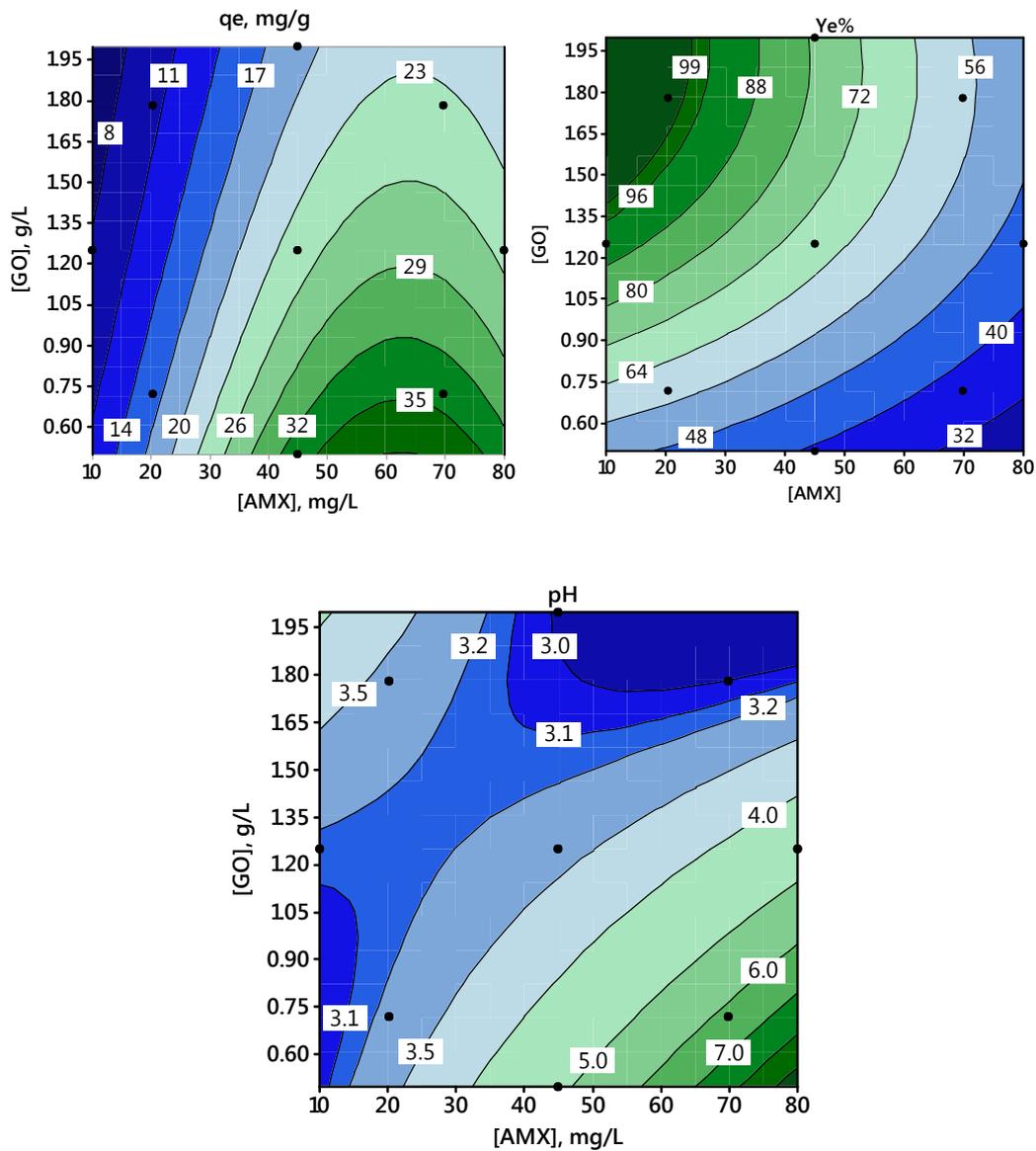


Figure. IV.12 : Les courbes de contour pour les trois réponses.

IV.4.6 Diagrammes des effets principaux et d'interaction

IV.4.6.1 Effets principaux

Sur la figure IV.13a, sont tracés les diagrammes des effets principaux des trois réponses obtenues grâce aux valeurs moyennes des mesures Théoriques.

De façon générale, l'effet de l'AMX est négatif sur le rendement alors qu'il est positif sur la quantité adsorbée et sur le pH. D'un autre côté, le signe du coefficient de GO est positif pour le rendement alors qu'il est négatif pour les deux autres réponses.

Les figures ci-dessous montrent que le rendement de l'élimination de l'AMX est plus avantageux en solution diluée en AMX et concentrée en suspension de GO. Donc le meilleur rendement est obtenu pour des concentrations en AMX de 10mg/L et une concentration de GO élevée de 1,5g/L.

Ainsi pour assurer une grande quantité adsorbée, il faut privilégier les faibles concentrations des suspensions de GO, car par définition, qe est inversement proportionnel à la masse de GO. Une teneur élevée de [AMX] contribue aussi à l'augmentation de la quantité adsorbée et du pH de la solution. Par ailleurs, la quantité adsorbée passe par un maximum en fonction de la concentration d'amoxicilline aux environs de 62 mg/L.

Par contre, leurs effets quadratiques et d'interaction ne contribuent pas tous au changement des trois réponses (voir le tableau ci-dessus).

Ainsi, on observe la diminution du rendement avec l'accroissement de la teneur en AMX en solution. Le contraire est observé, pour les autres réponses.

Le pH de la solution diminue avec l'augmentation de la concentration de GO. Cela est peut-être lié au pH de surface des particules, qui peuvent induire une modification du pH de la solution si leur quantité est suffisamment élevée ; il est intéressant de remarquer que le pH final de la solution devient plus acide dans les solutions diluées en AMX et concentrée en GO.

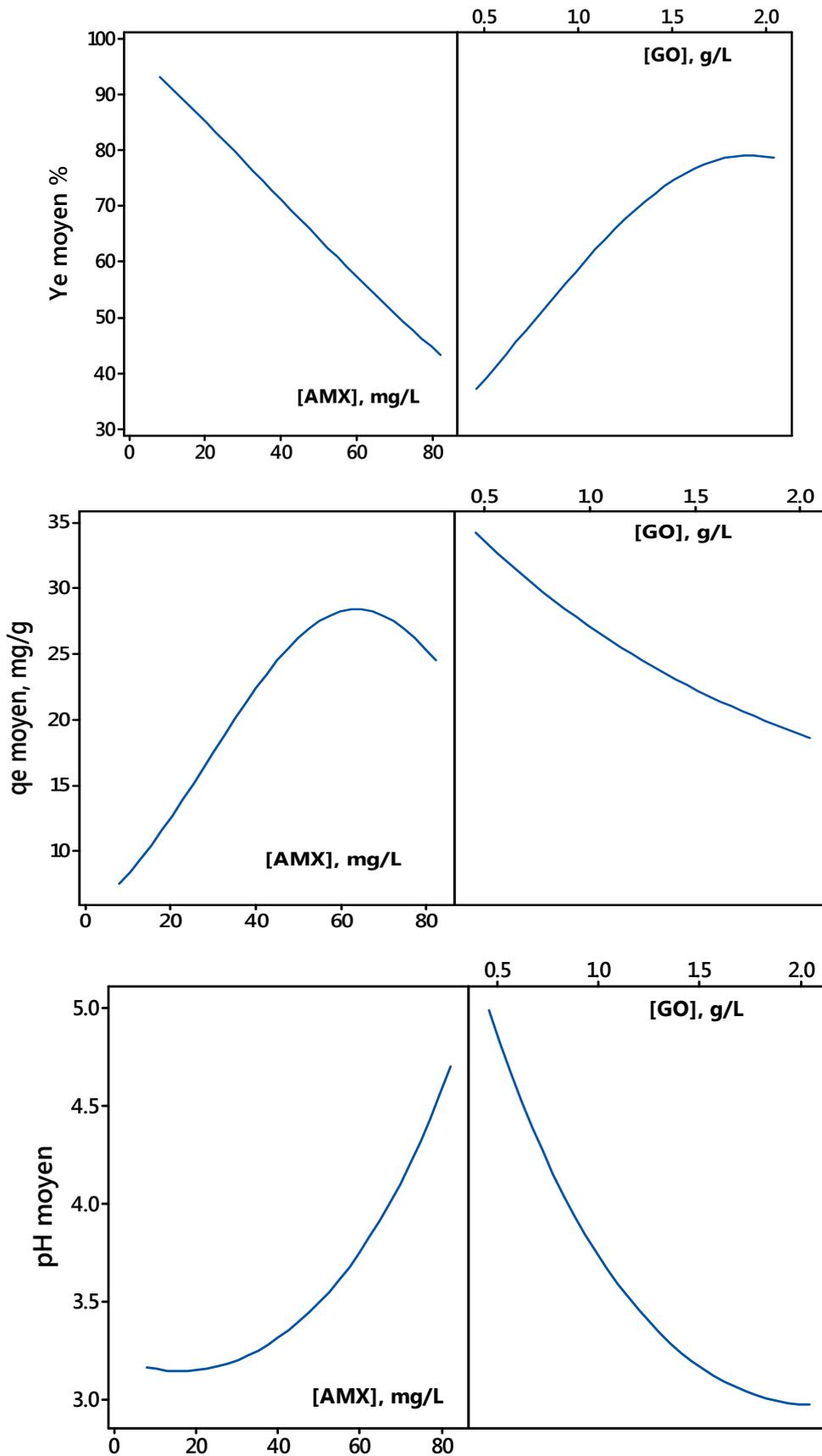


Figure IV.13a Diagrammes des effets principaux pour les trois réponses.

IV.4.6.2 Effets d'interaction

Sur la figure IV.13b on a rassemblé les courbes donnant les effets d'interaction entre la concentration de l'amoxicilline et l'oxyde graphène sur les différentes réponses. De l'examen de ces diagrammes, il ressort que seul le pH est dépendant de l'interaction AMX-GO.

Rappelons aussi que le signe du coefficient (unité codée) correspondant à cette interaction est négatif. Ainsi pour obtenir une solution à pH basique, par exemple, la concentration de l'AMX doit être concentrée et la teneur en GO faible. Sur les diagrammes des deux autres réponses, le parallélisme des lignes est synonyme de l'inexistence d'interaction. Le choix de la teneur en AMX (ou en GO) ne dépend pas de la valeur prise par le deuxième paramètre.

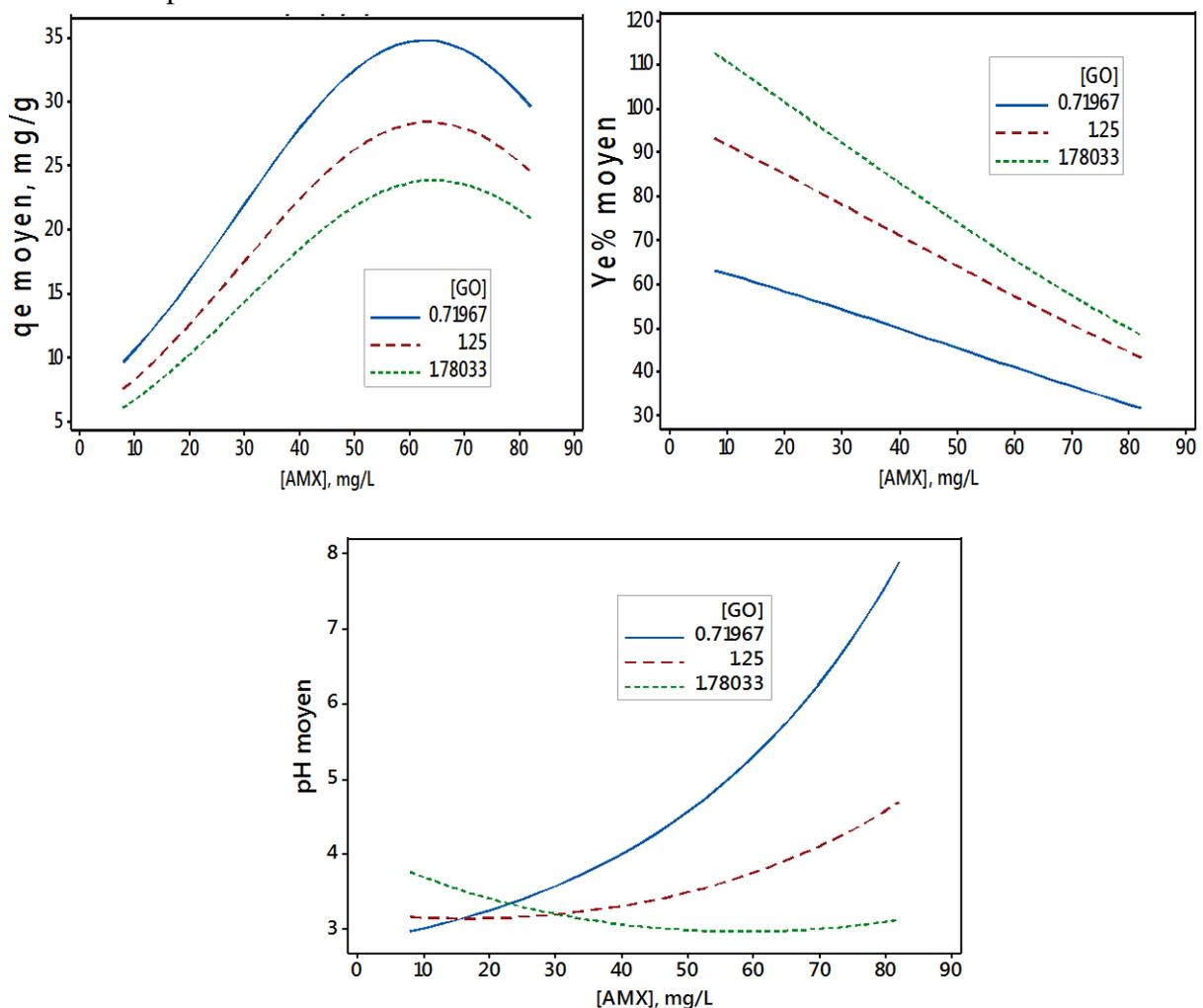


Figure IV.13b Diagrammes des effets d'interaction pour les trois réponses.

Pour les faibles concentrations de la suspension de l'adsorbant, le pH final augmente rapidement avec la teneur en AMX en solution, il passe d'un pH fortement acide aux environs

de 10mg/L de l'AMX à un pH basique pour 80mg/L. Alors qu'en présence d'une forte concentration en particules de GO, le pH devient plus acide dans les solutions plus concentrées en AMX.

IV.4.7 Optimisation

D'après ce qui précède, la quantité adsorbée d'AMX est meilleure lorsque la concentration de la suspension est minimale et la teneur en AMX est maximale. D'un autre, coté, de ce qui précède, le pH de la solution évolue aussi en fonction de ces deux paramètres. Or il est toujours souhaitable de travailler à pH neutre et dans le cas du procédé d'adsorption de l'AMX sur l'GO, il s'avère que le pH basique est plus adapté. Dans ce cas, l'optimisation consiste à maximiser le rendement et la quantité éliminée. Les valeurs optimales des paramètres :

$$[\text{AMX}]_{\text{opt}}=46,77 \text{ mg/L}$$

$$[\text{OG}]_{\text{opt}}= 1,53\text{g/L}$$

Garantissent une quantité adsorbée maximale $q_e=22,72$ mg de l'AMX par g de l'GO, et un rendement maximal $Y_e =73,63\%$.

PARTIE II : ETUDE CINETIQUE

La cinétique d'adsorption des trois polluants sur les différents adsorbants été étudiée en fonction des conditions opératoires en explorant les modèles couramment utilisés dans le domaine. Dans la présente partie, l'investigation porte sur l'effet de la concentration en GO sur le comportement dynamique du processus d'adsorption. En plus des modèles de cinétique classique et fractale (de pseudo-premier ordre (PPO), de pseudo second ordre (PSO), ..) d'autres modèles inspirés du génie chimique (transfert de masse, réaction chimique, adsorption), ont été appliqués aux données expérimentales.

Le coefficient de corrélation (R^2) et les erreurs relatives moyennes (ARE (%)) et quadratiques moyennes (RMSE(%)) ont été calculées pour chacun des modèles afin de pouvoir les valider. En outre, l'évolution des paramètres de ces modèles, comme les constantes de vitesse ou les coefficients de transfert de matière, a été étudiée en fonction des conditions opératoires.

IV.5.1. Modèles basés sur la cinétique chimique :

La cinétique d'adsorption joue un rôle majeur dans la conception, l'optimisation et les performances d'un procédé d'adsorption, qui est lui-même dépendant des caractéristiques physiques et chimiques de l'adsorbant et des conditions opératoires régissant les expériences d'adsorption [2]. Les paramètres des deux modèles, pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre, ont été estimés par ajustement des données expérimentales à l'aide des équations linéarisées décrites dans la partie théorique. Dans ce qui suit, nous présenterons les résultats de cette modélisation pour les trois molécules de polluant sus citées.

IV.5.1.1. Bleu de méthylène :

Dans le tableau B.2 de l'annexe B sont rassemblées les valeurs des constantes de vitesse des modèles PPO et PSO, les valeurs théoriques des quantités adsorbées à l'équilibre ainsi que les valeurs de R^2 , ARE et RMSE. Il ressort de l'examen de tableau B.2 (annexe B) et de la figure IV.14a ci-dessous; qu'en général, les résultats des simulations des deux modèles sont très proches des données expérimentales.

Cependant, les valeurs de la quantité adsorbée à l'équilibre (q_{exp}) sont significativement différentes des valeurs calculées par le modèle PPO et PSO. On remarque que le modèle PPO est rejeté pour les matériaux GO et 10GO/TiO₂ car il n'explique pas les observations expérimentales. Par contre; pour les teneurs en masse de GO de 2%, 5%, 15%, 30% et TiO₂, le modèle PPO est meilleur que le PSO.

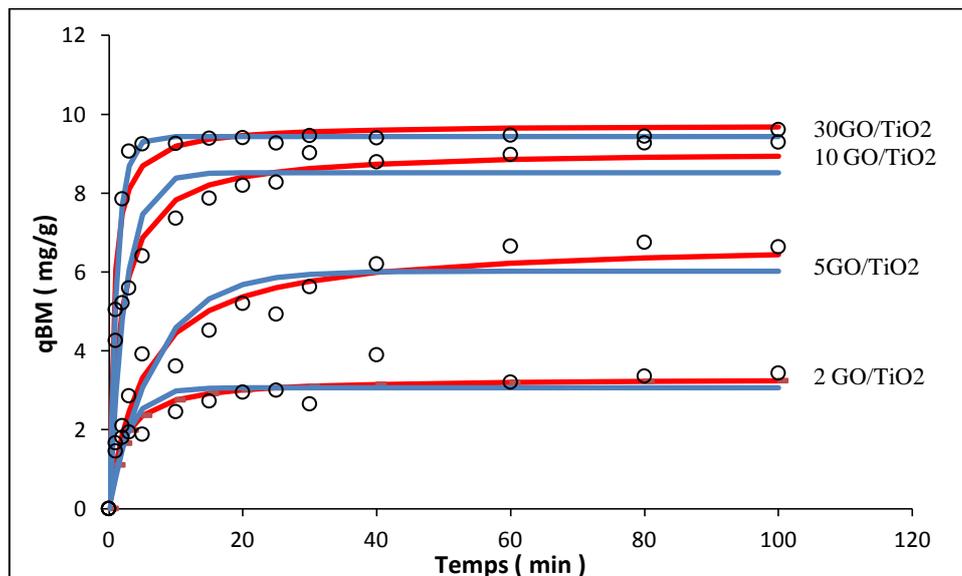


Figure IV.14a Variation de la quantité adsorbée du BM sur quatre adsorbants xGO/TiO₂ (x=2, 5, 10 et 30%). Pour une charge initiale à pH=4 contenant [BM]=10 mg/L, [GO]=1 g/L. o : points expérimentaux ; réponses simulées par les modèles PPO en bleu et PSO en rouge.

La figure IV.14b illustre les allures obtenues par l'application de modèle cinétique fractal sur les données expérimentales d'adsorption obtenue pour différents matériaux, TiO_2 , GO et $x\text{GO}/\text{TiO}_2$. Ces graphes et les résultats des tableaux montrent clairement que le modèle fractal est mieux adapté pour les matériaux GO et $x\text{GO}/\text{TiO}_2$ (avec $x=2, 5, 10, 15$ et 30) pour la simulation dynamique du processus d'adsorption sur toute la plage du temps. Ceci est lié au fait que les modèles à trois paramètres sont plus adaptés que les modèles à un ou deux paramètres. En outre, le facteur alpha qui tient compte de l'aspect fractal de l'adsorption varie en fonction des conditions de fonctionnement, ainsi, la vitesse du processus est toujours plus élevée au début qu'à la fin.

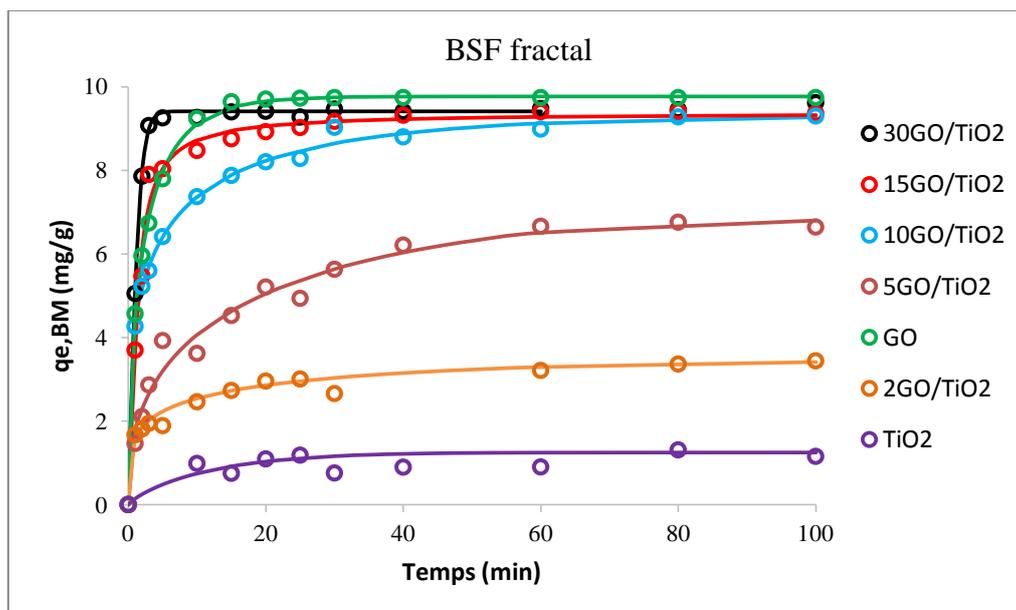


Figure IV.14b Application du modèle cinétique fractal de Brouer-Sotolongo (BSf) aux données d'adsorption du BM sur les adsorbants $x\text{GO}/\text{TiO}_2$. Pour une charge initiale à $\text{pH}=4$ contenant $[\text{BM}]=10 \text{ mg/L}$, $[\text{GO}]=1 \text{ g/L}$.

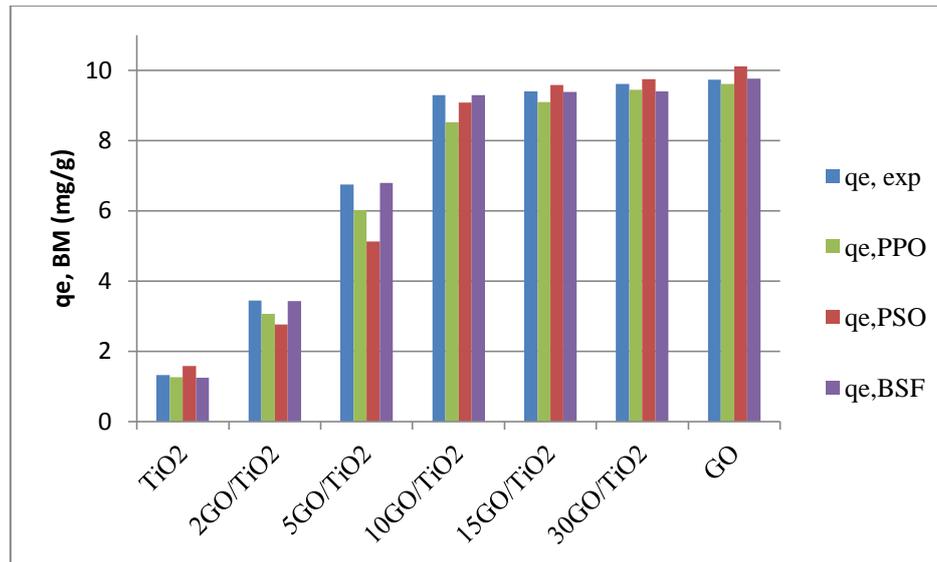


Figure IV.15 Valeurs expérimentales et prédites par les modèles PPO, PSO et BSf des quantités de BM adsorbées à l'équilibre.

IV.5.1.2. Methyl Orange:

Le tableau B.3 de l'annexe B rassemble les valeurs des paramètres des deux modèles PPO et PSO qui appliqués aux données de l'adsorption du MO sur les différents adsorbants. De l'examen de ce tableau et la figure IV.17a, il ressort que le modèle PSO convient pour la modélisation de la cinétique sur les adsorbants suivants : 2GO/TiO₂, 5GO/TiO₂, 10GO/TiO₂, 15GO/TiO₂ et 30GO/TiO₂, il est rejeté pour TiO₂ et GO.

Les valeurs de la quantité adsorbée à l'équilibre calculées par les modèles q_{ePPO} et q_{ePSO} sont toutes inférieures aux valeurs expérimentales (q_{eexp}) sauf pour le matériau GO comme le montre la figure IV.16.

Comparé à ces deux modèles classiques, le modèle BSf simule parfaitement les résultats de l'adsorption sur tous les matériaux testés, comme le montre la figure IV.17b et le tableau B.3 de l'annexe B. Le dopage du TiO₂ par le GO doit a priori provoquer des modifications de la surface, cependant, d'après les résultats des analyses relatés précédemment (Chapitre3), il n'y a pas de différence significative entre tous les matériaux. L'accélération de la vitesse d'adsorption en présence des composites xGO/TiO₂ est donc probablement liée à l'amélioration de l'affinité du composite/molécules MO.

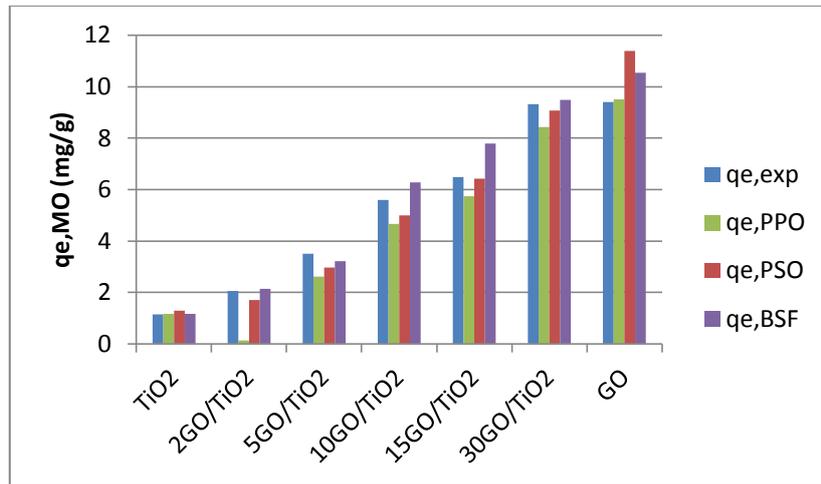


Figure IV.16 Valeurs théoriques des quantités de MO adsorbées à l'équilibre estimées par les deux modèles PPO et PSO en fonction des valeurs expérimentales.

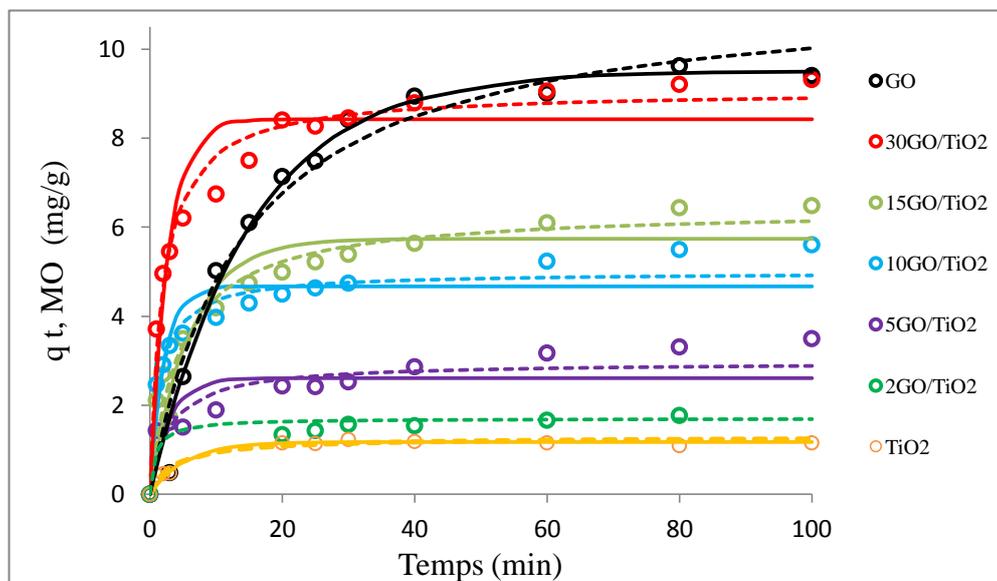


Figure. IV.17a Variation de la quantité adsorbée du MO sur quatre adsorbants xGO/TiO₂ (x=2, 5, 10 et 30%) et sur GO et TiO₂ pure. Pour une charge initiale à pH=4 contenant [MO]=10 mg/L, [GO]=1 g/L. o : points expérimentaux ; réponses simulées par les modèles PPO en ligne continue et PSO en ligne discontinue.

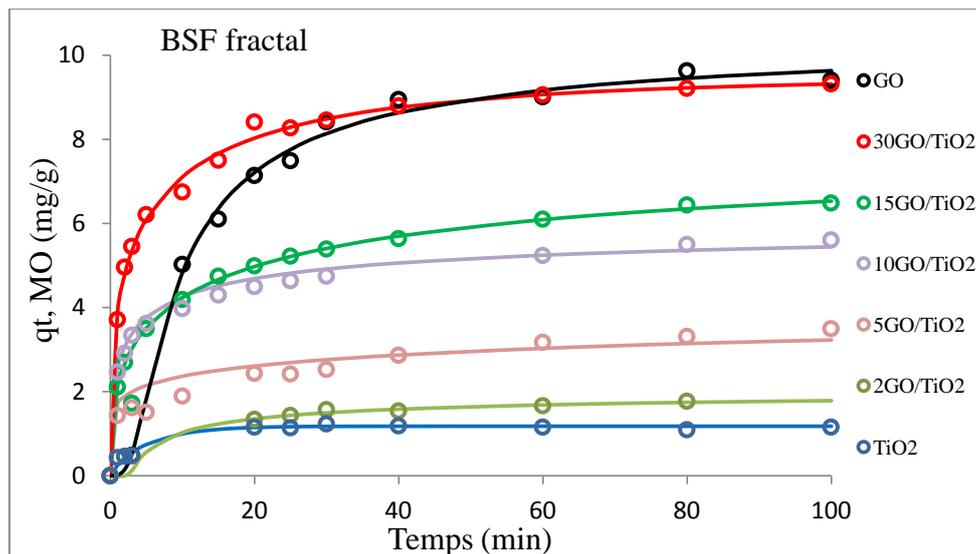


Figure. IV.17b Application du modèle cinétique fractal de Brouer-Sotolongo (BSf) aux données d'adsorption du MO sur les adsorbants xGO/TiO₂. Pour une charge initiale à pH=4 contenant [MO]=10 mg/L, [GO]=1 g/L

IV.5.1.3. Amoxicilline:

Comme pour le BM et le MO, les modèles cinétiques de PPO, PSO et BSF fractal ont été appliqués aux données d'adsorption de l'amoxicilline (AMX) sur l'oxyde de graphène (GO). Les expériences d'adsorption sont réalisées à pH = 8 en mode batch pour une charge initiale contenant l'amoxicilline et les particules de GO de différentes concentrations.

Les intervalles de variation des concentrations en amoxicilline et en oxyde de graphène sont respectivement de 10 à 80mg/L et de 0,5 à 2 g/L. Les valeurs des paramètres de ces modèles (constantes de vitesse et quantité adsorbée à l'équilibre), sont déterminées en premier lieu par la linéarisation des équations des modèles en utilisant le logiciel Excel. Pour améliorer l'estimation de ces paramètres, la régression non linéaire a été appliquée ensuite en utilisant l'algorithme de Levenberg – Marquart / Gauss-Newton sous Minitab17

Dans les tableaux B.4, 5 et 6 de l'annexe B sont rassemblés les résultats de l'application des modèles PPO, PSO et BSf aux données de la cinétique d'adsorption de l'AMX sur GO.

La figure IV.18 ci-dessous présente un exemple de simulation par la régression non linéaire pour les modèles PPO, PSO et BSF fractal (Les simulations conduites pour chacune des conditions opératoires du plan d'expériences sont rassemblées en annexe B). L'application de la régression non linéaire aux équations d'origine des modèles permet de

déterminer leurs paramètres tout en garantissant une erreur minimale d'ajustement entre les courbes théoriques et les données expérimentales. Sur la figure est tracée l'évolution théorique (ligne continue) et expérimentale (points) de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact. L'intervalle de confiance (IC) correspond à la réponse moyenne estimée et l'intervalle de prédiction (IP) correspond à la réponse prédite d'une seule observation. On remarque sur ces figures que les courbes simulées des deux modèles (PPO et PSO) sont très proches et le BSF fractal et le plus adapté sur les résultats de la matrice.

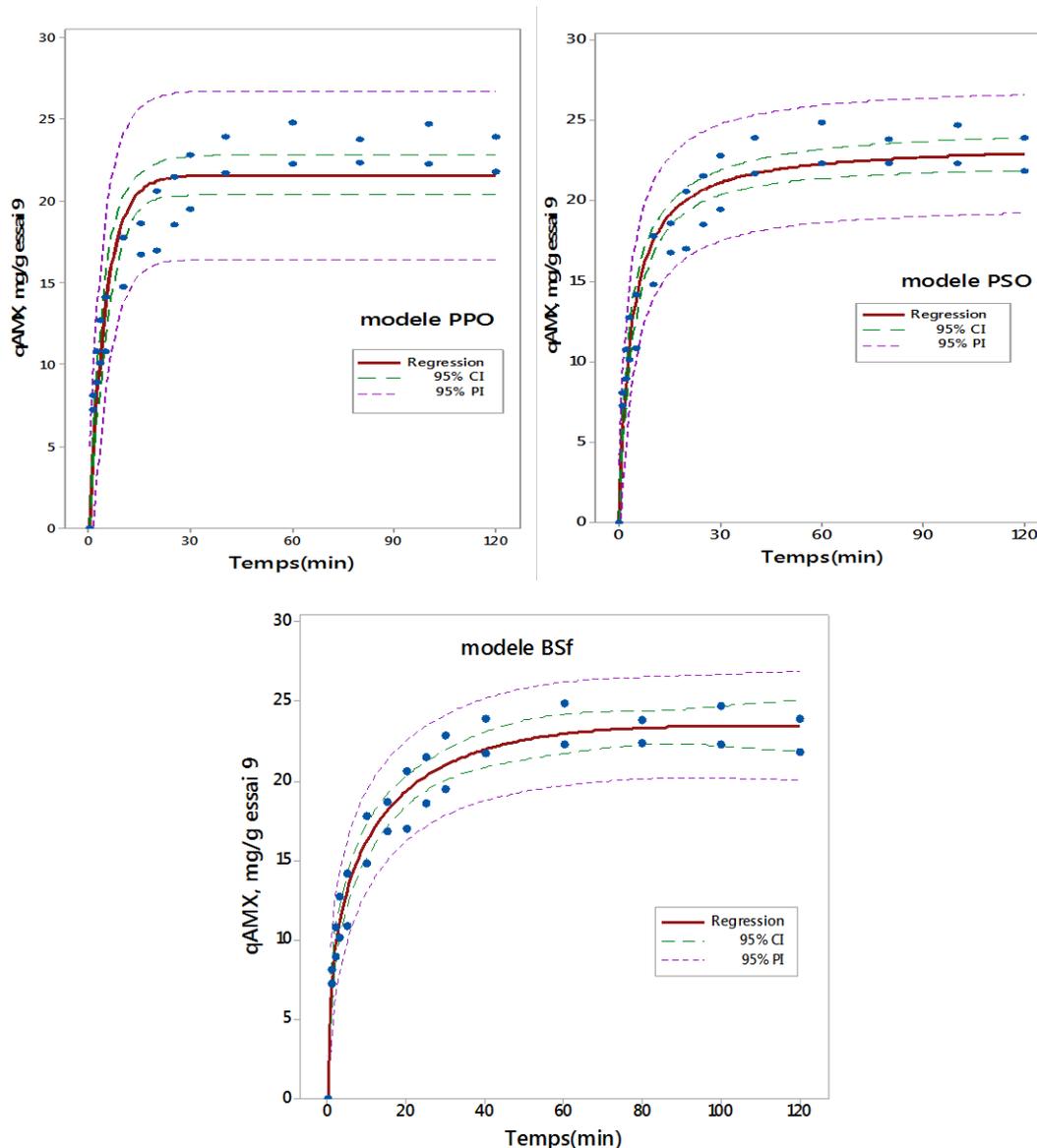


Figure IV.18 : Evolution temporelle de la quantité adsorbée théorique (calculée par les trois modèles cinétiques) et expérimentale obtenue à pH=8, à T=25°C et pour une charge initiale :

$$[AMX]=45 \text{ mg/L}, [GO]=1,25 \text{ g/L}.$$

Les figures IV.19, compare les quantités adsorbées expérimentales à l'équilibre ($q_e \text{ exp}$) et théoriques ($q_{e, \text{PPO}}$, $q_{e, \text{PSO}}$ et $q_{e, \text{BSf}}$) ainsi que les temps de demi adsorption correspondant ($t_{0.5 \text{ exp}}$, $t_{0.5 \text{ PPO}}$, $t_{0.5 \text{ PSO}}$ et $t_{0.5 \text{ BSf}}$) pour tous les essais du plan.

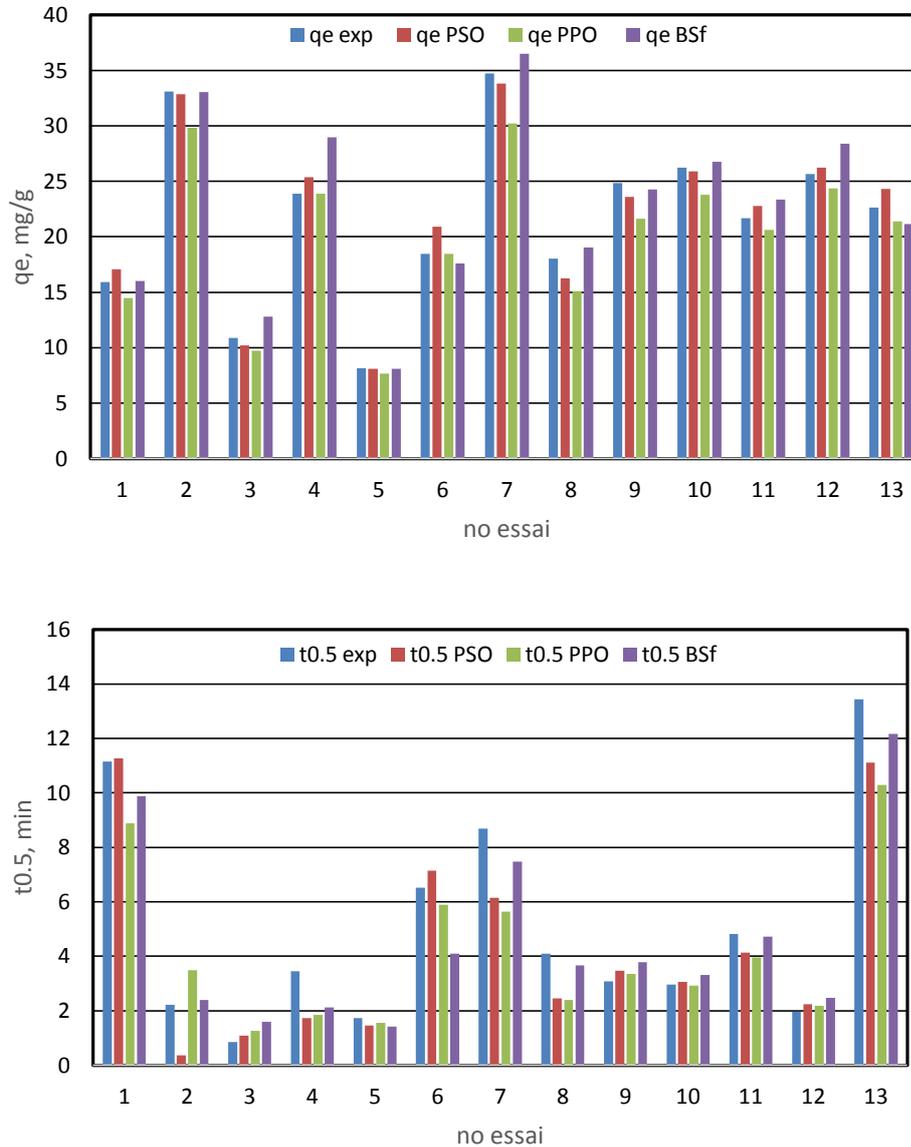


Figure VI.19: Comparaison des réponses théoriques aux données expérimentales pour les essais du plan de la matrice des essais. En haut : quantités adsorbées de l'amoxicilline, en bas : temps de demi adsorption.

Rappelons que les temps de demi-réaction (adsorption) théoriques sont donnés par les équations suivantes (voir chap1) :

$$t_{0.5 \text{ PPO}} = \frac{\text{Ln}2}{k_{\text{PPO}}} \quad \text{IV.5a}$$

$$t_{0.5\text{ PSO}} = \frac{1}{k_{\text{PSO}}q_e} \quad \text{IV.5b}$$

$$t_{0.5\text{ BSf}} = \tau_{n,\alpha} \left(\frac{2^{(n-1)} - 1}{n - 1} \right)^{1/\alpha} \quad \text{IV.5c}$$

La variation du temps de demi adsorption expérimental avec les 2 paramètres AMX et GO ne semble pas leur être corrélée. Il n'est pas fortuit de souligner ici, que dans le souci de nous approcher des conditions réalistes prévalant dans l'industrie, les solutions de chacun des adsorbats sont préparées avec l'eau de robinet ; les fluctuations de la réponse semblent indiquer qu'il y a une corrélation avec les variations des paramètres opératoires non contrôlés. En particulier, de l'observation quantités adsorbées obtenues lors des essais 9 à 13, réalisés sous les mêmes conditions, et de temps de demi-adsorption correspondant, le caractère aléatoire des erreurs des mesures est supplanté par d'autres erreurs, éventuellement liées à la qualité de l'eau.

La figure IV.20 montre qu'une grande variation de concentration en adsorbant a un effet positif sur la réduction du temps de demi adsorption, en effet, sa valeur diminue de 9 à 2 min approximativement quand la concentration de GO augmente de 0,5 au 1,8g/L. Par contre, la concentration en adsorbat ne semble pas avoir un effet cohérent sur ce temps.

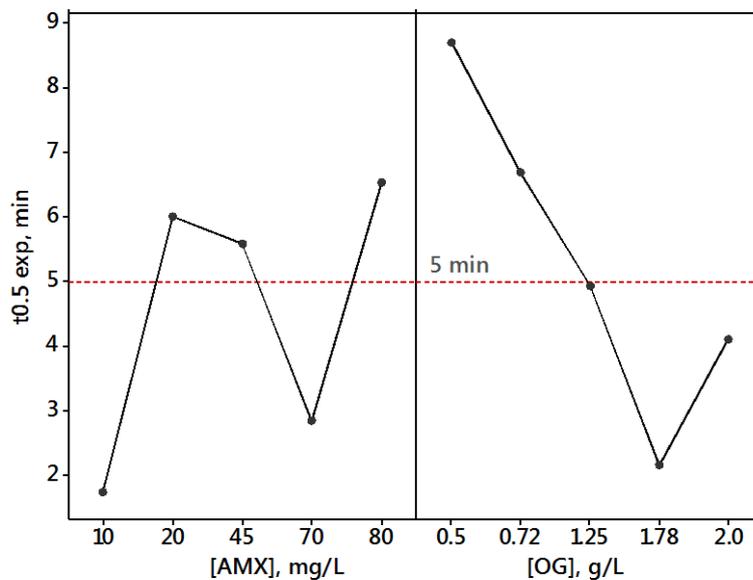
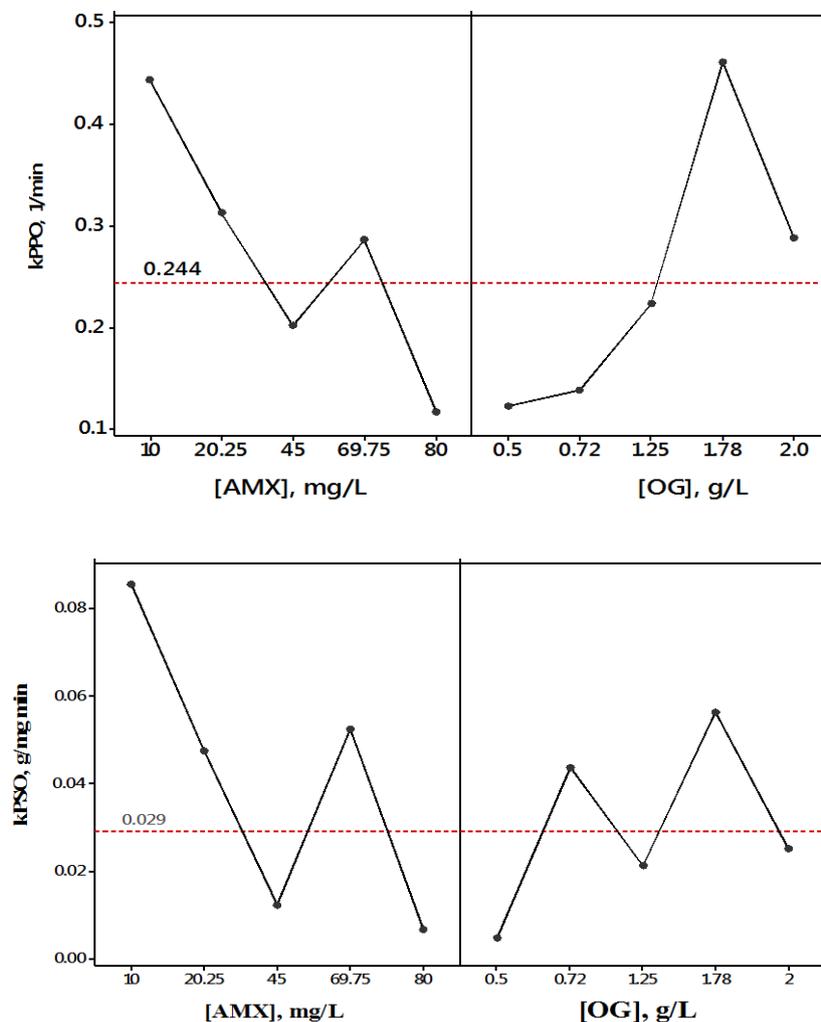


Figure IV.20 Evolution du temps de demi-adsorption mesurée pour tous les essais du plan d'expériences en fonction des concentrations de l'Amoxicilline et de l'oxyde de graphène

Les figures IV.21, présentent les effets des concentrations de l'AMX et de GO sur les constantes de vitesse k_{PPO} , k_{PSO} et k_{BSf} de chaque modèle.

Les valeurs moyennes, sur tous les essais du plan d'expériences, des constantes de vitesse de selon les modèles PPO, PSO et BSf sont respectivement égales à $0,244 \text{ min}^{-1}$, $0,029 \text{ g.mg}^{-1}\text{min}^{-1}$ et $3.98 \text{ min}^a/(\text{mg/g})^{n-1}$. L'observation de l'allure générale des graphes de la figure IV.20, montre que les deux premières constantes de vitesse diminuent avec la concentration de l'amoxicilline et augmentent avec celle de la suspension de GO. Contrairement aux constantes des deux premiers modèles classiques, celle de BSf est invariable en fonction des deux conditions opératoires.

Selon ce modèle, l'ordre de la vitesse de la réaction d'adsorption d'amoxicilline sur la surface de GO prend des valeurs entre 1 et 2 (figure IV.21). L'ordre de 2 est obtenu aux faibles valeurs des concentrations en [GO] et en [AMX] alors que la moyenne de n pour tous les essais est approximativement de 1,3.



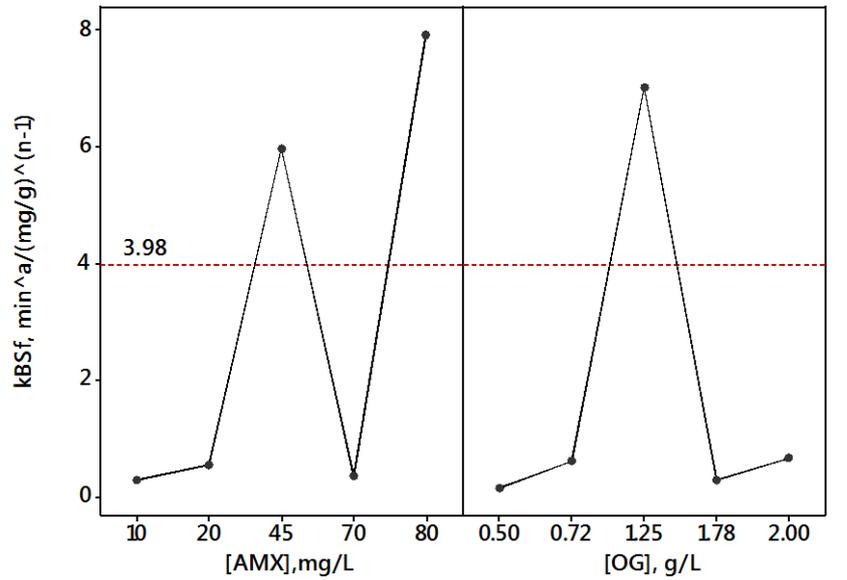


Figure IV.21 Effet des concentrations de l'amoxicilline et de GO sur les constantes de vitesse de modèle PPO (en haut), PSO (au milieu) et BSf (en bas).

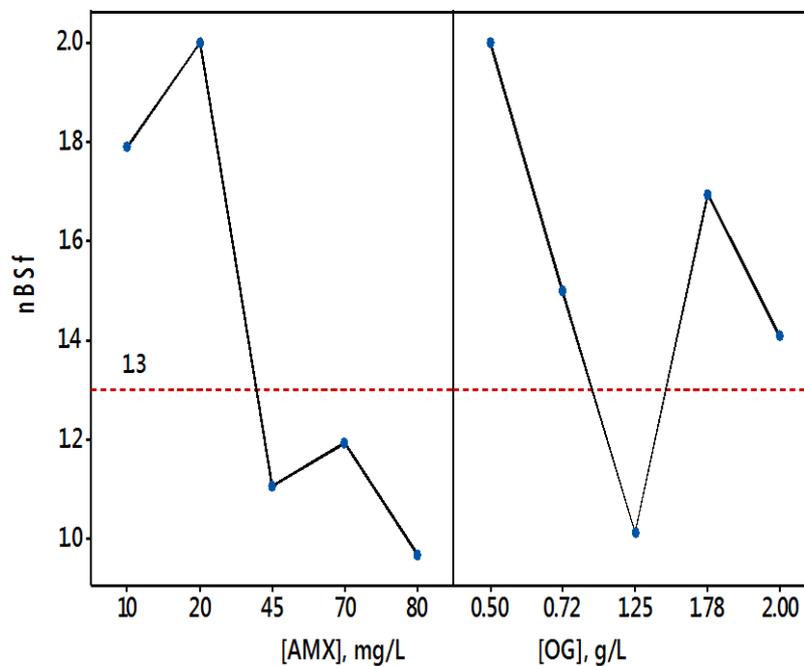


Figure IV.22 Effet des concentrations de l'amoxicilline et de GO sur l'ordre de la vitesse de la réaction selon le modèle BSf.

IV.5.2 Modèles basés sur le transfert de matière

Pour la simulation de l'adsorption dans le cas d'une limitation par la diffusion, les modèles basés sur le transfert de masse sont mieux adaptés que ceux basés sur la cinétique des réactions chimiques. Grâce à ces modèles, il est possible d'estimer les résistances au transfert

de masse dans le film liquide entourant les particules d'adsorbants et dans la structure poreuse interne du solide.

Les données cinétiques d'adsorption du BM, du MO et de l'AMX obtenues sur les différents adsorbants étudiés ont été exploitées par le biais de modèles classiques simplifiés de transfert de masse en milieu poreux tels que les modèles de Vermeulen, de Matthews et Weber, de Furusawa et Smith, de Weber et Morris, etc. Ainsi, les coefficients de transfert de masse et les diffusivités intraparticulaire ont été évalués pour chacun des adsorbats considérés dans cette étude.

IV.5.2.1. Bleu de méthylène :

a. Modèle de Weber et Morris

Afin d'identifier le mécanisme impliqué dans le processus d'adsorption à l'interface solide/liquide, le modèle de diffusion intraparticulaire de Weber et Morris est couramment appliqué aux données de la cinétique [2, 3].

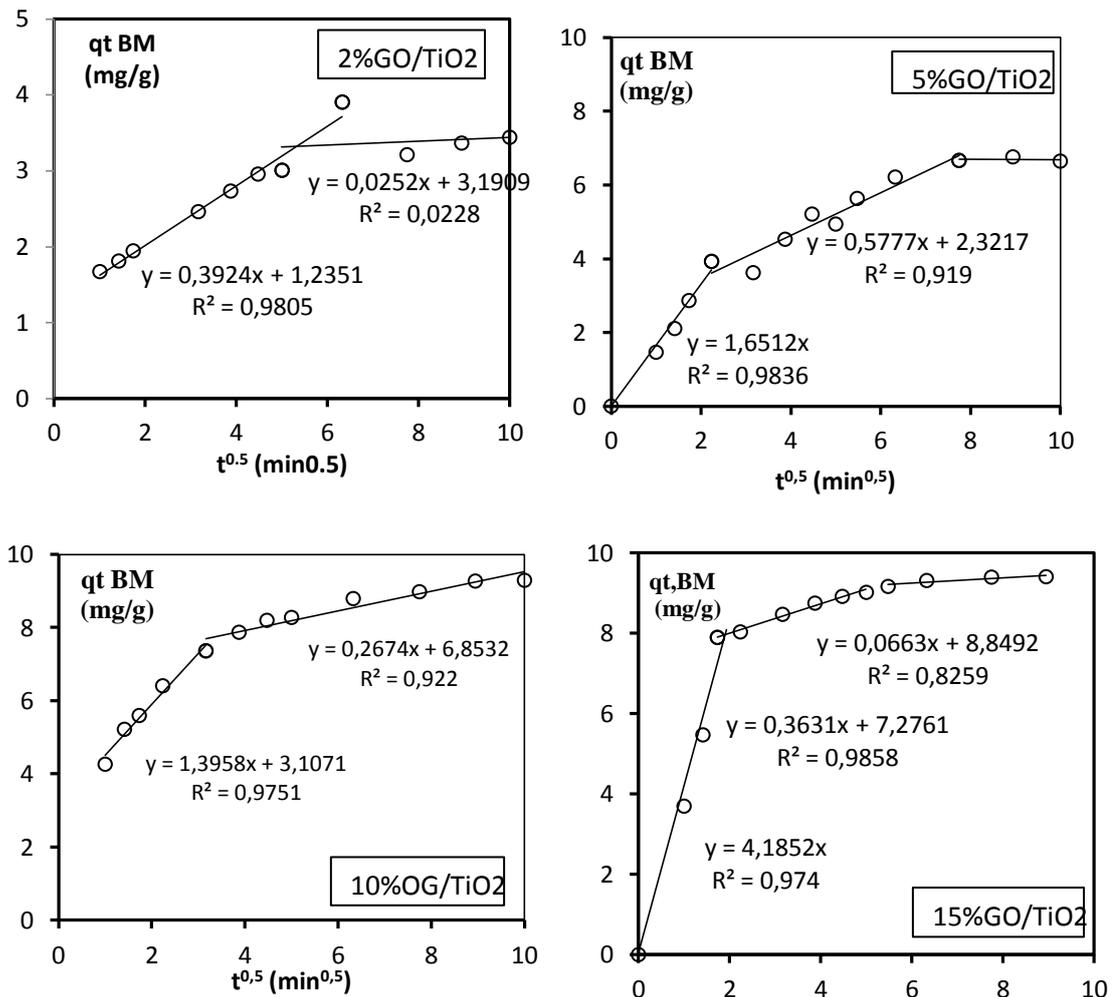
On rappelle que le processus d'adsorption dans les solides poreux comprend sept étapes dont les plus importantes sont le transport de matière à travers la couche limite entourant la surface de l'adsorbant suivie par la diffusion intraparticulaire et l'adsorption sur la surface des pores [4].

En général, on obtient une multi linéarité indiquant qu'au moins deux ou plusieurs mécanismes (comme la diffusion dans le film, la diffusion dans les macropores ou la diffusion dans les micropores) interviennent dans le processus. Si la représentation de la quantité adsorbée q_t en fonction de $t^{0.5}$ est une droite passant par l'origine, alors le processus est contrôlé par la diffusion intraparticulaire. Toutefois, si on observe plusieurs tronçons de droites, alors la cinétique est régie par plusieurs étapes.

La figure IV.22 représente la variation de la quantité adsorbée de BM (q_t) obtenue sur les différents adsorbants (xGO/TiO₂ avec x=2, 5, 10, 15, 30 et 100%) en fonction de la racine carrée du temps de contact ($t^{0.5}$). On observe que l'élimination du BM par les xGO/TiO₂ est rapide aux premiers temps de contact (<5min) puis devient lente pour des temps de contact élevés. Cette figure montre également que lorsqu'on applique le modèle pour l'ensemble de tous les points, l'erreur d'ajustement est élevée et le R² est faible alors que si on modélise partie par partie (à l'instar de la majorité des auteurs), on trouve que les points sont alignés et on dispose de portions linéaires dont la première peut passer par l'origine.

De l'examen des courbes tracées pour 6 adsorbants (figure IV.23), les étapes de l'adsorption du BM est liée à la teneur massique en GO du matériau adsorbant. Ce processus se déroule en deux ou trois étapes dont la première si elle l'ordonnée à l'origine est non

nulle, est attribuée au transport des molécules de soluté à travers le film liquide adjacent à la surface des particules. Cette 1^{ère} droite si elle passe par l'origine, est liée à la diffusion des molécules du BM dans les macropores des particules de xGO/TiO₂. L'étape suivante quand elle apparait, est relative à la diffusion dans les méso ou micropores ; C'est l'étape limitante car la plus lente du processus d'adsorption [4,5]. Les résultats de cette modélisation sont regroupés dans le tableau B.7 de l'annexe B.



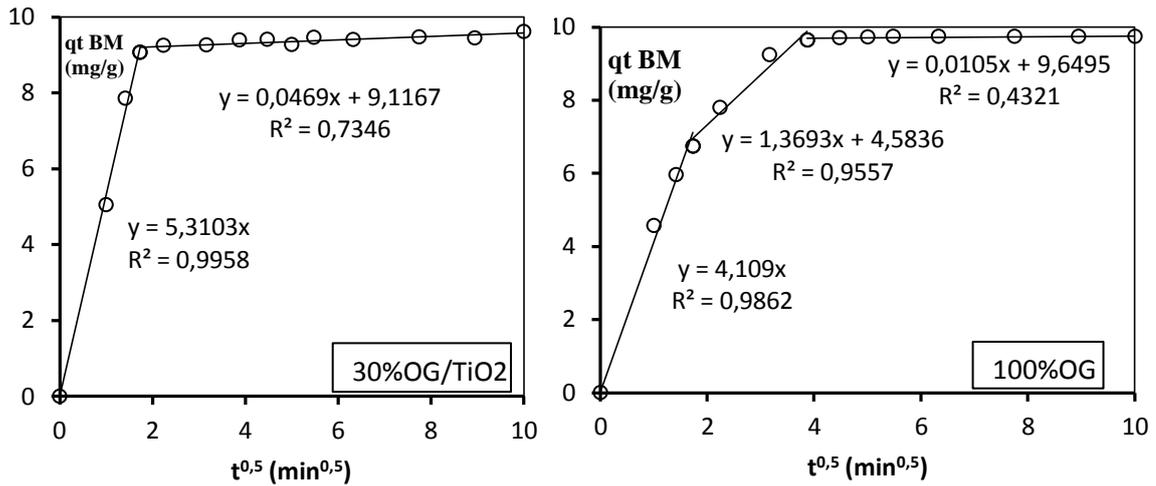


Figure IV.23 : Application du modèle de Weber et Morris aux données expérimentales de l'adsorption du BM sur les adsorbants 2%, 5%, 10%,15%, 30% et 100 %GO.

L'examen de ces figures indique aussi, qu'à l'exception des composites 2GO/TiO₂ et 10 GO/TiO₂, la vitesse d'adsorption du BM dans le film liquide entourant la particule est rapide, car la première ligne droite de ces graphiques passant par l'origine est synonyme d'une résistance interne prépondérante.

b. modèle de Vermeulen

Ce modèle simplifié est souvent utilisé pour la simulation du transfert de matière dans les particules poreuses des adsorbants. Sur la figure IV.24a sont comparées les fractions adsorbées déterminées par ce modèle aux valeurs expérimentales mesurées lors de l'adsorption du BM sur les particules de xGO/TiO₂. Le paramètre de ce modèle ; qui est la diffusivité effective interne D_v, peut être estimée facilement par linéarisation de l'équation

du modèle en portant $\ln \left(\frac{1}{1 - \left(\frac{q}{q_e}\right)^2} \right)$ en fonction du temps.

Par régression non linéaire (RNL), il est possible de déterminer outre le coefficient de diffusion D_v mais aussi la valeur théorique de q_e, le modèle de Vermeulen est alors fonction de 2 paramètres. Les résultats de l'ajustement de ces deux formes du modèle classique de Vermeulen sont rassemblés dans le tableau B.8 de l'annexe B.

Le modèle de Vermeulen sous forme fractale, plus récent, est fonction de 3 paramètres : q_e, D_v et h. D'un point de vue mathématique, cette équation devra être plus efficace car elle permettra de lisser les données en jouant sur les valeurs de ces paramètres qui garantiront

une erreur d'ajustement la plus faible. D'un point de vue purement pratique, il est toujours préférable de choisir un modèle fiable à 2 paramètres qu'un modèle de même efficacité à 3 paramètres, car la difficulté réside dans la détermination des valeurs optimales de ces paramètres.

Les valeurs moyennes des coefficients de diffusion selon le modèle de Vermeulen, sous ses trois formes, classique linéaire, classique non linéaire et fractale, oscillent entre 11 et $30 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$.

Comme le montre la figure IV.24b, le modèle de Vermeulen fractal semble le plus approprié pour la simulation du transport de matière interne, car il tient compte de la nature hétérogène de la surface de ces adsorbants. Néanmoins, il est intéressant de remarquer que les valeurs de ces trois coefficients sont approximativement identiques dans le GO pur ; ce fait est peut-être lié à la structure plus uniforme de la surface de GO par rapport aux autres adsorbants.

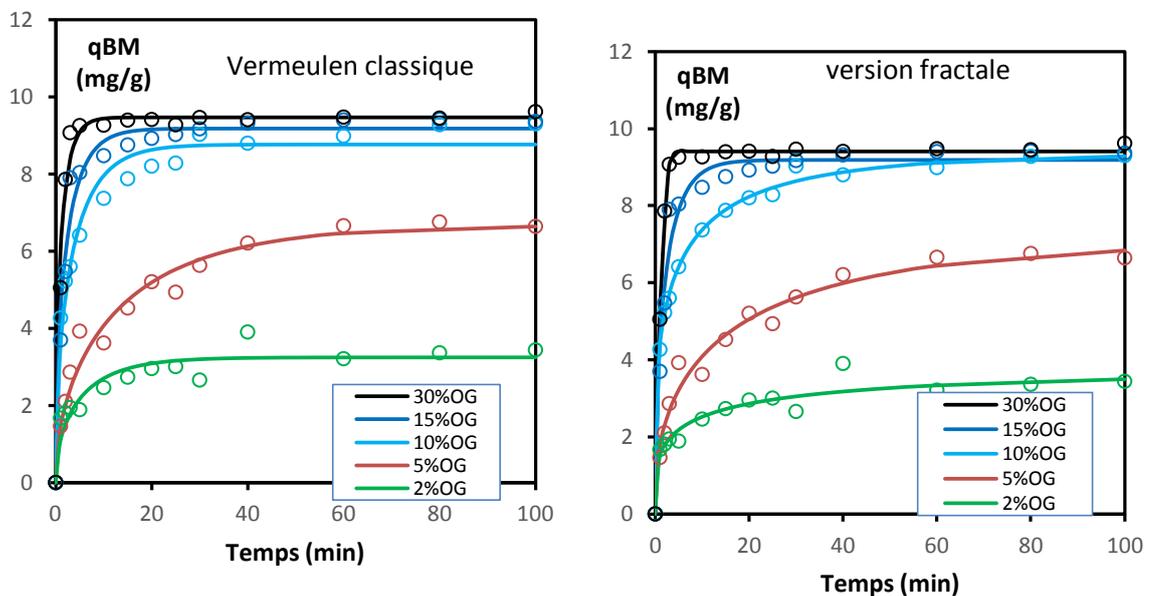


Figure IV.24a Variation temporelle des quantités adsorbées de BM expérimentales (ronds) et théoriques (en trait plein) calculées par le modèle Vermeulen classique (à gauche) et par la version fractale (à droite) sur les différents adsorbants en fonction du pourcentage massique de GO.

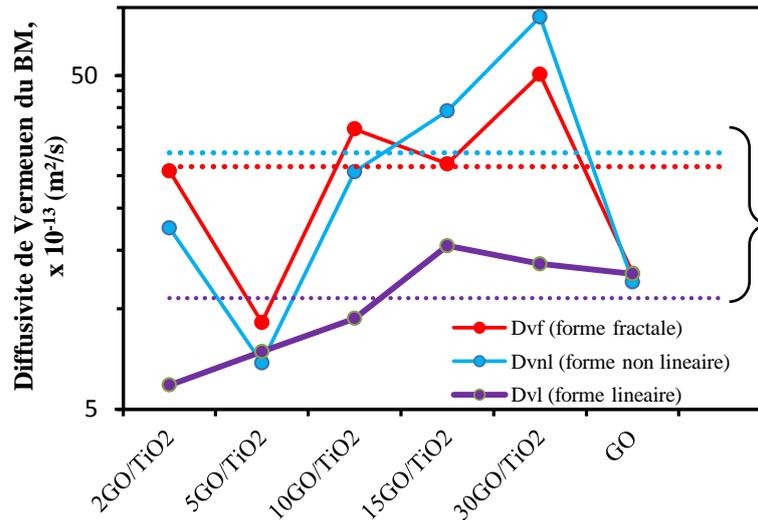


Figure IV.24b Diffusivités du BM d'après le modèle de Vermeulen dans les composites En traits pointillés : valeurs moyennes.

c- Autres modèles de diffusion intraparticulaire

Tandis que la diffusivité apparente D_{app} est liée à la diffusion dans le volume et sur la surface des pores des particules d'adsorbant, la diffusivité des courts temps d'adsorption (short time adsorption) D_{st} , tient compte de la diffusion externe dans le film liquide et dans les macropores des particules. Les valeurs de D_{app} sont calculées à partir du temps expérimental de demi-adsorption comme c'est indiqué dans la partie théorique. Les résultats montrent que quelle que soit la teneur en GO de l'adsorbant, les valeurs estimées de D_{st} sont approximativement 7 fois plus élevées que celles de D_{app} (Figure IV.25 ; tableau IV.8). Ce fait peut s'expliquer par la lenteur de la diffusion interne dans les mesopores ou micropores par rapport au transport de matière dans le film ou la diffusion dans les macropores. Ainsi, le transfert de masse externe dans le film est susceptible d'influer sur le processus d'adsorption aux temps courts <15min, tandis que la diffusion intraparticulaire influence le processus à long terme. Les valeurs moyennes de ces diffusivités varient entre 3 et $16 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$.

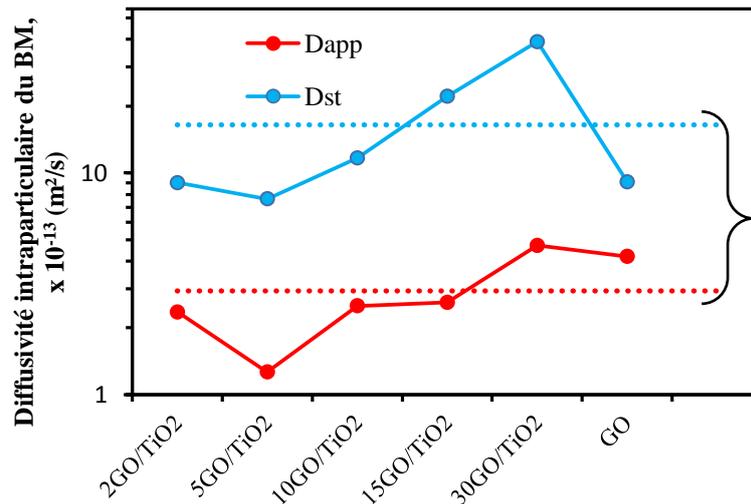


Figure IV.25 Effet de la teneur massique en GO des composites sur les diffusivités intraparticulaire du BM, En traits pointillés : valeurs moyennes.

d- Modèle de transfert de matière dans le film liquide entourant les particules

Le modèle du film de Furusawa et Smith suppose l'existence d'un équilibre solide-liquide et dans le cas où la résistance interne n'est pas l'étape limitante. De même, celui de Mathews et Weber est basé sur l'hypothèse d'une adsorption rapide sur la surface externe, de sorte que la teneur en adsorbant y est nulle. La force motrice de cette vitesse de transfert dans le film est la différence de concentration entre la surface et le sein de la phase liquide censée être parfaitement agitée. La figure IV.26 montre l'effet de la teneur massique de GO sur les coefficients de transfert de masse du BM dans le film liquide entourant la particule. La vitesse de transfert de matière dans le film liquide semble être favorisée par l'incorporation de GO dans les composites. Cette accélération du transfert externe est probablement liée à la présence des groupes fonctionnels de surface qui jouent le rôle d'attracteurs des molécules de BM.

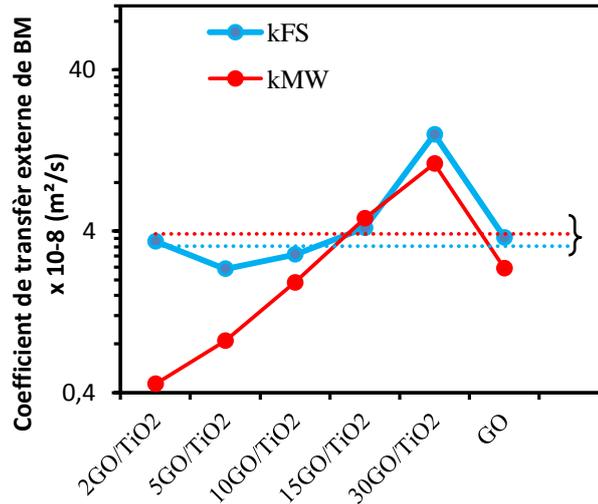


Figure IV.26 Effet de la teneur massique en OG des composites sur les coefficients de transfert de masse du BM dans le film En traits pointillés : valeurs moyennes des différents coefficients

Tableau IV.8 Valeurs des diffusivités internes et des coefficients de transfert externe du BM sur les composites xGO/TiO₂.

Adsorbant	Coefficient de diffusion interne *10 ⁻¹³ (m ² /s)		Coefficient de transfert externe *10 ⁻⁸ (m/s)	
	D _{app}	D _{st}	k _{FS}	k _{MW}
2GO/TiO ₂	2,35	9,01	3,45	0,47
5GO/TiO ₂	1,26	7,63	2,34	1,00
10GO/TiO ₂	2,51	11,66	2,87	2,83
15GO/TiO ₂	2,60	22,13	4,19	8,88
30GO/TiO ₂	4,70	38,99	15,89	23,52
GO	4,20	9,10	3,65	3,65

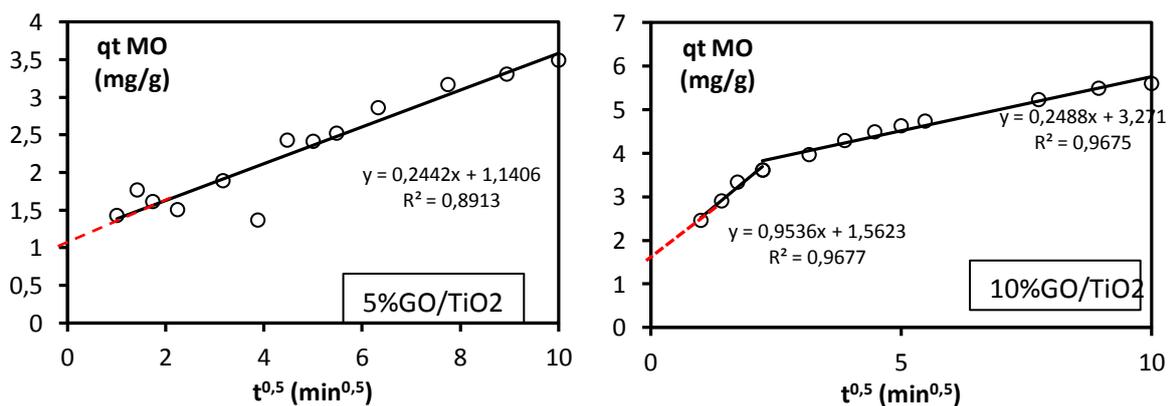
IV.5.2.2 Méthyle orange :

e- Modèle de Weber et Morris

Comme pour le BM, les résultats montrent que l'élimination du MO par les xGO/TiO₂ est rapide au début du processus puis ralentit à partir de 10 min environ de temps de contact adsorbat/adsorbant. Dans ce cas aussi, à l'instar du BM ; lorsqu'on applique le modèle de Weber et Morris pour l'ensemble des données d'adsorption du MO, l'erreur d'ajustement est élevée et le R² est faible. Pour l'adsorption du MO sur les adsorbants 10GO/TiO₂, 15GO/TiO₂, 30GO/TiO₂ et GO, les points sont alignés suivant deux à trois droites ; qui correspondraient à l'existence de deux à trois étapes d'adsorption. La première est reliée au transfert de masse externe des molécules de MO dans le film adjacent à la surface des xGO/TiO₂, la deuxième est attribuée à la diffusion des molécules du MO dans les mesopores,

tandis que la troisième correspond à celle dans les micropores. Toujours conformément à ce modèle semi empirique; l'alignement des points avec l'origine dénote une résistance interne limitante dès le départ ; c'est-à-dire ; que dans ce cas, le transport de matière au sein de la solution vers les particules et le transfert de matière dans le film liquide les entourant sont toutes les deux très rapides. De façon générale, la dernière étape est limitante car c'est la plus lente du processus d'adsorption. Cela est confirmé par la diminution des pentes de ces droites qui sont les constantes de diffusion intraparticulaire, de la première à la dernière droite. (Tableau B.10 de l'annexe B).

Contrairement au processus d'adsorption du BM, la 1^{ère} étape du transport de matière de MO est celle de la diffusion externe. C'est à dire, dès le début de l'expérience, la surface de l'adsorbant xGO/TiO₂, chargée négativement ne semble pas aider la molécule de MO anionique, à traverser le film liquide. L'étape la plus lente est donc le transfert externe. Sur le TiO₂, par contre, comme le pH de la solution <pHpzo de TiO₂ est de 8, on adsorbe facilement des molécules chargées négativement comme le MO car la surface de TiO₂ est alors chargée positivement. Le transfert externe devient alors très facile et l'étape la plus difficile au début du procédé est la diffusion interne.



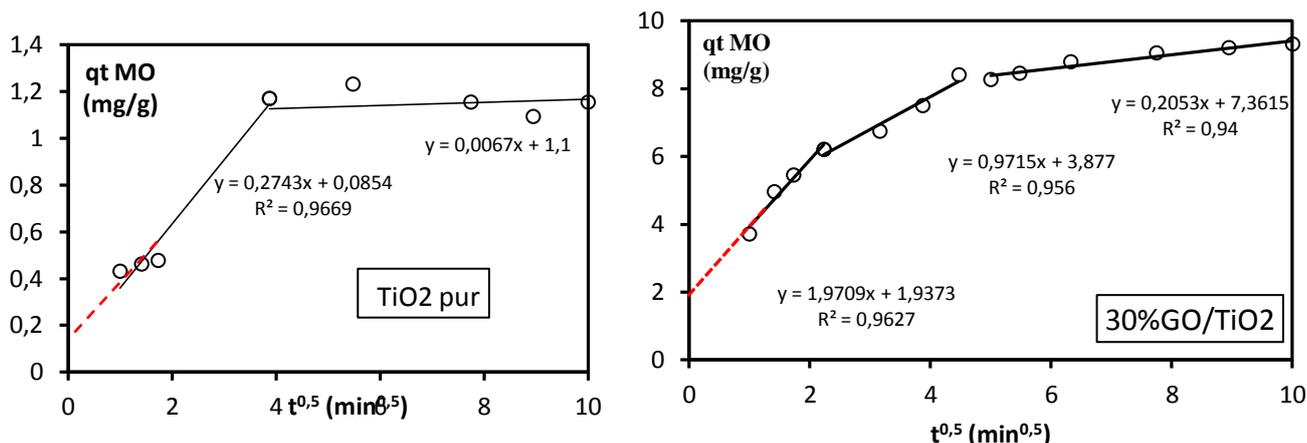


Figure IV.27 : Application du modèle de diffusion intraparticulaire aux données cinétiques d'adsorption du MO sur les adsorbants 5%, 10%, 30%OG/TiO₂ et TiO₂ pur.

f- Modèle de Vermeulen

Les résultats de l'ajustement non linéaire de l'équation du modèle de Vermeulen avec les données du MO et les erreurs correspondantes sont rassemblés dans le tableau B.11 de l'annexe B. La valeur moyenne estimée du coefficient de diffusion effectif (D_{VMO}) est de $5,2 \times 10^{-13}$ (cm²/s) par l'application de la relation linéaire du modèle par Excel alors que par regression non linéaire, la moyenne est de $33,0 \times 10^{-13}$ (cm²/s). L'avantage de cette dernière est qu'elle permet d'estimer aussi la valeur de q_e alors que la méthode linéaire ne permet de déduire que la valeur de D_v .

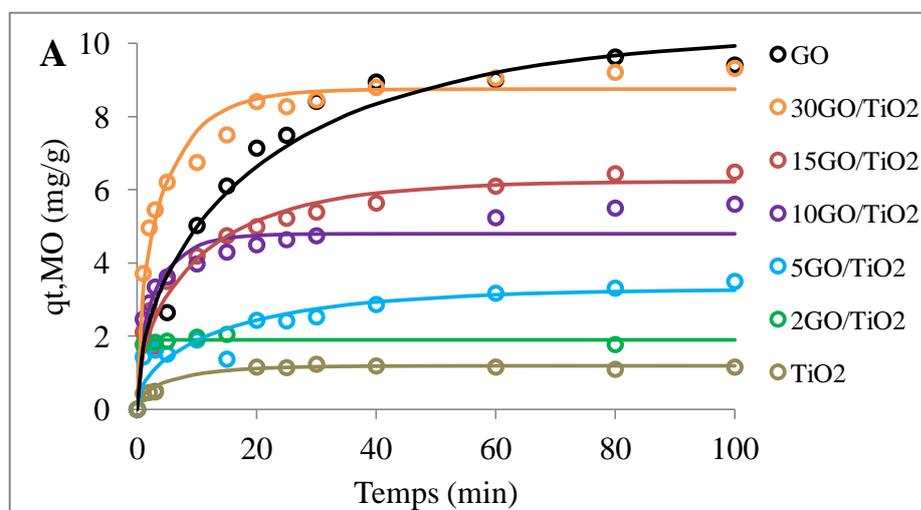


Figure IV.28 : Evolution temporelle des quantités adsorbées de MO sur les différents adsorbants. En discontinu : points expérimentaux, ligne continue : regression non linéaire par le modèle Vermeulen.

g- Autres modèles de Diffusion intraparticulaire

La Figure IV.29 représente l'effet de la teneur en GO des adsorbants sur les coefficients de transfert de masse du MO dans le film liquide entourant les particules d'absorbant et dans les pores internes pour les essais d'adsorption du MO sur les composites xGO/TiO₂. Les valeurs estimées lors des premiers temps de contact des coefficients de diffusion intraparticulaire, D_{st}, sont toujours supérieures à celles calculées avec l'ensemble des points expérimentaux (D_{app} et D_{vi}). Les valeurs moyennes sont comprises entre 2 et 33 10⁻¹³ m²/s.

Les coefficients de transfert externe ne semblent pas dépendre de la présence en GO des composites alors que pour les diffusivités internes, on enregistre une allure quelque peu décroissante avec l'augmentation de GO. De plus, selon les résultats illustrés dans le tableau B.12 de l'annexe B, l'allure de variation de ces coefficients semble aléatoire, notamment pour ceux estimés par Furusawa et Smith. Ainsi les valeurs moyennes de ces coefficients k_{MW} et k_{FS} sont respectivement de 2,6 et 7,5 10⁻⁸ m/s.

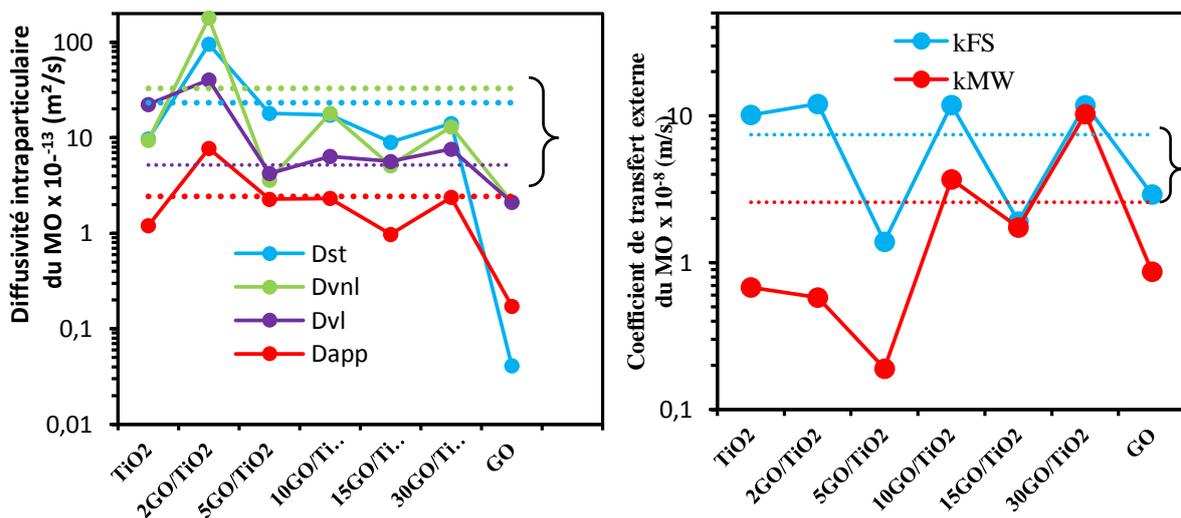


Figure IV.29 Effet de la teneur massique en GO des composites sur les coefficients de transfert de masse du MO dans le film (à droite) et sur les diffusivités intraparticulaire du MO (à gauche). En traits pointillés : valeurs moyennes des différents coefficients

IV.5.2.3 Amoxicilline :

Dans ce qui suit, seront présentés les résultats de l'application des modèles de diffusion intraparticulaire et du transfert dans le film liquide aux données de l'adsorption de l'amoxicilline AMX en fonction des concentrations initiale de l'amoxicilline et celle de la suspension de l'adsorbant, qui est ici l'oxyde de graphène. Ces modèles sont appliqués à l'ensemble des essais du plan d'expériences précédemment décrit.

a- modèle de Weber et Morris

Ainsi dans le modèle de diffusion proposé par Weber et Morris (1963), la quantité adsorbée varie avec la racine carrée du temps de contact adsorbant/adsorbant. Si ce modèle est conforme aux données expérimentales, la vitesse de la diffusion des molécules de l'adsorbant dans les pores de l'adsorbant est l'étape limitante du procédé.

Si la représentation de la quantité adsorbée q_t en fonction de $t^{0.5}$ donne une droite passant par l'origine, la diffusion intraparticulaire est l'unique étape limitante du processus d'adsorption. Dans le cas contraire, la diffusion intraparticulaire n'est pas la seule étape limitante, c'est-à-dire, d'autres mécanismes influent aussi sur la cinétique d'adsorption. Pour déterminer les paramètres de ce modèle, on peut soit utiliser la forme linéarisée ou bien une régression non linéaire (Figure IV.30). Finalement, on remarque bien que lorsque l'on applique le modèle pour l'ensemble de tous les points, l'erreur d'ajustement est élevée et le R^2 est faible alors que si on modélise partie par partie (à l'instar de la majorité des auteurs), on trouve que les points sont alignés et on dispose ainsi de deux droites qui correspondent à des régimes de diffusion dans les macropores puis dans les micropores (figure. IV.30 à droite). Les valeurs des paramètres de ce modèle sont regroupées dans le tableau B.13 de l'annexe B.

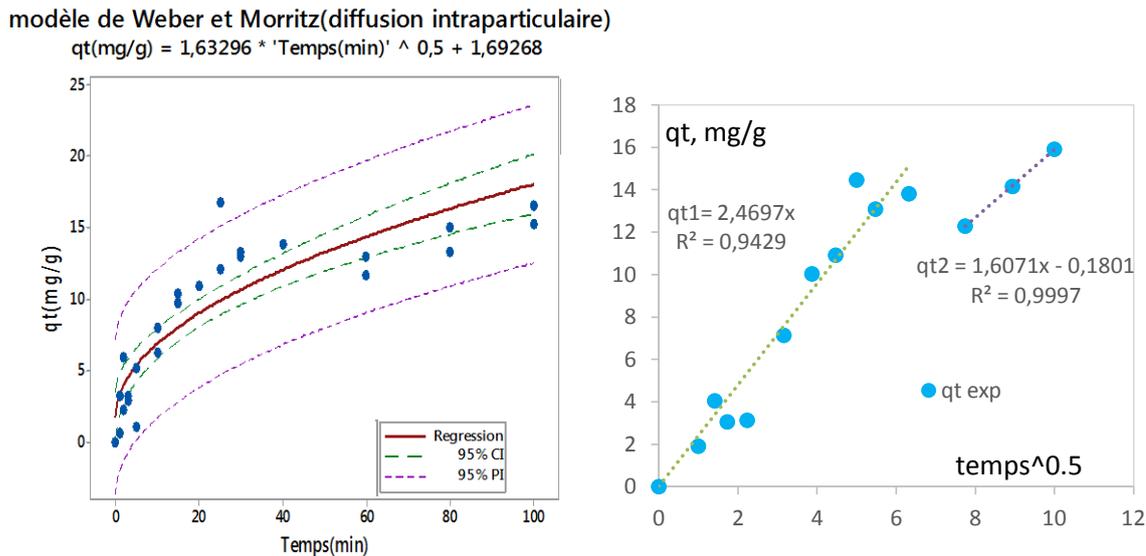


Figure IV.30 : Détermination des paramètres du modèle de Weber et Morris pour l'adsorption de l'amoxicilline sur le GO à pH=8 et pour une charge initiale : [AMX]=20,25 mg/L, [GO]=0,72 g/L, T=25°C. A gauche : par régression non linéaire, à droite ; par l'équation linéarisée du modèle.

De l'examen du tableau B.14 de l'annexe B, il est aisé de remarquer que les valeurs estimées des paramètres de ce modèle varient suivant le plan de la matrice des essais. Une corrélation peut donc exister entre la valeur de la constante K_{WM} de ce modèle et les concentrations [AMX] et [GO]. En utilisant le logiciel Minitab 17, l'équation de régression pour la constante K_{WM} avec les conditions opératoire ([AMX] et [GO]) est la suivante :

$$K_{WM} = 1,492 + 0,073 [AMX] - 1,684 [GO] - 0,001 [AMX]^2 + 0,271 [GO]^2$$

Dans la table ANOVA (Tableau B.14 de l'annexe B), il est facile de vérifier que la régression linéaire est très satisfaisante (p-value < 0,000) et que ce modèle ne présente pas de biais (p-value du test du Manque d'ajustement >0,05). En outre, plus de 98% des variations de cette constante K_{MW} de ce modèle de diffusion intraparticulaire peuvent être expliquées par cette équation de régression linéaire.

En conclusion, le modèle est très adéquat et peut donc représenter la variation de K_{WM} en fonction des concentrations de l'AMX et de GO.

Sur la figure IV.31 est tracée la variation de la réponse (K_{MW}) en fonction des deux variables indépendantes [AMX] et [GO].

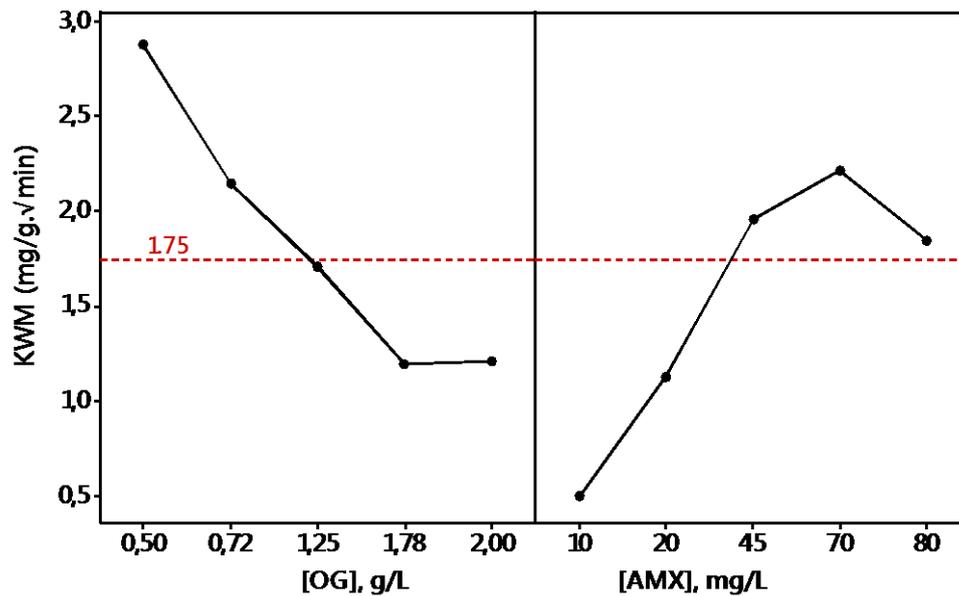


Figure IV.31 Variation de la constante du modèle de Weber et Morris K_{WM} , en fonction des concentrations de l'amoxicilline et de GO.

Notons que l'effet le plus significatif sur cette réponse K_{WM} est la concentration de GO. Les valeurs de cette constante, liée à la résistance au transport de matière interne mais aussi dans le film, diminue de 2,88 à 1,19 (mg/g. $\sqrt{\text{min}}$) Quand la concentration de la suspension de OG passe de 0,5 à 1,78 g/L. Par contre, le transport des molécules de l'AMX du sein de la solution jusqu' aux sites d'adsorption, s'accélère dans une solution concentrée en AMX, mais au-delà de la concentration $[AMX]= 69,75$ mg/L, on enregistre une légère décélération.

Dans le tableau B.15 de l'annexe B, sont rassemblées les valeurs du coefficient de transfert de matière externe, k_{MW} , déterminées à partir du modèle de Mathiew et Weber pour chacune des conditions initiales de la matrice du plan d'expériences. Comme l'effet de la diffusion intraparticulaire n'apparaît pas aux premiers temps de contact et a l'instar du BM et du MO, les modèles de diffusion externe sont appliqués uniquement aux premiers temps de contact inférieurs à 15 minutes.

Les valeurs du coefficient k_{MW} , sont toutes du même ordre de grandeur (10^{-5} m/s) et varient de manière indépendante des conditions opératoires (Figure IV.32). Par comparaison avec le BM et le MO, la valeur moyenne de ce coefficient est très élevée (k_{MW} moyen = $3,61 \cdot 10^{-5}$ m/s), ce qui indique que la vitesse de transfert de matière de l'AMX est plus rapide que celle de ces colorants.

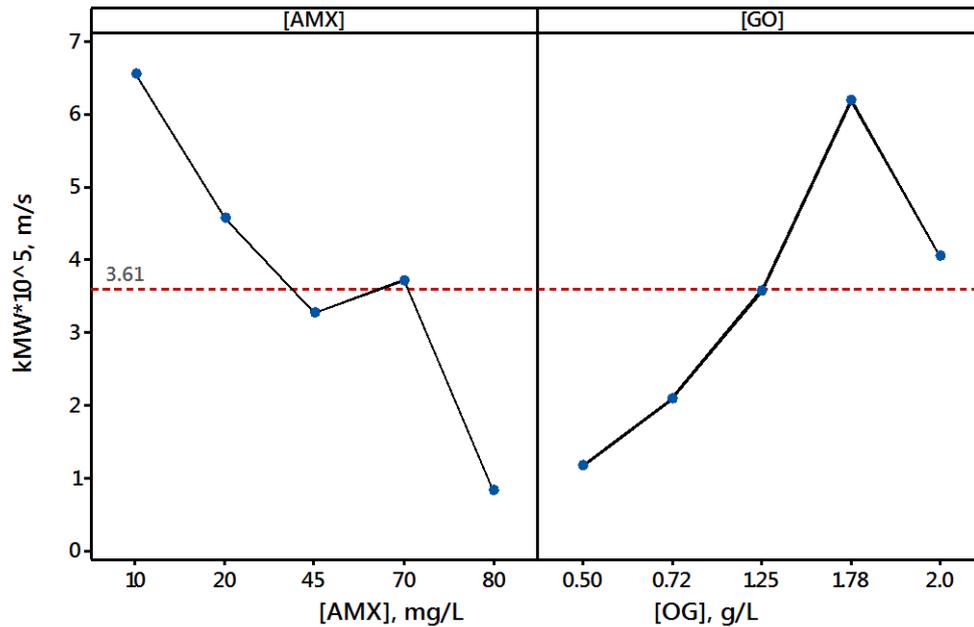


Figure IV.32a Variation du coefficient de transfert de matière externe du modèle de Mathiew et Weber en fonction des concentrations de l'amoxicilline et de GO.

Le coefficient de transfert de masse dépend fortement de la masse de la suspension de l'adsorbant en solution [GO]. Ainsi, quand la concentration de l'adsorbant passe de 0,5 à 1.78 (g/L), le coefficient k_{MW} est multiplié par 9. Ce résultat est sûrement lié à la grande disponibilité de la surface de contact solide/liquide. Car, la surface, la forme et la taille des particules de l'adsorbant sont très importantes dans le phénomène d'adsorption. Par contre l'augmentation de la concentration de l'amoxicilline a un effet négatif sur cette vitesse de transfert au début de l'expérience d'adsorption. Pourtant, la force motrice du flux de matière dans le film est très dépendante de la différence des concentrations entre la surface de la particule et le sein de la solution.

La valeur moyenne de la diffusivité apparente D_{app} calculée pour l'ensemble des essais du plan est égale à $4,33 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$. Contrairement au flux de diffusion externe très rapide, la diffusion interne de l'AMX est plus lente que celle des deux colorants BM et MO. En outre, les nombre de Biot qui donne le rapport de vitesses de transfert externe sur la vitesse de diffusion interne ont des valeurs finies (inferieures a 100) ; Ce qui indique que la résistance au transfert de matière interne est de même ordre de grandeur que la résistance de transfert de matière externe. La valeur maximale de D_{app} de $9,3110^{-14} \text{ (m}^2/\text{s)}$ a été obtenue pour les concentrations de [AMX]=10mg/L et de [GO]=1,25g/L.

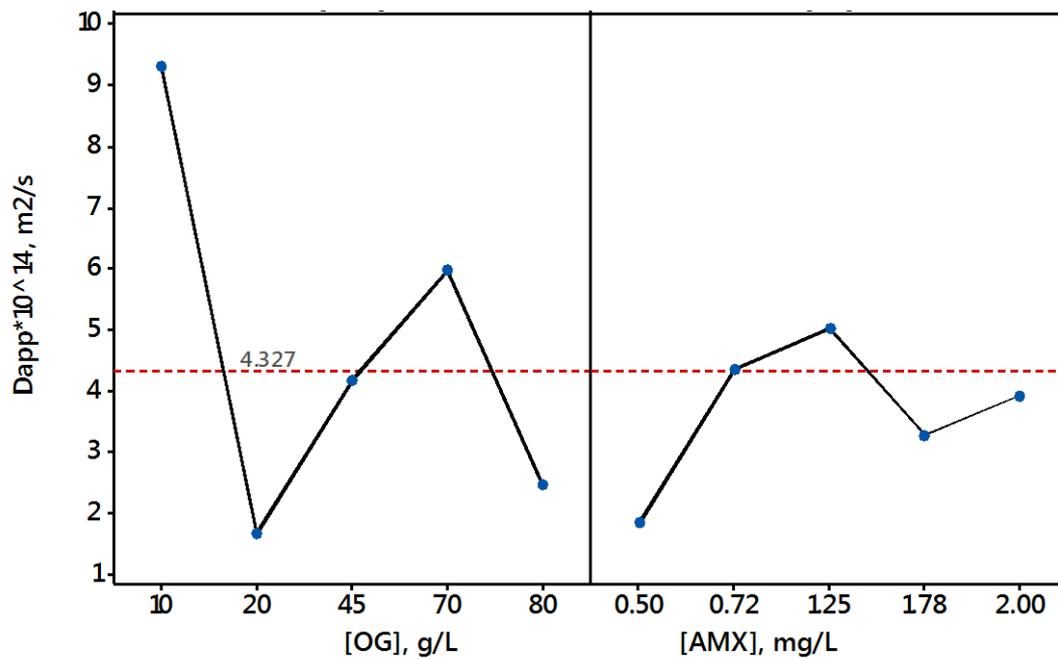


Figure IV.32b Variation de la diffusivité intra particulaire de l'amoxicilline dans les particules de GO en fonction des concentrations initiales d'AMX et GO en solution.

IV.5.5 Adsorption sur l'oxyde de graphène pur

La figure suivante fait la comparaison des quantités adsorbées sur l'oxyde de graphène du BM, du MO et d'AMX. La meilleure quantité adsorbée à l'équilibre est obtenue pour le BM suivie par le MO et en dernier par l'AMX. Rappelons que le pH_{pzo} de la surface de GO est de 2,2, et le pH de la solution de l'adsorbant est égal à 8 pour l'AMX alors que celui des solutions de colorants est de 4. Comme le pH initial de la solution est supérieur au pH_{pzo} , la surface est donc chargée négativement et elle attire les molécules chargées positivement comme le BM.

Comme on le constate dans le tableau ci-dessous, les valeurs de q_e prédites par le modèle fractal sont plus proches des valeurs expérimentales que ne le sont celles du modèle classique. Dans le modèle fractal, on considère que la diffusivité des molécules d'adsorbant est variable en fonction du temps. Ainsi, les coefficients de diffusion dans le solide décroissent à la puissance (-h) : $D_{vf} \times t^{-h}$. Plus la valeur de ce paramètre h est grande, plus la surface est considérée comme hétérogène. Si $h=0$, les sites d'adsorption sur la surface de l'adsorbant sont repartis de manière uniforme. Du point de vue de ce modèle, les vitesses de déplacement des molécules de BM et d'AMX vers les sites internes sont plus rapides que celle du MO.

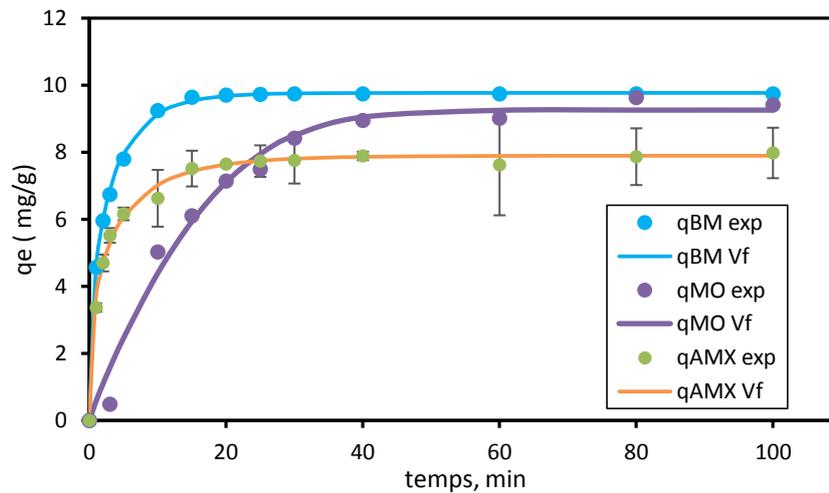


Figure IV.33 Evolution des quantités adsorbées du BM, du MO et de AMX sur le GO, pour une teneur initiale de l'adsorbat de 10mg/L. cercles : données expérimentales, traits pleins : courbes simulées par la version fractale du modèle de Vermeulen.

Tableau. IV.9 Valeurs expérimentales des quantités adsorbées à l'équilibre et paramètres des modèles de Vermeulen classique et fractal.

adsorbat	qe exp mg/g	Qev mg/g	qe vf mg/g	Dv x10 ¹³ m2/s	Dvf x10 ¹³ m2/s	h
AMX	8.0	7.8	7.9	10.9	12.8	0.2
MO	9.4	10.3	9.3	1.4	0.2	-0.8
BM	9.7	9.7	9.8	12.0	12.8	0.1

IV.6 Isothermes d'adsorption de l'Amoxicilline

Plusieurs modèles théoriques d'isothermes ont été développés dans la littérature pour décrire la répartition du soluté entre le solvant et la phase solide à l'équilibre. Chaque modèle tient compte de plusieurs facteurs qui peuvent intervenir lors des interactions adsorbant-adsorbat. Dans ce contexte, nous avons étudié quatre modèles classiques connus et largement utilisés dans l'adsorption en milieux aqueux, il s'agit des modèles de Langmuir, de Freundlich, de Temkin et de Dubinin- Radushkevichn (D-R).

Toutes les expériences d'adsorption sont effectuées sous agitation constante et à la température désirée pendant 2h. La concentration initiale de l'amoxicilline a été variée de 4 à 100mg/L, la concentration de la suspension en oxyde graphène a été fixée à 1,25g/L et le pH à

8. Sur le tableau IV.10a sont illustrés les isothermes d'adsorption obtenus à deux températures 30°C et 45°C. L'allure obtenue est de type L selon la classification de Gilles et coll. L'adsorption du solvant est ainsi faible et les molécules adsorbées ne sont pas orientées verticalement, mais plutôt à plat. On remarque que les meilleurs taux d'adsorption sont obtenus à 30°C ce qui indique qu'il s'agit probablement d'une physisorption.

Les paramètres des isothermes d'adsorption fournissent des informations précieuses sur les propriétés de surface de l'adsorbant, sur la capacité maximale d'adsorption, sur la chaleur échangée au cours de l'adsorption, etc.

Les isothermes d'adsorption décrivent la relation entre la quantité d'adsorbat adsorbée par l'adsorbant (q_e) et la concentration d'adsorbat (C_e) restant dans la solution après que le système ait atteint l'état d'équilibre à température constante. Les résultats de la modélisation à 45°C sont présentés sur la figure IV.34.

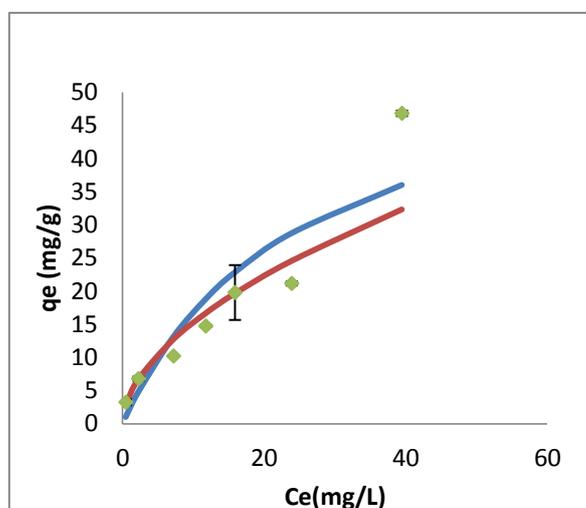


Figure IV.34 Application des modèles d'isothermes d'adsorption aux données d'équilibre obtenues pour [GO]=1,25 g/L, à pH=8 et à T= 45°C.

Les valeurs des paramètres des isothermes, des coefficients de corrélation R^2 ainsi que les erreurs ARE et RMSE de chacun des quatre modèles sont rassemblées dans les tableaux IV.10. Les modèles de Freundlich et de Langmuir, simulent le mieux les résultats expérimentaux avec des coefficients de corrélation R^2 les plus élevés et des erreurs ARE et RMSE les plus faibles.

Tableau IV.10a Valeurs des paramètres des isothermes appliqués aux données d'équilibre de l'adsorption de l'AMX sur le GO.

T(C°)	Langmuir		Freundlich		Temkin		Dubinin-Radushkevich	
	K_L , (L/mg)	q_m , (mg/g)	K_F ($\text{mg}^{1-(1/n)}$ $\text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$)	n_F	K_T (L.mg-1)	B_T	q_s (mg/g)	E (KJ/mol)
30	0,03	66,666	36,586	1,497	0,791	9,125	17,805	1,00
45	0,04	58,823	32,306	1,828	1,395	7,471	17,229	1,58

Tableau IV.10b Valeurs des erreurs et des R^2 des modèles d'isothermes appliquées aux données des expériences d'adsorption de l'AMX sur le GO

T(C°)	Modèles→ Erreurs↓	Langmuir	Freundlich	Temkin	Dubinin-Radushkevich
30	$\Delta q(\%)$	40,1663	13,8372	88,7417	71,7863
	ARE(%)	22,3553	11,7641	57,7641	32,2264
	RMSE	4,9581	4,2408	7,1646	10,5803
	R^2	0,9290	0,9585	0,8422	0,7269
45	$\Delta q(\%)$	55,4657	35,6316	98,2085	55,089
	ARE(%)	32,6551	14,2329	61,1057	37,922
	RMSE	5,5783	5,7493	8,0845	11,9612
	R^2	0,9107	0,9353	0,7974	0,5669

A partir de l'équation du modèle de Langmuir, le facteur de séparation R_L a été déterminé. Rappelons que ce facteur définit l'état du processus d'adsorption, s'il est irréversible ($R_L > 1$), favorable ($0 < R_L < 1$), linéaire ($R_L = 0$) ou défavorable ($R_L = 1$). Les valeurs calculées de R_L varient de 0,2 à 0,9 dans l'intervalle des concentrations de 4-100 mg/L (Figure IV.35), cela confirme la favorabilité du processus d'adsorption de l'amoxicilline sur le GO [6,7].

De même, la valeur estimée du paramètre n_F du modèle de Freundlich, comprise entre 1 et 2 confirme l'efficacité de l'adsorption de l'AMX sur le GO [6,7].

Le paramètre B_T du modèle de Temkin informe sur la thermicité du processus d'adsorption. Ainsi, si $b < 1$ J/mol, la réaction d'adsorption est endothermique, alors que si $b > 1$ J/mol, elle est exothermique. Les valeurs obtenues pour les températures de 30 et 45°C sont respectivement de 275 et 353 J/mol; ce qui confirme que l'adsorption du AMX sur le GO est de nature exothermique [6,7].

La valeur de l'énergie d'adsorption E (kJ/mol) du modèle D-R donne une indication sur la nature du processus d'adsorption, qui peut être chimique si $8 \text{ kJ/mol} < E < 16 \text{ kJ/mol}$ ou

physique si $E < 8$ kJ/mol [7,8]. Dans le cas de l'adsorption de l'AMX sur le GO, l'énergie d'adsorption calculée de 1 et 1,58 kJ/mol correspondant respectivement aux températures de 30 et 45 °C, suggère que ce processus est de nature physique.

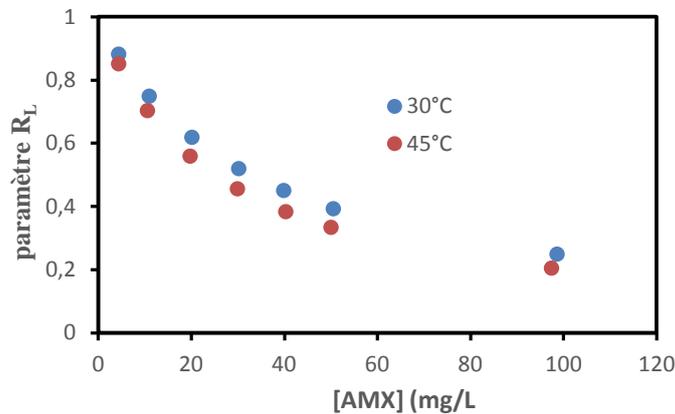


Figure. IV.35 Variation du paramètre d'équilibre R_L en fonction de la concentration initiale en AMX et pour deux températures 30°C et 45°C de la solution. [GO]=1,25 g/L, à pH=8.

De façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique qui peut être soit exothermique ($\Delta H < 0$) ou endothermique ($\Delta H > 0$). La mesure de la chaleur d'adsorption ΔH est le principal critère qui permet de différencier la Chimisorption de la physisorption [9]. Afin de comprendre l'effet de la température sur le processus d'adsorption du AMX sur le GO, les paramètres thermodynamiques tels que le changement d'énergie libre de Gibbs ΔG° (KJ/mol), le changement d'enthalpie standard ΔH (KJ/mol) et le changement d'entropie standard ΔS (J/mol*K) sont calculés à partir les formules détaillées dans le chapitre I. les paramètres thermodynamiques sont rassemblés dans le tableau IV.11.

La variation de l'énergie de Gibbs (ΔG°) nous informe sur spontanéité du processus d'adsorption. En effet, quelle que soit la température fixée, la valeur de l'énergie libre de Gibbs (ΔG°) est négative ; elle passe de -3,008 KJ/mol à -1,815KJ/mol quand la température de la solution varie de 30 °C à 45 °C. Ceci indique que le processus d'adsorption d'AMX sur Le GO est spontané et favorable.

Les valeurs du changement d'entropie (ΔS°) sont constantes et faibles pour les deux températures étudiées (0,079 kJ/mol *K).-Le changement d'enthalpie (ΔH°) est égal à -27,111 kJ/mol, ce qui indique une adsorption physique contrôlée par les forces d'interactions de Van Der Waals. D'autre part, sa valeur négative indique que le processus d'adsorption est de nature exothermique. Un processus exothermique d'adsorption de l'AMX sur d'autres

adsorbants a également été rapporté par d'autres auteurs. A titre d'exemple, on cite le travail Kuyumcu et al., qui ont trouvé que la valeur de ΔH d'adsorption d'amoxicilline sur les nanoparticules de graphène modifiées est de $-9,34 \text{ kJ mol}^{-1}$ [10].

Tableau IV.11 Valeurs des paramètres thermodynamiques

T (K)	ΔG (kJ.mol ⁻¹)	ΔS (kJ mol ⁻¹ .K ⁻¹)
303K	-3,008	0,079
318K	-1,815	0,079
ΔH (kJ.mol ⁻¹)	-27,111	

Tableau IV.12 : Valeurs des coefficients de transfert de masse et des diffusivités lors de l'adsorption du BM, du MO et de l'AMX, sur des matériaux à base d'oxyde de graphène.

adsorbent	Polluant/dose(mg/L)	Modèle de diffusion	Paramètre de modèle	Réf
CuO-NPAC	BM/50	Diffusion de film liquide	k_{fd} (s ⁻¹)	[11]
	BM/100			
	BM/150			
	BM/200			
CuO-NPAC	BM/50	McKay et al.	$\delta = \beta_2 \times S_s$ (s ⁻¹)	[11]
	BM/100			
	BM/150			
	BM/200			
CuO-NPAC	BM/50	Bangham's et Burt	K_b (mL/(g/L))(10 ⁻³)/ α_2	[11]
	BM/100			
	BM/150			
	BM/200			

Diatomite jordanienne	BM/89,6 BM/149,6 BM/212,0 BM/255,2	Diffusion intra particule//Diffusion externe	D (m²/s)/K_f (m/min) 9,45*10 ⁻¹² /6,33*10 ⁻⁴ 5,41*10 ⁻¹² /3,5*10 ⁻⁴ 3,22*10 ⁻¹² /2,8*10 ⁻⁴ 4,14*10 ⁻¹² /2,3*10 ⁻⁴	[12]
Feuilles de goyave (GLP)	BM/50 BM/100 BM/150 BM/200	Coefficient de transfert de masse externe//Diffusion effective	k_f(m/s) / D_{eff} (m²/s) 8,06*10 ⁻⁶ /0,155*10 ⁻¹² 6,16*10 ⁻⁶ /0,596*10 ⁻¹² 4,46*10 ⁻⁶ /0,584*10 ⁻¹² 4,14*10 ⁻⁶ /0,417*10 ⁻¹²	[13]
Feuilles de teck (TLP)	BM/50 BM/100 BM/150 BM/200	Coefficient de transfert de masse externe//Diffusion effective	k_f(m/s) / D_{eff} (m²/s) 2,378*10 ⁻⁶ /0,554*10 ⁻¹² 2,015*10 ⁻⁶ /0,382*10 ⁻¹² 1,831*10 ⁻⁶ /0,359*10 ⁻¹² 1,447*10 ⁻⁶ /0,303*10 ⁻¹²	
Feuilles de gulmohar (GUL)	BM/50 BM/100 BM/150 BM/200	Coefficient de transfert de masse externe//Diffusion effective	K_f(m/s) / D_{eff} (m²/s) 3,18*10 ⁻⁶ /0,672*10 ⁻¹² 2,83*10 ⁻⁶ /0,283*10 ⁻¹² 2,52*10 ⁻⁶ /0,444*10 ⁻¹² 2,08*10 ⁻⁶ /0,264*10 ⁻¹²	
Ecorce d'arjun modifié par l'acide citrique	BM	Coefficient de transfert de masse/Diffusivité	1,65*10 ⁻⁷ (m/s)/ 2,27*10 ⁻¹¹ (m ² /s)	[14]

microsphère de poly électrolyte cationique chitosane@chitosane quaternisée(CCQM)	MO/50	Modèle du Fickian	$D_T(m^2/min)$ 4×10^{-14}	[15]
Aérogel	MO	Diffusion dans les pores	$D(m^2/s)$ $1,8*10^{-9}$	[16]
Soja déshuilé	MO/30°C MO/40°C MO/50°C	Modèle du Body/Modèle du McKay	$D_i (m^2/min)/B_L(m/min)$ $1,021*10^{-4}/3,570*10^{-5}$ $8,381*10^{-5}/1,587*10^{-5}$ $9,388*10^{-5}/1,540*10^{-5}$	[17]
Cendre résiduelle	MO/30°C MO/40°C MO/50°C	Modèle du Body/Modèle du McKay	$D_i (m^2/min)/B_L(m/min)$ $1,14*10^{-5}/1,066*10^{-7}$ $1,20*10^{-5}/9,015*10^{-8}$ $1,31*10^{-5}/6,138*10^{-8}$	
polymère hyperréticulé (HJ-1)	MO/500	Film diffusion/ diffusion intra-particule	$K_f*S_A (s^{-1})/K_p*S_A(s^{-1})$ $4,5*10^{-5}/2,6*10^{-2}$	[18]
Chitosane	AMX/(0,2-3)	Modèle du Horstmann et Chase (Modèle 2)	$D_m (m^2/s) = 6.70*10^{-8}$ $D_{ef} (m^2/s) = 1.08*10^{-12}$ $K_f (m/s) = 1.55*10^{-7}$	[19]
Charbon actif	AMX/10 AMX/50 AMX/100	Film diffusion/intraparticule diffusion	$k_{fd}*S_A(s^{-1})/k_{id}(g/mg*h)$ $0,0018/1,26$ $0,00053/4,01$ $0,0003/8,97$	

Charbon actif traité par NH ₄ Cl	AMX/10 AMX/50 AMX/100	Film diffusion/intraparticule diffusion	$k_{fd}(s^{-1})/k_{id}(g/mg \cdot h)$ 0,0101/1,227 0,0044/3,939 0,0016/9,377	[20]
Charbon actif	AMX/100	Modèle de transfère de masse/Modèle de diffusion des pores	$K_i(m/s^{-1})/D_i(m^2/s^{-1})$ $9 \cdot 10^{-7} / 9.33 \cdot 10^{-16}$	[21]
Comparaison des coefficients de transfert de masse et diffusivité par rapport au graphène oxide par d'autres polluants				
GO/MgO	Pb(II)	Modèle du McKay et al.	Bi (moy) $2,97 \cdot 10^{-3}$ (cm/s)	[22]
rGO	BM	Diffusion inter particulaire	kp =0,0286 (mg/g.min)	[23]
Agar-GO	Chloroquine diphosphate (CQ)/ 20mg/L	-Modèle de La force motrice linéaire(LDF). -Modèle de la Force motrice quadratique (QDF). -Equation de Fick's (FD).	$K_h \cdot S_A (s^{-1})/D_{if}(m^2/s)$ 0,002/3*10 ⁻¹⁰ 9,83*10 ⁻⁴ /2,41*10 ⁻¹⁰ --/3*10 ⁻¹⁰	[24]
	Safranin-O (SO)/20mg/L	-Modèle de La force motrice linéaire(LDF). -Modèle de la Force motrice quadratique (QDF). -Equation de Fick's (FD).	$K_h (s^{-1})/D_{if}(m^2/s)$ 4,17*10 ⁻⁴ /6,25*10 ⁻¹¹ 1,83*10 ⁻⁴ /4,51*10 ⁻¹¹ --/5,50*10 ⁻¹⁰	

NRGO			K(m/s)	
NRGO-OCNT-1	4-CP/0,16mM	flux volumétrique (J_v)	4,60*10 ⁻⁶	[25]
NRGO-OCNT-2			6,39*10 ⁻⁶	
NRGO-OCNT-3			9,01*10 ⁻⁶	
NRGO-OCNT-3			7,42*10 ⁻⁶	
NRGO-OCNT-4			6,32*10 ⁻⁶	
GO/mCS/OC	17 α - éthinyloestradiol (EE2)/mmol/L	Modèle du Body	D_{eff} (m²/s⁻¹)	[26]
	EE2/0,03		5,08*10 ⁻¹⁴	
	EE2/0,02		1,325*10 ⁻¹³	
	EE2/0,01		5,978*10 ⁻¹⁴	

Conclusion

Le dioxyde de titane (TiO₂) est un semi-conducteur pouvant être employé pour l'oxydation photocatalytique mais dans ce chapitre, il a été utilisé comme un matériau adsorbant, seul ou après le dopage avec l'oxyde de graphène (GO). L'étude de l'adsorption de deux colorants, bleu de méthylène (BM) et méthyle orange (MO) a prouvé que l'adsorbant le plus efficace est celui qui contient la plus grande fraction massique x en GO, en l'occurrence le matériau 30GO/TiO₂. La caractérisation morphologique et structurale a montré que les propriétés de ces adsorbants (surface spécifique, porosité et fonctions de surface) ont été améliorées suite à l'ajout de GO.

L'étude de l'adsorption du BM et MO sur les composites xGO/TiO₂ (avec x=0, 2, 5, 10, 15, 30 et 100% en masse GO) a permis de déduire l'effet bénéfique de GO. Le meilleur rendement d'adsorption obtenu en présence de TiO₂ dopé à 30% de GO est de 93% pour le BM après 10min de temps de contact adsorbant –adsorbat contre 91% pour le MO. En présence de GO seul, un rendement de 100% est atteint pour le BM après 20min de temps de séjours contre 99% après 100 min pour le MO.

Afin d'étudier l'influence des conditions opératoires assurant le meilleur rendement d'adsorption des deux molécules de colorants BM et MO en mélange binaire, le choix est porté sur l'un des composites, en l'occurrence le catalyseur 2GO/TiO₂; déjà testé dans

l'adsorption des colorants purs. Le plan de surfaces de réponses de type Box-Behnken a été utilisé pour la modélisation et l'optimisation de trois conditions opératoires ayant le plus d'influence sur le rendement de l'adsorption en mélange : concentration totale de mélange, rapport de la concentration de BM par rapport à la concentration de MO et le pH de la solution : Les valeurs optimales de ces paramètres assurant un rendement maximal de 91 % sont :

- Concentration totale de mélange du BM et du MO : $C_i = 0,1 \text{ mg/L}$.
- pH de la solution : $\text{pH} = 3,27$.
- Rapport de concentration du BM par rapport à la concentration du MO : $r = 100\%$ (dans la solution contenant le BM pur).

Dans le cas d'un mélange équimolaire en BM et en MO, on peut à priori atteindre un rendement d'adsorption global de 74% pour une solution diluée en colorants ($C_i = 0,1 \text{ mg/L}$) et un pH initial de la solution de 2.

L'étude d'adsorption d'un résidu pharmaceutique qu'est l'Amoxicilline, a été réalisée en présence de GO seul en suspension dans un réacteur agité. Grâce à un plan de surfaces de réponses de type composite centré, et pour les gammes de variation des deux paramètres étudiés : concentration de GO de 0,5 à 2g/L et concentration de l'AMX de 10 à 80 mg/L, une équation de régression statistiquement fiable a été élaborée. La quantité maximale de l'AMX de 32 mg par g de GO peut être adsorbée à $\text{pH} = 7$, si la concentration en GO est fixée à 0,5g/L et celle de l'AMX initiale à 73,64mg/L.

L'analyse cinétique de l'adsorption du BM, du MO et de l'AMX sur les adsorbants $x\text{GO}/\text{TiO}_2$ ($x=0, \dots, 100\%$), a révélé que les modèles classiques, qui supposent des constantes cinétiques et des diffusivités invariables dans le temps sont toujours adaptés avec une certaine marge tolérée de l'erreur d'ajustement. En effet, l'application des modèles cinétiques basés sur le transfert de masse a permis, d'une part, de constater que le processus d'adsorption était contrôlé par le transfert de masse externe aux premiers stades (valeur moyenne du coefficient de transfert de masse d'environ 10^{-5} cm/s) et par la diffusion intraparticulaire aux stades ultérieurs (valeur moyenne de D_{app} d'environ $10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$). D'autre part, l'ajustement des modèles d'isothermes classiques a montré que l'adsorption de l'amoxicilline sur le GO est favorable et exothermique.

Enfin, cette étude a montré que les matériaux $x\text{GO}/\text{TiO}_2$ (avec $x= 2, 5, 100\%$) sont des adsorbants efficaces pour l'élimination du BM, du MO et de l'amoxicilline. En plus le GO est un matériau préparé à base d'un produit naturel ; le graphite et son prix en 2023 ne dépasse pas 71,40€ le kg chez Sigma Aldrich.

Références

- [1]: Goupy, J., (2006). LES PLANS D'EXPERIENCES, Revue Modulad, no 34.
- [2]: Islam, M.A., Benhouria, A., Asif, M., Hameed, B.H. (2015). Methylene blue adsorption on factory-rejected tea activated carbon prepared by conjunction of hydrothermal carbonization and sodium hydroxide activation processes. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. 52, 57-64.
- [3]: Krishni, R.R., Foo, K.Y., Hameed, B.H. (2014). Food cannery effluent, pineapple peel as an effective low-cost biosorbent for removing cationic dye from aqueous solutions. Desalination and Water Treatment. 52, 6096-6103
- [4]: Zhibin, W. Hua, Z. Xingzhong, Y. Hou W. Lele, W. Xiaohong, C. Guangming, Z. Yan, W. (2014) Adsorptive removal of methylene blue by rhamnolipid-functionalized graphene oxide from wastewater. Journal Water Research, 67, 330-344.
- [5]: Marrakchia, F., Ahmed, F., Khanday, W.A., Asif, M., Hameed, B.H. (2017) Mesoporous-activated carbon prepared from chitosan flakes via single-step sodium hydroxide activation for the adsorption of methylene blue. International Journal of Biological Macromolecules. 98, 233-239.
- [6]: Wang. H, Xie. R, Zhang. J, Zhao. J, (2018). Preparation and characterization of distillers' grain based activated carbon as low cost methylene blue adsorbent: Mass transfer and equilibrium modeling. Journal of Advanced Powder Technology, 29, 27-35.
- [7]: Vermaa. M, Dwivedi. P.K, Saxena. N.S. (2020). Hollow silica nanoparticles synthesized from core-shell nanoparticles as highly efficient adsorbent for methylene blue and its invitro release: Mechanism and Kinetics study. Journal of Colloids and Surfaces A, 587, 124333.
- [8]: Doğan. M, Alkan. M, Türkyilmaz. A, Özdemir. Y, (2004). Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption onto perlite. Journal of Hazardous Materials B, 109,141–148.
- [9]: Colak, F., Atar, N., Olgun. A. (2009). Biosorption of acidic dyes from aqueous solution by *Paenibacillus macerans*: kinetic, thermodynamic and equilibrium studies. Chemical Engineering Journal. 150, 122-130.

- [10]: Özge. K-K, Şahika. S. B, Mohamed. A. S, (2016). Antibiotic amoxicillin removal from aqueous solution using magnetically modified graphene nanoplatelets. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 36, 198-205.
- [11]: Prajapati. A K, Mondal. M. K, (2020). Comprehensive kinetic and mass transfer modeling for methylene blue dye adsorption onto CuO nanoparticles loaded on nanoporous activated carbon prepared from waste coconut shell, *Journal of Molecular Liquids*, 307, 112949.
- [12]: Al-Ghouti. M.A, Khraisheh. M. A.M, Ahmad. M.N.M, Allen. S, (2009). Adsorption behaviour of methylene blue onto Jordanian diatomite: A kinetic study, *Journal of Hazardous Materials*, 165, 589–598.
- [13]: Ponnusami. V, Rajan. K.S, Srivastava. S.N. (2010), Application of film-pore diffusion model for methylene blue adsorption onto plant leaf powders. *Chemical Engineering Journal*, 163, 236–242.
- [14]: Shyamal. R, Dilip. K.M .(2022). Parametric Optimization and Kinetics Study of Effective Removal of Methylene Blue by Citric Acid-Modified Arjun Bark Powder. *Biomass Conversion and Biorefinery*. DOI: <https://doi.org/10.1007/s13399-022-02590-2>.
- [15]: Liqin. C, Daofa. Y, Xichao. L, Mengxiang. Z , Xinghuan. L, Qi. X, Zongwei. C, Xiaojuan. X, Lina. Z, (2021). A novel cationic polyelectrolyte microsphere for ultrafast and ultra-efficient removal of heavy metal ions and dyes, *Chemical Engineering Journal*, 410, 128404.
- [16]: N. Grishkewich, Y. Li, K. Liu, K C. Tam, (2022). Synthesis and characterization of modified cellulose nanofibril organosilica aerogels for the removal of anionic dye. *Journal of Polymer Research*, 29, 261.
- [17]: Mittal. A, Malviya. A, Kaur.D, Mittal.J, Kurup.L, (2007). Studies on the adsorption kinetics and isotherms for the removal and recovery of Methyl Orange from wastewaters using waste materials. *Journal of Hazardous Materials*, 148, 229–240.
- [18]: Huang. J-H, Huang. K-L, Liu. S-Q, Wang. A-T, Chen. Y, (2008). Adsorption of Rhodamine B and methyl orange on a hypercrosslinked polymeric adsorbent in aqueous solution *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 330, 55–61.

- [19]: Adriano. W.S, Veredas. V, Santana. C.C, Gonc, alves. L.R.B, (2005). Adsorption of amoxicillin on chitosan beads: Kinetics, equilibrium and validation of finite bath models. *Biochemical Engineering Journal*, 27, 132–137.
- [20]: Gholamreza. M, Ahamd. A , Kamyar. Y, Mahboube. E, (2013). Preparation, characterization and adsorption potential of the NH₄Cl-induced activated carbon for the removal of amoxicillin antibiotic from water. *Chemical Engineering Journal*, 217, 119–128.
- [21]: Díaz. E, García. L, Ordonez. S ,(2022). Effect of Micropollutants Reactivity and Mass Transfer on Their Adsorption on Activated Carbon, 33. Available at SSRN: <https://ssrn.com/abstract=3980305>.
- [22]: Sweta. M, Vijay. K, Devendra. K-S, Syed. H-H, (2017). Effective removal of lead ions using graphene oxide-MgO nanohybrid from aqueous solution: Isotherm, kinetic and thermodynamic modeling of adsorption, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5, 2259–2273.
- [23]: Hizad Ab Aziz. N-A, Md Ali. U-F, Ahmad A-A, Mohamed Dzahir. M.I.H, Khamidun M-H, Faiq. A-M, (2023). Non-functionalized oil palm waste-derived reduced graphene oxide for methylene blue removal: Isotherm, kinetics, thermodynamics, and mass transfer mechanism. *Arabian Journal of Chemistry*, 16, 104387.
- [24]: Bezerra de Araujo. C-M, Wernke. G, Ghislandi. M-G, Di'orio. A, Vieira. M-F, Bergamasco. R, Alves da Motta Sobrinho.M , Rodrigues. A-E, (2023). Continuous removal of pharmaceutical drug chloroquine and Safranin-O dye from water using agar-graphene oxide hydrogel: Selective adsorption in batch and fixed-bed experiments. *Environmental Research*, 216, 114425.
- [25]: Huanran. M, Guanlong. W, Zhouhang. X, Xiaoli. D, Xiufang. Z, (2022). Confining peroxymonosulfate activation in carbon nanotube intercalated nitrogen doped reduced graphene oxide membrane for enhanced water treatment: The role of nanoconfinement effect. *Journal of Colloid and Interface Science* ,608 , 2740–2751.
- [26]: Arthur da Silva V-A, Valmor. R-M, Meuris Gurgel C.d.S , Patricia. P, Vieira. M.G.A, (2022). Adsorption of 17 α -ethinylestradiol onto a novel nanocomposite based on graphene oxide, magnetic chitosan and organoclay (GO/mCS/OC): Kinetics, equilibrium, thermodynamics and selectivity studies. *Journal of Water Process Engineering*, 47, 102729.

La photocatalyse est définie comme un processus d'accélération de la photo-réaction par l'action d'un catalyseur sous irradiation lumineuse. L'expression « photocatalyse » est dérivée de deux mots grecs : « photo » (phos : lumière) et « catalyse » (katalyo : briser, décomposer). Un photocatalyseur est une substance active qui modifie la vitesse d'un processus chimique sans endommager le catalyseur. Dans les années 1970, après la découverte de la photolyse de l'eau assistée par électrode de TiO_2 par Fujishima et Honda (1972), le concept de photocatalyse est devenu une technologie incontournable. De nos jours, la technologie photocatalytique est appliquée dans l'élimination efficace des substances toxiques et des agents pathogènes de l'eau et de l'air [1], la production d'hydrogène gazeux par réaction de fractionnement de l'eau, la production de composés organiques pharmaceutiques importants, le traitement des cellules cancéreuses et les revêtements autonettoyants. Cette technologie utilise principalement l'énergie solaire, une source d'énergie renouvelable, et réduit considérablement les problèmes de pollution.

L'oxyde de graphène connaît depuis quelques années un engouement important dans la communauté scientifique. Ainsi, plusieurs études ont montré que l'ajout de l'oxyde de graphène à des semi-conducteurs permet d'améliorer leurs propriétés électroniques [2,3], photo-électroniques [4] et électro-catalytiques [5]. Cet intérêt porté à l'oxyde de graphène s'est étendu également au domaine de la photocatalyse [6,7]. En effet, de par sa conductivité électronique élevée, l'oxyde de graphène permettrait de diminuer le taux de recombinaison entre les électrons et les trous photogénérés conduisant à une meilleure séparation et à un transport plus facile des charges [8-10]. La « décoration » du TiO_2 par l'oxyde de graphène a été largement étudiée en photocatalyse, particulièrement pour la photodégradation des colorants et des résidus pharmaceutiques [11,12].

Dans les deux premières parties de ce chapitre, l'activité photocatalytique du $x\text{GO}/\text{TiO}_2$ est évaluée et la teneur de l'oxyde de graphène est optimisée pour la dégradation du méthyle orange et du bleu de méthylène. Dans la troisième partie est présentée l'influence des certains paramètres sur l'activité photocatalytique lors de la dégradation du BM et du MO en mélange binaire. Le rendement de dégradation est optimisé par application d'un plan d'expériences de type Box Behnken. La dernière partie est consacrée à l'étude de la dégradation d'un résidu pharmaceutique (l'amoxicilline) par les catalyseurs $x\text{GO}/\text{TiO}_2$. Tous les essais de ce chapitre sont réalisés sous irradiation solaire au mois de juillet de l'année 2017 dans la ville de Bejaia.

Partie 1 : Dégradation du bleu de méthylène

La photocatalyse est l'une des méthodes les plus sollicitées pour l'élimination complète ou partielle du bleu de méthylène (BM) des effluents liquides. Dans ce qui suit, seront présentés les résultats d'une étude effectuée sur l'évaluation de l'efficacité du catalyseur TiO_2 décoré par l'oxyde de graphène (GO/TiO_2) pour la dégradation de ce polluant sous irradiation solaire et à la température ambiante. La vitesse de ce processus est tributaire de divers paramètres dont les importants sont la concentration initiale en polluant, la teneur massique en GO dans le matériau catalytique, le pH de la solution,...

V.1.1 Influence des conditions opératoires

V.1.1.1 Influence de la concentration initiale du BM

La concentration initiale de polluant a un effet significatif sur l'efficacité photocatalytique [13]. Dans cette partie de travail, la concentration initiale du BM a été variée de 1 à 12 mg/L pour des temps de contact allant de 0 à 100 min, tandis que les autres paramètres du procédé ont été maintenus constants. Les résultats de l'effet de la variation de la concentration initiale du BM sur le rendement de dégradation sont présentés sur la figure V.1. Durant les 20 premières minutes, on observe une augmentation rapide du rendement de dégradation avec le temps de contact et ce quelle que soit la concentration initiale.

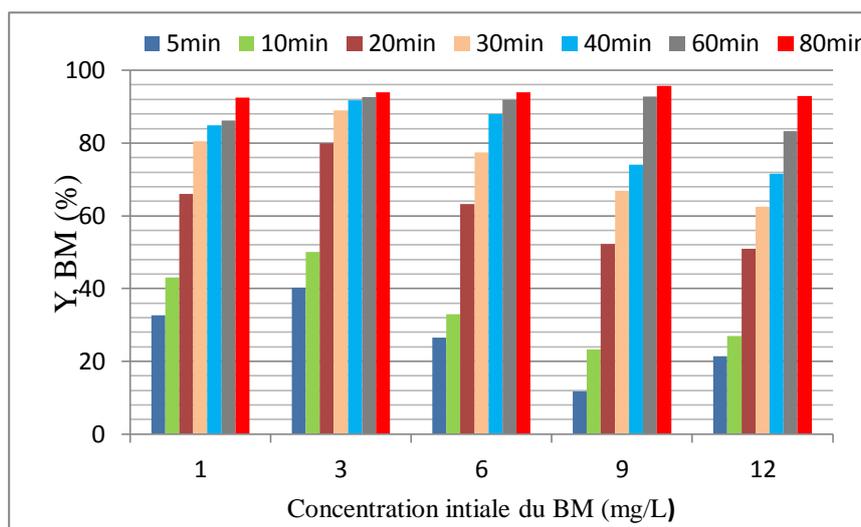


Figure V.1 : Evolution du rendement de dégradation en fonction de la concentration initiale de BM. Conditions opératoires : concentration de la suspension du catalyseur 10GO/TiO₂: 1 g/L, pH : 4, vitesse d'agitation : 250 trs/min.

V.1.1.2 Influence du pH de la solution

Le pH initial du milieu est l'un des paramètres les plus influents dans le processus de dégradation [13]. En effet, la réaction photocatalytique commence par l'attraction des molécules de polluants vers la surface de catalyseur. Le pH de la solution affecte à la fois les charges de surface de catalyseur et le degré d'ionisation du polluant. Les rendements de dégradation en fonction du temps de séjours, illustrés sur la figure V.2, sont obtenus pour trois valeurs de pH initial de la solution : 2, 4 et 9 sur le catalyseur 2GO/TiO₂, montrent que la valeur optimale de pH est de 4. Le rendement de dégradation augmente de 17,47 % à 97,65% quand le pH diminue de 9 jusqu'à 4. Cette accélération peut être due à la déprotonation des groupes fonctionnels de surface du catalyseur GO/TiO₂.

On rappelle que le pH_{PCZ} de 2GO/TiO₂ est de 2,4. La surface de GO/TiO₂ est donc chargée positivement à un pH inférieur au pH_{PCZ} et négativement à un pH supérieur au pH_{PCZ} . Ainsi, la dégradation de la molécule BM (substance cationique) est favorable en milieu basique [13]. En revanche, à des valeurs de pH faibles, en raison de la présence d'un excès d'ions H⁺ en solution, la surface de GO/TiO₂ serait protonée par des ions H⁺, et par conséquent, la charge globale de catalyseur serait positive. D'autre part, l'attraction électrostatique de la molécule BM, de nature cationique, est moindre et son adsorption sur la surface de catalyseur est relativement faible. Un résultat similaire a déjà été constaté sur l'effet du pH de la solution sur la dégradation du BM, les valeurs optimales de pH 2 et pH 9 ont été observées respectivement sur deux catalyseurs MnTiO₃ et Ta-dopé ZnO [15,13].

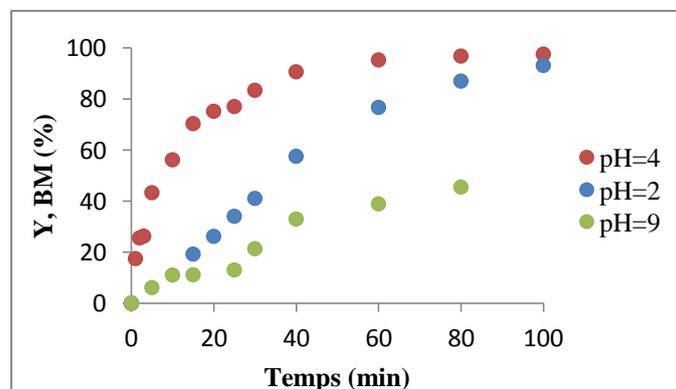


Figure V.2 : Variation temporelle du rendement de dégradation du BM en fonction du pH initial de la solution. Conditions opératoires : $[BM]_0$: 10 mg/L, concentration de 2GO/TiO₂ : 1g/L, vitesse d'agitation : 250 trs/min.

V.1.1.3 Influence de la masse d'oxyde de graphène (xGO/TiO₂) :

La dégradation du bleu de méthylène a été réalisée avec des catalyseurs d'oxyde de titane (TiO₂), modifiés avec différents pourcentages en masse en oxyde de graphène (GO). Les essais ont été effectués à la température ambiante et sous irradiation solaire, dans un réacteur agité fermé en présence du catalyseur xGO/TiO₂ (x= 0, 2, 5, 10, 15 et 30% en masse de GO). La figure V.3a présente l'évolution du rendement de dégradation du BM sur ces différents photocatalyseurs en fonction du temps. On remarque que l'augmentation du rendement avec le temps de contact est d'autant plus rapide que le pourcentage en masse de GO dans le catalyseur est élevé. Un rendement d'environ 97% d'élimination du BM est atteint au bout seulement de 10min pour le catalyseur 30GO/TiO₂. La figure V.3b montre que la présence d'une masse élevée GO a un effet très positif sur la dégradation de BM; Ainsi au bout de 10 min d'irradiation, le rendement s'accroît de 40% à 97% quand la quantité de GO dans le catalyseur passe de 0% (TiO₂ seul) à 30% (30GO/TiO₂) respectivement. Des observations similaires ont été relevées par Arham S. Ahmed et al. (2019) lors de la dégradation du colorant Bleu marine acide par GO - TiO₂ avec la masse de GO variant de 10 à 40 % [16].

Le dopage de TiO₂ par 30% en masse de GO a permis de multiplier par 10 fois la vitesse de dégradation de BM par rapport à celle mesurée en présence de TiO₂ seul. En améliorant l'activité de TiO₂ dans le domaine du visible (solaire), la présence de GO accélère aussi le rendement de dégradation. En présence de GO, la valeur de l'énergie de bande interdite de chaque catalyseur dopé, comprise entre 1,86 et 2,51 eV, est toujours plus basse par rapport à celle de TiO₂ qui est de 3,08 eV (figure V.3b).

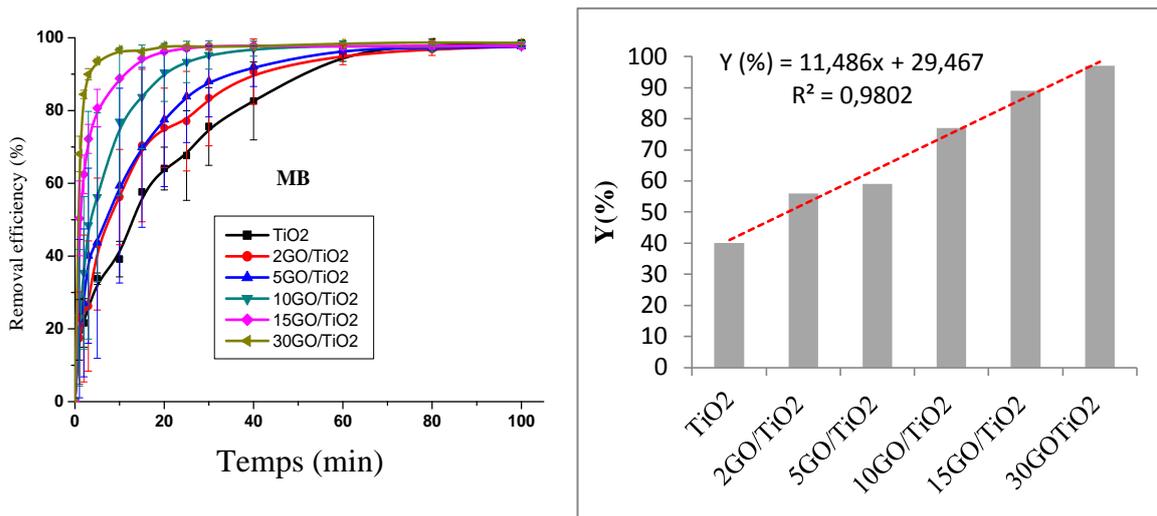


Figure. V.3a Evolution du rendement d'élimination du BM sous irradiation solaire en présence des photocatalyseurs TiO₂ et xGO/TiO₂(x=2-30%). à gauche : en fonction du temps de contact, à droite : en fonction de la teneur massique x de GO des composites et au temps de contact de 10min.

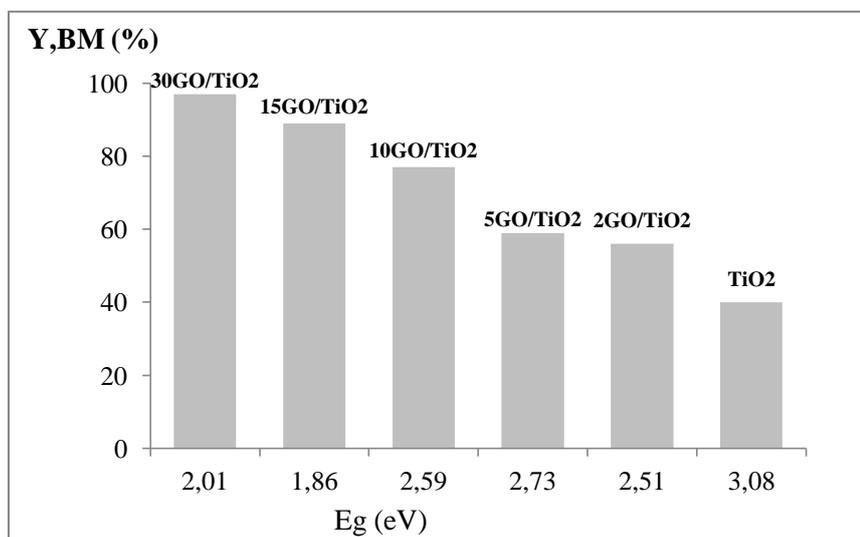


Figure. V.3b Evolution de rendement de dégradation du BM en fonction de l'énergie de gap et du pourcentage en masse de GO du photocatalyseur xGO/TiO₂(x=2-30%) à t= 10min.

V.1.2 Etude cinétique de la dégradation du BM

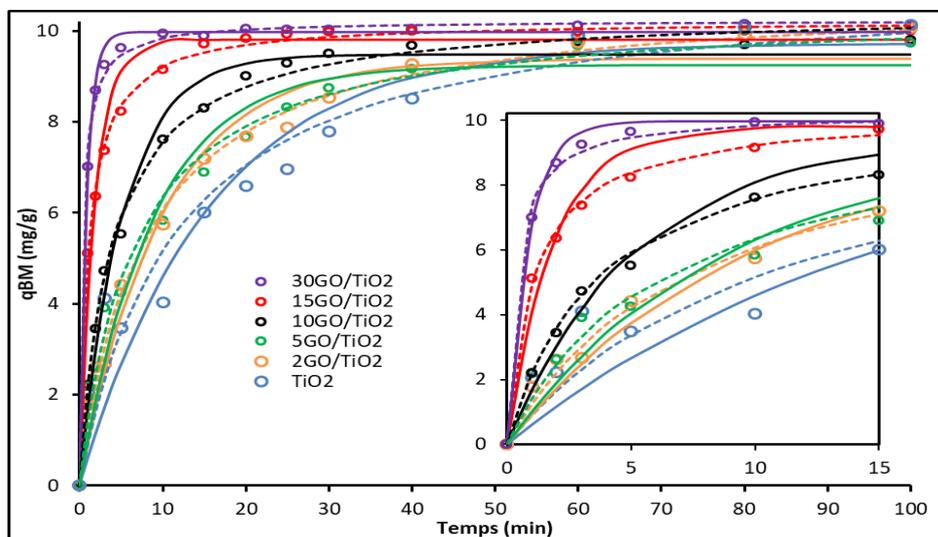
Afin de comprendre le mécanisme et le comportement transitoire du processus de dégradation du BM par les catalyseurs xGO/TiO₂ avec x=0-30% en GO, la cinétique de dégradation doit être étudiée sous diverses conditions opératoires. Tandis que la température, le pH, la vitesse d'agitation de la solution et la quantité de catalyseur sont gardés constants, le temps de contact dans le réacteur entre les particules de catalyseur et les molécules de BM, la

concentration initiale du BM et la teneur en GO du catalyseur sont variés au cours des essais. Les modèles de cinétique de pseudo-premier ordre, de pseudo-second ordre, de Vermeulen et de Langmuir–Hinshelwood ont été appliqués aux données expérimentales. Comme pour l'étude cinétique du processus d'adsorption effectuée au chapitre IV, le choix du meilleur modèle est basé sur les valeurs de R^2 élevées et celles des erreurs ARE et RMSE les plus faibles.

Les valeurs des paramètres des différents modèles étudiés sont présentées sur le tableau V.1. Il est intéressant de remarquer que les constantes de vitesse sont des fonctions des conditions du processus. Une augmentation de la teneur de GO de 0 à 30% fait croître les valeurs des constantes de 0,063 jusqu'à 1,1213 (1/min) pour le modèle PPO et de 0,0078 à 0,2416 (g/mg.min) pour PSO (Tableau V.1). Les paramètres ($1/k_{PPO}$) et ($1/k_{PSO} \cdot q_e$), ou temps de demi adsorption des modèles PPO et PSO respectivement, qui donnent une échelle du temps pour que le processus atteigne l'équilibre; sont d'autant plus courts que la teneur en GO est plus élevée.

De l'examen de ce tableau V.1 et la figure V.4a, il ressort que le modèle PSO peut être considéré comme plus approprié que celui de PPO.

La figure V.4b illustre les allures obtenues par l'application du modèle cinétique fractal BSf, aux données expérimentales de dégradation obtenues pour différents pourcentages en masse de GO des catalyseurs. Ces graphes et les résultats de tableau V.1 montrent clairement que le modèle fractal est mieux adapté pour les matériaux contenant une teneur massique en GO supérieure à 5% pour la simulation dynamique du processus de dégradation sur toute la plage du temps.



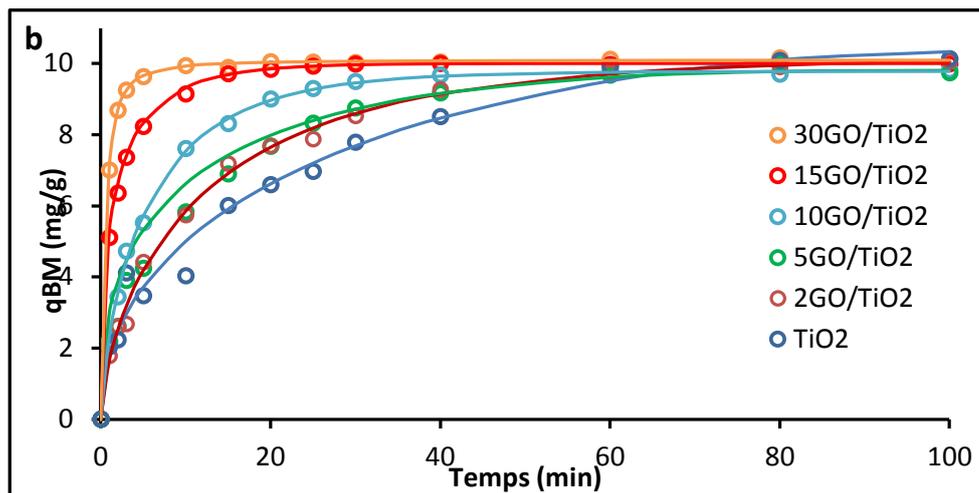


Figure V.4a : Application des modèles cinétiques PPO (trait continu) et PSO (trait discontinu) (a) BSf (trait continu) (b) aux données expérimentales (ronds) de dégradation du BM sur xGO/TiO₂ pour différents pourcentages en masse de GO ; Conditions opératoires: concentration de xGO/TiO₂ :1g/L, pH: 4, [BM]₀=10mg/L.

Le modèle de Langmuir-Hinshelwood permet de rendre compte du comportement cinétique durant la photodégradation sur les composites xGO/TiO₂. Ainsi, une augmentation de la teneur en GO de 0 à 30% favorise l'activité photocatalytique de dégradation de BM. Par rapport aux valeurs calculées pour le TiO₂ seul, en présence de 30% en masse d'oxyde de graphène, et par rapport au catalyseur TiO₂ pur, la valeur moyenne de la constante de Langmuir « K_L » est 10 fois supérieure et celle de K_{LH} est 8 fois inférieure.

Tableau V.1 : Paramètre des modèles cinétiques de dégradation du BM

xGO/TiO ₂	0	2	5	10	15	30
q_{exp}(mg/g)	10,133	10,067	10,014	9,811	10,004	10,133
Pseudo-premier ordre (PPO)						
q_{PPO}(mg/g)	9,738	9,398	9,255	9,478	9,802	9,970
k_{PPO}(1/min)	0,064	0,101	0,114	0,192	0,531	1,121
R²(%)	97,31	98,96	98,46	99,41	98,79	99,75
ARE(%)	5,567	2,170	2,558	0,950	0,612	0,209
RMSE(%)	1,144	1,107	1,373	1,058	0,528	0,273

Pseudo-second ordre (PSO)						
q_{PSO}(mg/g)	11,112	10,826	10,476	10,462	10,237	10,237
k_{PSO}(g/mg.min)	0,008	0,012	0,015	0,025	0,087	0,242
R² (%)	97,72	99,71	99,42	99,81	99,87	99,88
ARE (%)	3,063	0,969	1,144	0,319	0,218	0,155
RMSE (%)	0,982	1,000	1,259	1,006	0,301	0,236
Modèle BSF fractal						
q_{BSF} (mg/g)	10.33	10,162	9,816	9,785	10,0002	10,10
n	0,40	0,94	0,59	0,96	0,86	2,0
tau	34,80	13,09	12,80	6,15	2,02	0,56
a	0,48	0,679	0,431	0,729	0,500	0,188
R² (%)	97,48	99,82	99,24	99,94	99,96	99,12
ARE (%)	1,89	0,477	1,191	0,215	0,099	0,439
RMSE (%)	0,87	1,07	1,47	1,08	0,31	0,21
Modèle Langmuir–Hinshelwood						
C₀ (mg/g)	8,949	10,279	10,055	10,808	10,751	10,529
K_{LH}(L*min/mg)	0,0468	0,0011	0,0008	0,0046	0,0053	0,0069
K_L(L*min/mg)	1,1553	50,7979	25,4175	14,0724	12,7737	9,3510
R²	95,84	95,64	95,76	93,93	95,24	95,33
ARE	11,106	19,459	17,176	209,06	31,211	27,448
RMSE	8,607	12,602	17,046	20,639	24,439	31,188

Afin de clarifier le mécanisme de transport puis de dégradation du BM sur la surface de $x\text{GO}/\text{TiO}_2$ ($x= 0\text{-}30\%$), les résistances au transfert de masse dans le film liquide entourant les particules de catalyseur et dans la structure poreuse interne du solide, ont été évaluées par le biais des modèles simplifiés standards. De l'examen du tableau V.2 et de la figure V.4, le modèle Vermeulen basé sur le transfert de masse interne semble adapter avec un R^2 de 99% et des valeurs des erreurs ARE et RMSE les plus faibles quelle que soit la teneur en masse de GO.

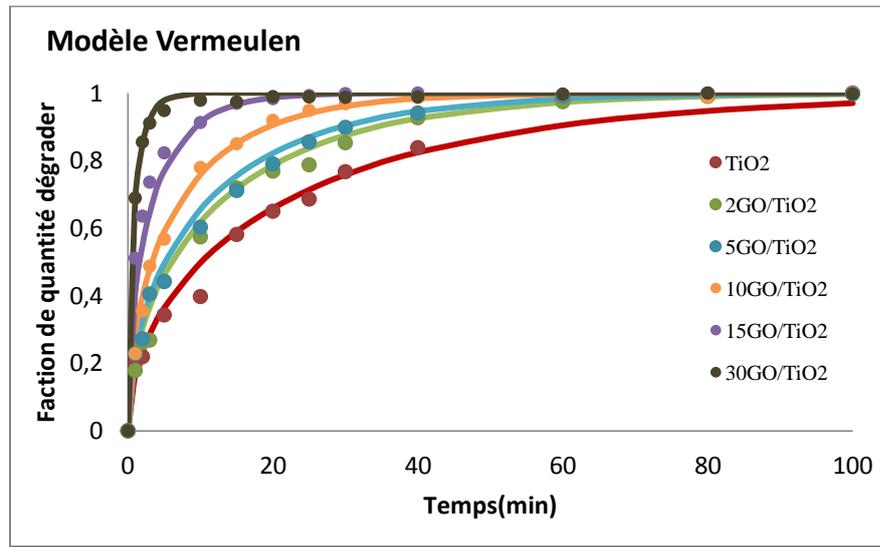


Figure V.4b Evolution temporelle de la fraction de BM éliminée sur les différents composites en trait plein : courbes simulées par le modèle de Vermeulen, ronds : points expérimentaux.

La variation des diffusivités effectives D_v et D_{app} et du coefficient de transfert de masse externe (k_{MW}) en fonction de la teneur massique en GO des composites est illustrée sur la figure V.5. L'allure de ces courbes suggère une loi croissante, avec des valeurs de D_v et D_{app} variant de $0,3$ à $6,2 \cdot 10^{-13}$ (m^2/s) et celles de k_{MW} de $0,02$ à $0,3$ m/s . Cette accélération des conductances de transport de matière en présence d'une grande teneur en GO, peut être expliquée par la modification de la structure externe et interne du catalyseur TiO_2 par l'ajout de GO. L'amélioration du rendement de dégradation est liée à cette diminution de la résistance au transfert de masse et à l'effet d'attraction qu'exerce la surface du catalyseur vis-à-vis de la molécule de BM. Ainsi, grâce à la présence de la lumière solaire et de GO, la réaction chimique d'élimination se déroule rapidement.

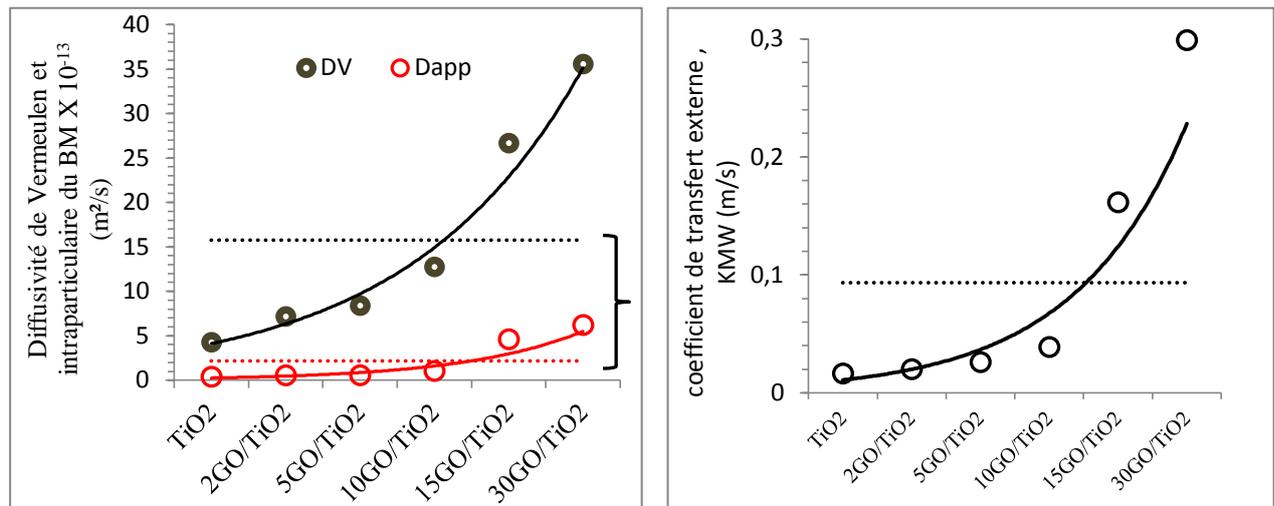


Figure V. 5a : Evolution des coefficients de diffusion interne (gauche) et de transfert externe (droite) lors de la dégradation photocatalytique du BM sur les différents composites. En traits pointillés : valeurs moyennes.

Les résultats présentés dans le tableau V.2 concerne l'effet de la concentration initiale de BM sur l'évolution de la diffusivité interne et du coefficient de diffusion externe pour le matériau 10GO/TiO₂. Rappelons, que dans ce travail, on s'est focalisé dès le départ sur l'investigation expérimentale et théorique du procédé photocatalytique sur le TiO₂ dopé avec le GO, et d'emblée, on s'est limité aux faibles concentrations en polluants. Cette présente thèse ne se situe donc pas dans le contexte des nombreuses études dans la littérature portant sur le traitement des eaux contenant de grandes concentrations en colorants. Notre objectif est de trouver plutôt des corrélations compréhensibles, simples et fiables entre les rendements d'élimination, les phénomènes de transport interne et externe, des conditions opératoires et de la structure des matériaux catalytiques.

De façon générale, le transfert de masse externe dans le film influe fortement sur la vitesse du processus de dégradation spécialement dans les temps très courts et le transport intraparticulaire se déroule à sa suite. De l'examen de la figure ci-dessous, on remarque que la variation de ces conductances internes de transport de matière du BM dans les particules de GO/TiO₂ semble être aléatoire sur la plage des concentrations initiales de 1 à 12mg/L. De même, pour le coefficient de transfert dans le film liquide, même s'il est connu qu'il soit très dépendant de la concentration en solution. Ainsi, comme cette gamme de concentrations étudiées est très étroite, les valeurs de kMW et celles des diffusivités intra particulaires Dapp

et D_v semblent varier d'une manière arbitraire autour d'une moyenne autour de 0.017 m/s , $0,76 \times 10^{-13}$ et $7,2 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ respectivement.

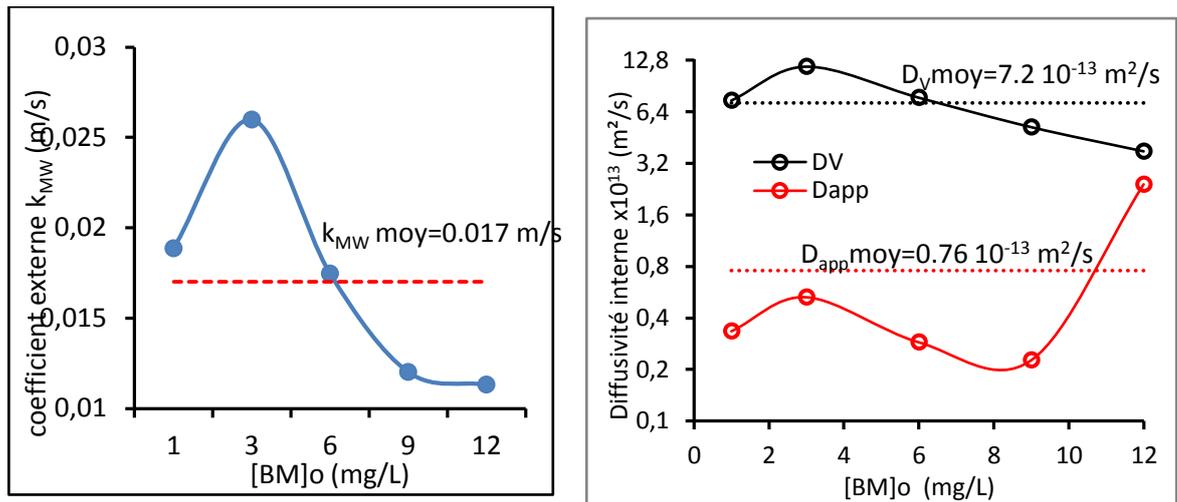


Figure V. 5b : Evolution des coefficients de transfert externe (à gauche) et de diffusion interne (à droite) en fonction de concentration initiale du BM. En traits pointillés : valeurs moyennes.

Les résultats de l'application des deux modèles PPO et PSO aux données expérimentales obtenues pour la marge des concentrations de 1 à 12mg/L de BM, montrent que le modèle PPO est le plus approprié pour des faibles concentrations de BM allant de 1 jusqu'à 9 mg/L et au-dessus de cette concentration, le modèle PSO est plus adapté (tableau V.2 et figure V.5). Les valeurs des constantes de vitesse moyennes de ces modèles PPO et PSO sont au tore d'un moyenne $0,052 \text{ min}^{-1}$ et de $0,014 \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ respectivement.

De l'observation des valeurs des paramètres du modèle fractal BSf consignées dans le tableau, il ressort que les valeurs de R^2 sont toutes les plus élevées ($R^2 > 99\%$) et les erreurs ARE et RMSE sont toutes très faibles. Ce qui suggère que ce modèle est adéquat pour toutes les conditions de fonctionnement. En outre, la comparaison des valeurs des quantités dégradées à l'équilibre q_{BSf} , estimées par ce modèle, avec celles mesurées expérimentalement, $q_{e \text{ exp}}$, permet de valider ce modèle BSf par rapport aux modèles classiques. Les résultats sont confirmés par les allures des courbes de la figure V.7.

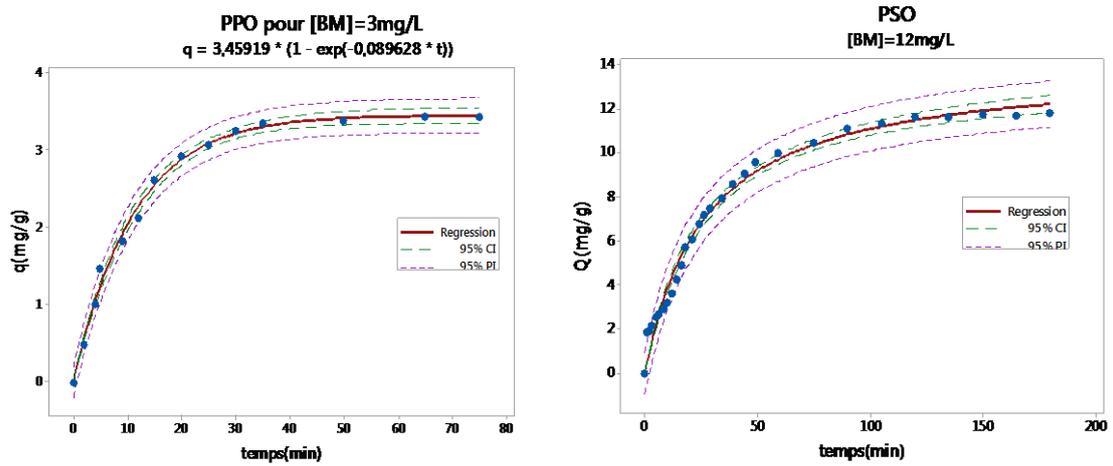
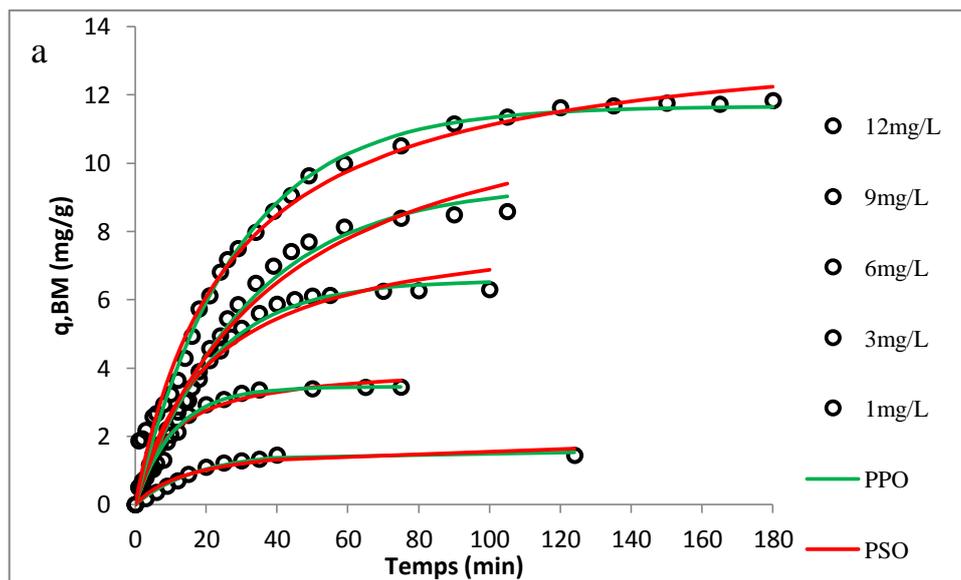


Figure V.6 Application des modèles de pseudo-premier PPO et pseudo-second ordre PSO aux données de dégradation du BM sur le photocatalyseur 10GO/TiO₂.

à gauche, modèle PPO pour [BM]₀=3 et à droite modèle de PSO pour [BM]₀=12mg/L.



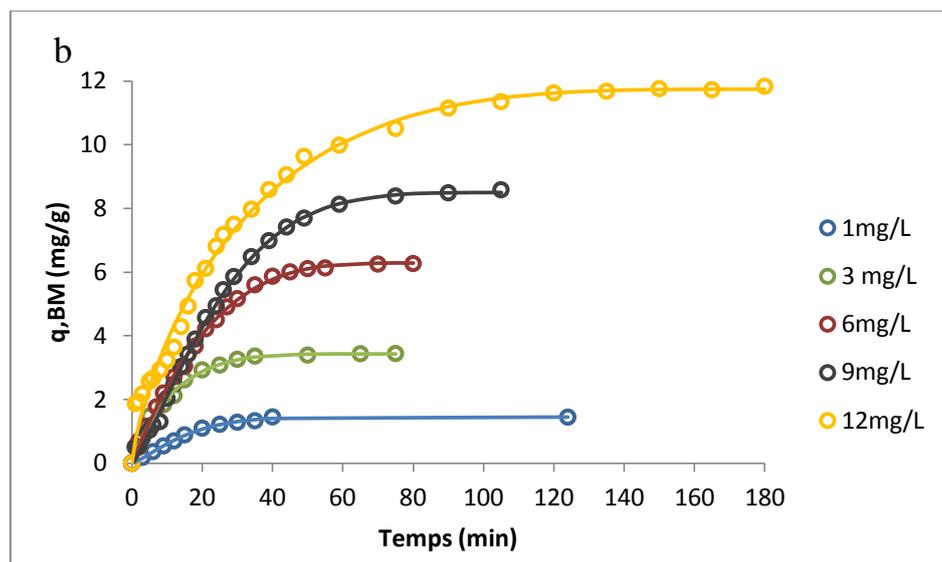


Figure V.7 : Application des modèles cinétiques PPO et PSO (A), et BSf (B) aux données expérimentales de dégradation du BM sur le photocatalyseur 10GO/TiO₂ pour différentes concentrations initiales de BM, (ronds) : points expérimentaux, (trait plein) : courbes théoriques.

Tableau. V.2 résultats de l'application des modèles cinétiques de dégradation du BM sur le photocatalyseur 10GO/TiO₂ pour différentes concentrations initiales du BM.

[BM](mg/L)	1	3	6	9	12
q_{exp}(mg/g)	1,443	3,439	6,296	8,582	11,831
Pseudo-premier ordre (PPO)					
q _{PPO} (mg/g)	1,535	3,459	6,574	9,022	11,669
k _{PPO} (1/min)	0,057	0,089	0,048	0,031	0,035
R ² (%)	99,53	99,72	99,70	99,45	99,50
ARE (%)	1,017	0,537	1,397	2,721	6,944
RMSE (%)	3,299	<u>0,100</u>	0,177	0,367	0,482
Pseudo-second ordre (PSO)					
q _{PSO} (mg/g)	1,860	4,118	8,349	12,964	14,015
k _{PSO} (g/mg.min)	0,032	0,025	0,006	0,002	0,003
R ² (%)	98,12	99,24	99,15	98,95	99,32
ARE (%)	1,569	5,904	1,618	3,159	5,234

RMSE (%)	0,134	0,169	0,311	0,494	0,487
Modèle BSF fractal					
Q_{BSf} (mg/g)	1,449	3,429	6,282	8,5075	11,7396
n	0,920	0,806	0,727	0,856	0,712
tau	16,493	12,443	22,139	27,765	35,793
a	1,254	0,912	1,011	1,248	0,770
R ² (%)	99,90	99,74	99,89	99,90	99,56
ARE (%)	0,382	0,568	0,110	0,151	03,372
RMSE (%)	<u>0,029</u>	<u>0,103</u>	0,118	<u>0,151</u>	0,397

Les valeurs de R² en gras sont les plus élevées et les valeurs de RMSE soulignées sont les plus faibles

V.1.3 Mécanismes de dégradation du bleu de méthylène

La photocatalyse homogène d'une solution de colorant par les composites xGO/TiO₂ conduit à la minéralisation totale de la molécule de colorant par des mécanismes différents selon le type d'éclairement [17,18]. Dans le cas d'une irradiation visible, l'énergie d'excitation $h\nu$ est supérieure à l'énergie du gap E_g du photocatalyseur ($h\nu \geq E_g$). L'absorption de cette énergie génère les paires électrons (e⁻)/trous (h⁺) dans la bande de conduction (BC) et la bande de valence (BV) du semiconducteur, respectivement :

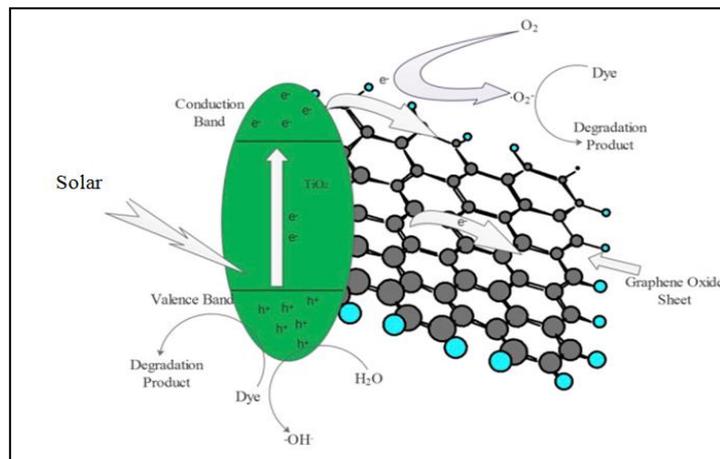
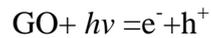
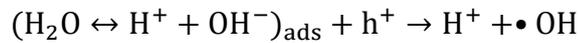
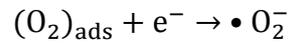


Figure V.8 Schéma montrant le transfert d'électrons dans GO/TiO₂ sous irradiation solaire.

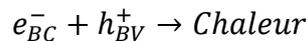
[19].



Les paires électron-trous photogénérés conduisent à des réactions d'oxydo-réduction avec le dioxygène (O_2) et l'eau (H_2O) dans la solution aqueuse de colorant pour former des radicaux libres $\cdot\text{OH}$ et des anions de radicaux superoxyde $\cdot\text{O}_2^-$:



Le radical hydroxyle ainsi produit est un oxydant extrêmement puissant et non sélectif qui peut effectuer une dégradation partielle ou complète des colorants contaminants. Il est possible que les trous photo-générés dans la bande de valence se recombinent avec les électrons excités dans la bande de conduction et libèrent de la chaleur :



La dégradation de la molécule de colorant se fait par attaques successives des radicaux actifs jusqu'à la production de H_2O et de CO_2 et de molécules plus simples. La présence des particules de GO à la surface du matériau TiO_2 produit une barrière Schottky (figure V.7) [20]. Par conséquent, le GO se comporte comme des puits d'électrons qui constituent des sites pour attirer les électrons photogénérés, empêcher la recombinaison des paires électron-trou et augmenter leur durée de vie [19].

Partie 2 : Dégradation de méthyle orange (MO)

V.2.1 Influence des conditions opératoires :

Des essais de photodégradation d'une solution de méthyle orange (MO) de concentration 10 mg/L dans un réacteur discontinu sous agitation constante de 250tr/min à pH= 4 ont été effectués sous irradiation solaire. Le photocatalyseur utilisé en solution homogène est à base de TiO_2 pur et de xGO/ TiO_2 avec x variant de 2 jusqu'à 30% en masse de GO. Le protocole expérimental reste le même que celui décrit dans le cas de la solution de BM.

La réactivité photocatalytique des composites TiO_2 et xGO/ TiO_2 a été étudiée dans une journée claire du mois de juillet où la température était de $37 \pm 5^\circ\text{C}$. La dégradation par le processus de photolyse n'est cependant pas perceptible (moins de 10 %). L'efficacité d'élimination du MO nécessitait la présence d'un photocatalyseur. Les rendements de dégradation de MO sur les différents photocatalyseurs sont représentés sur la figure V.9. Les

résultats montrent que lorsque la teneur en masse de GO augmente dans le composite, les taux de dégradation sont nettement améliorés. Après 20 min d'irradiation solaire, le rendement de dégradation s'est accru de 31 à 88 % lorsque la fraction massique de GO a augmenté de 0 à 30 % respectivement. L'augmentation de la quantité de GO induit l'augmentation des sites de photocatalyse. Après 60 min d'irradiation, le rendement atteint la valeur de 96 % sur tous les composites à l'exception de TiO_2 pur qui ne dépasse pas 70%. Ainsi, les composites présentent des durées de vie (e^-/h^+) plus longues par rapport au TiO_2 en raison de la présence de GO dont la conductivité est élevée.

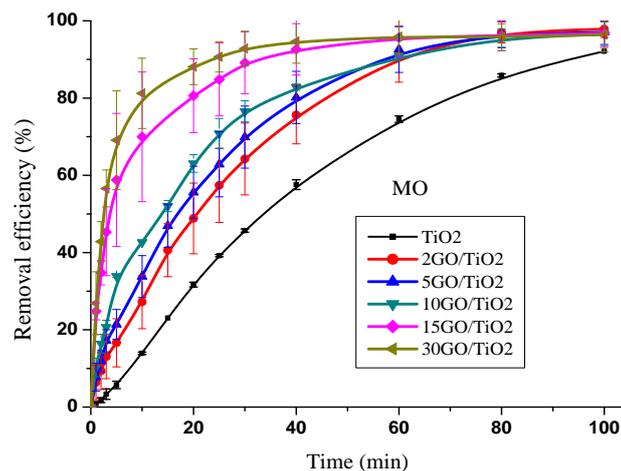


Figure V.9 : Evolution en fonction de temps du rendement de dégradation de méthyle orange sous irradiation solaire, en présence des photocatalyseurs TiO_2 et $x\text{GO}/\text{TiO}_2$ ($x=2-30$).

L'activité photocatalytique des matériaux TiO_2 et $x\text{GO}/\text{TiO}_2$ est comparée à celle de l'adsorption par le calcul du taux net de dégradation défini par la différence des rendements des deux procédés par la formule $\Delta Y(\%) = 100 * \frac{Y_{\text{dég}}\% - Y_{\text{ads}}\%}{Y_{\text{ads}}\%}$. La figure V.10 rassemble ces résultats obtenus pour quatre temps de contact, 10, 20, 30 et 100 min. Les composites $x\text{GO}/\text{TiO}_2$ présentent un effet synergique entre l'adsorption et la photocatalyse, ce qui permet une élimination très efficace du colorant. Il est intéressant de noter que les barres les plus hautes sont enregistrées pour le faible % de GO et que ce taux augmente très rapidement en fonction du temps pour les pourcentages de $\text{GO} < 10\%$. Cependant, pour les composites 15 et 30% en masse de GO, une augmentation très faible a eu lieu en fonction de temps car, à la 10^{ème} minute, on atteint presque instantanément 95% du maximum d'efficacité. Pour ces composites à haute teneur en GO, ce taux net de dégradation se fait sentir dès les premières minutes de temps de contact, comparativement aux composites de teneur plus faible en GO.

Néanmoins, on souligne aussi l'effet de l'adsorption qui prend le dessus à mesure que la masse en GO dans les composites est élevée.

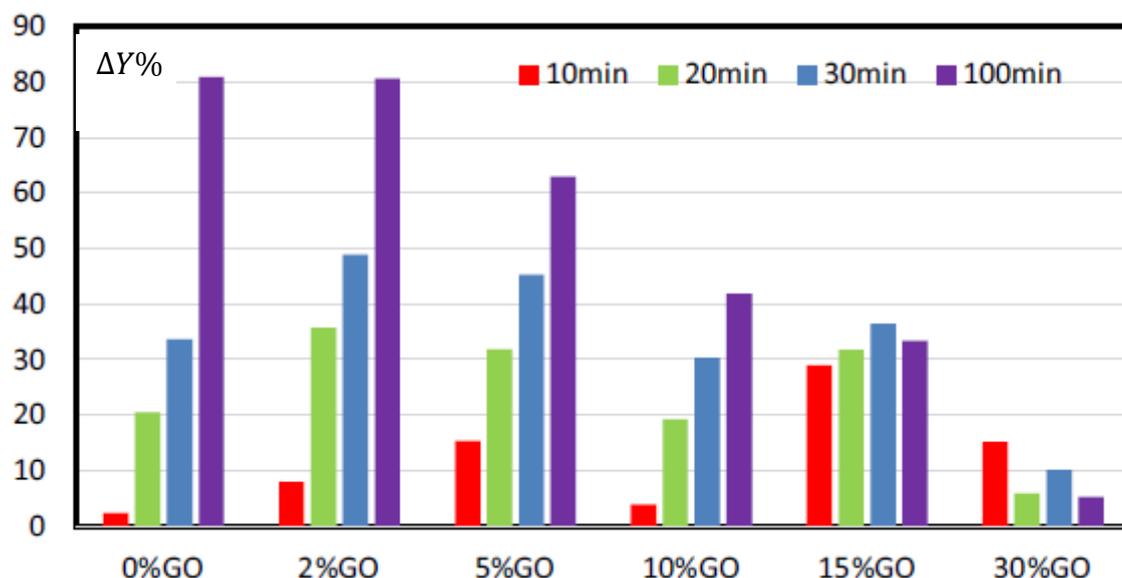


Figure V.10 Variation du taux de dégradation ($\Delta Y(\%)$) en fonction des composites xGO/TiO_2 et pour des temps de contact de 10, 20, 30 et 100 min.

Nguyen et Juang, ont aussi démontré la supériorité des composites xGO/TiO_2 par rapport au TiO_2 commercial [21]. Ainsi, la durée de vie du (e^-/h^+) peut être prolongée en fournissant plus de radicaux nécessaires à la dégradation du colorant. Cette amélioration de l'activité photocatalytique peut être attribuée à l'accélération du processus de transfert interfacial d'électrons et à la durée de vie considérablement prolongée de la paire (e^-/h^+) libérée par GO.

La comparaison des résultats de la présente étude avec ceux de la littérature a indiqué que les composites sont des photocatalyseurs prometteurs pour l'élimination du MO (Tableau V.11), en soulignant le rôle bénéfique joué par l'oxyde de graphène. Celui-ci semble agir comme un adsorbant supplémentaire pour les molécules organiques qui diffusent à la limite de la phase. La capacité d'absorption de GO est liée à la présence d'une densité très élevée de groupes fonctionnels contenant de l'oxygène, tels que les groupes carboxyle, époxy et hydroxyle, entraînant une plus grande interaction entre le colorant et le matériau. Ainsi, sous irradiation, la structure de GO facilite la séparation des charges et le transfert d'électrons de TiO_2 vers GO [22]. Par conséquent, le GO peut agir comme un accepteur des électrons photo-

générés à partir des particules de TiO_2 et fournir un transport de charge rapide en raison de sa conductivité élevée [23].

V.2.2 Etude de la cinétique

L'étude dynamique de la dégradation de MO sur les différents composites a été réalisée par application des modèles de la cinétique classique (pseudo-premier ordre (PPO) et pseudo-second ordre (PSO), Langmuir-Hinshelwood (L-H)) et des modèles de la cinétique fractale (BSf, Weibull et Hill). Les modèles simplifiés de transfert de masse (Vermeulen (Ver) et Mathiew et Weber (MW)) sont également appliqués pour estimer l'ordre de grandeur des coefficients de transfert et des diffusivités intra-particulaires.

Sur la base du R^2 le plus élevé et des erreurs d'ajustement ARE et RMSE les plus faibles, il semble que pour tous les échantillons composites $x\text{GO}/\text{TiO}_2$ à grande teneur en GO, le modèle BSf correspond de manière satisfaisante aux données expérimentales de photodégradation. Pour les données recueillis sur le TiO_2 et sur les composites $x\text{GO}/\text{TiO}_2$ à faible teneur en GO, le modèle de pseudo second ordre est le plus approprié comme le montrent les résultats du tableau V.3.

Les figures suivantes (figure V.11) montrent que la présence de GO raccourcit le temps nécessaire pour atteindre l'état d'équilibre et réduit les résistances au transfert de masse. La présence de GO semble également accélérer la vitesse globale du processus en attirant les molécules MO de l'intérieur de la solution vers la surface. Une multiplication par 18 des k_{MW} est obtenue sur le catalyseur $30\text{GO}/\text{TiO}_2$ par rapport au TiO_2 pur et en facilitant leur mouvement dans les interstices des pores.

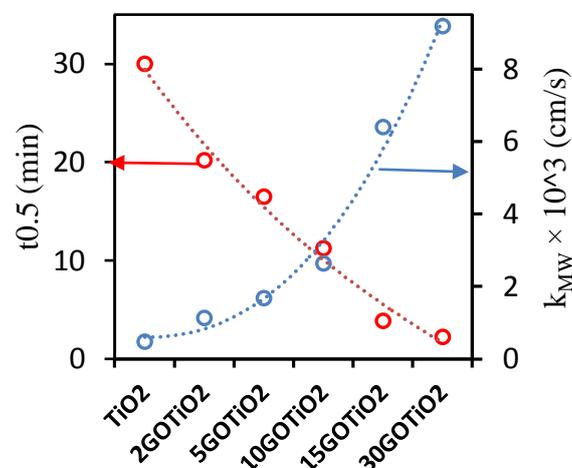


Figure V.11 : Variation du temps de demi dégradation expérimental $t_{0.5}$ et du coefficient de transfert de masse k_{MW} pour les différents photocatalyseurs.

Sur la figure V.12a est présentée la variation du rapport des diffusivités moléculaires et intra-particulaires, D_m/D_{app} lors des essais de photodégradation en fonction du pourcentage massique de GO des catalyseurs. Le rapport D_m/D_{app} est d'autant plus élevé que le niveau de GO est faible, ce qui confirme que la résistance interne dans l'infrastructure catalytique semble réduite en présence de GO. Cependant, toutes les valeurs du nombre de Biot, donnant le rapport entre les vitesses de transport de masse externe et intra-particulaire, calculées pour tous les catalyseurs sont supérieures à 10^3 , indiquant ainsi la prépondérance de la résistance interne par rapport à celle régnant dans le film. Même si le modèle de Vermeulen est moins performant que celui de BSf, il permet néanmoins, en estimant les diffusivités intra-particulaires, de rendre compte de l'importance de la vitesse de déplacement des molécules sur et dans les anfractuosités de la surface du catalyseur. Il en ressort que les coefficients de diffusion sont tous importants au début du processus, mais avec le temps de contact, le chaos semble s'atténuer et l'ordre est rétabli (Figure V.12b). Ainsi pour tous les catalyseurs, les diffusivités de type fractal décroissent vers une valeur asymptotique vers l'équilibre.

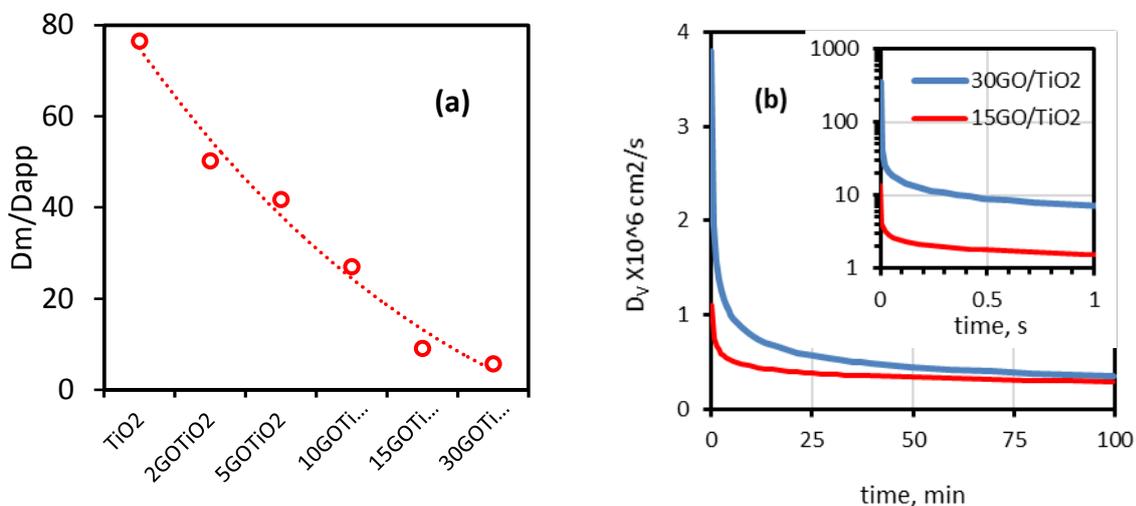


Figure V.12: Evolution de D_m/D_{app} pour la photodégradation (a) et variation transitoire de la diffusivité intra-particulaire du Vermeulen sur les catalyseurs 15 et 30GO/TiO2 (b)
Cercles : données expérimentales. Ligne pointillée : courbe de lissage, lignes continues : modèle de Vermeulen,

Le modèle cinétique de type fractal BSf (n, a) et en particulier celui de Weibull ($n=1$) permettent une simulation quasi parfaite des données de dégradation sur l'ensemble des catalyseurs (figure V.13a). Ainsi le temps de demi-dégradation théorique estimé par ce modèle est cohérent avec le temps calculé expérimentalement ; les données sont alignées le long de la bissectrice comme le montre la figure V.13b

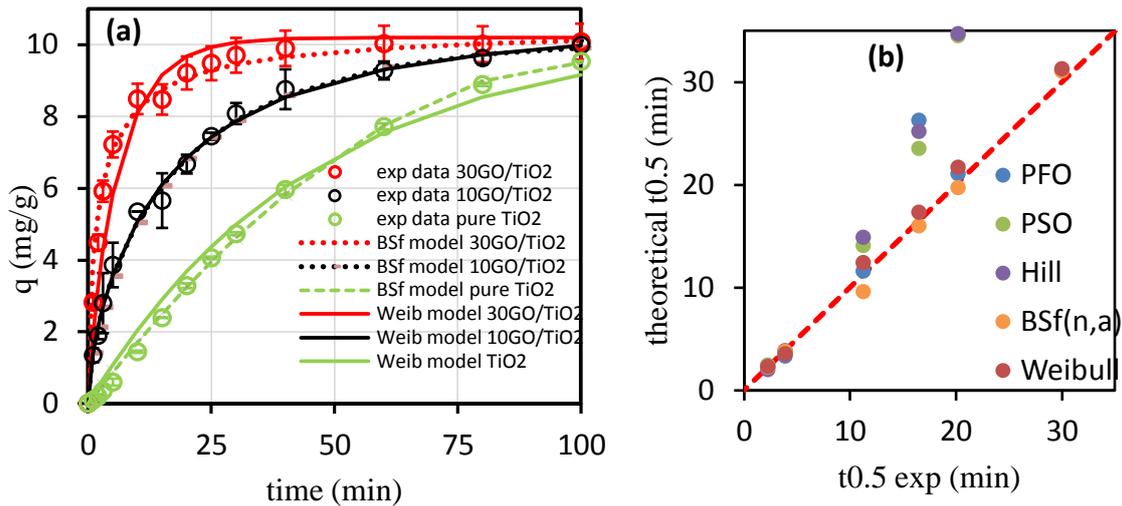


Figure V.13: Application des modèles BSf et Weibull aux données expérimentales de dégradation de MO obtenues sur trois catalyseurs xGO/TiO₂ (a), demi temps de dégradation théorique obtenu par les modèles cinétiques versus données expérimentales (b).

Les résultats de l'application des différents modèles aux données expérimentales (figure V.14) confirment un fait intéressant concernant l'augmentation de l'ordre de la réaction en fonction du pourcentage massique de GO dans le catalyseur. L'ordre est proche de 0,5 pour le TiO₂ pur et pour 2 et 5GO/TiO₂, pour atteindre un ordre supérieur à 2 pour 30GO/TiO₂.

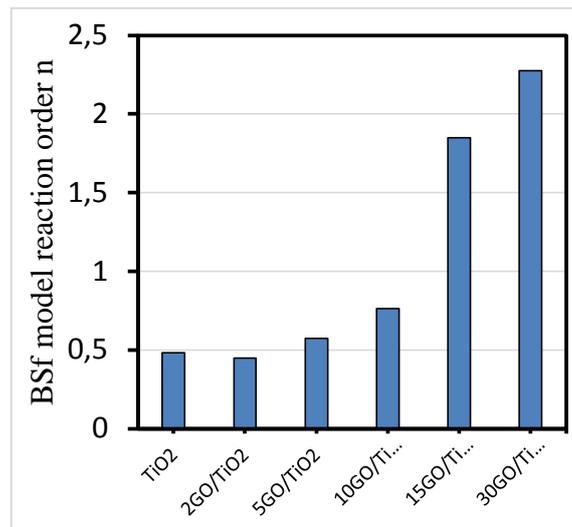


Figure V.14 variation de l'ordre de réaction selon le modèle BSf en fonction de la teneur massique en GO des composites.

De l'observation des résultats du tableau V.3ci-dessous, le modèle LH ne convient à la simulation aux données de la cinétique de la réaction de dégradation de MO que sur le TiO₂

pur et sur les composites 2GO/TiO₂ et 5GO/TiO₂. Les valeurs de R² sont toutes supérieures à 98% et celles des erreurs ARE et RMSE sont toutes inférieures à 3,15% et 2,08% respectivement. Pour les teneurs élevées de GO (plus de 5% en masse de GO). Néanmoins, ce modèle conduit à une sous-estimation du temps de demi-dégradation. La figure V.13 montre clairement que le modèle L-H convient parfaitement pour la simulation des résultats de dégradation de MO sur le TiO₂ pur.

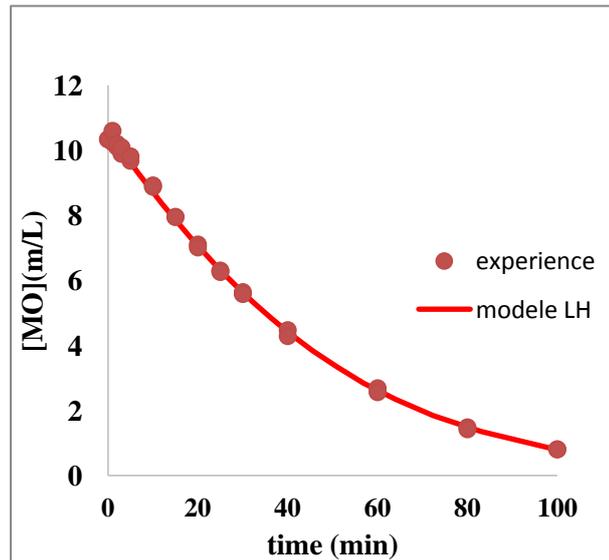


Figure V.15 Application du modèle L-H aux résultats de dégradation du MO sur le TiO₂ pur

Tableau V.3 Paramètres des modèles de cinétique de dégradation de MO sur les matériaux xGO /TiO₂ et TiO₂.

	Paramètres	TiO ₂	2GO/TiO ₂	5GO/TiO ₂	10GO/TiO ₂	15GO/TiO ₂	30GO/TiO ₂
		qe.exp	9,5	9,8	9,7	9,9	9,8
	t _{1/2}	30	20,2	16,5	11,25	3,875	2,24
PPO	q _{PPO}	12,3	10,4	9,9	9,4	9,1	9,6
	R ²	0,9988	0,9989	0,9987	0,9901	0,9859	0,9905
	k _{PPO}	0,0158	0,0329	0,0426	0,0598	0,2089	0,2974
	t _{1/2}	43,87	21,0683	26,2711	11,5911	3,3181	2,3307
	RMSE	0,3156	0,1663	0,4202	1,3226	0,5474	0,3338
	ARE	3,8342	1,2491	1,3383	2,227	1,0648	0,6446
PSO	q _{PSO}	19,3	13,8	12,5	11,1	10,1	10,4
	R ²	0,9982	0,9978	0,9981	0,9961	0,9977	0,9983
	k _{PSO}	0,0005	0,0021	0,0034	0,0064	0,0266	0,0393
	t _{1/2}	103,626	34,506	23,5294	14,0765	3,7221	2,4466
	RMSE	0,3453	0,0777	0,2226	0,8507	0,2447	0,1768

	ARE	4,1637	1,1147	1,0044	1,6554	0,4423	<u>0,2927</u>
Weibull	q_w	10,2	10,6	10,4	10,2	8,7	9,3
	R^2	0,9998	0,9989	0,999	0,9967	0,9513	0,9648
	$k_{1,a}$	0,0227	0,0314	0,0378	0,0493	0,2897	0,3619
	$t_{1/2}$	32,6901	21,6968	17,3183	12,4181	2,8723	2,2978
	α	1,227	0,954	0,867	0,748	2	2
	$\tau_{1,\alpha}$	44,07	31,86	26,43	20,27	3,45	2,76
	RMSE	<u>0,0606</u>	<u>0,1111</u>	<u>0,112</u>	0,6115	0,0743	1,1067
	ARE	<u>0,6094</u>	<u>1,0236</u>	<u>0,7127</u>	1,237	2,0609	1,6221
Hill	q_H	9,5	13,31	12,81	12,29	10,49	9,53
	R^2	0,3211	0,9979	0,998	0,9979	0,9981	0,9845
	$k_{2,a}$	0,0095	0,0024	0,0031	0,0055	0,2889	0,0479
	$t_{1/2}$	11,08	31,88	25,28	14,88	3,85	2,19
	α	0,01	1,046	0,966	0,796	0,899	2
	$\tau_{2,\alpha}$	11,08	31,88	25,18	14,88		2,19
	RMSE	0,8951	0,1471	0,1605	<u>0,1518</u>	<u>0,0349</u>	<u>0,6417</u>
	ARE	99,3856	1,2202	0,9128	<u>0,485</u>	<u>0,3119</u>	<u>1,0255</u>
L-H	C_0	10,61	9,51	9,18	11,46	10,07	10,45
	K_a	0,4781	0,3301	0,403	0,0523	0,0972	0,9
	K_b	14,642	4,7065	6,4591	-3,0498	0,0026	0,01
	$t_{1/2}$	32,3239	24,2874	22,4990	69,140 3	51,8189	5,8132
	R^2	0,9998	0,9914	0,9824	0,9272	0,7759	0,6832
	RMSE	0,5352	2,0893	1,7885	3,2765	19,6909	15,2404
	ARE	0,5664	1,5234	3,1577	17,3363	85,7682	10,8583

Les chiffres soulignés correspondent aux valeurs min des erreurs et max des R^2 .

Partie 3 : Dégradation du BM et du MO en mélange binaire

La présence de deux ou plusieurs colorants dans les eaux provoque une grave menace à l'écosystème car la plupart des colorants organiques aromatiques utilisés dans le processus de teinture sont non biodégradables. Leurs effets sont cumulés et sont considérés comme toxiques même à faible dose [24-26].

Le phénomène d'élimination d'un mélange de polluants organiques par le procédé photocatalytique dépend de plusieurs paramètres qui doivent être étudiés et optimisés. L'optimisation est souvent réalisée en définissant un plan d'expériences qui couvre les différents paramètres tels que le pH de la solution, la concentration initiale de chaque polluant, la lumière, la nature et la concentration du catalyseur...etc ; L'objectif étant de

trouver une relation qui relie le taux d'élimination globale ou partielle de ces polluants en fonction de ces paramètres.

De la comparaison des résultats de dégradation du BM et du MO en solutions monoconstituants, on a remarqué la supériorité des rendements du BM par rapport au MO comme le montre le diagramme suivant :

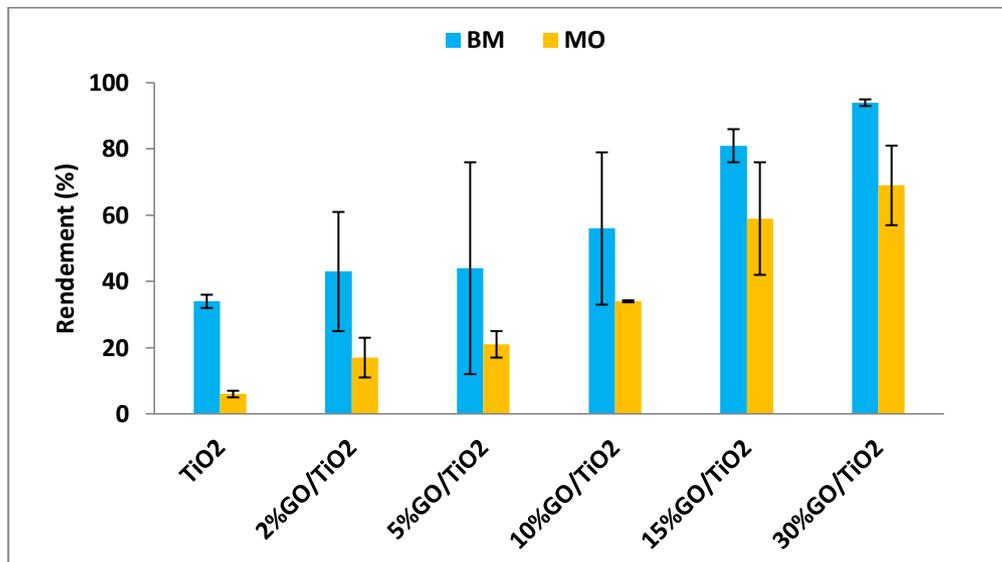


Figure V. 16a Comparaison des rendements de dégradation du BM et du MO obtenus après 10min de temps de contact sur les différents composites

La comparaison des rendements d'élimination représentée sur les diagrammes de la figure V.16b ; des deux colorants a montré l'effet photocatalytique indéniable joué par ces composites et pour chacune des 2 molécules présentes en solution mono constituant.

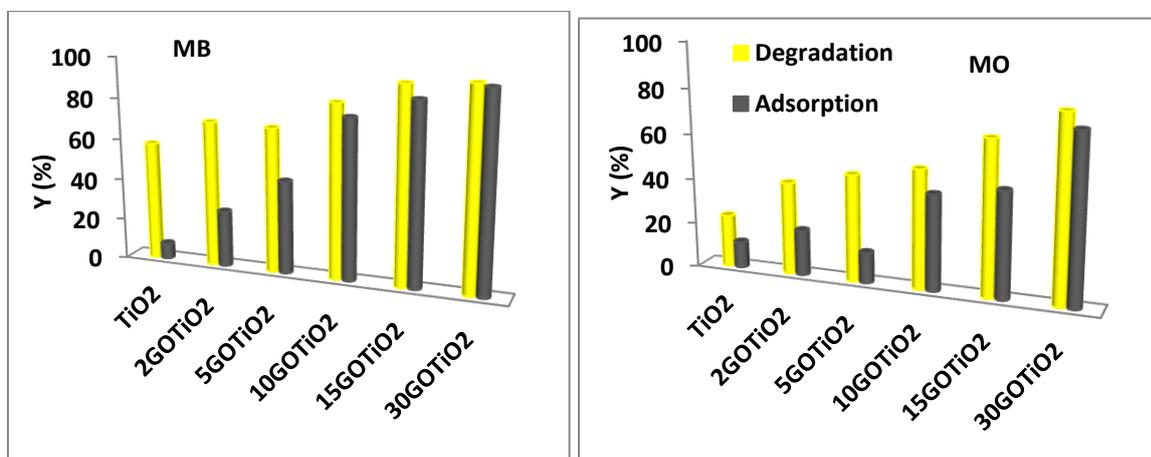


Figure V. 16b Comparaison des rendements de dégradation et d'adsorption du BM et du MO obtenus à l'équilibre sur les différents composites.

Les résultats des investigations expérimentales concernant la dégradation des mélanges de polluants sont compilés et largement décrits dans la littérature [27]. De façon générale, il est possible que les rendements de photodégradation simultanée d'un mélange de polluants A et B soient inférieurs à ceux d'un système de traitement des solutions mono constituant. Il est ainsi rapporté que la dégradation du composant A peut-être plus importante que celle du composant B [28] si:

- le catalyseur est plus sélectif pour le composant A
- le coefficient d'absorption molaire de A supérieur à celui de B
- l'adsorption de A sur le photocatalyseur supérieure à celle de B
- la réduction subséquente des sites d'adsorption pour le composant B.

L'effet des paramètres opératoires sur les performances de dégradation d'un mélange de deux polluants organiques (MO, BM) a été étudié dans un réacteur discontinu à l'échelle du laboratoire. Le plan de Box-Behnken est utilisé pour étudier les effets principaux et d'interaction de ces variables et pour trouver la combinaison des niveaux de facteurs qui donnent les conditions optimales de fonctionnement. A la suite de cette modélisation, une optimisation permet de choisir les meilleures conditions opératoires assurant le maximum de dégradation. A l'instar des deux paragraphes précédents traitant des solutions mono constituant, une étude cinétique par le biais des modèles classiques et fractales est réalisée pour l'exploitation des données de la dégradation en mélange binaire.

V.3.1 Modélisation et optimisation du rendement de dégradation du BM et MO en solution binaire :

Les essais de photodégradation du MO et du BM en solution binaire sont effectués sur le catalyseur 2GO/TiO₂ en suspension dans un réacteur batch. Pour toutes les expériences, la température de la solution aqueuse a été maintenue à $30 \pm 5^\circ\text{C}$. A $t = 0$ min, une masse de 0,05 g de photocatalyseur en poudre a été ajoutée dans 100 mL de solution aqueuse de colorants. Le pH a été ajusté avec NaOH et HNO₃. La suspension agitée contenant le catalyseur et les colorants n'est pas directement mise en contact avec l'irradiation solaire qu'après une période de 60 minutes dans l'obscurité afin que l'équilibre d'adsorption-désorption soit atteint au préalable. Les concentrations en MO et BM ont été analysées par spectrophotométrie UV-Visible (MACHERYNAGEL-MN). Pour chaque composant j du mélange binaire ($j = \text{BM}$ ou MO), la vitesse initiale de dégradation (r_{dj}) peut être estimée par la tangente à l'origine de la courbe donnant la concentration résiduelle en fonction du temps :

$$r_{dj} = \left. \frac{dC_j}{dt} \right|_{t=60min} \quad (2)$$

Aussi, le rendement de photodégradation à l'état d'équilibre ($Y_j(\%)$) et la quantité dégradée par gramme de catalyseur ($q_j(\text{mg/g})$) $j = \text{BM}$ ou MO , ont été calculés selon les formules suivantes :

$$Y_j(\%) = 100 \frac{C_{j0} - C_j}{C_{j0}} \quad (3a)$$

$$q_j(\text{mg/g}) = (C_{j0} - C_j) \frac{V}{m} \quad (3b)$$

Où :

C_{j0} et C_j (mg/L) représentent les concentrations initiale et résiduelle à l'état d'équilibre du composant j . V (L) est le volume de la solution et m (g) est la masse du catalyseur (ici $m/V = 0,5$ g/L).

A partir de la concentration totale du mélange binaire C , on peut déduire à l'état stationnaire, le rendement total de dégradation Y et la quantité totale dégradée q :

$$Y_{\text{mix}}(\%) = 100 \frac{C_0 - C}{C_0} \quad (4a)$$

$$q_{\text{mix}} = (C_0 - C) V/m \quad (4b)$$

Où C_0 et C sont la concentration totale du mélange à l'état initial et d'équilibre respectivement. La concentration totale de colorant dans la solution binaire est la somme de la concentration de BM et MO.

V.3.1.1 Application du plan d'expériences

Notre recherche vise à mener un minimum d'expériences tout en réduisant l'influence de l'erreur expérimentale sur les modèles mathématiques utilisés pour la prise de décision. Cet objectif est atteint en considérant les propriétés mathématiques et statistiques qui relient la réponse aux facteurs [29]. Selon cette stratégie, la 1^{ère} étape est la programmation des essais selon le plan choisi, puis l'estimation des coefficients de l'équation de régression et finalement l'analyse de l'applicabilité du modèle [30].

Le plan de **Box Behnken** qui a été appliqué se compose de douze essais auxquels trois points centraux sont ajoutés.

Dans cette étude, trois facteurs de fonctionnement ont été choisis comme variables indépendantes, à savoir,

- Concentration initiale totale en BM et MO (C_i).
- pH_i de la solution initiale.
- Concentration BM par rapport à la concentration MO $r\% = 100 \frac{[BM]_i}{[BM]_i + [MO]_i}$

Les valeurs originales de chaque facteur et leurs niveaux correspondants sont présentés dans le tableau V.4

Tableau V.4 : Valeurs et niveaux des paramètres de fonctionnement.

Conditions opératoires	Niveaux		
	-1	0	1
C_i (mg/L)	0,1	10,05	20
pH (a.u.)	2	5,5	9
r (%)	0	50	100

Les expériences ont été réalisées selon la matrice Box-Behnken Design (BBD) donnée dans le tableau V.5. Cette matrice est composée de 12 essais (1-12) et de 3 répétitions (13-15). Les répliques sont ajoutées pour permettre l'estimation de la courbure et de l'erreur expérimentale [30].

La corrélation liant la réponse aux variables indépendantes est construite à l'aide d'une équation polynomiale du second degré (1).

$$\hat{y} = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i x_i + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^k b_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^k b_{ii} x_i^2 + \varepsilon \quad (5)$$

Où \hat{y} représente la réponse prédite du processus de dégradation, b_0 la valeur de la réponse ajustée au point central du domaine, b_i , b_{ij} et b_{ii} sont respectivement les termes linéaire, d'interaction et quadratique. L'erreur résiduelle ε , est estimée par la différence entre le y prédit et la valeur y observée. Les variables adimensionnelles x_i (sont liées aux formes normalisées par les formules de codage couramment utilisées en modélisation par les plans d'expériences [29,30].

Les coefficients de l'équation ajustée sont obtenus par le produit matriciel suivant :

$$B = [X^T X]^{-1} [X^T Y] \quad (6)$$

Où : B est la matrice colonne des coefficients estimés.

$[X]^T$: La transposée de la matrice des expériences [X].

$[X^T X]^{-1}$: La matrice de dispersion.

Y: La colonne des observations.

Tableau V.5: Matrices du plan expérimental

N° Essai	Variables réelles			Variables codées		
	Ci	pH	r	x ₁	x ₂	x ₃
01	0.1	2	50	-1	-1	0
02	20	2	50	+1	-1	0
03	0.1	9	50	-1	+1	0
04	20	9	50	+1	+1	0
05	0.1	5.5	0	-1	0	-1
06	20	5.5	0	+1	0	-1
07	0.1	5.5	100	-1	0	+1
08	20	5.5	100	+1	0	+1
09	10.05	2	0	0	-1	-1
10	10.05	9	0	0	+1	-1
11	10.05	2	100	0	-1	+1
12	10.05	9	100	0	+1	+1
13	10.05	5.5	50	0	0	0
14	10.05	5.5	50	0	0	0
15	10.05	5.5	50	0	0	0

V.3.1.2 Analyses statistiques

Le tableau V.6 rassemble les différentes réponses choisies pour cette étude, à savoir : le rendement maximal total de dégradation du mélange (Y), la quantité dégradée totale ou partielle par unité de masse du catalyseur (q, q_{BM}, q_{MO}), les vitesses de dégradation initiales (r_{BM}, r_{MO}) et le pH de la solution finale (pH_f).

Tableau V.6 Valeurs moyennes des réponses relatives aux résultats de photodégradation BM et MO en solution binaire

No	C _i (mg/L)	pH	r%	q _{mix} (mg/g)	Y _{mix} (%)	q _{MO} (mg/g)	q _{BM} (mg/g)	Γ _{MO} (mg/L.min)	Γ _{BM} (mg/L.min)	pH _f
1	0.1	2	50	0.123	51.82	0.049	0.074	0	0	2.44
2	20	2	50	42.059	98.87	20.297	21.762	0.28295	0.2803	2.67
3	0.1	9	50	0.452	80.81	0.246	0.206	0.0020238	0.00025	8.72
4	20	9	50	34.794	81.12	20.242	14.552	0.3402	0.162	8.37
5	0.1	5.5	0	0.119	50.48	0.119	0.000	0.0017956	0	7.11
6	20	5.5	0	19.721	51.36	19.721	0.000	0.0269346	0	6.65
7	0.1	5.5	100	0.139	75.84	0.000	0.139	0	0.0074331	7.16
8	20	5.5	100	37.577	99.66	0.000	37.577	0	0.3369672	7.025
9	10.05	2	0	20.780	99.63	20.780	0.000	0.4149795	0	2.62
10	10.05	9	0	0.506	2.49	0.506	0.000	0	0	8.47
11	10.05	2	100	18.951	99.83	0.000	18.951	0	0.1361891	2.13
12	10.05	9	100	14.808	75.98	0.000	14.808	0	0.1276009	8.07
13	10.05	5.5	50	22.179	97.90	11.156	11.022	0.1301839	0.0384869	5.09
14	10.05	5.5	50	19.777	96.20	9.490	10.286	0.0246901	0.03444	5.93
15	10.05	5.5	50	17.971	98.43	7.958	10.013	0.0588072	0.0357615	6.62

L'ensemble de la matrice de plan ainsi que les réponses expérimentales (tableau V.6) ont été utilisées pour construire des modèles quadratiques. Les réponses ont été corrélées avec les trois variables étudiées à savoir la concentration initiale de mélange (C_i) ; le rapport de la concentration BM et la concentration de MO (r) et le pH final par une analyse de régression multiple utilisant le polynôme du second ordre.

V.3.1.3 Analyse de la variance :

Les tests de Student et de Fisher Snedecor sont utilisés pour déterminer si les coefficients du modèle sont significatifs; Ainsi dans le cas où un coefficient s'avère statistiquement non significatif, il sera éliminé de l'équation de régression car son influence sur la réponse choisie est négligeable. La significativité statistique de l'équation de régression et la qualité de l'ajustement du modèle sont évaluées par les tests de Fisher Snedecor et par le coefficient de détermination (R²) qui indique la variation autour de la moyenne expliquée par le modèle. La technique statistique d'analyse de la variance (ANOVA) subdivise la variation totale en composantes associées à des sources de variation spécifiques dans le but de tester des hypothèses sur les paramètres du modèle. Selon l'ANOVA, une valeur de P inférieure à 0,05 indique que le modèle est considéré comme statistiquement significatif [31], de sorte que

l'erreur d'ajustement entre le modèle réel et le modèle postulé est négligeable par rapport à l'erreur expérimentale. Ce test est également nommé manque d'ajustement. Dans le cas contraire, le modèle testé présente un biais et un autre modèle est alors recherché.

Les résultats de l'analyse de variance (ANOVA) sont présentés dans le Tableau V.7. Tous les paramètres linéaires, d'interaction et quadratiques pour les modèles $\text{Ln}r_{\text{BM}}$, $\text{Ln}q_{\text{BM}}$ et $\text{Ln}q_{\text{MO}}$ sont significatifs avec des P-values inférieures à 0,05. Pour les modèles pH_f et $\text{Ln}r_{\text{MO}}$ les paramètres linéaires et quadratiques sont significatifs. Le rapport de la concentration des deux polluants (BM et MO) ($r\%$) a le plus fort effet sur la réponse ($\text{Ln}Y_{\text{mix}}$); le coefficient de $r\%$ ($a_3=0,0074$) est supérieur aux coefficients des autres facteurs étudiés. Ces résultats montrent que la concentration du BM et du MO était le facteur le plus important pour l'élimination de mélange de deux colorants. S. Mirzadeh et al., ont rapporté que la structure chimique des colorants est l'un des facteurs les plus importants ayant un impact significatif sur le pourcentage de décoloration [32]. Selon les équations de régression de $\text{Ln}q_{\text{BM}}$, $\text{Ln}q_{\text{MO}}$, $\text{Ln}r_{\text{BM}}$ et $\text{Ln}r_{\text{MO}}$, la concentration totale de la solution binaire est l'effet le plus important sur les quantités dégradées de BM et MO et sur leur vitesse de dégradation initiale, tandis que le pH final de la solution semble dépendre uniquement de pH initial.

Tableau V.7 Analyse de la variance (ANOVA) et le P-value

Source de variation	qmix	Ymix	Ln rMO	Ln rBM	Ln qMO	Ln qBM	pH _f
Modele	0.000						
Lineaire	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
quadratique	0.002	0.016	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000
Interaction	0.000	0.016	0.096	0.000	0.000	0.005	0.799
Lack-of-Fit	0.000	0.000	0.096	0.543	0.612	0.982	0.554
R ²	95.80	77.97	91.57	99.26	99.67	99.21	97.21
R ² adjust %	94.66	67.54	87.74	98.90	99.50	98.78	95.95
R ² Pred %	92.53	34.97	80.45	97.85	98.99	97.12	95.50
RMSE	3.21	16.14	0.65	0.17	0.16	0.25	0.47

Les équations finales de ces modèles de régression, après élimination des coefficients non significatifs et en termes de facteurs non codés sont exprimées comme suit :

$$\text{Ln}Y_{\text{mix}} = 4.883 - 0.1694 \text{ pH} + 0.0074r\% - 0.0001r\%^2 + 0.0019\text{pH} * r\%$$

$$\begin{aligned} \text{Ln } r_{\text{MO}} = & -1.879 + 0.6000 \text{ Ci} - 1.762 \text{ pH} + 0.00090 r\% \\ & - 0.02136 \text{ Ci}^2 + 0.1582 \text{ pH}^2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Ln } r_{\text{BM}} = & -8.741 + 0.5950 \text{ Ci} - 0.1544 \text{ pH} + 0.03764 r\% \\ & - 0.010649 \text{ Ci}^2 - 0.001866 \text{ Ci} * r\% + 0.001449 \text{ pH} * r\% \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \ln q_{BM} = & -3.864 + 0.6935 C_i + 0.2612 \text{ pH} + 0.01374 r\% \\ & - 0.02015 C_i^2 \\ & - 0.01141 C_i * \text{ pH} + 0.000564 C_i * r\% - 0.001817 \text{ pH} * r\% \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \ln q_{MO} = & -1.295 + 0.5870 C_i + 0.0813 \text{ pH} - 0.06119 r\% \\ & - 0.013019 C_i^2 - 0.04531 \text{ pH}^2 \\ & - 0.01181 C_i * \text{ pH} + 0.013059 \text{ pH} * r\% \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{pH}_f = & 0.014 - 0.1439 C_i + 1.745 \text{ pH} - 0.01871 r\% \\ & + 0.00671 C_i^2 - 0.0815 \text{ pH}^2 + 0.000175 r\%^2 \end{aligned}$$

Pour s'assurer de l'adéquation des modèles proposés, l'erreur quadratique moyenne RMSE (%), les coefficients de détermination : R^2 , R^2 ajusté, R^2 prédit, et les valeurs P-value correspondant du test Fisher pour l'intervalle de confiance à 95% sont estimés. La valeur p de haute signification (valeur $p \ll 0,05$) des équations de régression a prouvé la validité des modèles postulés (tableau V.7). De plus, la valeur P non significative de l'absence d'ajustement (valeur $p \gg 0,05$) des réponses $\ln q_{MO}$, $\ln q_{BM}$, $\ln r_{MO}$ et $\ln r_{BM}$ confirme que les équations des modèles n'ont pas de biais. On remarque que près de 91% des variations de ces réponses sont expliquées par les modèles polynomiaux choisis, et que plus de 80% de ces réponses futures peuvent être prédites avec précision par ces équations. Ce dernier tableau montre que tous les modèles sont validés même si ceux des réponses q_{mix} et Y_{mix} sont moins performants, toutes les régressions sont statistiquement viables et peuvent être appliquées pour les prévisions futures.

V.3.1.4 Etude des effets principaux

a- Effet du pH

Le pH initial de la solution est un facteur très important dans l'élimination des colorants, principalement dans les procédés de photocatalyse. Rauf et Ashraf (2009) ont rapporté que la variation du pH de la solution modifie la charge de surface du catalyseur et déplace les potentiels du catalyseur [33]. Les changements de pH peuvent ainsi influencer l'adsorption des molécules de colorant sur la surface du catalyseur. La figure V.17 montre l'évolution des réponses moyennes avec la variation du pH de la solution dans la plage 2-9. L'efficacité maximale d'élimination du mélange Y_{mix} est de 87,5% correspondant à q_{max} de 20,5 mg par gramme de catalyseur à $\text{pH}=2$. Notons que le rendement de dégradation de BM atteint un maximum de 94% à $\text{pH} 5,5$, tandis que celui du MO, seulement 85% de rendement à $\text{pH} = 2$. Comme il est clair, les quantités dégradées de MO et BM étaient dépendantes du

pH, la quantité dégradée de MO diminue de 10,3 mg/g à 6 mg/g lorsque le pH de la solution initiale passe de 2 à 9. Contrairement au BM, le pH de la solution a un effet défavorable sur la quantité dégradée de BM ($q_{BMmax} \approx 10,2 \text{ mg/g}$).

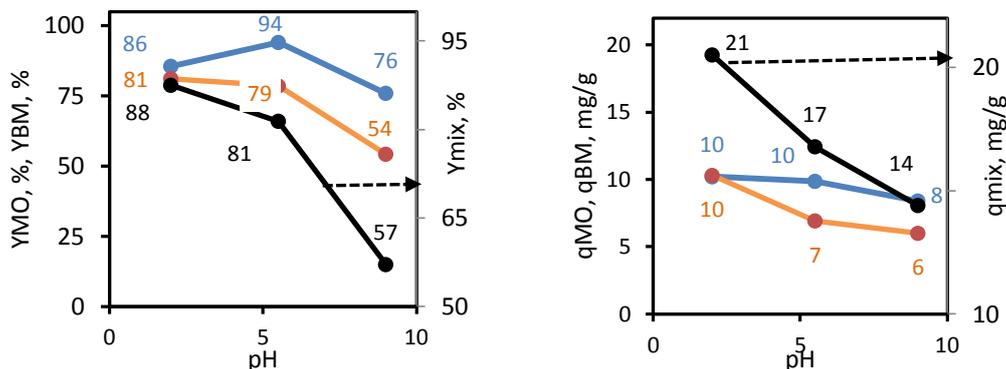


Figure V.17a Variation du rendement de dégradation (gauche) et celle de la quantité dégradée (droite) en fonction de pH initial de la solution. Bleu: BM, Orange: MO, noir: binaire.

On note que la vitesse initiale de dégradation du MO chute plus fortement que celle du BM à mesure que le pH de la solution devient plus basique. Par conséquent, ce taux de disparition de MO est plus lié à la variation de pH qu'à celui de BM.

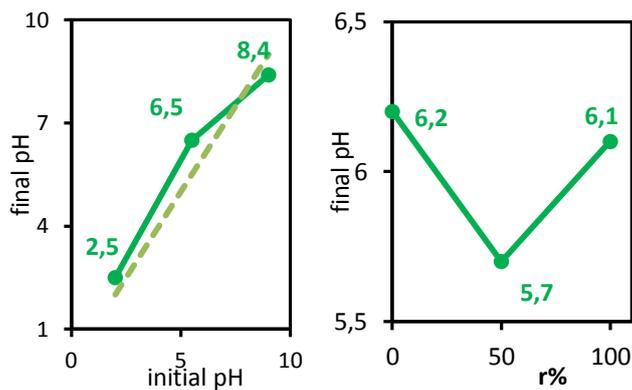


Figure V.17b évolution du pH final moyen avec le pH initial de la solution (à gauche), avec la concentration totale C_i du mélange (au centre) et le rapport $r\%$ (à droite). Ligne pointillée : bissectrice

Le pH final de la solution est supérieur au pH initial pour les milieux acides tandis que pour les valeurs initiales supérieures à 7, le pH final diminue légèrement. Ces différences s'expliquent probablement par le fait que les produits de dégradation des deux molécules dans les solutions acides génèrent des composés cationiques alors que dans les solutions basiques initialement, la dégradation des molécules MO et BM produit des composés anioniques.

b- Effet de la concentration initiale totale des deux colorants :

L'influence de la concentration initiale totale (C_i) sur l'élimination du BM et du MO par le composite 2GO/TiO₂ de leur solution mixte a été examinée dans la plage C_i de 0,1 à 20 mg/L (figure V.18). Le rendement de dégradation des deux molécules augmente rapidement avec l'augmentation de la concentration initiale totale ; mais au-delà de 10 mg/L le rendement en BM atteint un maximum de 94 % tandis que celui en MO continue d'augmenter mais légèrement pour atteindre une valeur maximale de 82,3 % Et quelle que soit la concentration totale en solution, le rendement de dégradation de BM est toujours supérieur à celui de MO. Par contre, les quantités dégradées de chacune des molécules BM et MO sont d'autant plus importantes que la solution est concentrée, ainsi, la quantité maximale dégradée du mélange passe à 34 mg/g pour une concentration initiale totale est de 20mg/L.

Comme le montre aussi la figure ci-dessous, au-delà de la concentration totale de 10 mg/L, le processus de photodégradation du BM diminue et celui du MO se stabilise lorsqu'on augmente la concentration totale du mélange. Cela peut s'expliquer par l'adsorption accrue des molécules de colorant sur les sites tensioactifs du photocatalyseur, l'adsorption de OH⁻ est diminuée, et donc la formation du radical hautement oxydant OH[•] est réduite.

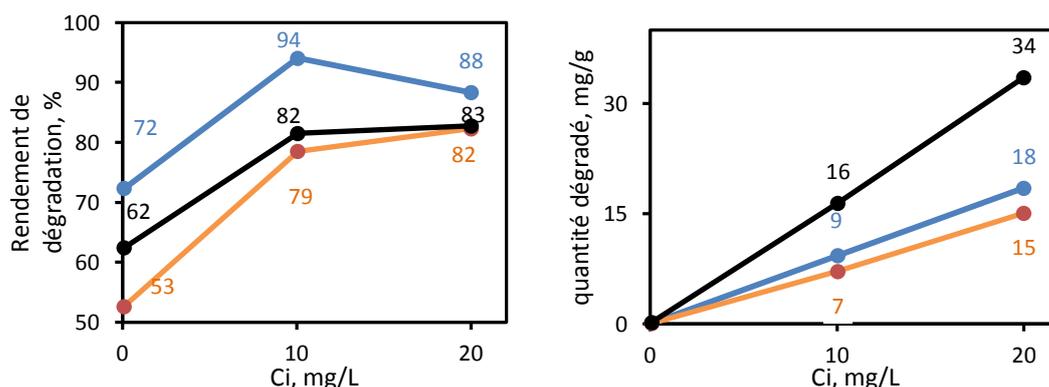


Figure V.18 Variation du rendement moyen de dégradation (à gauche) et de la quantité moyenne dégradée (à droite) avec la concentration initiale totale du mélange C_i . Bleu : BM, Orange : MO, Noir : mélange

c- Effet du rapport concentrations BM/MO

D'après la figure V.19 qui illustre le rendement de dégradation du BM et du MO dans un système binaire en fonction de rapport $r\%$, il apparaît que la dégradation de MO est améliorée en présence de BM. Le rendement d'élimination de MO passe de 51% lorsque $r =$

0% ($C_i = [MO]_0$ et $[BM]_0 = 0$ mg/L) à 87% lorsque $r = 50\%$ ($C_i = [MO]_0 + [BM]_0$). En comparaison, l'efficacité d'élimination de BM diminue légèrement de 88 % à 87% lorsque $r = 100\%$ (c'est-à-dire $C_i = [BM]_0$ et $[MO]_0 = 0$ mg/L) et pour $r = 50\%$ respectivement, ce qui confirme que la dégradation de la molécule BM ne semble pas dépendre de la concentration du MO. Si la présence d'une espèce A affecte (améliore ou inhibe) l'élimination d'une autre espèce « B », alors pour exprimer le taux de transformation de cette dernière, il faut tenir compte de la concentration de la 1ère espèce. Comme il est également possible que l'élimination du polluant 'A' soit indépendante de la présence du polluant 'B', et dans ce cas, une cinétique identique à celle d'un mélange monomoléculaire peut être utilisée. Dans le cas du mélange MO/BM, on remarque que la présence de BM affecte la dégradation du MO, ainsi, la capacité d'élimination de MO a augmenté en présence de BM.

La configuration ionique et la structure de ces substances (BM est cationique tandis que MO est anionique) sont les principales raisons des différences entre les résultats de photodégradation de ces molécules. Par exemple, la dégradation par les radicaux $^{\circ}OH$ peut se produire près de la surface des particules modifiées, car les radicaux $^{\circ}OH$ ont une courte durée de vie. Le BM en tant que molécule cationique, avec le groupe fonctionnel $C-S^+=C$, interagira par des forces avec les éléments anioniques de $2GO/TiO_2$. D'autre part, en tant que colorant anionique, MO avec un groupe réactif SO_3^- va réagir avec l'élément cationique de $2GO/TiO_2$ [34].

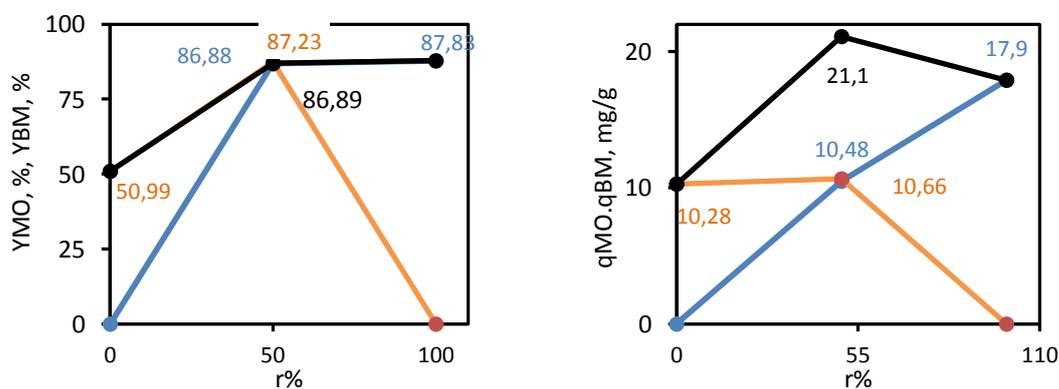


Figure V.19 Variation du rendement moyen de dégradation (à gauche), de la quantité moyenne dégradée (à droite) en fonction du ratio de concentration.

Bleu : BM, Orange : MO, Noir : mélange

D'après la figure V.20, la variation de la vitesse initiale de photodégradation du MO dépend de la concentration du BM et du pH de la solution. Ainsi, la vitesse de dégradation du MO est plus rapide en présence des molécules de BM. En milieu très acide la vitesse initiale de dégradation du MO est plus rapide que celle de BM, et il y a une diminution plus importante du taux de MO par rapport à celui de BM, lorsque le pH de la solution devient plus neutre. On suppose que la présence de protons joue un rôle inhibiteur compétitif avec les molécules BM sur les sites du catalyseur.

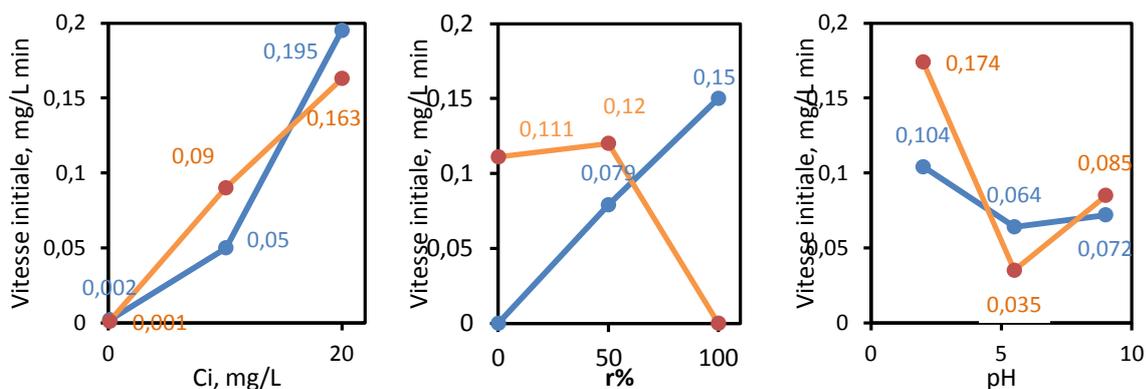


Figure V.20 Variation la vitesse de dégradation en fonction de la variation de concentration totale de mélange (gauche), en fonction de la ration de concentration r% (milieu) et en fonction du pH initial de la solution (droite). Bleu: BM, Orange: MO

V.3.1.5 Optimisation des conditions opératoires

La détermination des conditions optimales assurant les meilleures réponses de ce procédé photocatalytique a été réalisée en calculant les valeurs des trois paramètres C_i , pH et $r\%$ qui annulent les dérivées de chacune des équations de régression. Une première approche consiste à identifier les zones optimales grâce aux courbes de niveau.

a- Courbes de contour

Les courbes de niveau des réponses théoriques sont tracées en fonction de deux facteurs à la fois, tandis que le troisième paramètre est maintenu constant (ici au niveau central) (Figure V.121). Ces courbes de niveau montrent que les réponses les plus élevées peuvent être obtenues pour les paramètres correspondant aux zones vertes.

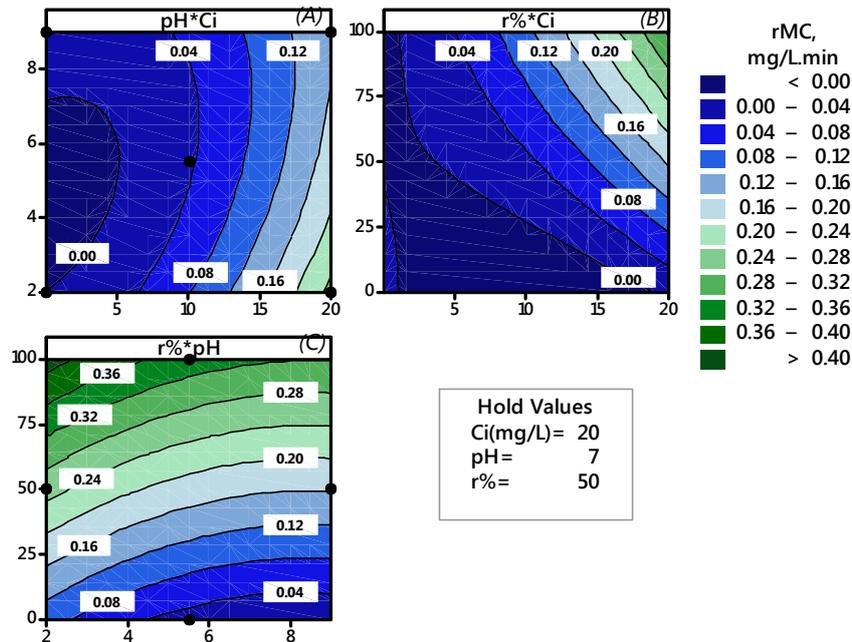
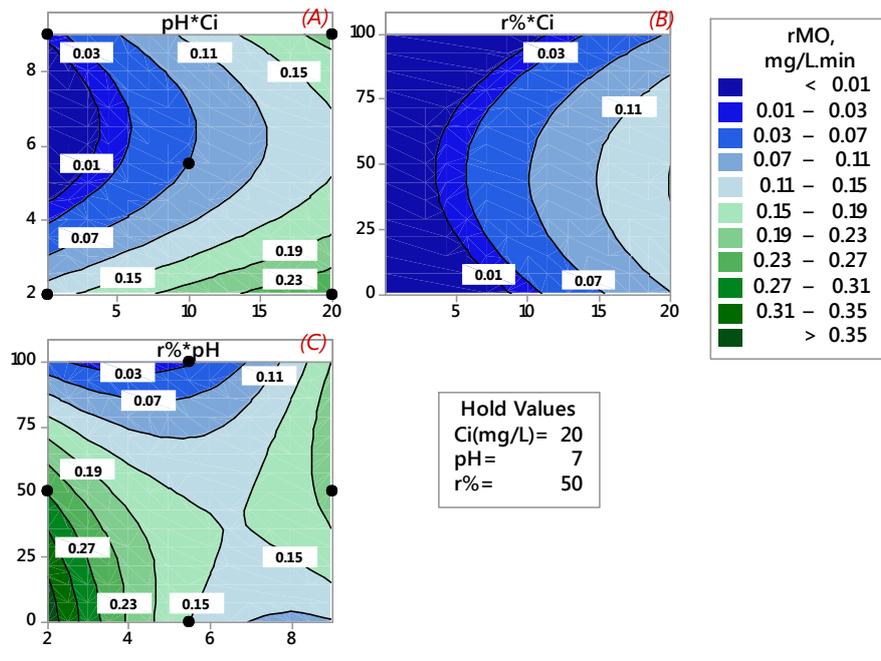


Figure V.21: Courbes de contour de la vitesse initiale de la dégradation du BM

Il ressort de l'examen de ces courbes de niveau (figure V.21C) que la vitesse de dégradation de colorant BM est plus rapide dans un milieu exempt de MO ; elle atteint une valeur maximale de 0,41 (mg/L.min) à $\text{pH} = 2$ et $C_0 = 20$ (mg/L). Dans le cas d'un mélange équimolaire et dans les mêmes conditions, ce taux ne dépasse pas 0,26(mg/L. min). Dans une solution à pH neutre ne contenant que du BM pur à une concentration de 20 mg/L, une vitesse initiale légèrement supérieure de l'ordre de 0,32 mg/L.min peut être atteinte. Par rapport à la vitesse de disparition de BM qui est indépendante de la teneur en MO, celle de MO dépend fortement du rapport $r\%$, c'est-à-dire de la teneur en BM du mélange dans une solution à pH neutre la meilleure valeur de vitesse initiale ne dépasse pas 0,15mg/L.min en mélange équimolaire.

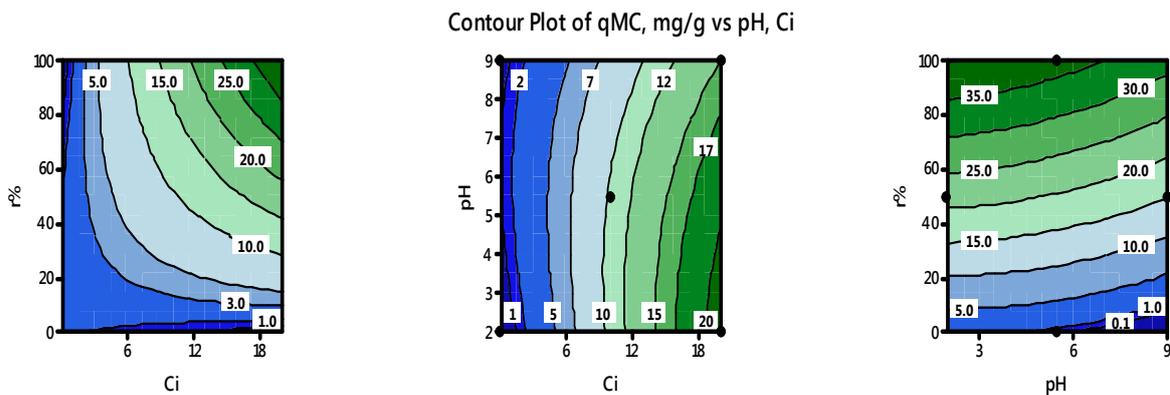
La vitesse initiale de dégradation du MO à pH 7 (figure V.22), passe de 0,1 à 0,15 mg/L.min quand en présence de la concentration du BM varie de 0 à 50 % (mélange équimolaire). A pH basique ($\text{pH} = 9$), cette influence de BM sur la vitesse initiale de dégradation du MO est beaucoup plus évidente, elle passe de 0,1 à 0,2 (mg/L. min) pour un mélange pur et équimolaire respectivement. En revanche, dans une solution de mélange mono constituant fortement acide, le meilleur taux (de l'ordre de 0,37mg/L.min) est atteint en absence de toute trace des molécules de BM. La dégradation de la molécule du MO est donc étroitement liée à l'effet de l'interaction $\text{pH-r}\%$.



2

Figure V.22: courbes de contour de la vitesse initiale de la dégradation de MO (A) pH-Ci, (B) r%-Ci et (C) r%-pH

D'après la figure V.23a, on note que la plus grande quantité dégradée de BM (de 30mg/g) est obtenue à la concentration initiale la plus élevée ($C_i = 20\text{mg/L}$), pour un rapport $r\%$ le plus proche de 100% et à pH acide. Par contre, la plus grande valeur de la quantité dégradée de MO, proche de 20mg/g, peut être obtenue dans la plage de la concentration totale C_i variant de 15 à 20 mg/L et pour un rapport r variant de 20 à 50% et quel que soit le pH de la solution (figure V.23b). Sur la figure V.23c, on peut constater que la quantité dégradée totale peut être supérieure à 39mg/g sous les conditions opératoires : ($C_i \geq 15\text{mg/L}$, $r\% \geq 25\%$ et $\text{pH} \leq 8$).



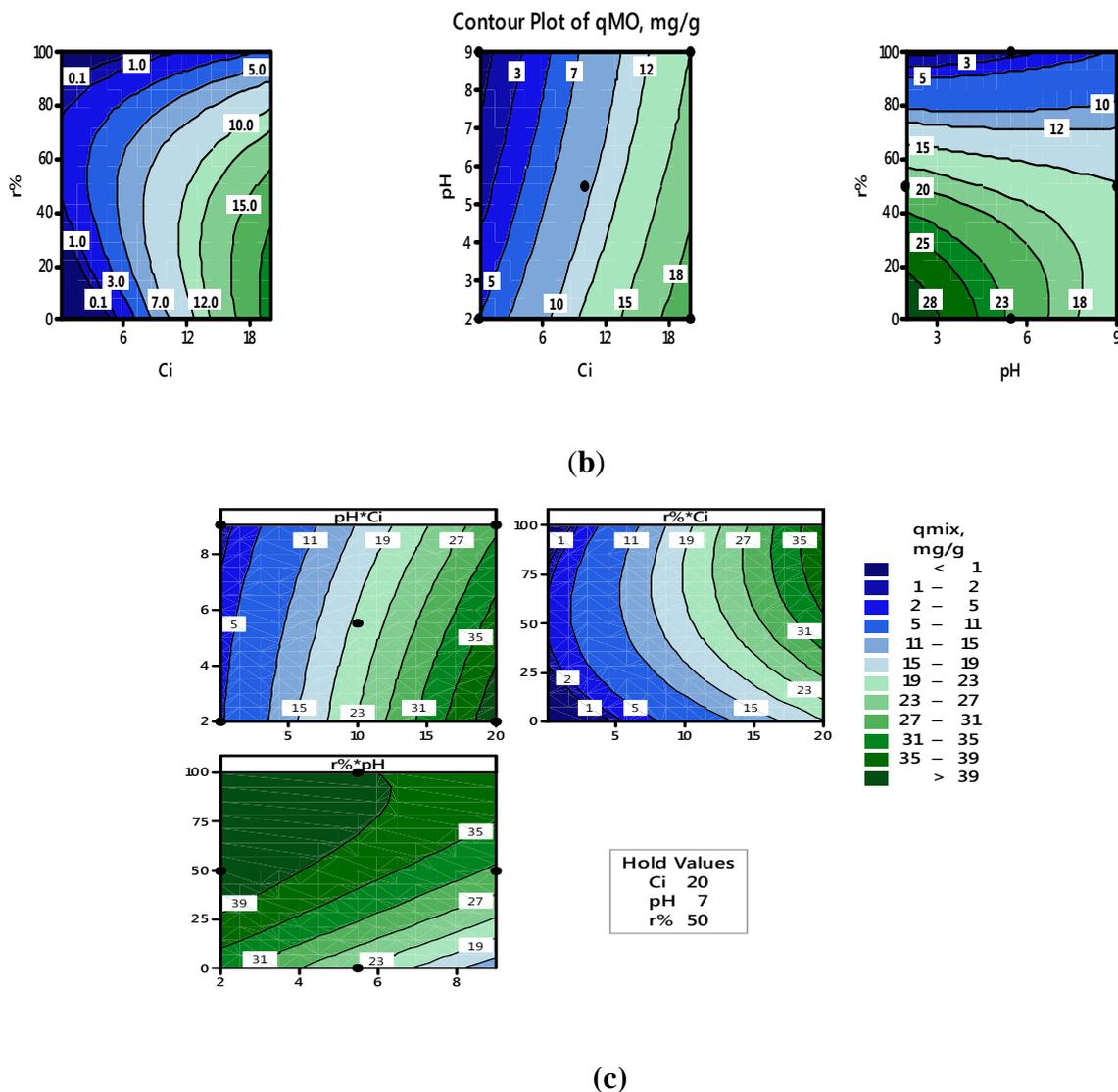


Figure. V.23. Tracé des courbes de contour pour la quantité dégradée par gramme de catalyseur de BM (a), de MO (b) et du mélange q_{mix} (c).

b- Valeurs optimales des paramètres :

La figure C1 de l'annexe C montre les profils des valeurs prédites et de la fonction de désirabilité utilisée pour déterminer les conditions optimales du processus de dégradation de mélange binaire. Pour définir la désirabilité des réponses, il est nécessaire de spécifier la valeur 'd' pour chacune d'elles, $d=0$, indésirable et $d=1$ hautement souhaitable. La réponse qui doit être maximisée (ou minimisée) se fait sur la base d'un choix et d'une optimisation efficaces des variables indépendantes. Asfaram et al., ont défini la désirabilité comme une fonction objective de toute réponse spécifiée qui peut être mieux utilisée dans l'application

pour l'optimisation des paramètres [35]. Les résultats sont présentés sur la figure C1 de l'annexe C :

- Atteindre une quantité maximale de quantité dégradée du mélange (BM+MO) de 41,12 mg/g à $C_i=20\text{mg/l}$, $\text{pH}=2$ et $r\%=69,69\%$.
- La quantité dégradée maximale de BM est de 61,72 mg/g pour ces conditions opératoires $C_i=17,98\text{ mg/L}$ et $\text{pH}=2$.
- La quantité dégradée maximale de MO est de 114,43mg/g si on fixe les conditions opératoires à ces valeurs $C_i=20\text{mg/L}$ et $\text{pH}=2$.
- Le rendement maximale de dégradation de mélange (BM+MO) est de 100% à pH de la solution très acide de 2, $C_i=0,1\text{mg/L}$ et $r\%=49,49\%$.

V.3.2 Etude cinétique de dégradation du BM et du MO en mélange binaire

La cinétique de dégradation est cruciale pour décrire le processus de dégradation. Ce dernier permettant à son tour de contrôler le temps d'équilibre et le transfert de masse des molécules et bien de clarifier le mécanisme de dégradation des molécules de polluant sur la surface de catalyseur. Par conséquent, les données expérimentales de la dégradation du mélange BM et MO simultanément sur le catalyseur 2GO/TiO₂ à différents intervalles du temps ont été traitées en appliquant des modèles cinétiques de dégradation tels que les modèles classiques ; pseudo-premier ordre et pseudo seconde ordre, et les modèles fractals , Weibull, Hill, modèle fractal de pseudo-premier ordre , modèle fractal du pseudo seconde ordre.

L'application de ces modèles a été effectuée en utilisant les résultats obtenus à partir l'étude de l'effet de la concentration initiale totale de mélange du BM et du MO(C_i), rapport de concentration de deux colorant ($r\%$) et du pH de la solution tout en utilisant la regression non linéaire par le logiciel Minitab 17 et les équations non linéaires qui sont définies dans la partie théorique.

Les paramètres des différents modèles cinétiques étudiés, leurs coefficients R^2 et les erreurs ARE et RMSE sont présentés dans le tableau V.8.

Les figures V.24 (A) et (B) illustrent les allures obtenues par l'application des modèles cinétiques classiques et fractals, respectivement, aux données expérimentales de dégradation obtenues pour une concentration $C_i=20\text{mg/L}$, $r\%=50\%$ et $\text{pH}=2$. Ces graphes et les résultats des tableaux montrent clairement que les modèles fractals sont mieux adaptés que les modèles classiques pour la simulation dynamique du processus de dégradation sur toute la plage du temps. Ceci est lié au fait que les modèles à trois paramètres sont plus adaptés que les

modèles à un ou deux paramètres. En outre, le facteur a ou h qui tient compte de l'aspect fractal de procédé varie en fonction des conditions de fonctionnement. La vitesse du processus est toujours plus élevée au début qu'à la fin.

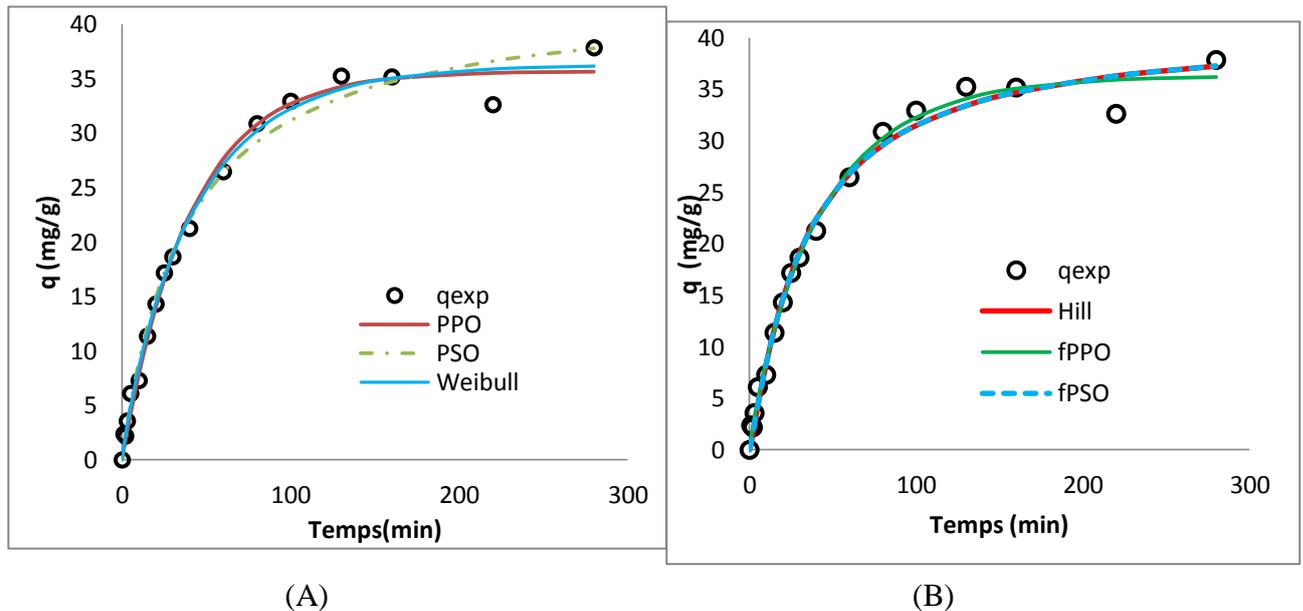


Figure V.24. Application des modèles cinétiques aux données de dégradation du mélange BM+MO sur le composite 2GO/TiO₂: (A) : PPO, PSO et Weibull, (B) : Hill, fPFO et fPSO. Conditions opératoires $C_i = 20\text{mg/L}$, $\text{pH} = 2$, $r = 50\%$.

V.3.1.2 Modélisation de la vitesse de dégradation

Dans cette partie nous allons présenter l'équation de la constante de vitesse k_{fPSO} du modèle fractal de second ordre (fPSO) qui a été validé pour représenter la vitesse de dégradation. L'équation de régression qui relie cette constante aux conditions opératoires a été analysée à l'aide du logiciel Minitab 17. Les résultats de l'analyse ont été évalués à l'aide de l'analyse de variance ANOVA et sont présentés dans le tableau V.8. Les valeurs élevées des coefficients de corrélation R^2 et R^2_{aj} de 0,89 et 0,85 respectivement démontrent que le modèle proposé explique plus de 85% des variations de la constante de vitesse k_{fPSO} .

Tableau V.8 Analyse de la variance pour la constante de vitesse du modèle f_{PSO}

Source de variation	F-Value	P-Value
Modèle	20.57	0.000
Linéaire	17.57	0.000
Quadratique	29.55	0.000
Lack-of-Fit	7.94	0.117
R^2	89.16	
R^2_{ajust}	84.83	
R^2_{pred}	72.64	

L'équation du modèle quadratique en termes de variables non codées (échelle réelle) est donnée ci-après :

$$\ln(k_{fPSO}) = 2.45 - 1.53C_i - 0.15pH + 0.11r + 0.05C_i^2$$

Cette équation de régression est très significative comme le prouve la p-Value (<0.001).

La figure. V.25 représente les effets individuels des paramètres sur la valeur moyenne de cette constante de vitesse. On remarque en premier lieu que cette constante est très sensible à la concentration totale en colorants. La vitesse de ce processus est très élevée dans les solutions diluées. Notons que cette constante k_{fPSO} est presque indépendante du pH et du rapport r, et sa valeur maximale est assurée quand $C_i = 0,1\text{mg/L}$, $pH = 5,5$ et $r = 100\%$ ($C_i = [BM]$).

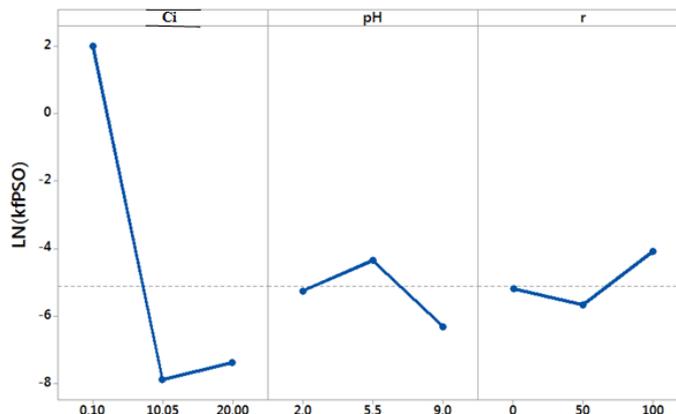


Figure V.25 Diagrammes des effets principaux pour la réponse $\ln k_{fPSO}$.

Partie 4 : Dégradation de la molécule de l'amoxicilline

V.4.1 Influence des conditions opératoires :

Afin d'étudier l'influence de la modification du TiO₂ avec le GO sur le rendement de dégradation de l'amoxicilline (AMX), des expériences de photodégradation sont réalisées dans un réacteur batch, avec une concentration initiale de l'amoxicilline de 10mg/L dans un volume de 250 mL contenant 0.31g de catalyseur. Ce dernier est composé de TiO₂ dopé avec différents pourcentages en masse de GO variant entre 2 et 75% en masse. Tous les essais sont réalisés à température ambiante et à pH=4 en présence de la lumière (irradiation solaire). Les résultats obtenus sont présentés par la figure V.26 :

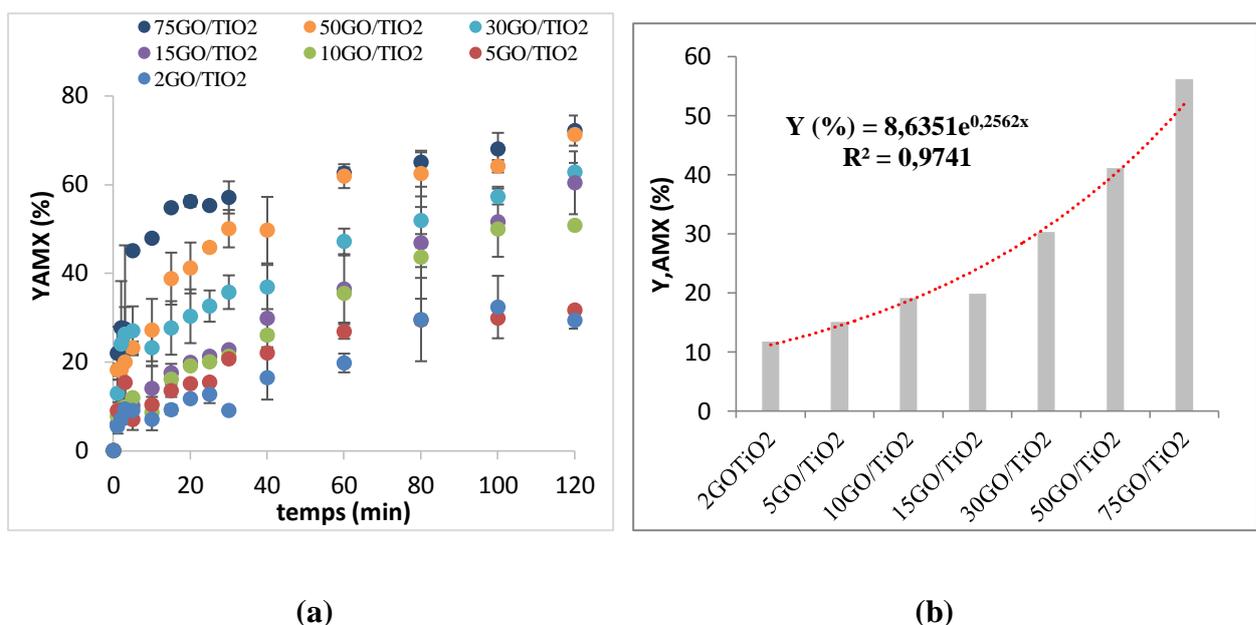


Figure V.26: a- Variation du taux d'élimination de l'AMX sur le catalyseur xGO/TiO₂ en fonction du temps de séjours et pour différents pourcentages massiques de GO. pH = 8, [GO]=1,25g/L et [AMX]_i=10mg/L b- variation de la quantité dégradée au temps t=20min en fonction du pourcentage massique x de GO avec x = 2-75%.

D'après cette figure, on constate que le meilleur rendement est obtenu sur du catalyseur dopé avec la quantité maximale de 75% en masse de GO. La quantité de l'amoxicilline éliminée augmente avec l'augmentation de la teneur en GO dans le matériau catalytique. Ainsi au bout de 120 min, le rendement maximal croît de 29% à 72% quand le pourcentage de GO passe de 2%, à 75%. De même, la quantité adsorbée à l'équilibre augmente de 2.4 à 5.9 mg/g quand la fraction de GO augmente de 2% à 75% (figure V.26 b)

Le taux d'élimination de l'amoxicilline est donc fortement influencé par la masse de l'oxyde graphène incorporée dans le matériau catalytique. L'amélioration de l'efficacité de ce procédé en présence de GO peut être liée à plusieurs facteurs dont les plus probants sont relatifs à la surface de contact molécule/solide, l'affinité adsorbat/adsorbant, aux groupes fonctionnels de surface (pH) et à la porosité (ou micro porosité) du matériau composite.

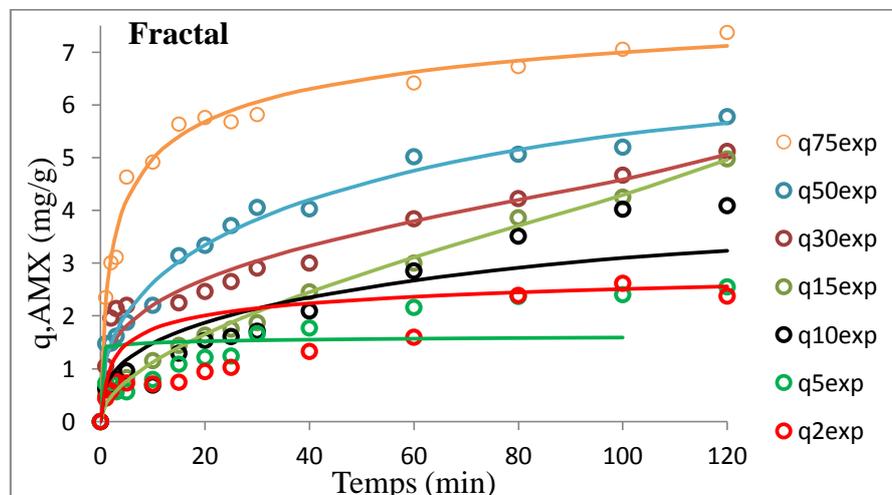
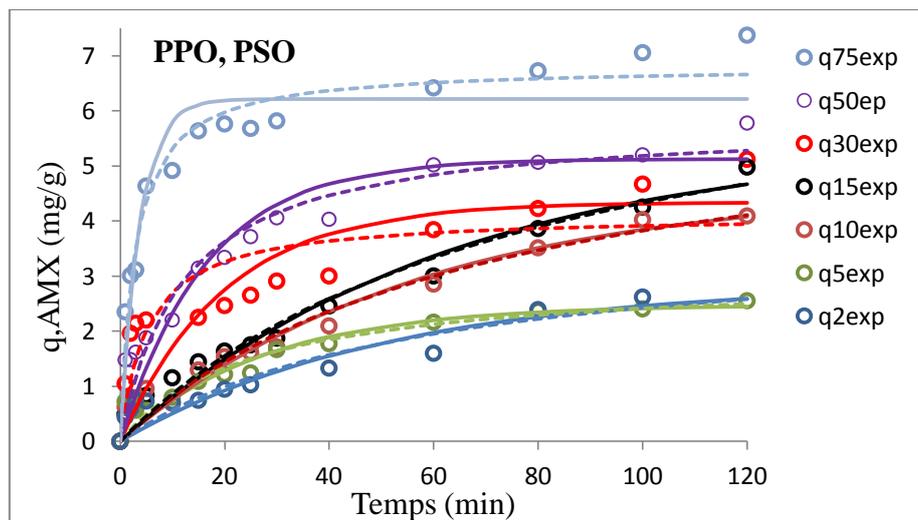
V.4.2 Cinétique de dégradation d'amoxicilline

Le tableau V.9 et la figure V.27 regroupe les résultats de l'application du modèle classique PPO et PSO et de modèle fractal générale aux données de dégradation de l'amoxicilline sur le catalyseur xGO/TiO₂ (x=2, 5, 10, 15, 30, 50 et 75% en masse de GO) sous irradiation solaire. On a présentée également l'ensemble des paramètres cinétiques des modèles et les valeurs des coefficients de corrélation R² et celle de l'erreur RMSE. Le choix du meilleur modèle est basé, non seulement sur les valeurs de R² les plus élevées et des erreurs ARE et RMSE les plus faibles, mais aussi sur les valeurs estimées des quantités dégradées à l'équilibre les plus proches de celles mesurées expérimentalement. Ainsi, on constate que la cinétique de dégradation de l'amoxicilline obéit au modèle de PPO pour les faibles teneurs en GO (x<15%) alors que le modèle fractal convient mieux pour la simulation des données obtenues sur des composites à fort pourcentage de GO (x=15, 30, 50 et 75%).

Sur la figure V.27c, sont tracées les quantités dégradées expérimentales et théoriques sur les catalyseurs xGO/TiO₂. Cette différence de comportement est liée au changement du mécanisme réactionnel sur le catalyseur en fonction de la quantité de particules de GO présentes. On remarque aussi que l'effet de dopage de TiO₂ avec le GO se traduit par une accélération de la vitesse de dégradation dès les premiers instants de contact avec la molécule. Sur la figure V.27d qui présente l'évolution de k_{PPO} et k_{PSO} sur les différents composites, on remarque que les constantes de cette vitesse de dégradation ne semblent pas varier en fonction de la teneur en GO si x est inférieur ou égal à 50%. Ainsi, si la teneur x passe de 2% à 50% en GO, les valeurs de ces constantes de vitesse k_{PPO} et k_{PSO} de 0,019min⁻¹ et 0,0045 g/mg⁻¹.min⁻¹ respectivement, augmentent légèrement jusqu'à 0,061min⁻¹, 0,014g.mg⁻¹.min⁻¹. Par contre, on enregistre une augmentation drastique de ces constantes de vitesse qui atteignent les valeurs de 0,269min⁻¹ et 0,052g.mg⁻¹.min⁻¹ respectivement sur le catalyseur 75GO/TiO₂; soit une accélération de l'ordre de 14 et 11,5 fois respectivement quand la teneur en GO passe de 2 à 75%.

La cinétique de dégradation de l'AMX sur les composites dépend du mécanisme local de contact entre la molécule et la surface ou avec les radicaux hydroxyles. Mais pas uniquement ! En effet, le transport de la molécule du sein de la solution supposée

parfaitement agitée vers les sites catalytiques est sujet aux résistances de transfert de matière, externe dans les films entourant les particules et interne dans les pores du matériau. Les valeurs estimées de la diffusivité apparente intra particulaire D_{app} et du coefficient de transfert de masse dans le film par application du modèle simplifié de Mathiew et Weber ($S_A * k_{MW}$) sont tracées en fonction de la teneur massique des composites (figure V.28(a) et (b)). Comme pour les constantes k_{PPO} et k_{PSO} des modèles PPO et PSO, les valeurs de D_{app} et ($S_A * k_{MW}$) sont pratiquement constantes sur l'ensemble des composites à l'exception sur le catalyseur dopé avec 75% de GO. En effet, les valeurs de D_{app} et k_{MW} augmentent de 6 et 14 fois respectivement sur ce catalyseur par rapport au catalyseur dopé avec 30% de GO. Les valeurs maximales de ces deux coefficients sont respectivement alors de $11,13 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ et $0,124 \text{ 1/s}$.



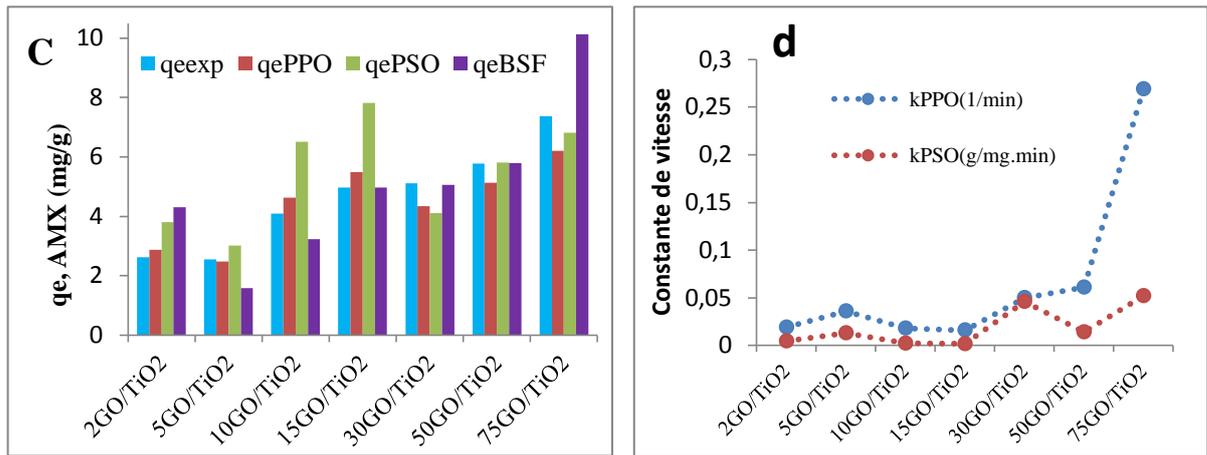


Figure V.27 Application des modèles cinétiques PPO, PSO et fractal pour la dégradation de l'amoxicilline sur xGO/TiO₂.

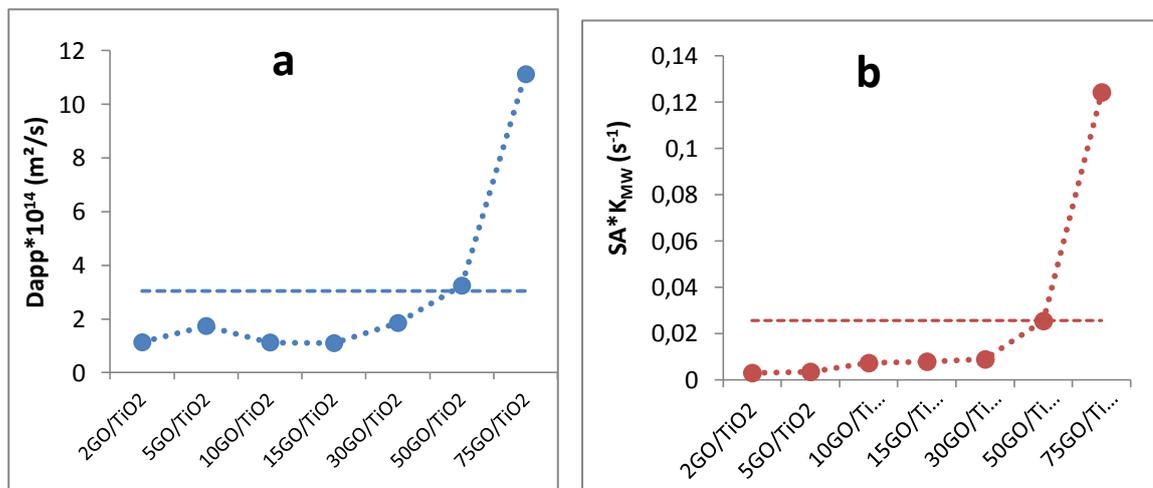


Figure V. 28 Influence de la teneur en masse de GO dans les composites sur (a) la diffusivité apparente intraparticulaire (b) le coefficient de transfert de masse externe

Conditions opératoires : concentration de xGO/TiO₂ : 1,25g/L, [AMX]= 10mg/L et pH= 4)
avec S_A : la surface externe du catalyseur.

Tableau V.9. Paramètres et erreurs des modèles cinétiques appliqués pour la dégradation de l'Amoxicilline sur les composites à différentes teneurs en GO.

xGO/TiO ₂	2	5	10	15	30	50	75
q _{exp} (mg/g)	2,621	2,554	4,093	4,979	5,121	5,779	7,375
Pseudo-premier ordre (PPO)							
q _{ePPO} (mg/g)	2,869	2,477	4,633	5,493	4,345	5,125	6,215

k_{PPO} (min⁻¹)	0,019	0,036	0,018	0,016	0,050	0,061	0,269
R² (%)	<u>94,98</u>	<u>96,99</u>	<u>98,17</u>	98,89	89,15	96,94	95,66
RMSE (%)	0,334	0,268	0,343	0,312	0,829	0,565	0,636
Pseudo-second ordre (PSO)							
q_{ePSO} (mg/g)	3,805	3,021	6,516	7,828	4,115	5,808	6,815
k_{PSO} (mg/g.min)	0,004	0,013	0,002	0,0016	0,046	0,014	0,052
R²	94,59	96,85	98,10	98,93	87,87	97,61	98,34
RMSE	0,322	0,249	0,331	0,291	0,705	0,442	0,389
Modèle BSf							
q_{eBSf} (mg/g)	4,307	1,589	3,230	4,962	5,059	5,803	10,130
n	47,85	0,02	0,13	-0,18	-0,30	0,27	5,38
a	7,16	0,03	0,35	0,54	0,25	0,39	0,96
tau	0,563	50,07	81,35	163,16	331,94	63,28	02,28
R²	83,98	59,30	94,80	<u>99,77</u>	<u>97,96</u>	<u>99,27</u>	<u>99,37</u>
RMSE (%)	0,893	0,746	0,583	0,129	0,345	0,244	0,309

Tableau V.10 comparaison des résultats de la dégradation obtenus dans cette thèse avec ceux de la littérature

Catalyseur/dose	Polluant/dose	Source lumière	Temps (min)	R (%)	Modèle cinétique	Paramètres cinétiques		Réf
						q _e (mg/g)	K _{PPO} /K _{PSO} /k _{ap} p	
T/G/10mg(10 %GO)	BM/2*10 ⁻⁵ M	Visible	60	98	PSO	-	0,1709	[35]
TiO2/0,05g TiO2/GO(8%)/0,05g	BM/	UV	120 45	52 99	-	-	-	[36]
5%TiO2/GO/0,75g/L	BM/10mg/L	UV	120	97	PSO	15,128	0,01	[37]
NTG-M/0,05 TG-M/0,05 T-M/0,05	BM/50mg/L	Visible	300	60 58 30	PPO	-	0,230	[38]

TiO ₂	BM/25ppm	Visible	100	5,61	LangmuirH inshelwood (L-H)	-	3,4*10 ⁻⁴	[39]
TiO ₂ -CO				19,8			2,0*10 ⁻³	
0,15%TiO ₂ -GO-CO				23,4			2,4*10 ⁻³	
0,26%TiO ₂ -GO-CO				30,7			3,3*10 ⁻³	
0,51%TiO ₂ -GO-CO				32,4			3,5*10 ⁻³	
1,1%TiO ₂ -GO-CO				33,3			3,9*10 ⁻³	
TiO ₂ /0,05g	MO/30ppm	UV	150	30	PSO		0,00237	[40]
GO-TiO ₂ /Fe ₃ O ₄ /0,05g				20			0,00242	
TiO ₂ /20mg	MO	UV	240	55	PPO	-	3,49*10 ⁻³	[41]
TiO ₂ -GO/20mg				84			6,75*10 ⁻³	
GO/Ag ₂ SO ₃ /AgBr/25mg	MO/20mg/L	Visible	09	99,9	-	-	-	[42]
ZnO/GO/20mg	MO	UV	150	66	PPO	-	6,16*10 ⁻³	[43]
C-N-codoped TiO ₂ /0,45g/L	MO/5mg/L	UV	210	96	Langmuir - Hinshelw ood	-	0,014	[44]
TiO ₂ /1g/L	BM/10mg/L	Solaire	10min	39	PSO	11,12	0,008	Ce trava il
2GO/TiO ₂ /1g/L				56	PSO	10,83	0,012	
5GO/TiO ₂ /1g/L				59	PSO	10,48	0,015	
10GO/TiO ₂ /1g/L				77	BSF	9,79	0,9/0,7	
15GO/TiO ₂ /1g/L				89	BSF	10,00	0,8/0,5	
30GO/TiO ₂ /1g/L				97	BSF	10,10	2/0,2	
	MO/10mg/L			14	Weibull	10,2	0,0227	
				27	Weibull	10,6	0,0314	
				34	Weibull	10,4	0,0378	
				43	Hill	12,3	0,0055	
		70	Hill	10,5	0,2889			
		81	PSO	10,4	0,0393			

	AMX/10mg/L		20min				
2GO/TiO ₂ /1,25g/L			12	PPO	2,912	0,017	
5GO/TiO ₂ /1,25g/L			15	PPO	2,477	0,036	
10GO/TiO ₂ /1,25g/L			19	PPO	4,633	0,018	
15GO/TiO ₂ /1,25g/L			20	PPO	5,493	0,016	
30GO/TiO ₂ /1,25g/L			30	PSO	4,419	0,026	
50GO/TiO ₂ /1,25g/L			41	PSO	5,808	0,014	
75GO/TiO ₂ /1,25g/L			56	PSO	6,665	0,055	

Conclusion

La photodégradation du BM, MO et de l'AMX a été étudiée sous irradiation solaire en réacteur batch en présence des suspensions de photocatalyseurs TiO₂ et des composites xGO/TiO₂. Les résultats ont montré une augmentation progressive et nette du taux de dégradation des polluants en fonction de la teneur massique en GO des composites.

Cette étude a permis de déterminer les conditions opératoires optimales de dégradation des deux colorants BM, MO, et de l'AMX en solution mono constituant ou en mélange binaire BM+MO sur les catalyseurs xGO/TiO₂ (x= 0, 2, 5, 10, 15 et 30% en masse de GO). Au terme de cette étude tant expérimentale que théorique, on a pu arriver aux conclusions suivantes pour ces procédés réalisés à pH 4 et pour une concentration initiale en polluant de 10mg/L :

Le rendement d'élimination du BM de 97,75% est obtenu au bout de 20 min d'irradiation solaire sur le composite 30 GO/TiO₂.

Le rendement d'élimination du MO augmente de 70% à 96% lorsqu'on passe de TiO₂ pur à 30 GO/TiO₂ au bout de 60 min d'irradiation solaire.

En mélange binaire, la dégradation du MO semble être avantagée par la présence de BM alors que le rendement de ce dernier est toujours plus grand en solution mono constituant.

La dégradation de l'amoxicilline est accélérée avec l'augmentation de la teneur en GO des composites xGO/TiO₂; Ainsi, quand la fraction massique de GO du catalyseur augmente de 2 à 75%, le rendement d'élimination s'accroît de 29% à 72%.

L'analyse des données dynamiques de dégradation du BM, a révélé que le modèle de pseudo-second ordre PSO est adapté pour la simulation de la cinétique. Concernant les résultats de la dégradation de l'amoxicilline, le modèle de pseudo-premier ordre PPO convient pour les essais avec les teneurs massiques en OG inférieures à 30% et celui de PSO pour des teneurs supérieures. Par contre pour les résultats de la dégradation du MO et du mélange BM+MO, les modèles classiques ne sont pas adaptés. Les résultats de l'ajustement des données cinétiques avec les modèles fractals sont plus appropriés pour ces processus hétérogènes.

Enfin, cette étude a montré que les matériaux xGO/TiO₂ sont des catalyseurs efficaces pour l'élimination des polluants organiques en solution à un seul constituant ou à deux constituants. Ces photocatalyseurs sont aussi adaptés pour l'élimination des polluants émergents de type pharmaceutique comme l'amoxicilline. En outre, l'utilisation de l'énergie solaire apporte une valeur économique supplémentaire à ce procédé qui peut être réalisé dans les conditions ambiantes tout en contribuant à réduire le coût de la facturation d'électricité.

Références:

- [1]: R. Suresh, S. Rajendran, P.S. Kumar, D.V.N. Vo, L. Cornejo-Ponce, (2021). Recent advancements of spinel ferrite based binary nanocomposite photocatalysts in wastewater treatment *Chemosphere*, 274, 129734.
- [2]: H. Sun, S. Liu, S. Liu, S. Wang, (2014) .A comparative study of reduced graphene oxide modified TiO₂, ZnO and Ta₂O₅ in visible light photocatalytic/photochemical oxidation of methylene blue, *Applied Catalysis B: Environmental*. 146, 162-168.
- [3]: J. Mathew, N. John, B. Mathew, (2023). Graphene oxide-incorporated silver-based photocatalysts for enhanced degradation of organic toxins: a review, *Environmental Science and Pollution Research*,30,16817–16851.
- [4] : A. Cao, Z. Liu, S. Chu, M. Wu, Z. Ye, Z. Cai, Y. Chang, S. Wang, Q. Gong, Y. Liu, (2010). A Facile One-step Method to Produce Graphene–CdS Quantum Dot Nanocomposites as Promising Optoelectronic Materials, *Advanced Materials*, 22,103-106.
- [5]: Y. H. Ng, A. Iwase, A. Kudo, R. Amal, (2010). Reducing Graphene Oxide on a Visible-Light BiVO₄ Photocatalyst for an Enhanced Photoelectrochemical Water Splitting *J. Phys. Chem. Lett.* 1, 2607-2612.

- [6]: Q. Li, B. Guo, J. Yu, J. Ran, B. Zhang, H. Yan, J. R. Gong, (2011). Highly Efficient Visible-Light-Driven Photocatalytic Hydrogen Production of CdS-Cluster-Decorated Graphene Nanosheets, *J. Am. Chem. Soc.* 133, 10878-10884.
- [7]: C. Chen, W. Cai, M. Long, B. Zhou, Y. Wu, D. Wu, Y. Feng, (2010). Synthesis of Visible-Light Responsive Graphene Oxide/TiO₂ Composites with p/n Heterojunction. *ACS.Nano*, 4, 6425-6432.
- [8]: J. Liu, L. Liu, H. Bai, Y. Wang, D. Sun, (2011). Gram-scale production of graphene oxide–TiO₂ nanorod composites: Towards high-activity photocatalytic materials. *Appl. Catal.*, B, 106, 76-82.
- [9]: D. Zhao, G. Sheng, C. Chen, X. Wang, (2012). Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue under visible irradiation on graphene@TiO₂ dyade structure *Appl. Catal. B*, 111-112, 303-308.
- [10]: W. Wang, J. Yu, Q. Xiang, B. Cheng, (2012). Enhanced photocatalytic activity of hierarchical macro/mesoporous TiO₂–graphene composites for photodegradation of acetone in air. *Appl. Catal.*, B 119-120, 109-116.
- [11]: Y. Zhang, S. Yuan, Y. Zhao, H. Wang, C. He, (2014). Synthesis of novel yttrium-doped graphene oxide nanocomposite for dye removal. *J. Mater. Chem. A*, 2, 7897-7903
- [12]: ED.Huang Kong, JH.Foong Chau, CW.Lai, CS. Khe, G.Sharma, A. Kumar, S.Siengchin, M R.Sanjay, (2022). GO/TiO₂-Related Nanocomposites as Photocatalysts for Pollutant Removal in Wastewater Treatment. *Nanomaterials*, 12(19), 3536.
- [13]: S. Alkaykh, A. Mbarek, E.E. Ali-Shattle, (2020). Photocatalytic degradation of methylene blue dye in aqueous solution by MnTiO₃ nanoparticles under sunlight irradiation. *Journal of Heliyon* 6, e03663
- [14]: A.H. Jawad, A.S. Abdulhameed, (2020). Mesoporous Iraqi red kaolin clay as an efficient adsorbent for methylene blue dye: Adsorption kinetic, isotherm and mechanism study. *Surfaces and Interfaces*. 18, 100422.
- [15]: J-Z. Kong, A-D. Li, X-Y. Li, H-F. Zhai, W-Q. Zhang, Y-P. Gong, H.Li, D. Wu, (2010) Photo-degradation of methylene blue using Ta-doped ZnO nanoparticle. *Journal of Solid State Chemistry* 183 1359–1364.
- [16]: AS. Ahmed, T.Ahamad, N. Ahmad, MZ. Khan, (2019) Removal enhancement of acid navy blue dye by GO - TiO₂ nanocomposites synthesized using sonication method. *Journal of Materials Chemistry and Physics*, 238, 121906.

- [17]: W. Lu, S.Gao, J. Wang, (2008). One-pot synthesis of Ag/ZnO self-assembled 3D hollow microspheres with enhanced photocatalytic performance. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(43), 16792-16800.
- [18]: M. Vautier, C. Guillard, J. M. Herrmann, (2001). Photocatalytic degradation of dyes in water: case study of indigo and of indigo carmine. *Journal of Catalysis*, 201(1), 46-59.
- [19]: Arham S. Ahmed, Tanveer Ahamad, Nafees Ahmad, Mohammad Zain Khan, (2019), Removal enhancement of acid navy blue dye by GO - TiO₂ nanocomposites synthesized using sonication method. *Journal of Materials Chemistry and Physics*, 238, 121906.
- [20]: R. Raji, K.S. Sibi, K.G. Gopchandran, (2018). ZnO: Ag nanorods as efficient photocatalysts: Sunlight driven photocatalytic degradation of sulforhodamine B. *Applied Surface Science*, 427, 863-875.
- [21]: CH. Nguyen, RS. Juang (2019). Efficient removal of methylene blue dye by a hybrid adsorption–photocatalysis process using reduced graphene oxide/titanate nanotube composites for water reuse. *J Ind Eng Chem* 76:296–309.
- [22]: E. Kusiak-Nejman, A. Wanag, Ł. Kowalczyk, J. Kapica-Kozar, C. Colbeau-Justin, M. Mendez, G. Medrano, AW. Morawski, (2017). Graphene oxide-TiO₂ and reduced graphene oxide-TiO₂ nanocomposites: Insight in charge-carrier lifetime measurements. *Catal Today* 287:189–195.
- [23]: XY. Zhang, HP. Li, XL. Cui, Y. Lin, (2010). Graphene/TiO₂ nanocomposites: synthesis, characterization and application in hydrogen evolution from water photocatalytic splitting. *J Mater Chem* 20:2801–2806.
- [24]: L.A.V.de Luna, T.H.G. da Silva, R.F.P. Nogueira, F. Kummrow, G.A. Umbuzeiro, (2014). Aquatic toxicity of dyes before and after photo-Fenton treatment, *J. Hazard. Mater.* 276, 332–338.
- [25]: Y. Wang, D. Chen, Y. Wang, F. Huang, Q. Hu, Z. Lin, (2012). Tunable surface charge of ZnS: Cu nano-adsorbent induced the selective preconcentration of cationic dyes from wastewater, *Nanoscale*, 4, 3665.
- [26]: S. Natarajan, H.C. Bajaj, R.J. Tayade, (2018). Recent advances based on the synergetic effect of adsorption for removal of dyes from waste water using photocatalytic process, *J. Environ. Sci.* 65, 201–222.

- [27]: GN. Hlongwane, PT.Sekoai, M. Meyyappan, K. Moothi, (2019). Simultaneous removal of pollutants from water using nanoparticles: A shift from single pollutant control to multiple pollutant control, 656, 808-833.
- [28]: P.Nyamukamba, O. Okoh, H. Mungondori, R. Taziwa, S. Zinya, (2018), Titanium Dioxide: Material for a Sustainable Environment, A review Pardon.
- [29]: J. Goupy, (2005), Introduction aux plans d'expérience, Edition DUNOD, Paris.
- [30] : G. Sado, M.C. Sad, (1991). Les plans d'expériences et l'expérimentation à l'assurance qualité. Edition AFNOR Technique.
- [31] : F. Gonen, Z. Aksu, (2008). Use of response surface methodology (RSM) in the evaluation of growth and copper (II) bioaccumulation properties of *Candida utilis* in molasses medium, *J. Hazard. Mater.* 154, 731–738.
- [32]: S. Mirzadeh, S. Khezri, S. Rezaei, H. Forootanfar, A.H. Mahvi, M.A. Faramarzi, (2014). Decolorization of two synthetic dyes using the purified laccase of *Paraconiothyrium variabile* immobilized on porous silica beads. *Environ. Health A Glob. Access Sci. Source* 1–9.
- [33]: M.A. Rauf, S. Selman Ashraf, (2009), Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution, *Journal of chemical engineering*, 10-18.
- [34]: A. Houas, H. Lachheb, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard, J-M. Herrmann, (2001), Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water, *journal of Applied catalysis B: Environmental*, 145-157.
- [35]: A. Asfaram, H. Sadeghi, A. Goudarzi, E.P. Kokhdan, Z. Salehpour, (2019). Ultrasoundassisted combined with manganese-oxide nanoparticles loaded on activated carbon for extraction and pre-concentration of thymol and carvacrol in methanolic extracts of *Thymus daenensis*, *Salvia officinalis*, *Stachys pilifer*. *Analyst*, 144, 1923-1934.
- [35]: N.Verma, T.S. Chundawat, H.Chandra, D.Vaya, (2023). An efficient time reductive photocatalytic degradation of carcinogenic dyes by TiO₂-GO nanocomposite. *Materials Research Bulletin*, 158, 112043.
- [36]: S.A.Khan, Z.Arshad, S.Shahid, I. Arshad, K.Rizwan, M.Sher, U.Fatima, (2019). Synthesis of TiO₂/Graphene oxide nanocomposites for their enhanced photocatalytic activity against methylene blue dye and ciprofloxacin, *Composites Part B*, 175, 107120.

- [37]: M.H.H. Ali, M.E. Goher, A. D. G. Al-Afify, (2019). Kinetics and Adsorption Isotherm Studies of Methylene Blue Photodegradation Under UV Irradiation Using reduced Graphene Oxide- TiO₂ Nanocomposite in Different Wastewaters Effluents. *Egyptian Journal of Aquatic Biology & Fisheries*, 1110 – 6131, 253 -263.
- [38]: W.Chen, T.Ye, H.Xu, T.Chen, N.Gengb,X.Gaob, (2017). An ultrafiltration membrane with enhanced photocatalytic performance from grafted N-TiO₂/graphene oxide, *RSC Adv*, 7, 9880.
- [39]: W.Vallejo¹, A.Rueda, C.D-Uribe,C.rande,P.Quintana, (2019) Photocatalytic activity of graphene oxide-TiO₂ thin films sensitized by natural dyes extracted from *Bactris guineensis*, *R. Soc. open sci.* 6: 181824. <http://dx.doi.org/10.1098/rsos.181824>.
- [40]: H.Liu, K.Wang, D.Zhang, D.Zhao, J.Zhai, W.Cui, (2023). Adsorption and catalytic removal of methyl orange from water by PIL-GO/ TiO₂/Fe₃O₄ composites. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 154, 107215.
- [41]: R.Atchudana, T.N.Jebakumar,I.Edison, S.Perumal, D.Karthikeyan, Y.R.Lee, (2017). Effective photocatalytic degradation of anthropogenic dyes using graphene oxide grafting titanium dioxide nanoparticles under UV-light irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 333, 92–104.
- [42]: Y.Wan, C. Liang, Y.Xia, W.Huang, Z.Li, (2017). Fabrication of graphene oxide enwrapped Z-scheme Ag₂SO₃/AgBr nanoparticles with enhanced visible-light photocatalysis, *Applied Surface Science*, 396, 48–57.
- [43]: R.Atchudana, T.N.Jebakumar,I.Edison, S.Perumal, D.Karthikeyan, Y.R.Lee, (2017). Direct solvothermal synthesis of zinc oxide nanoparticle decorated graphene oxide nanocomposite for efficient photodegradation of azo-dyes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 337, 100–111.
- [44]: R.A.Putri, S. Safni, N.Jamarun, U.Septiani,(2019). Kinetics Study and Degradation Pathway of Methyl Orange Photodegradation in The Presence of C-N-codoped TiO₂ Catalyst, *Egyptian Journal of Chemistry*,62, 563-575.



Conclusion générale



L'objectif de cette thèse était l'étude tant théorique qu'expérimentale des procédés de traitement des eaux. Il est donc judicieux de choisir les procédés les plus économiques, rentables et innovants par la bonne combinaison de procédés existants (POAs) qui garantissent de meilleurs rendements de dépollution. Cette thèse se veut aussi une contribution à l'élaboration de modèles généraux basés sur la méthodologie des plans de surface de réponse qui tiendront compte de la nature de la ou des molécules de polluants, et de la modification des matériaux adsorbant/photocatalyseur. Ces modèles seront utiles pour la mise en place d'outils efficaces et statistiquement fiables d'optimisation qui garantiront la bonne marche des procédés.

Dans cette thèse, un catalyseur à base de dioxyde de Titane (TiO_2) modifié avec de l'oxyde de graphène (GO) a été synthétisé. Cette modification de TiO_2 par d'oxyde de graphène ouvre la voie vers de nouveaux matériaux hybrides dotés d'une activité photocatalytique et d'adsorption intéressante. Le GO a été synthétisé par la méthode de Hummers puis utilisé pour améliorer l'activité catalytique du TiO_2 . Les échantillons synthétisés ont été caractérisés par la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (SEM), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), les mesures d'adsorption-désorption de l'azote (BET), la spectroscopie UV-Visible à réflectance diffuse (DR-UV-Vis) et la microscopie électronique à transmission (TEM). Toutes ces analyses ont été utilisées pour confirmer les structures des composites synthétisés.

Divers photocatalyseurs $x\text{GO}/\text{TiO}_2$ avec des fractions massiques (x) de GO dans le TiO_2 ($x = 2\%, 5\%, 10\%, 15\%, 30\%$) sont utilisés en suspension dans un réacteur agité en présence et en absence de la lumière solaire pour l'élimination de deux colorants basique et acide (bleu de méthylène (MB) et méthyle orange (MO) soit en solution mono constituant ou en solution binaire. Ces procédés ont été appliqués aussi pour l'élimination en solution aqueuse d'une autre molécule, considérée comme faisant partie des polluants émergents, l'amoxicilline (AMX). Toutes les solutions des polluants sont préparées avec de l'eau de robinet afin d'être proche autant que possible des conditions réelles. En appliquant les modèles de la cinétique couramment utilisées dans le domaine de l'adsorption/photocatalyse, on a aussi mis à profit l'outil statistique (par le biais de Minitab) pour valider chacun de ces modèles. En outre, tous les essais sont répétés afin d'estimer les erreurs aléatoire et résiduelle. Des résultats rassemblés dans le chapitre 4, concernant l'application des matériaux en absence de la lumière, on a enregistré une amélioration significative de l'efficacité d'adsorption pour

l'élimination des colorants (BM et MO) et de l'amoxicilline, lorsque les pourcentages massiques de GO dans les composites GO/TiO₂ sont augmentés de 0 à 100%.

Dans le **chapitre V**, les matériaux xGO/TiO₂ avec x= 0-30% en masse de GO ont été également exploités pour la photodégradation catalytique du BM pur, du MO pur, du mélange BM+MO, ainsi que de l'amoxicilline sous irradiation solaire. Cette étude a démontré l'effet positif de GO sur l'activité photocatalytique des composites xGO/TiO₂. Cette influence se traduit notamment par l'amélioration du rendement à l'équilibre et surtout par le raccourcissement du temps nécessaire pour atteindre le régime permanent.

Les modèles cinétiques classiques ou fractales appliqués aux données dynamiques du procédé solide/liquide qu'est la réaction d'adsorption//dégradation, ont permis de caractériser les étapes ou phénomènes influents sur la résistance globale et de proposer des corrélations entre le degré de dopage de TiO₂ par le GO et le maximum de rendement d'élimination de chacun de ces composés.

Un plan d'expérimentation basé sur la méthodologie des surfaces de réponse est réalisé et plusieurs réponses sont ainsi mesurées, comme le rendement d'élimination en présence et en absence de lumière solaire, les vitesses d'élimination initiale et en régime permanent. Les valeurs des paramètres des différents modèles cinétiques et d'équilibre sont estimées grâce à une régression non linéaire basée sur l'algorithme de Levenberg-Marquardt. En outre, l'exploitation des données des expériences a permis d'exprimer les vitesses de transfert de masse dans les films entourant les particules de catalyseur et les vitesses de diffusion intra particulaire en fonction des conditions opératoires.

Cette étude aura un impact positif certain sur l'environnement et l'économie. D'une part, le matériau GO/TiO₂ est un adsorbant efficace capable d'éliminer des molécules de nature différente présentes dans l'eau, qu'elles soient pures ou en mélange binaire. D'un autre cote, ces matériaux GO/TiO₂ sont utilisés dans le traitement des eaux polluées par le procédé photocatalytique en présence d'une source d'énergie renouvelable qu'est la lumière solaire.

D'autres études peuvent faire l'objet de perspectives pour compléter et valoriser les résultats de ce travail de thèse, il s'agit notamment des investigations autour de :

- L'identification des sous-produits de dégradation, et du mécanisme de photodégradations des polluants concernés.

Conclusion générale et perspectives

- Le suivi de la stabilité de l'oxyde de graphène dans les composites GO/TiO₂. A ce titre, si le manque de stabilité des composites GO/TiO₂ était confirmé, une solution envisageable consisterait à doper ces matériaux par des métaux nobles tels que le platine ou l'or afin de capter les électrons photogénérés et éviter ainsi qu'ils réduisent l'oxyde de graphène et le désactivent.
- L'étude de la dégradation des polluants en réacteur à lit fixe ou fluidisé afin de procéder en continu et pouvoir aussi effectuer une extrapolation.
- L'étude de l'activité photocatalytique des nanotubes de TiO₂ en les employant pour l'élimination des trois molécules sous les mêmes conditions opératoires.



Annexes



Annexe A

A.1 Préparation de l'adsorbant

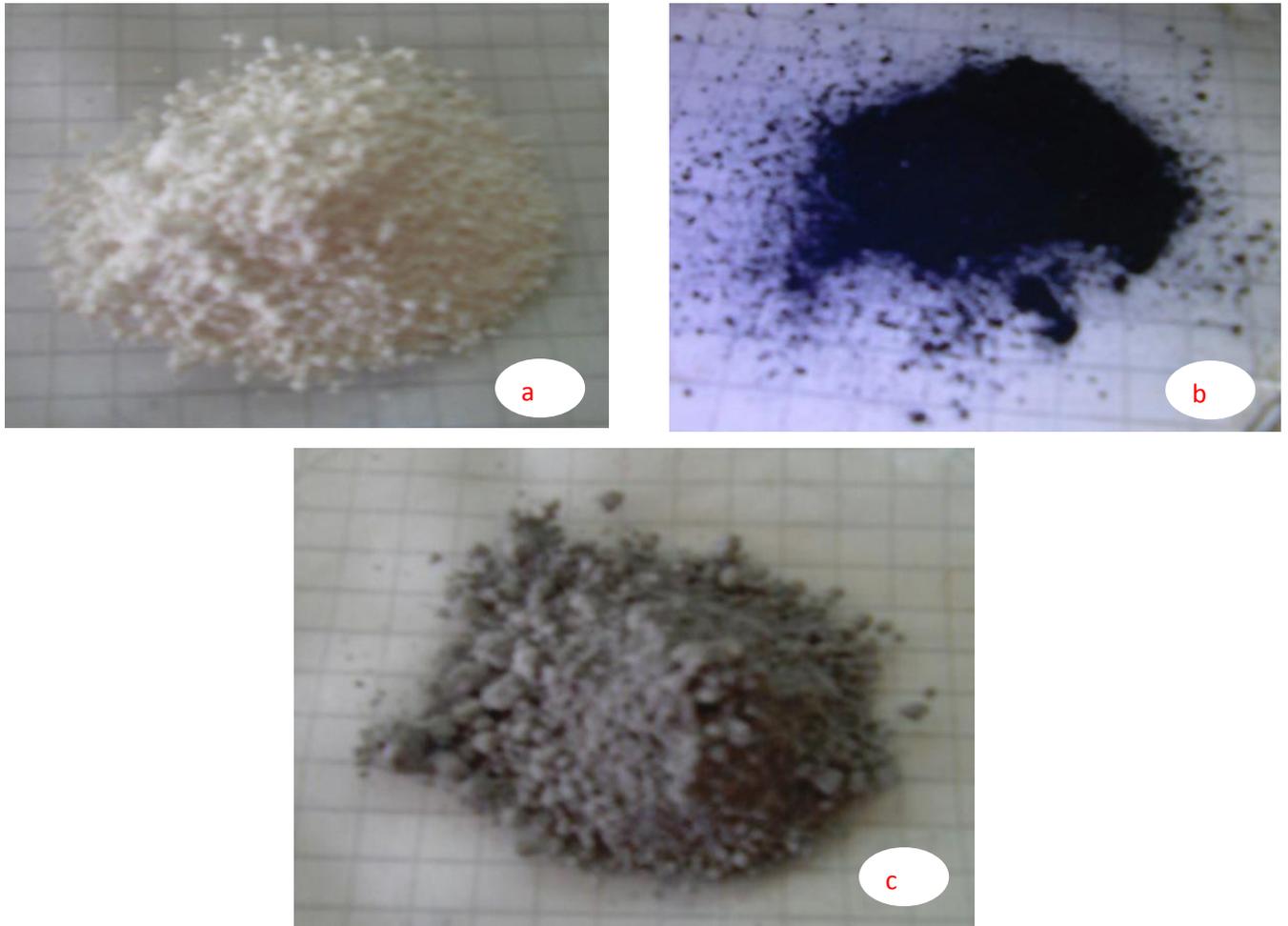


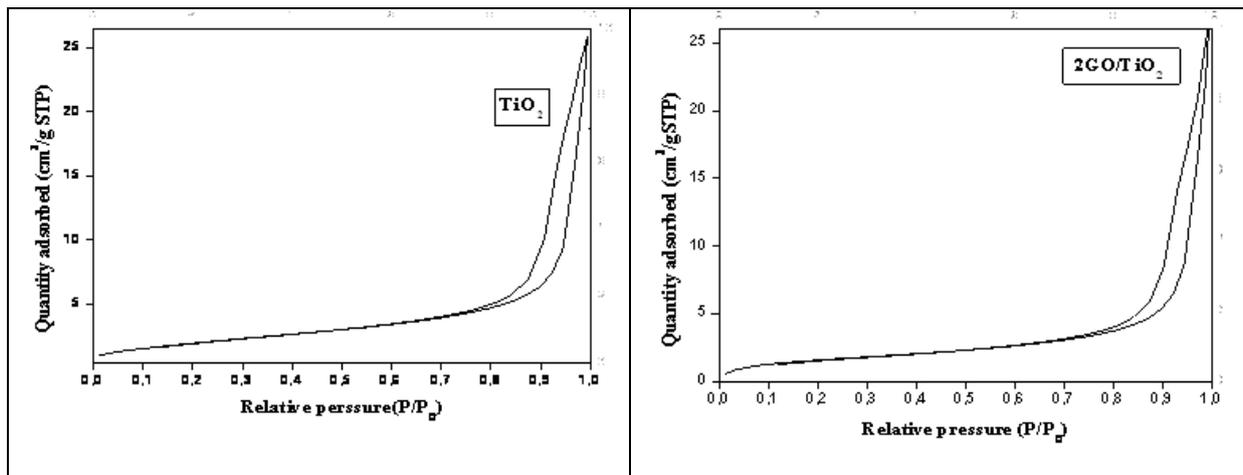
Figure A.1 : Préparation d'oxyde de graphène, (a) TiO₂ pur, (b) GO pur et (c) GO/TiO₂

A.2. Étalonnage

Tableau I.1 : équation d'étalonnages du BM, MO et AMX.

Polluants	pH	Equations	R ²
BM	2	$C=7,8695x+0,0017$	0,9995
MO	2	$C=8,4962x+0,0119$	0,9999
BM	4	$C=5,7024x-0,6361$	0,9921
MO	4	$C=18,987x-1,8364$	0,9921
AMX	4	$C=0,0609x+0,0122$	0,9992
BM	5,5	$C=5,0096x-0,0534$	0,9990
MO	5,5	$C=9,0098x-0,0173$	0,9996
AMX	8	$C=0,0187x+0,0575$	0,9953
BM	9	$C=5,0717x+0,0116$	0,9985
MO	9	$C=11,929x+0,112$	0,9992

A.3 BET



Annexes

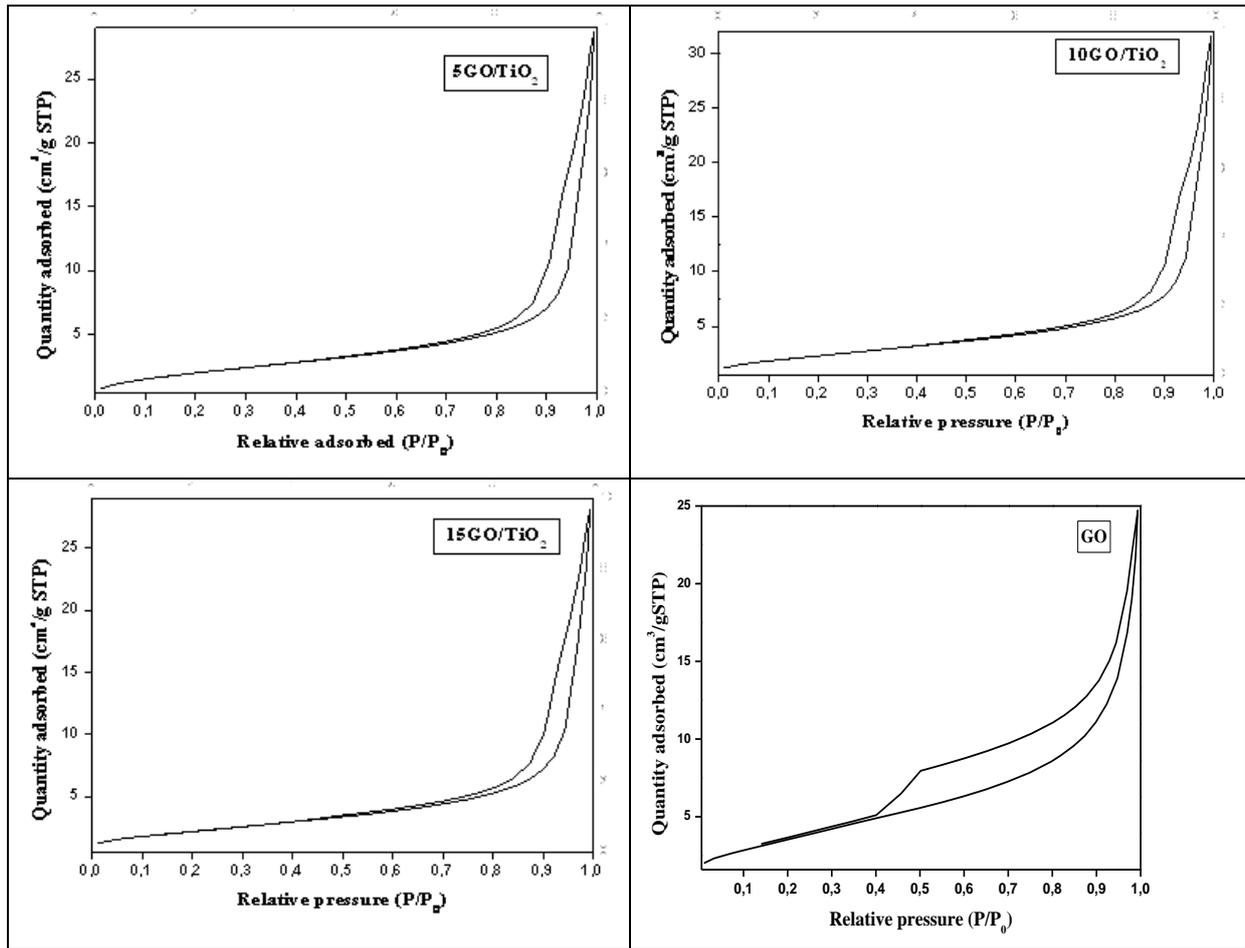
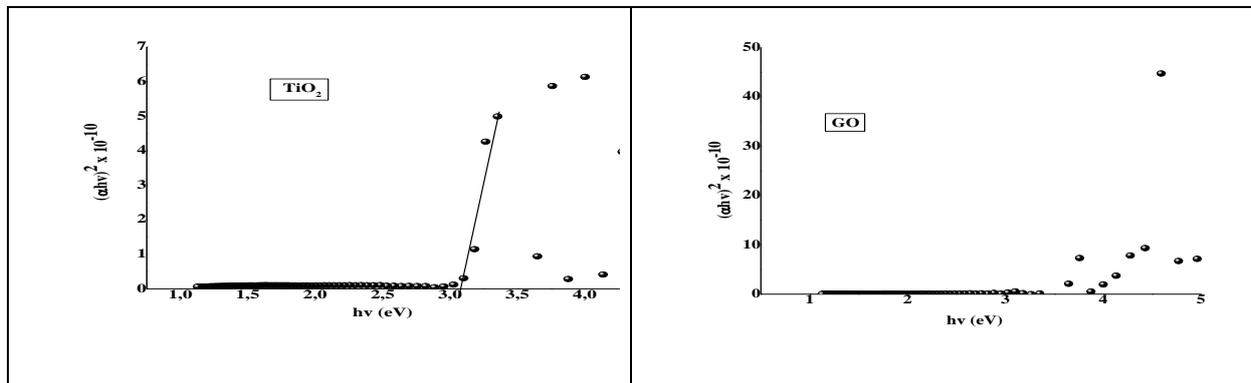


Figure A.1 Isotherme d'adsorption-désorption d'azote des composites GO, TiO₂ et xGO/TiO₂.

A.4 Propriétés optiques



Annexes

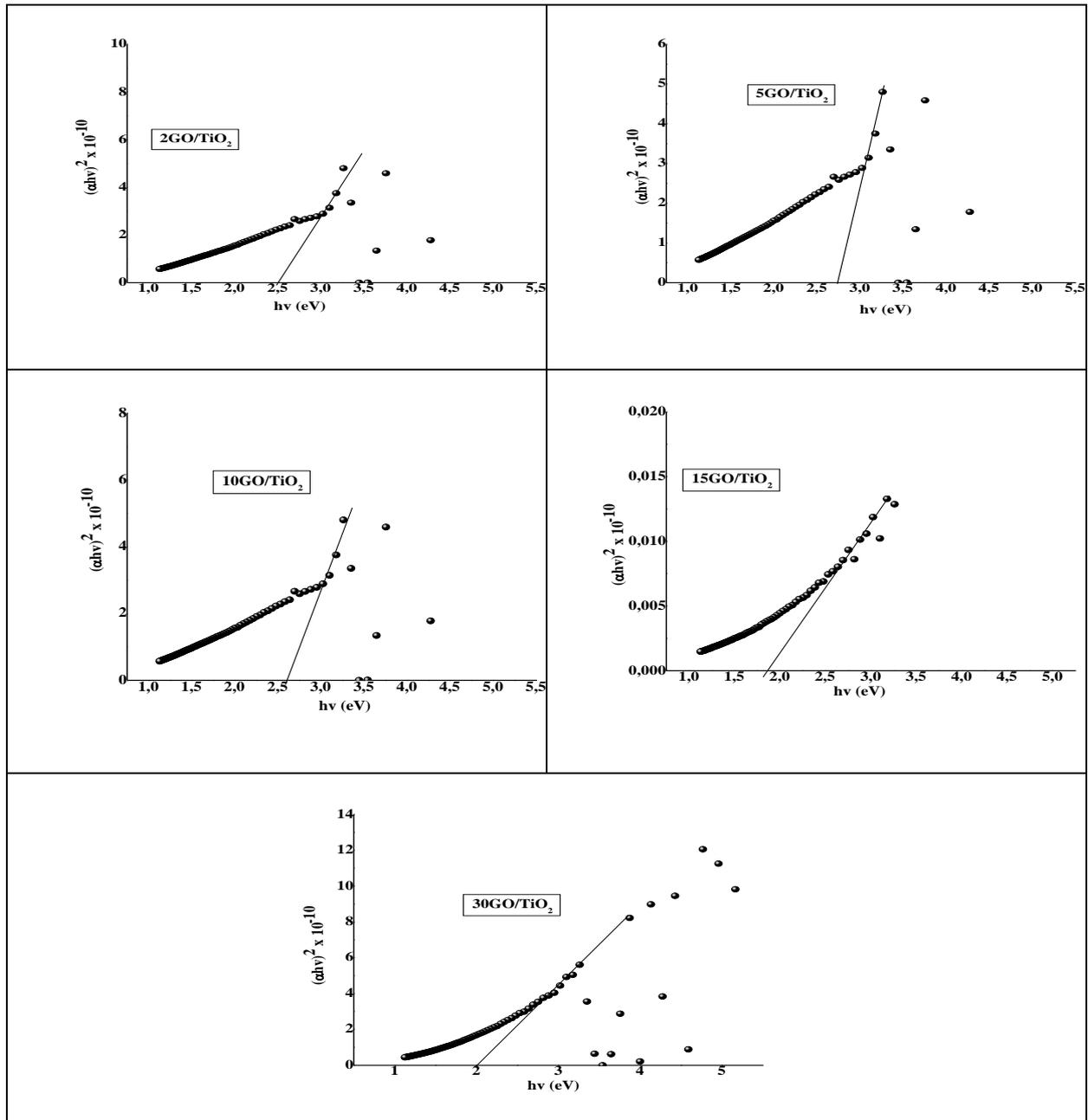


Figure A.2 Allures des résultats d'énergie de gap de GO, TiO₂ et xGO/TiO₂(x=2, 5, 10, 15, 30%).

Annexe B

B.1 Adsorption de l'amoxicilline (AM)

Tableau B.1 Analyse de la variance ANOVA pour les trois réponses

➤ Réponse Ln (qe)

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	5	4.12644	0.82529	130.65	0.000
Linear	2	3.13558	1.56779	248.20	0.000
[AMX]	1	2.48000	2.48000	392.62	0.000
[GO]	1	0.65558	0.65558	103.79	0.000
Square	2	0.98819	0.49409	78.22	0.000
[AMX]*[AMX]	1	0.95552	0.95552	151.27	0.000
[GO]*[GO]	1	0.00267	0.00267	0.42	0.523
2-Way Interaction	1	0.00268	0.00268	0.42	0.523
[AMX]*[GO]	1	0.00268	0.00268	0.42	0.523
Error	20	0.12633	0.00632		
Lack-of-Fit	3	0.01716	0.00572	0.89	0.466
Pure Error	17	0.10917	0.00642		
Total	25	4.25277			

➤ Réponse Ln Ye (%)

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	5	2.18633	0.43727	49.67	0.000
Linear	2	2.03918	1.01959	115.81	0.000
[AMX]	1	1.04383	1.04383	118.57	0.000
[GO]	1	0.99535	0.99535	113.06	0.000
Square	2	0.14157	0.07079	8.04	0.003
[AMX]*[AMX]	1	0.01086	0.01086	1.23	0.280
[GO]*[GO]	1	0.13842	0.13842	15.72	0.001
2-Way Interaction	1	0.00558	0.00558	0.63	0.435
[AMX]*[GO]	1	0.00558	0.00558	0.63	0.435
Error	20	0.17607	0.00880		
Lack-of-Fit	3	0.07778	0.02593	4.48	0.017
Pure Error	17	0.09829	0.00578		
Total	25	2.36240			

➤ Réponse ln pH

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	5	1.13107	0.226215	19.69	0.000
Linear	2	0.75201	0.376004	32.73	0.000
[AMX]	1	0.27714	0.277140	24.12	0.000
[GO]	1	0.47487	0.474868	41.34	0.000
Square	2	0.07843	0.039214	3.41	0.053
[AMX]*[AMX]	1	0.04488	0.044876	3.91	0.062
[GO]*[GO]	1	0.04378	0.043781	3.81	0.065
2-Way Interaction	1	0.30064	0.300637	26.17	0.000
[AMX]*[GO]	1	0.30064	0.300637	26.17	0.000
Error	20	0.22976	0.011488		
Lack-of-Fit	3	0.19591	0.065304	32.79	0.000
Pure Error	17	0.03385	0.001991		
Total	25	1.36084			

B.2 Etude cinétique

B.2.1 Modèles basé sur la cinétique chimique

❖ BM

Tableau B.2 : Paramètres cinétiques des modèles PPO, PSO et BSf pour l'adsorption du BM

xGO/TiO ₂ (%)	0	2	5	10	15	30	100
q _c exp (mg/g)	1,3188	3,438	6,7549	9,2953	9,4085	9,6139	9,7366
Modèle PPO							
q _e PPO(mg/g)	1,2544	3,0707	6,0255	8,5206	9,0917	9,4405	9,6085
k _i (1/min)	2,0809	0,3488	0,1433	0,4166	0,5195	0,8445	0,4592
R ²	83	90	95	96	99,2	99,8	99
ARE(%)	2,243	2,302	2,866	1,359	0,476	0,205	0,604
RMSE(%)	0,308	0,506	0,786	0,816	0,403	0,194	0,468
Modèle PSO							
q _e PSO (mg/g)	1,5783	2,7586	5,1209	9,0859	9,5834	9,7424	10,1091
k _{PSO} (g.(mg.min) 0,0746	1,3859	10,0702	1,0434	0,0683	0,0847	0,1703	
R ²	75	70	70,2	99	99,01	99	99,7
ARE(%)	3,676	3,081	3,215	0,687	0,489	0,519	0,314
RMSE(%)	0,566	0,880	1,759	0,429	0,443	0,511	0,242
Modèle BSf							
q _e BSF (mg/g)	1,2490	3,4284	6,7958	9,2964	9,3786	9,4056	9,7703
n	0,831	0,458	0,480	0,707	3,088	0,996	0,891
τ	12,2752	11,8612	21,364	5,1815	1,0849	1,2362	2,4277
a	0,831	0,258	0,424	0,349	2,149	1,261	0,595
R ²	30	97	99	99,9	99,4	99,95	99,9
ARE	16,059	0,739	0,869	0,139	0,349	0,083	0,113
RMSE	0,629	0,080	0,363	0,158	0,353	0,116	0,104

❖ MO

Tableau B.3 Paramètres cinétiques des modèles PPO, PSO et BSf pour l'adsorption du MO

xGO/TiO₂(%)	0	2	5	10	15	30	100
q_eexp (mg/g)	1,155	2,0482	3,4958	5,6056	6,4834	9,317	9,4063
Modèle PPO							
q_ePPO (mg/g)	1,1775	0,1259	2,6079	4,6699	5,7419	8,4229	9,5029
k_{PPO}(1/min) 0,0666	0,1875	0,0063	0,3466	0,4708	0,1663	0,1663	0,3691
R²	95	81	78	93	95	96	99
ARE(%)	1,195	366,8	3,388	1,573	3,129	1,339	0,985
RMSE(%)	0,146	1,184	0,686	0,634	0,724	0,854	0,611
Modèle PSO							
q_ePSO (mg/g)	1,2814	1,7033	2,9653	4,9873	6,4210	9,0679	11,3923
k₂(g.(mg.min)	0,2142	0,6586	0,1132	0,1357	0,0342	0,0571	0,0064
R²	94	97	86	96	98	99	98
ARE(%)	2,002	0,494	2,827	1,019	1,931	0,693	1,268
RMSE(%)	0,165	0,524	0,560	0,482	0,515	0,455	0,809
Modèle BSf							
q_eBSf (mg/g)	1,1745	2,1335	3,2249	6,2829	7,7971	9,4911	10,5402
n	0,922	23,644	0,061	2	1,188	0,874	4,961
a	0,868	11,452	0,148	0,489	0,411	0,395	3,189
tau	5,277	3,567	65,574	2,209	15,135	5,483	7,394
R²	95	99	92	97	98,5	99,8	99,6
ARE (%)	1,147	0,120	1,786	0,644	0,519	0,253	0,759
RMSE (%)	0,144	0,566	0,491	0,413	0,414	0,197	0,336

❖ AMX

Tableau B.4 : Paramètres du modèle PPO appliqué aux données d'adsorption de l'AMX sur OG

N°	[AMX] (mg/L)	[OG] (g/L)	q _e ^{exp} (mg/g)	q _e ^{PPO} (mg/g)	k _{PPO} (min ⁻¹)	R ² (%)	RMSE
1	20,25	0,72	15,911	14,466	0,078	95.4	5,481
2	69,75	0,72	33,068	30,52	0,388		4,86
3	20,25	1,78	10,866	9,726	0,547	87.2	2,911
4	69,75	1,78	23,899	23,899	0,374	100	7,709
5	10.00	1,25	8,130	7,652	0,443	97.0	2,368
6	80.00	1,25	18,473	18,473	0,117	100	7,139
7	45.00	0,50	34,741	30,229	0,122	95.7	11,374
8	45.00	2.00	18,008	15,090	0,288	89.3	5,036
9	45.00	1,25	24,858	21,606	0,206	95.8	08,066
10	45.00	1,25	26,231	23,789	0,236	93.7	08,181
11	45.00	1,25	21,656	20,626	0,174	98.4	07,398
12	45.00	1,25	25,649	24,358	0,317	98.0	08,051
13	45.00	1,25	22,606	21,381	0,067	98.9	07,982

Tableau B.5 Paramètres du modèle PSO appliqué aux données d'adsorption de l'AMX sur OG

N°	[AMX] (mg/L)	[OG] (g/L)	q _{exp} (mg/g)	q _e ^{PSO} (mg/g)	k _{PSO} (g/mg.min)	R ² (%)	RMSE
1	20,25	0,72	15,911	17,054	0,0052	94,5	5,4027
2	69,75	0,72	33,068	32,60	0,016		
3	20,25	1,78	10,866	10,192	0,0896	93,9	2,8916
4	69,75	1,78	23,899	25,347	0,0228	98,2	7,6147
5	10.00	1,25	8,130	8,0705	0,0855	99,5	2,3475
6	80.00	1,25	18,473	20,915	0,0067	98,4	7,0474
7	45.00	0,50	34,741	33,831	0,0048	98,4	11,1527
8	45.00	2.00	18,008	16,265	0,025	94,4	4,9816
9	45.00	1,25	24,858	23,606	0,0122	98,6	7,9441
10	45.00	1,25	26,231	25,873	0,0126	98,1	8,0732
11	45.00	1,25	21,656	22,766	0,0106	98,8	7,2843
12	45.00	1,25	25,649	26,208	0,017	99,6	0,1957
13	45.00	1,25	22,606	24,304	0,0037	98,7	8,0706

Tableau B.6 Paramètres du modèle BSf appliqué aux données d'adsorption de l'AMX sur OG.

N°	[AMX] (mg/L)	[OG] (g/L)	q _{exp} (mg/g)	q _e ^{BSf} (mg/g)	N	a	τ, min	R ² (%)	RMSE
1	20,25	0,72	15,911	13,185	0,75	0,67	12,627	96,9	2,104
2	69,75	0,72	33,068	33,029*	1	0,5	5	75,4	4,025
3	20,25	1,78	10,866	9,863	0,79	0,68	11,795	90,4	2,733
4	69,75	1,78	23,899	28,946	1,39	0,41	03,693	97,1	2,401
5	10,00	1,25	08,130	08,099	1,79	0,85	01,561	99,8	0,183
6	80,00	1,25	18,473	17,591	0,97	1,14	05,692	89,3	4,029
7	45,00	0,50	34,741	36,4875	2	0,813	7,47	99,4	1,696

Annexes

8	45,00	2,00	18,008	19,041	1,41	0,43	6,122	98,6	0,948
9	45,00	1,25	24,858	24,26*	1	0,5	7,86	99,4	1,47
10	45,00	1,25	26,231	26,742	1,09	0,51	6,407	99,7	0,685
11	45,00	1,25	21,656	23,333	0,67	0,42	14,777	99,9	0,367
12	45,00	1,25	25,649	28,385	0,79	0,34	9,003	99,7	0,665
13	45,00	1,25	22,606	21,133	0,79	0,87	20,144	97,9	2,481

*calculs par le modele de Weibull (qui est une variante du modele BSf quand n=1)

B.2.2 Modèles basé sur le transfert de masse

❖ BM

a. Modèle de Weber et Morris

Tableau B.7 Valeurs des paramètres du modèle de diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du BM sur les adsorbants xOG/TiO₂

xOG/TiO ₂ (%)	0	2	5	10	15	30	100
q _e exp (mg/g)	1,3188	3,438	6,7549	9,2953	9,4085	9,6139	9,7366
Modèle de diffusion intraparticulaire							
K _{WM1} (mg/g√min)	0,5524	1,4089	1,6512	3,8824	4,1852	5,3103	4,1090
R ² ₁	0,809	0,949	0,984	0,986	0,974	0,996	0,986
K _{WM2} (mg/g√min)	0,0419	0,3511	1,6512	1,2409	0,3631	0,0469	1,3693
C _{WM1} (mg/g)	0,9374	1,3307	2,3217	3,4975	7,2761	9,1167	4,5836
R ² ₂	0,947	0,994	0,919	0,991	0,986	0,735	0,956
K _{WM3} (mg/g√min)	/	0,0884	/	0,2674	0,0663	/	0,0105
C _{WM2} (mg/g)	/	2,5526	/	6,8532	8,8492	/	9,6495
R ² ₃	/	0,989	/	0,922	0,826	/	0,432
ARE (%)	1,903	2,126	1,757	2,354	3,178	2,981	2,908
RMSE(%)	0,935	1,534	0,871	2,944	2,157	2,435	2,204

d. Modèle de Vermeulen

Tableau B.8 Valeurs des paramètres du modèle Vermeulen classique pour l'adsorption du BM dans les divers adsorbants en fonction du pourcentage massique en GO



Forme de l'équation %OG↓	linéaire			Non linéaire		
	D _{v1} x10 ⁻¹³	R ²	RMSE	D _{vnl} x10 ⁻¹³	q _e (mg/g)	RMSE

Annexes

	(m ² /s)			(m ² /s)		
2GO/TiO ₂	5,9	94	0,394	17,5	3,24	0,369
5GO/TiO ₂	7,4	98	0,379	6,9	6,64	0,393
10GO/TiO ₂	9,4	97	0,369	25,7	8,77	0,484
15GO/TiO ₂	15,4	95	0,343	39,2	9,18	0,471
30GO/TiO ₂	13,6	81	0,366	74,9	9,47	0,376
GO	12,7	99	0,231	12,0	9,74	0,097

Tableau B.9 comparaison des paramètres du modèle Vermeulen fractal et classique pour l'adsorption du BM dans les divers adsorbants en fonction du pourcentage massique en GO

%GO	q _e exp mg/g	q _e vl mg/g	D _v nl x 10 ⁻¹³ (m ² /s)	RMSE	q _e fractal (mg/g)	D _v f x 10 ⁻¹³ (m ² /s)	h	RMSE
2	3,44	3,24	17,5	0.37	3.72	25,9	0.45	0.29
5	6,76	6,64	6,9	0.39	7.1	9.1	0.18	0.35
10	9,30	8,77	25,7	0.48	9.37	34,6	0.28	0.15
15	9,41	9,18	39,2	0.47	9.18	27,2	0	0.47
30	9,61	9,47	74,9	0.38	9.4	50,4	-0.83	0.11
100	9,74	9,74	12,0	0.10	9.77	12,8	0.064	0.08

❖ MO

a. Modèle de Weber et Morris

Tableau B.10 Paramètres du modèle de diffusion intraparticulaire (Weber et Morris) pour l'adsorption du MO sur xOG/TiO₂

xOG/TiO ₂ (%)	0	2	5	10	15	30	100
q _e exp (mg/g)	1,155	2,0482	3,4958	5,6056	6,4834	9,317	9,4063
Modèle de diffusion intraparticulaire							
K _{WM1} (mg/g√min)	0,4312	1,771	1,4322	2,4640	1,7172	3,0949	1,5807
R ² ₁	1	1	1	1	0,949	0,948	1
K _{WM2} (mg/g√min)	0,2065	0,0973	0,2442	0,9536	0,6308	0,9715	1,3649

Annexes

C_{WM1} (mg/g)	0,1973	1,6638	1,1406	1,5623	2,1631	3,8770	0,8638
R^2_2	0,929	0,990	0,891	0,968	0,982	0,956	0,972
K_{WM2} (mg/g $\sqrt{\text{min}}$)	/	/	/	0,2488	0,2679	0,2053	0,3056
C_{WM2} (mg/g)	/	/	/	3,2710	3,9354	7,3615	6,8222
R^2_3	/	/	/	0,968	0,973	0,940	0,892
ARE (%)	2,681	3,337	2,571	2,294	2,412	2,573	2,291
RMSE(%)	0,235	0,690	0,417	0,833	0,823	1,563	1,045

b. Modèle de Vermeulen

Tableau B.11 : Paramètres du modèle de Vermeulen pour l'adsorption du MO sur xGO/TiO₂

xOG/TiO ₂	0	2	5	10	15	30	100
Résultats obtenus par linearisation (Excel)							
$D_{VMO} \times 10^{-7}$ (cm ² /min)	13,3	24,22	2,54	3,83	3,38	4,55	1,27
$R^2(\%)$	97,5	48,9	91,3	60,6	93,4	97,0	97,4
ARE (%)	5,136	2,359	6,896	5,528	5,205	3,809	4,292
RMSE(%)	0,275	0,315	0,320	0,285	0,277	0,243	0,254
Résultats obtenus par Regression Non Linéaire							
$D_{VMO} \times 10^{-7}$ (cm ² /min)	9,4	180	3,6	18	5,1	13	2,4
q_e (mg/g)	1,185	1,898	3,291	4,799	6,231	8,755	10,286
$R^2(\%)$	98,5	98,3	96,4	91,6	99,2	98,9	97,3
ARE(%)	0,884	1,449	0,987	2,339	0,239	0,721	1,511
RMSE(%)	0,079	0,111	0,475	0,513	0,413	0,507	0,959

c. Autres modèles de diffusion interparticulaire

Tableau B.12 Valeurs des diffusivités de MO dans les adsorbants x GO/TiO₂ et des coefficients de transfert de masse dans le film liquide.

Matériau adsorbant ↓	Coefficient de diffusion intraparticulaire *10 ⁻¹³ (m ² /s)			Coefficient de transfert de masse dans le film *10 ⁻⁸ (m/s)	
	D_{app}	D_{st}	D_v	k_{FS}	k_{MW}

Annexes

TiO₂	1,201	9,72	22,30	10,18	0,68
2GO/TiO₂	7,738	95,53	40,37	12,08	0,58
5GO/TiO₂	2,267	18,01	4,23	1,39	0,19
10GO/TiO₂	2,323	17,28	6,39	11,88	3,70
15GO/TiO₂	0,972	8,97	5,65	1,91	1,74
30GO/TiO₂	2,382	14,1	7,59	1,84	10,31
GO	0,172	0,04	2,12	2,92	0,87

❖ AMX

a. Modèle de Weber et Morris

Tableau B.13 Application du modèle de diffusion intra particulaire aux données cinétiques du plan d'expérience.

N°	[AMX] (mg/L)	[OG] (g/L)	K _{WM} (mg/g.√min)	C _{WM} (mg/g)	R ² (%)	RMSE(%)
1	20,25	0,72	1,63	01,69	83,6	05,24
2	69,75	0,72	2,67	10,32	72,7	10,27
3	20,25	1,78	0,63	05,32	59,6	02,59
4	69,75	1,78	1,76	11,40	50,3	07,00
5	10,00	1,25	0,50	04,01	57,1	02,08
6	80,00	1,25	1,85	03,35	73,3	06,85
7	45,00	0,50	2,88	07,62	83,7	10,64
8	45,00	2,00	1,21	06,35	74,8	04,63
9	45,00	1,25	1,83	07,95	76,1	07,46
10	45,00	1,25	1,98	09,21	76,4	07,50
11	45,00	1,25	1,85	06,80	73,5	06,87
12	45,00	1,25	1,93	10,56	63,6	07,43
13	45,00	1,25	2,03	03,79	86,6	07,64

Tableau. B. 14 : ANOVA pour K_{WM} de l'adsorption d'amoxicilline sur le GO

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-value
Modèle	4	5,3638	1,340	147,83	0,000
Linéaire	2	4,3609	2,180	240,38	0,000
[AMX]	1	2,0799	2,079	229,30	0,000
[GO]	1	2,2809	2,280	251,45	0,000
Quadratique	2	1,0028	0,501	55,28	0,000
[AMX]*[AMX]	1	0,8959	0,895	98,77	0,000
[GO]*[GO]	1	0,0403	0,040	4,44	0,068*
Interaction	1	0,0020	0,002	0,20	0,668*
[AMX]*[GO]	1	0,0020	0,0020	0,20	0,668*
Erreur résiduelle	8	0,0725	0,0090		
manque d ajustement	4	0,0438	0,0109	1,53	0,346*
Erreur pure	4	0,0287	0,0071		

Annexes

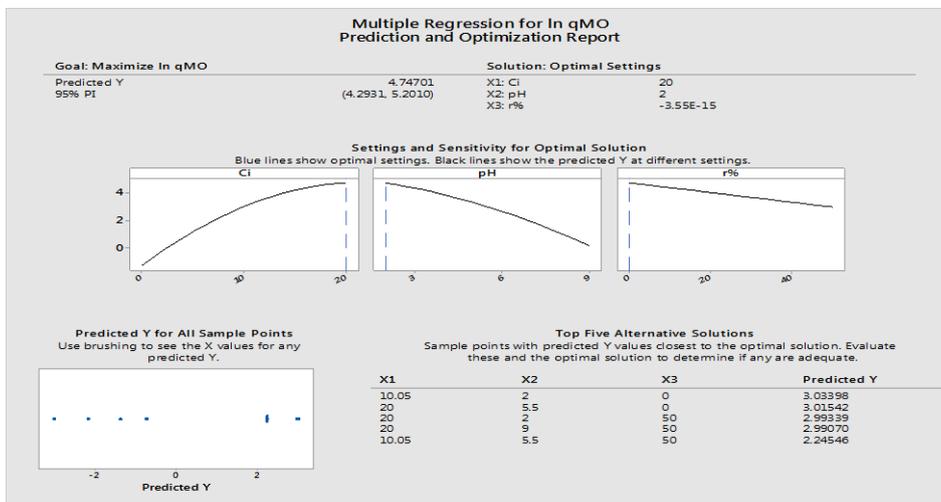
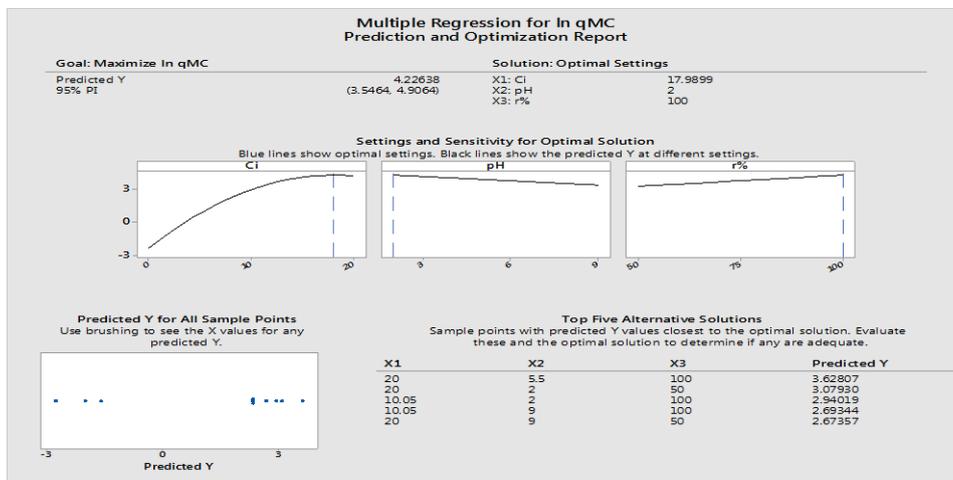
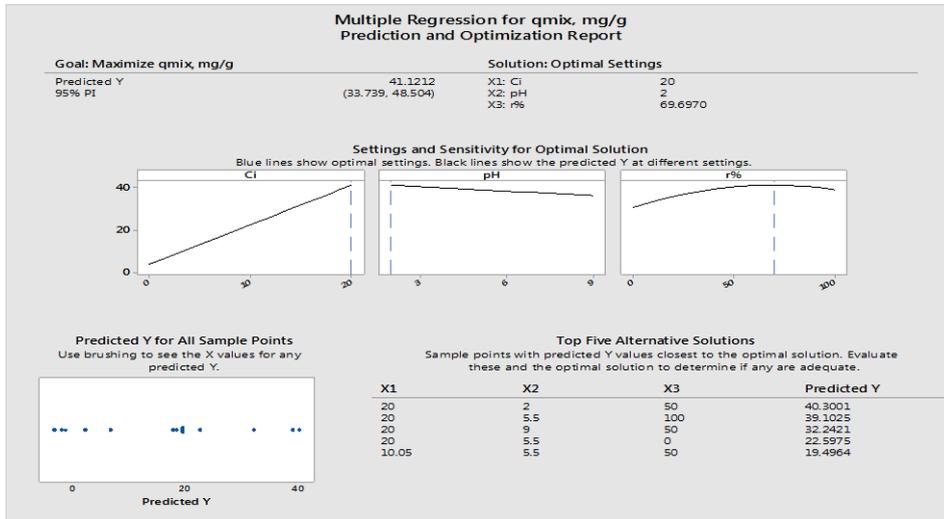
<u>R²</u>	<u>R²(adj)</u>	<u>R²(pred)</u>
98,67%	98,00%	95,36%

Tableau B.15 Valeurs de la diffusivité apparente et les valeurs de coefficient de transfère de masse dans le film.

<u>[AMX]</u>	<u>[GO]</u>	<u>D_{app}*10⁻¹⁴ (m²/S)</u>	<u>K_{MW}* 10⁻⁰⁵(m/S)</u>
20,25	0,72	1,445	0,898
69,75	0,72	7,274	3,319
20,25	1,78	1,901	8,249
69,75	1,78	4,663	4,133
10,00	1,25	9,306	6,554
80,00	1,25	2,469	0,839
45,00	0,50	1,853	1,188
45,00	2,00	3,927	4,053
45,00	1,25	5,214	4,240
45,00	1,25	5,434	5,013
45,00	1,25	3,342	2,859
45,00	1,25	8,224	4,385
45,00	1,25	1,199	1,161

Annexe C

C.1 Etude de dégradation de mélange du BM+MO



Annexes

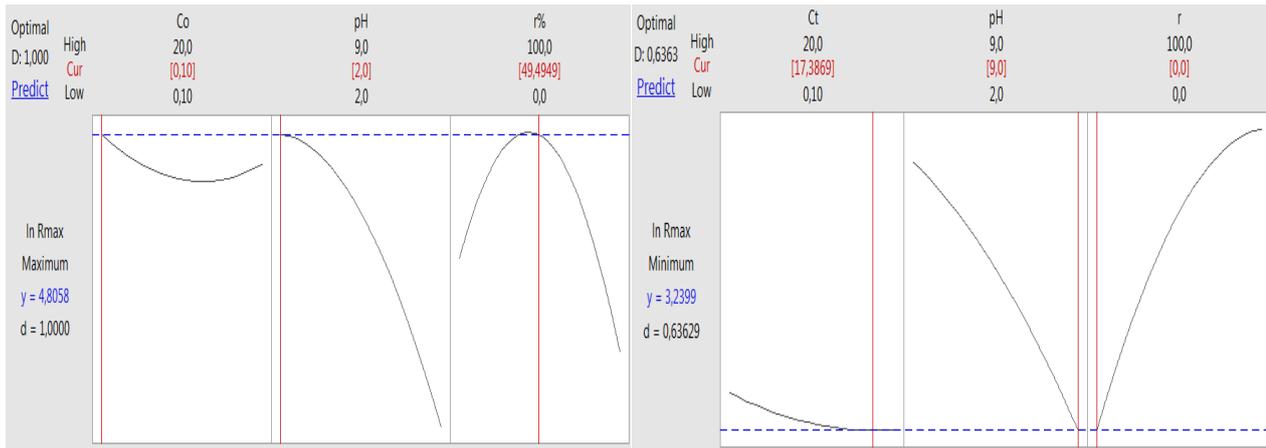


Figure C.1 valeurs prédites pour maximisé le rendement et a quantité dégradée de mélange BM+MO.

Tableau C.1 Erreurs et paramètres cinétiques des modèles considérés pour la dégradation de la solution binaire de MO et BM pour différentes conditions expérimentales

Modèle	Paramètres	Experiences						
		01	02	03	04	05	06	07
	q_{exp} (mg/g)	0.31	37.85	0.13	23.79	0.09	0.72	0.0014
PPO	q_e	0.23	35.66	0.13	21.56	0.07	0.54	0.0013
	K_1	0.283	0.025	0.039	0.019	0.156	12.685	0.624
	$t_{1/2}$	2.449	27.73	17.773	36.481	4.44	0.06	1.11
	R^2	0.9439	0.99627	0.83404	0.91897	0.86725	0.87831	0.96836
	ARE	1.706	1.908	3.601	2.629	1.791	0.750	0.498
	RMSE	0.129	0.472	0.029	4.313	0,011	0.259	0.001
	Lack-of-Fit	0.516	0.977	-	0.765	0.545	0.415	0.556
PSO	q_e	0.27	42.85	0.15	26.32	0.08	0.61	0.0016
	K_2	1.053	0.0006	0.399	0.0008	3.493	5.328	449.48
	$t_{1/2}$	3.579	38.89	16.708	47.492	3.58	0.31	1.39
	R^2	0.9202	0.99627	0.83240	0.92909	0.84792	0.83486	0.98326

Annexes

	ARE	1.807	1.553	3.701	2.500	2.212	0.808	0.464
	RMSE	0.138	1.090	0.028	4.089	0.019	0.179	0.001
	Lack-of-Fit	0.487	0.926	-	0.867	0.589	0.422	0.549
Weibull	q_{e,w}	0.36	36.29	0.14	28.39	0.07	0.92	0.0012
	τ_{1,α}	10	42.49	25.84	116.35	10	755.49	1.515
	K_{1,α}	0.01	0.024	0.039	0.009	0.1	0.0013	1.159
	t_{1/2}	5.429	28.475	15.079	9.482	1.21E-15	1.49E-13	0.66
	R²	0.8863	0.99634	0.83678	0.94274	0.63769	0.87539	0.95356
	ARE	1.403	1.406	3.455	2.313	2.728	0.730	0.655
	RMSE	0.122	0.679	0.024	3.549	0.013	0.176	7.04 ^E -05
	Lack-of-Fit	0.509	0.975	-	0.648	0.588	0.354	0.342
Hill	q_{e,H}	0.49	40.69	0.18	35.04	0.09	1.27	0.0014
	τ_{2,α}	12	33.35	31.35	108.71	9	845.39	1.204
	K_{2,α}	0.168	0.0007	0.177	0.0003	1.235	0.001	593.26
	t_{1/2}	12	33.35	31.35	108.71	9	845.39	1.204
	R²	0.9125	0.99503	0.83503	0.94106	0.62933	0.87689	0.96995
	ARE	3.406	2.069	3.418	2.319	2.750	0.704	0.516
	RMSE	0.122	0.624	0.023	3.801	0.013	0.301	8.88 ^E -05
	Lack-of-Fit	0.516	0.915	-	0.660	0.585	0.333	0.345
fPPO	q_{e,(1,1)}	0.44	36.29	0.10	22.12	0.07	1.29	0.0013
	K_{1,f}	0.00027	0.029	1.83	0.019	0.189	0.005	0.775
	t_{1/2}	428,25	29.07	0.31	39.514	3.68	238.63	1.16
	R²	0.6053	0,99634	0.57076	0.92260	0.85319	0.19767	0.95356
	ARE	6.953	1,40692	7.071	2.577	1.863	2.916	0.655
	RMSE	0.183	0,67903	0.043	4.881	0.007	0.407	7.04 ^E -05

Annexes

	Lack-of-Fit	0.027	0.975	-	0.761	0.620	0.384	0.342	
fPSO	q_{e,(2,1)}	0.31	40.69	0.18	27.004	0.07	0.62	0.0014	
	K_{2,f}	1.630	0.0005	0.342	0.0008	6.454	0.001	875.08	
	t_{1/2}	1.978	35.788	32.469	49.036	2.21	3392.55	1.19	
	R²	0.9453	0.99503	0.83504	0.93052	0.82277	0.18831	0.96995	
	ARE	1.006	2.069	3.418	2.475	2.205	2.995	0.516	
	RMSE	0.102	0.624	0.024	4.469	0.010	0.430	8.88 ^E -05	
	Lack-of-Fit	0.746	0.915	-	0.843	0.646	0.098	0.345	
Modele	Parametres	Experiences							
		08	09	10	11	12	13	14	15
	q_{exp} (mg/g)	34.87	20.16	2.76	14.46	13.12	16.73	12.12	13.70
PPO	q_e	35.58	20.67	2.47	14.97	13.43	16.97	12.59	14.01
	K₁	0.017	0.031	638.85	0.019	0.011	0.017	0.014	0.015
	t_{1/2}	40.77	22.36	0.001	36.48	63.01	40.77	49.51	46.21
	R²	0.99892	0.99859	0.75789	0.96063	0.97212	0.98768	0.95854	0.99076
	ARE	23.857	1.154	3.089	5.955	7.751	21.487	14.446	8.831
	RMSE	1.995	0.292	0.558	2.415	1.401	3.731	3.254	1.485
	Lack-of-Fit	0.936	0.699	0.999	0.999	0.451	0.781	0.800	0.313
PSO	q_e	43.97	24.93	7.87	18.55	18.73	21.87	16.65	18.46
	K₂	0.0004	0.0013	0.0007	0.001	0.0005	0.0007	0.0007	0.0007
	t_{1/2}	56.84	30.86	423.55	53.91	106.78	65.32	85.80	77.39
	R²	0.99392	0.99322	-0.22214	0.96063	0.97012	0.98141	0.95208	0.98614
	ARE	28.877	1.264	5.361	6.703	7.924	24.474	15.331	9.492
	RMSE	2.556	0.612	1.628	2.232	1.445	3.874	3.389	1.631
	Lack-of-Fit	0.069	0.006	0.226	0.093	0.395	0.504	0.573	0.115
	q_{e,w}	34.91	20.48	5.04	15.29	12.08	16.44	11.15	13.06

Annexes

Weibull	$\tau_{1,\alpha}$	55.71	31.39	604.82	53.33	67.87	51.38	56.99	53.28
	$K_{1,\alpha}$	0.018	0.032	0.0016	0.019	0.015	0.019	0.018	0.019
	$t_{1/2}$	40.04	22.26	0.44	35.61	51.49	38.71	48.61	40.61
	R^2	0.99918	0.99901	0.71685	0.95754	0.97322	0.99006	0.97053	0.99350
	ARE	18.140	1.46009	3.781	6.348	7.177	11.793	9.435	6.748
	RMSE	0.597	0.28703	0.612	1.945	0.717	0.507	1.649	0.655
	Lack-of-Fit	0.905	0.748	0.970	0.108	0.483	0.894	0.046	0.669
Hill	$q_{e,H}$	37.47	22.29	7.00	22.08	13.28	17.18	11.55	13.95
	$\tau_{2,\alpha}$	41.69	24.18	86	80.01	55.49	39.48	47.06	41.69
	$K_{2,\alpha}$	0.0006	0.0019	0.0016	0.0006	0.0014	0.0015	0.0018	0.0017
	$t_{1/2}$	41.69	24.18	86	80.01	55.49	39.48	47.06	41.69
	R^2	0.99867	0.99651	0.75784	0.94637	0.97428	0.98892	0.97425	0.99399
	ARE	11.621	2.334	6.393	7.226	7.072	8.156	9.009	6.118
	RMSE	0.261	0.549	0.908	1.813	0.817	0.812	1.592	0.518
	Lack-of-Fit	0.878	0.056	0.793	0.082	0.522	0.858	0.065	0.736
fPPO	$q_{e,(1,1)}$	36.89	20.48	0.5	15.29	12.08	16.14	13.05	13.06
	$K_{1,f}$	0.021	0.027	20	0.025	0.005	0.008	0.017	0.006
	$t_{1/2}$	43.30	22.29	0.0003	34.95	50.89	38.37	51.41	42.09
	R^2	0.99699	0.99901	0.75789	0.95753	0.97322	0.99006	0.95449	0.99350
	ARE	30.660	1.46007	4.229	6.348	7.177	11.793	15.727	6.748
	RMSE	1.535	0.28702	0.870	1.945	0.717	0.507	2.676	0.655
	Lack-of-Fit	0.372	0.748	0.723	0.108	0.483	0.894	0.719	0.669
	$q_{e,(2,1)}$	44.94	22.29	0.98	22.08	13.28	17.18	16.83	13.95
	$K_{2,f}$	0.0004	0.0008	0.0002	0.0012	0.0002	0.0002	0.0007	0.0002
	$t_{1/2}$	57.34	24.93	5516.15	78.67	47.79	38.16	87.88	38.87

Annexes

fPSO	R²	0.99332	0.99651	-0.21057	0.94637	0.97428	0.98892	0.95164	0.99399
	ARE	29.160	2.334	5.995	7.226	7.072	8.156	15.498	6.11804
	RMSE	1.619	0.549	1.067	1.813	0.817	0.812	2.688	0.518
	Lack-of-Fit	0.079	0.056	0.136	0.082	0.522	0.858	0.603	0.736



Production scientifique



I. Publications scientifiques

I.1. Publication internationales

- 1) **Ourida Deflaoui**, Amel Boudjemaa, Beldjoudi Sabrina, Bahdja Hayoun, Mustapha Bourouina & Saliha Bourouina-Bacha. (2021). "Kinetic modeling and experimental study of photocatalytic process using graphene oxide/TiO₂ composites". A case for wastewater treatment under sunlight. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. **133**, 1141–1162.
- 2) Hayette Benkhennouche-Bouchene, Julien G Mahy, Stéphanie D Lambert, Bahdja Hayoun, **Ourida Deflaoui**, Mustapha Bourouina, Khaldoune Bachari, Adhya-Eddine Hamitouche, Saliha Bacha-Bourouina. (2021). "Statistical modeling and optimization of Escherichia coli growth parameters for the biological treatment of phenol". *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*. **34**, 102016.
- 3) Hayoun B, Bourouina-Bacha, S., Pazos, M., Sanroman, M.A, Benkhennouche-Bouchene, H., **Deflaoui, O.**, Hamaidi-Maouche, N., Bourouina, M. (2021). "Production of modified sunflowers seeds shells for the removal of bisphenol A". *RSC Advances*. **11**, 3516-3535.

II. Communications scientifiques

II.1. Communications internationales

- 1) **Deflaoui Ourida**, Deflaoui Hinda, Ait Athmane Abdenour, Bourouina Bacha Saliha, Hayoun Bahdja, Bourouina Mustapha ,(2017). Comparison of the kinetics of photocatalytic degradation of Methylene blue on a suspended and immobilized TiO₂. ISSCC 2017. International Solid State Chemistry Conference ” organisé du 17 au 20 décembre 2017, Monastir-Tunisie.
- 2) **Ourida Deflaoui**, Hynda Deflaoui, Saliha. Bacha-Bourouina, Mustapha Bourouina Photocatalytic degradation of methylene blue and orange methyl in the presence of titanium oxide modified with graphene oxide in a batch reactor. 5^{èmes} journées du jeune chercheur, Université Salah Bounider, Constantine 3, 23-24 avril 2018.
- 3) DEFLAOUI. Hynda, **DEFLAOUI. Ourida**, Bourouina-Bacha. Saliha, Ait Athmane. Abdenour, Boudjemaa. Amel Comparison the kinetics of photocatalytic degradation of Methylene blue on a immobilized TiO₂. 5^{èmes} journées du jeune chercheur, Université Salah Bounider, Constantine 3, 23-24 avril 2018.
- 4) Katia Madi-Azegagh, **Deflaoui Ourida**, Farida Aissani-Benissad, Lamia Yahia-Cherif, Idris Yahiaoui, Traitement d'une eau usée contenant un colorant textile (Jaune

Production scientifique

Viocryle) par photocatalytique “5^{EME} JOURNEES DU JEUNE CHERCHEUR” organisé du 23 au 24 avril 2018, Constantine.

II.2. Communications nationales

- 1) **Ourida Deflaoui**, Hynda Deflaoui, Saliha Bacha Bourouina, Amel Boudjemaa,(2019) Mustapha Bourouina- Modalisation de la cinétique de dégradation photocatalytique du bleu de methylene et du méthyle orange “ Durabilité au service de notre Alimentation, Santé et Environnement ” organisé le 15 &16 Janvier 2018, Bejaia-Algérie.
- 2) Hayoun, B., **Deflaoui, O.**, Terki, S., Messaoudi, H., Bourouina, M., Bourouina-Bacha, S. "Removal of azo dye from aqueous solution by adsorption onto activated clay. Part II: Response surface methodology approach". 8èmes journées de Chimie, Ecole Militaire Polytechnique, Alger, 26-27 Mars 2019.
- 3) **Participation à la Demi- Journée Creative Commons : Deflaoui Ourida**, Le choix des revues scientifiques pour la publication des articles scientifiques, les licences créatives commons et les droits d'auteur, le 05 septembre 2018 à Bejaia-Algérie

Résumé : Cette thèse se veut une contribution à l'étude tant théorique qu'expérimentale de procédés photocatalytiques de traitement des eaux. L'oxyde de titane (TiO₂) est modifié avec de l'oxyde de graphène (GO) afin d'améliorer sa réactivité photocatalytique. Les plans de Box Behnken et composite centré ont été appliqués pour l'élaboration de modèles reliant les rendements de dégradation/adsorption au degré de modification du photocatalyseur par les nanoparticules d'oxyde de graphène et aux conditions opératoires. Divers matériaux xGO/TiO₂ (avec des fractions massiques de GO :x=0, 100%) sont utilisés en suspension dans un réacteur agité en présence et en absence de la lumière solaire pour l'élimination de deux colorants basique : bleu de méthylène (MB), et acide : du méthyle orange (MO) ainsi que d'un produit pharmaceutique : l'amoxicilline (AMX). Les modèles basés sur la cinétique classique et fractale et sur le transfert de matière ont été appliqués aux données dynamiques de l'adsorption/dégradation des trois polluants en solution mono constituant ou en mélange binaire et ont été validés statistiquement (par le biais de Minitab). Les échantillons synthétisés ont été caractérisés par XRD, SEM/EDS, surface BET, RDs, FTIR et EIS. L'effet du dopage de TiO₂ par le GO a été étudié sur le rendement d'élimination des composants pur et en mélange binaire. Sous irradiation solaire, les photocatalyseurs ont montré une photo réactivité efficace et la présence de GO a permis de réduire de moitié le temps de réaction par rapport à TiO₂ pur.

Mots clés : TiO₂/xGO, photocatalyse, solaire, modélisation, traitement des eaux, adsorption.

Abstract: This thesis aims to be a contribution to both the theoretical and experimental study of photocatalytic water treatment processes. Titanium oxide (TiO₂) is modified with graphene oxide (GO), synthesized by the Hummers method, to improve its photocatalytic reactivity. Box Behnken and centered composite designs were applied to develop models linking the degradation/adsorption yields to the degree of modification of the photocatalyst by the graphene oxide nanoparticles and the operating conditions. Various xGO/TiO₂ materials (with mass fractions of GO: x=0 to 100%) are used in suspension in a stirred reactor in the presence and absence of sunlight for the elimination of two basic dyes: methylene blue (MB), and acid: methyl orange (MO) as well as a pharmaceutical product: amoxicillin (AMX). Models based on classical and fractal kinetics and on mass transfer were applied to the dynamic data of the adsorption/degradation of the three pollutants in mono-constituent solution or in binary mixture and were validated statistically (through Minitab). The synthesized samples were characterized

by XRD, SEM/EDS, surface BET, RDs, FTIR and EIS. The effect of TiO₂ doping by GO was studied on the removal efficiency of pure components and in binary mixture. Under solar irradiation, the photocatalysts showed effective photo reactivity and the presence of OG allowed the reaction time to be reduced by half compared to pure TiO₂.

keywords: TiO₂/xGO, solar photocatalysis, modeling, water treatment.

الملخص: تهدف هذه الرسالة إلى أن تكون مساهمة في كل من الدراسة النظرية والتجريبية لعمليات معالجة المياه بالحفز لتحسين تفاعله التحفيزي الضوئي. تم تطبيق (GO) باستخدام أكسيد الجرافين (TiO₂) الضوئي. يتم تعديل أكسيد التيتانيوم والتصاميم المركبة المركزية لتطوير النماذج التي تربط عائدات التحلل / الامتزاز بدرجة تعديل Box Behnken تصميم مع (المختلفة xGO / TiO₂ المحفز الضوئي بواسطة جزيئات أكسيد الجرافين النانوية وظروف التشغيل. تُستخدم مواد في التعليق في مفاعل مقلوب في وجود وغياب ضوء الشمس للتخلص من صبغتين (GO: x = 0.100% كسور الكتلة من (AMX) وكذلك منتج صيدلاني: أموكسيسيلين (MO) ، والحمض: الميثيل البرتقالي (MB) أساسيتين: الميثيلين الأزرق تم تطبيق النماذج المعتمدة على الحركية الكلاسيكية والفركتالية وعلى نقل الكتلة على البيانات الديناميكية لامتناس / تدهور (Minitab من خلال برنامج) الملوثات الثلاثة في محلول أحادي المكون أو في خليط ثنائي وتم التحقق من صحتها إحصائيًا تمت دراسة تأثير منشطات EIS و FTIR و RDs السطحي و BET و SEM / EDS و XRD تميزت العينات المركبة بـ على كفاءة إزالة المكونات النقية وفي الخليط الثنائي. تحت التشعيع الشمسي ، أظهرت المحفزات GO بواسطة TiO₂ النقي بتقليل وقت التفاعل بمقدار النصف مقارنة بـ GO الضوئية فعالية ضوئية فعالة وسمح وجود

، التحفيز الضوئي ، الطاقة الشمسية ، النمذجة ، معالجة المياه ، الامتزاز xGO / TiO₂: الكلمات المفتاحية