

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mohamed Chérif Messaadia – Souk Ahras

Faculté des Sciences et de Technologie

Thèse

Présentée pour obtenir le diplôme de

Doctorat LMD

Spécialité : **Génie des procédés des matériaux**

Titre

Elimination des polluants organique et inorganiques dans les milieux aqueux par des biomatériaux bruts et activés.

Présenté par

Ali Ahmed Atef

Devant le jury suivant

1	Zenati Nour eddine	Pr	Univ. Souk-Ahras	Président
2	Berredjem Yamina	Pr	Univ. Annaba	Directrice de Thèse
3	Hattab Zhour	Pr	Univ. Annaba	Co-Directrice de Thèse
4	Ghodbane Houria	Pr	Univ. Souk-Ahras	Examinatrice
5	Hacene Bendjeffal	Pr	E.N.S.E.T de Skikda	Examineur

REMERCIEMENTS

De prime abord, je tiens à remercier vivement la directrice de cette thèse, Madame **Berredjem Yamina**, professeur à l'université de Badji Mokhtar - Annaba, pour m'avoir encadré et conseillé, tout en me laissant une marge de liberté ayant contribué à l'enrichissement de ma réflexion dans le domaine de la recherche scientifique.

Mes vifs remerciements vont également à la co-directrice, professeur à l'université de Badji Mokhtar - Annaba, Madame **Hattab Zhour** pour m'avoir guidé et conseillé pendant toutes ces années. Ce travail n'aurait pas vu le jour sans son aide si précieuse.

Je tiens à remercier l'ensemble des membres du jury :

Monsieur **Zenati Nour eddine**, professeur à l'université de Mohamed Chérif Messaadia – Souk-Ahras, Madame **Ghodbane Houria**, professeur à l'université de Mohamed Chérif Messaadia – Souk-Ahras et Monsieur **Bendjeffal Hacene**, professeur à L'École Normale Supérieure d'Enseignement Technologique - Skikda, pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'examiner ce travail.

Mes remerciements vont également à tous ceux sans qui cette thèse ne serait pas ce qu'elle est, aussi bien par les discussions que j'ai eu la chance d'avoir avec eux, que par leurs suggestions et leurs contributions. Je pense ici en particulier à Monsieur **Djellabi Ridha**, docteur à l'université de Rovira i Virgili, Tarragona en Espagne. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma sincère gratitude.

Enfin, j'adresse mes remerciements à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la concrétisation de ce travail.

DÉDICACE

À mes parents

À mes frères

À tous ceux qui me sont chers

RÉSUMÉ

Dans l'optique d'un développement économique et durable, la conversion des déchets agro-industriels et alimentaires en produits utiles a suscité un vif intérêt à cause de leur coût réduit, de leurs performances supérieures et de leur durabilité. Cette étude développe et examine deux matériaux d'origines différentes pour leur emploi à l'élimination des polluants des milieux aqueux. Le premier est issu des déchets de coquilles d'œufs (ES) transformées en oxyde de calcium (CaO) après calcination et revêtus d'oxyde de cuivre (CuO) pour agir comme photocatalyseur (ES@CuO) dans l'élimination du colorant fuchsine basique (FB) sous lumière visible. Le second matériau est issu des coques de graines du chardon Marie (CGCM) utilisées comme bio-adsorbant pour l'élimination de la FB et du chrome hexavalent (Cr (VI)) de l'eau. Les propriétés des matériaux ont été évaluées à travers diverses techniques de caractérisation (FTIR, DRX, MEB, etc.), et leur efficacité étudiée sous différents paramètres opérationnels. Les résultats montrent que l'ES@CuO_{5%}_800 °C élimine 99% de la FB en 30 min. Les CGCM démontrent une efficacité d'adsorption de la FB de 97,5% à un pH égale à 12, tandis que dans le cas du Cr (VI), le taux d'élimination est de 97,63% à une valeur de pH égale à 1. Les études cinétiques ont révélé que l'adsorption suit un modèle de pseudo-second ordre, et le modèle de Langmuir a été confirmé pour l'adsorption de la FB et du Cr (VI). L'étude thermodynamique indique que l'adsorption de la FB est endothermique et celle du Cr (VI) est exothermique. Les résultats de cette étude encouragent la valorisation des déchets alimentaires et agro-industriels en matériaux durables pour l'assainissement de l'eau.

Mots clés : Valorisation des déchets, Traitement de l'eau, Adsorption, Photocatalyse, Développement durable.

ABSTRACT

As part of the quest for sustainable and economic development, the conversion of agro-industrial and food waste into useful products has attracted a great deal of interest thanks to their affordability, excellent performance, and sustainability. This study develops and examines two materials of different origins for their potential use in the removal of pollutants out of aqueous media. The first material is derived from eggshell waste (ES) transformed into calcium oxide (CaO) after calcination and coated with copper oxide (CuO) to act as a photocatalyst (ES@CuO) for the elimination of basic fuchsin dye (BF) under visible light. The second material is derived from *Silybum marianum* seed shells (CGCM) used as a bio-adsorbent for the elimination of BF and hexavalent chromium (Cr (VI)) from water. The materials were characterized using a variety of techniques (FTIR, XRD, SEM, etc.), and their efficiency studied under different operational factors. The results show that ES@CuO_{5%}_800 °C eliminates 99% of BF in 30 min. CGCM demonstrate an adsorption efficiency of 97.5% for BF at pH 12, whereas in the case of Cr (VI), the removal rate is 97.63% at pH 1. Kinetic studies revealed that the adsorption follows a pseudo-second-order model, and the Langmuir model was confirmed for the adsorption of both BF and Cr (VI). The thermodynamic study indicates that BF adsorption is endothermic and Cr (VI) adsorption is exothermic. The findings of this study encourage the valorization of food and agro-industrial wastes into sustainable and eco-friendly materials for water purification.

Key words: Waste valorization, Water treatment, Adsorption, Photocatalysis, Sustainable development.

ملخص

في إطار السعي لتحقيق التنمية المستدامة و الاقتصادية، اجتذب تحويل المخلفات الزراعية و الغذائية إلى منتجات مفيدة اهتماما كبيرا نظرا لتكلفتها المنخفضة و أدائها العالي و استدامتها. تقوم هذه الدراسة بتطوير و اختبار مادتين من أصلين مختلفين بغرض استخدامهما في إزالة الملوثات من المحاليل المائية. المادة الأولى مشتقة من نفايات قشور البيض التي حولت إلى أكسيد الكالسيوم بعد تكليسها و تغليفها بأكسيد النحاس، لتؤدي دور محفز ضوئي لإزالة صبغة الفوشسين الأساسية تحت الضوء المرئي. أما المادة الثانية فهي مشتقة من قشور بذور سيليبوم ماريانوم لتستخدم كمادة مدمصة حيوية لإزالة صبغة الفوشسين الأساسية و الكروم سداسي التكافؤ من الماء. تم توصيف هذه المواد باستخدام مجموعة متنوعة من التقنيات، و تمت دراسة كفاءتها في ظل تأثير عوامل تطبيقية مختلفة. أظهرت النتائج أن المحفز الضوئي يزيل 99% من صبغة الفوشسين الأساسية في 30 دقيقة. تحقق المادة المدمصة كفاءة امتزاز صبغة الفوشسين الأساسية بنسبة 97.5% عند اس هيدروجيني 12، بينما في حالة الكروم سداسي التكافؤ، يبلغ معدل الإزالة 97.63% عند اس هيدروجيني 1. كشفت الدراسات الحركية أن الامتزاز يتبع نموذج الترتيب الثاني الزائف، و تم تأكيد نموذج لانجمير لادمصاص الفوشسين الأساسية و الكروم سداسي التكافؤ. تشير الدراسة الديناميكية الحرارية إلى أن امتزاز الفوشسين الأساسية ماص للحرارة و امتزاز الكروم السادس طارد للحرارة. تشجع نتائج هذه الدراسة على تثمين المخلفات الغذائية و الزراعية إلى مواد مستدامة لتنقية المياه.

الكلمات المفتاحية: تثمين المخلفات، معالجة المياه، الامتزاز، التحفيز الضوئي، التنمية المستدامة.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS

DÉDICACE

RÉSUMÉ	i
ABSTRACT	ii
ملخص	iii
TABLE DES MATIÈRES	iv
LISTE DES FIGURES	xi
LISTE DES TABLEAUX	xv
ABRÉVIATIONS ET SYMBOLES	xvi
INTRODUCTION GÉNÉRALE	18

PARTIE 1: SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I: POLLUANTS ORGANIQUES ET INORGANIQUES

Introduction	6
I.1. LES COLORANTS	6
I.1.1. Historique des colorants	6
I.1.2. Définition des colorants	7
I.1.2.a. Les groupements chromophores	8
I.1.2.b. Les groupements auxochromes	8
I.1.3. Classification des colorants	8
I.1.3.a. Classification chimique	9
I.1.3.b. Classification tinctoriale	13
I.1.4. Problèmes environnementaux liés aux colorants	17
I.1.4.a. Les dangers à court terme	17
I.1.4.b. Les dangers à long terme	18
I.1.5. Choix du colorant utilisé	19

I.1.5.a. Définition de la fuchsine basique	19
I.1.5.b. Caractéristiques physico-chimiques de la fuchsine basique	20
I.1.5.c. Domaines d'utilisation de la fuchsine basique	20
I.1.5.d. Toxicité de la fuchsine basique	21
I.2. LES MÉTAUX LOURDS	21
I.2.1. Généralités sur les métaux lourds	21
I.2.2. Choix du métal lourd utilisé	22
I.2.2.a. Définition du chrome	22
I.2.2.b. Propriétés physico-chimiques du chrome	23
I.2.2.c. Formes du chrome	24
I.2.2.d. Domaines d'utilisation du chrome	25
I.2.2.e. Toxicité du chrome	25
Conclusion	26

CHAPITRE II: PHOTOCATALYSE HÉTÉROGÈNE

Introduction	28
II.1. PHOTOCATALYSE HÉTÉROGÈNE	28
II.1.1. Historique	28
II.1.2. Principe et mécanisme	29
II.1.3. Les espèces réactives de l'oxygène (ROS)	30
II.1.4. Domaines d'application de la photocatalyse	31
II.1.4.a. Production de carburant	31
II.1.4.b. Réactions de synthèse chimique	31
II.1.4.c. Élimination des pathogènes	32
II.1.4.d. Dégradation des polluants	32
II.1.4.e. Purification de l'air	32
II.1.5. Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène	33

II.1.5.a. Le dosage du photocatalyseur	33
II.1.5.b. Le pH de la solution	33
II.1.5.c. La concentration initiale en polluant	33
II.1.5.d. La température	34
II.1.5.e. La sources lumineuses	34
II.1.5.f. L'oxygène.....	35
II.2. PHOTOCATALYSEURS.....	35
II.2.1. Types de photocatalyseurs	35
II.2.2. Les semi-conducteurs	35
II.2.2.a. L'oxyde de zinc (ZnO)	36
II.2.2.b. L'oxyde de cuivre (CuO).....	36
II.2.2.c. L'oxyde de calcium (CaO).....	37
II.2.3. Hétérojonction des semi-conducteurs.....	37
II.2.4. Méthode hydrothermale et traitement thermique	38
II.2.5. Généralités sur les coquilles d'œufs	38
Conclusion	39

CHAPITRE III: ADSORPTION ET BIO-ADSORBANTS

Introduction.....	41
III.1. ADSORPTION	41
III.1.1. Historique de l'adsorption	41
III.1.2. Définition de l'adsorption.....	42
III.1.3. Types d'adsorption.....	42
III.1.3.a. Adsorption physique (Physisorption).....	43
III.1.3.b. Adsorption chimique (Chimisorption)	43
III.1.4. Mécanisme de l'adsorption.....	44
III.1.5. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption.....	45

III.1.6. Mode d'adsorption	46
III.1.6.a. Adsorption en mode statique (batch)	46
III.1.6.b. Adsorption en mode continu (dynamique).....	47
III.1.7. Cinétique d'adsorption	48
III.1.8. Modélisation des cinétiques d'adsorption	48
III.1.8.a. Modèle du pseudo-premier ordre.....	48
III.1.8.b. Modèle du pseudo-second ordre.....	49
III.1.9. Isotherme d'adsorption	49
III.1.10. Modélisation des isothermes d'adsorption	51
III.1.10.a. Modèle de Freundlich.....	51
III.1.10.b. Modèle de Langmuir	52
III.1.11. Thermodynamique de l'adsorption	53
III.2. BIO-ADSORBANTS.....	53
III.2.1. Historique.....	53
III.2.2. Définition des bio-adsorbants	54
III.2.3. Caractéristiques des bio-adsorbants	54
III.2.4. Les matériaux lignocellulosiques	55
III.2.5. Choix du bio-adsorbant utilisé	56
III.2.5.a. Présentation du chardon-Marie.....	56
III.2.5.b. Description morphologique	56
III.2.5.c. Répartition géographique	58
III.2.5.d. Composition chimique des graines	58
Conclusion	58

PARTIE 2: PARTIE EXPÉRIMENTALE

CHAPITRE IV: MATÉRIELS ET MÉTHODES

Introduction	61
IV.1. MÉTHODES DE PRÉPARATION	61
IV.1.1. Préparation des photocatalyseurs.....	61
IV.1.2. Préparation des coques de graines du chardon-Marie.....	62
IV.1.3. Préparation et méthode d'analyse de la FB.....	63
IV.1.4. Préparation et méthode d'analyse du Cr (VI).....	65
IV.2. TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION	67
IV.2.1. Analyse par FTIR et Raman.....	67
IV.2. 2. Analyse par DRX.....	69
IV.2.3. Analyse par MEB-EDS.....	70
IV.2.4. Analyse par ATG-ATD.....	71
IV.2.5. Analyse par BET.....	72
IV.3. MODE OPÉRATOIRE DES EXPÉRIENCES	72
IV.3.1. Expériences de l'élimination de la FB par photocatalyse.....	72
IV.3.2. Expériences d'adsorption de la FB sur le bio-adsorbant CGCM.....	73
IV.3.3. Expériences d'adsorption du Cr (VI) sur le bio-adsorbant CGCM.....	74
Conclusion	74

CHAPITRE V: RÉSULTATS ET DISCUSSION

Introduction	76
V.1. CARACTÉRISATION DES MATÉRIAUX	76
V.1.1. Analyse par FTIR et Raman.....	76
V.1.2. Analyse par DRX.....	79
V.1.3. Analyse par MEB-EDS.....	81
V.1.4. Analyse par ATG et ATD.....	85

V.1.5. Analyse par BET	86
V.2. EXPÉRIENCES DE L'ÉLIMINATION DE LA FB PAR PHOTOCATALYSE.....	87
V.2.1. Influence des différents paramètres.....	87
V.2.1.a. L'effet du pourcentage de CuO et de la température de calcination.....	87
V.2.1.b. L'effet de pH de la solution.....	89
V.2.1.c. L'effet du dosage du photocatalyseur	90
V.2.1.d. L'effet de la concentration initiale du colorant	91
V.2.1.e. L'effet de la température	92
V.2.1.f. L'effet des matrices d'eaux naturelles	93
V.2.2. Recyclage du photocatalyseur.....	95
V.2.3. Comparaison entre photocatalyse et adsorption.....	96
V.2.4. Mécanisme de dégradation	97
V.2.5. Comparaison entre les photocatalyseurs.....	98
V.2.6. Comparaison avec d'autres études	99
V.3. EXPÉRIENCES D'ADSORPTION DE LA FB SUR LES CGCM.....	101
V.3.1. Influence des différents paramètres.....	101
V.3.1.a. L'effet de la taille des particules	101
V.3.1.b. L'effet du dosage du bio-adsorbant	102
V.3.1.c. L'effet de la vitesse d'agitation.....	103
V.3.1.d. L'effet de la concentration initiale du colorant	104
V.3.1.e. L'effet de la température	105
V.3.1.f. L'effet de pH de la solution	106
V.3.1.g. L'effet des matrices d'eaux naturelles	108
V.3.2. Modélisation des cinétiques d'adsorption.....	109
V.3.3. Modélisation des isothermes d'adsorption	111
V.3.4. Étude thermodynamique	114

V.3.5. Comparaison avec d'autres études	114
V.4. EXPÉRIENCES D'ADSORPTION DU Cr (VI) SUR LES CGCM	116
V.4.1. Influence des différents paramètres.....	116
V.4.1.a. L'effet de pH de la solution.....	116
V.4.1.b. L'effet du dosage du bio-adsorbant	117
V.4.1.c. L'effet de la température	118
V.4.1.d. L'effet de la concentration initiale du Cr (VI).....	119
V.4.2. Modélisation des cinétiques d'adsorption.....	120
V.4.3. Modélisation des isothermes d'adsorption	122
V.4.4. Étude thermodynamique	125
V.4.5. Comparaison avec d'autres études	125
Conclusion	127
CONCLUSION GÉNÉRALE	128
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	131

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Structure générale des colorants azoïques.	9
Figure I.2 : Structure de base des colorants anthraquinoniques.	10
Figure I.3 : Structure d'un colorant triphénylméthane (Vert de malachite).	10
Figure I.4 : Structure d'un colorant xanthène.	11
Figure I.5 : Structure d'un colorant phtalocyanine (Phtalocyanine de cuivre).	11
Figure I.6 : Structure d'un colorant indigoïde (Carmin d'indigo).	12
Figure I.7 : Structure moléculaire d'un colorant nitrosé.	13
Figure I.8 : Structure d'un colorant cationique (Bleu de méthylène).	13
Figure I.9 : Structure développée d'un colorant anionique (Rouge Congo)	14
Figure I.10 : Structure d'un colorant direct (Bleu direct 1).	15
Figure I.11 : Illustration du processus de formation d'un colorant de cuve soluble.	15
Figure I.12 : Comportement d'un colorant à mordant vis-à-vis du textile	16
Figure I.13 : Structure d'un colorant métallifère (Gris irglane).	16
Figure I.14 : Structure d'un colorant réactif (Noir réactif 5).	17
Figure I.15 : Structure de la fuchsine basique.	19
Figure I.16 : Représentation schématique des structures des espèces de Cr (VI).	24
Figure II.1 : Nombre de publications concernant le traitement des eaux par photocatalyse de 1980 à 2010.	28
Figure II.2 : Représentation schématique du mécanisme de la photocatalyse hétérogène.	29
Figure III.1 : Représentation schématique du phénomène d'adsorption.	42
Figure III.2 : Différentes étapes de transfert d'un adsorbant lors de son adsorption sur un adsorbant poreux	44
Figure III.3 : Mode d'adsorption statique (Batch).	46
Figure III.4 : Mode d'adsorption continu (dynamique).	47
Figure III.5 : Différents types d'isothermes d'adsorption selon Gilles.	51

Figure III.6 : Structure d'un matériau lignocellulosique	56
Figure III.7 : Morphologie du chardon-Marie.....	57
Figure IV.1: Granulométrie des coquilles d'œufs préparées [100 – 250 µm].	61
Figure IV.2: Le photocatalyseur ES@CuO _{5%} calcinés à différentes températures : (a) 600 °C, (b) 800 °C et (c) 1000 °C.....	62
Figure IV.3: Les coques de graines du chardon-Marie à différentes tailles de particules : (a) [74 – 250 µm], (b) [250 – 500 µm], (c) [500 – 1000 µm] et (d) [>1000 µm].....	63
Figure IV.4: Courbe de balayage de la fuchsine basique.	64
Figure IV.5: Courbe d'étalonnage de la fuchsine basique.	64
Figure IV.6: Courbe de balayage du complexe diphenylcarbazide - Cr (VI).....	66
Figure IV.7: Courbe d'étalonnage du Cr (VI).	66
Figure IV.8: Schéma du système ATR.....	67
Figure IV.9: Principe de l'effet Raman.	68
Figure IV.10: Principe de diffraction des rayons X en mode $\theta / 2\theta$	69
Figure IV.11: Schéma d'un MEB équipé d'un détecteur de rayons X « EDS ».	70
Figure IV.12: Schéma du montage employé lors des expériences photocatalytiques	73
Figure V.1 : Spectres IR de : (a) ES brut et (b) ES@CuO _{5%} _800 °C	77
Figure V.2 : Spectres Raman de : (a) ES brut et (b) ES@CuO _{5%} _800 °C.	78
Figure V.3 : Spectres IR de CGCM : (a) avant adsorption, (b) après adsorption de la FB et (c) après adsorption du Cr (VI).	78
Figure V.4 : Diagrammes DRX de : (a) ES brut, (b) ES@CuO _{5%} _600 °C, (c) ES@CuO _{5%} _800 °C et (d) ES@CuO _{5%} _1000 °C.....	80
Figure V.5 : Diagramme DRX du bio-adsorbant CGCM.....	80
Figure V.6 : Images MEB de : (a) ES brut, (b) ES_800 °C et (c) ES@CuO _{5%} _800 °C	82
Figure V.7 : Spectres EDS de : (a) ES brut, (b) ES_800 °C et (c) ES@CuO _{5%} _800 °C	83
Figure V.8 : Cartographie élémentaire EDS d'ES@CuO _{5%} _800 °C.....	84
Figure V.9 : Images MEB de CGCM à : (a) 10µm et (b) 30µm.....	84

Figure V.10 : Courbes ATG-ATD du bio-adsorbant CGCM	86
Figure V.11 : Effet du pourcentage de CuO et de la température de calcination sur l'efficacité d'élimination de la FB	88
Figure V.12 : Effet du pH de la solution sur l'efficacité d'élimination de la FB	89
Figure V.13 : Effet du dosage du photocatalyseur sur l'efficacité d'élimination de la FB	90
Figure V.14 : Effet de la concentration initiale de la FB sur l'efficacité d'élimination.....	91
Figure V.15 : Effet de la température sur l'efficacité d'élimination de la FB.	92
Figure V.16 : Efficacité d'élimination de la FB en fonction du temps en utilisant : (a) L'eau distillée, (b) L'eau de robinet, (c) L'eau minérale et (d) L'eau de mer.....	94
Figure V.17 : Cycles consécutifs du photocatalyseur ES@CuO _{5%} _800 °C pour la dégradation de la FB avec et sans lavage	95
Figure V.18 : Efficacité d'élimination de la FB en fonction du temps en utilisant : (a) ES@CuO _{5%} _800 °C à la lumière, (b) ES_800 °C à la lumière, (c) ES@CuO _{5%} _800 °C à l'obscurité, (d) ES_800 °C à l'obscurité, (e) la lumière	96
Figure V.19 : Mécanisme plausible pour l'élimination de la FB par le composite ES@CuO _{5%} _800 °C sous lumière visible.....	98
Figure V.20 : Efficacité d'élimination de la FB par : (a) ES@CuO _{5%} _800 °C, (b) ES@CuO _{2.5%} /ZnO _{2.5%} _800 °C et (c) ES@ZnO _{5%} _800 °C.....	99
Figure V.21 : Effet de la taille des particules du bio-adsorbant CGCM sur l'élimination de la FB	102
Figure V.22 : Effet du dosage du bio-adsorbant sur l'élimination de la FB.....	103
Figure V.23 : Effet de la vitesse d'agitation sur l'élimination de la FB.....	104
Figure V.24 : Effet de la concentration initiale du colorant sur le pourcentage d'élimination de la FB.....	105
Figure V.25 : Effet de la température sur l'élimination du colorant FB	106
Figure V.26 : Effet de pH sur l'élimination de la FB.....	107
Figure V.27 : Effet des matrices d'eaux naturelles sur l'efficacité d'élimination de la FB. .	108

Figure V.28 : Graphiques linéaires du modèle de pseudo-premier ordre pour le processus d'adsorption de la FB sur le bio-adsorbant CGCM.....	110
Figure V.29 : Graphiques linéaires du modèle de pseudo-second ordre pour le processus d'adsorption de la FB sur le bio-adsorbant CGCM.....	110
Figure V.30 : Isotherme d'adsorption de la FB sur le bio-adsorbant CGCM.....	112
Figure V.31 : Isotherme de Freundlich de l'adsorption de la FB sur le bio-adsorbant CGCM.	112
Figure V.32 : Isotherme de Langmuir de l'adsorption de la FB sur le bio-adsorbant CGCM.	113
Figure V.33 : Effet de pH sur l'élimination du Cr (VI).....	117
Figure V.34 : Effet du dosage du bio-adsorbant sur l'élimination du Cr (VI)	118
Figure V.35 : Effet de la température sur le taux d'élimination du Cr (VI).....	119
Figure V.36 : Effet de la concentration initiale du Cr (VI) sur le taux d'élimination.....	120
Figure V.37 : Graphiques linéaires du modèle de pseudo-premier ordre pour le processus d'adsorption du Cr (VI) sur le bio-adsorbant CGCM.	121
Figure V.38 : Graphiques linéaires du modèle de pseudo- second ordre pour le processus d'adsorption du Cr (VI) sur le bio-adsorbant CGCM.	121
Figure V.39 : Isotherme d'adsorption du Cr (VI) sur le bio-adsorbant CGCM.	123
Figure V.40 : Isotherme de Freundlich de l'adsorption du Cr (VI) sur le bio-adsorbant CGCM.....	123
Figure V.41 : Isotherme de Langmuir de l'adsorption du Cr (VI) sur le bio-adsorbant CGCM.	124

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : Groupements chromophores et auxochromes prédominants	8
Tableau I.2 : Caractéristiques physico-chimiques de la fuchsine basique.	20
Tableau I.3 : Propriétés physico-chimiques du chrome.	23
Tableau III.1 : Différence entre la physisorption et la chimisorption	43
Tableau III.2 : Facteurs affectant le phénomène d'adsorption.....	45
Tableau V.1 : Propriétés physiques du bio-adsorbant CGCM.	87
Tableau V.2 : Paramètres physico-chimiques des matrices d'eaux naturelles.	94
Tableau V.3 : Comparaison des résultats de l'élimination de la FB avec d'autres systèmes de dégradation.....	100
Tableau V.4 : Paramètres cinétiques de l'adsorption de la fuchsine basique sur le bio-adsorbant CGCM.....	111
Tableau V.5 : Paramètres des isothermes de Freundlich et de Langmuir pour l'adsorption de la FB sur le bio-adsorbant CGCM.....	113
Tableau V.6 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de la FB sur le bio-adsorbant CGCM à différentes températures.....	114
Tableau V.7 : Comparaison des résultats de l'élimination de la FB avec d'autres bio-adsorbants.	115
Tableau V.8 : Paramètres cinétiques de l'adsorption du Cr (VI) sur le bio-adsorbant CGCM.	122
Tableau V.9 : Paramètres des isothermes de Freundlich et de Langmuir pour l'adsorption du Cr (VI) sur le bio-adsorbant CGCM.....	124
Tableau V.10 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du Cr (VI) sur le bio-adsorbant CGCM à différentes températures.....	125
Tableau V.11 : Comparaison des résultats de l'élimination du Cr (VI) avec d'autres bio-adsorbants.	126

ABRÉVIATIONS ET SYMBOLES

ATD: L'analyse thermique différentielle.

ATG: L'analyse thermogravimétrique.

ATR: Réflexion totale atténuée.

BET: La méthode Braunauer, Emmett et Telle.

C₀: La concentration initiale.

CB: La bande de conduction.

C_e: La concentration à l'équilibre.

CGCM: Les coques de graines du chardon-Marie.

COV: Les composés organiques volatils.

Cr: Le chrome.

Cr (III): Le chrome trivalent.

Cr (VI): Le chrome hexavalent.

DL₅₀: La dose létale médiane.

DPC: La diphénylcarbazine.

DRX: La diffraction des rayons X.

EDS: La spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie.

ES: Les coquilles d'œufs.

FB: La fuchsine basique.

FTIR: La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

IR: Infrarouge.

pH: Potentiel d'hydrogène.

IUPAC: L'Union internationale de chimie pure et appliquée.

K₁: La constante de vitesse de pseudo-premier ordre.

K₂: La constante de vitesse de pseudo-second ordre.

K_c: La constante d'équilibre.

K_F: La constante de Freundlich.

K_L: La constante de Langmuir.

m: La masse de l'adsorbant.

MEB: La microscopie électronique à balayage.

n: L'intensité d'adsorption.

O₂^{•-}: Le radical superoxyde.

OH[•]: Le radical hydroxyle.

OMS: L'organisation mondiale de la santé.

POA: Les procédés d'oxydation avancés.

Q: La quantité adsorbée.

q_e: La quantité adsorbée à l'équilibre.

q_m: La quantité maximale de saturation de l'adsorbant.

q_t: La quantité adsorbée à l'instant t.

R: La constante des gaz parfaits.

R(%): Le taux d'élimination.

R²: Le coefficient de détermination.

ROS: Les espèces réactives de l'oxygène.

T: La température.

UV: Ultraviolet.

V: Le volume de l'adsorbat.

VB: La bande de valence.

ΔG° : L'énergie libre de Gibbs.

ΔH° : L'enthalpie.

ΔS° : L'entropie.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Au fil des cinquante dernières années, le système environnemental à la surface de la terre s'est considérablement détérioré, notamment en raison du développement industriel soutenu qui a engendré une énorme quantité de déchets sous forme liquide, solide et gazeuse [1]. Ces déchets constituent une menace majeure pour l'écosystème et tous ses composants. Les colorants organiques et les métaux lourds comptent parmi les polluants les plus répandus dans les milieux aquatiques, y compris les lacs, les marécages, les mers et parfois même, les nappes phréatiques. La présence de ces substances polluantes dans les cours d'eau a entraîné des niveaux de toxicité très élevés, en raison de leur caractère cancérigène, récalcitrant et difficilement biodégradable. Leur élimination des effluents industriels est perçue comme étant une préoccupation environnementale majeure et un enjeu complexe pour les scientifiques de l'environnement.

Plusieurs approches pour le traitement de ces polluants ont été étudiées, notamment la précipitation chimique/électrochimique [2], la filtration sur membrane [3] et la coagulation/floculation [4]. Toutefois, un bon nombre de ces approches sont très coûteuses et peu efficaces, notamment lorsqu'elles sont employées pour le traitement d'importants volumes d'eaux usées [5]. Dans cette optique, la photocatalyse et l'adsorption émergent comme des solutions prometteuses. Ces deux approches offrent des avantages distincts et complémentaires, permettant une dépollution efficace et rapide. Cependant, bien qu'il existe de nombreuses études sur la photocatalyse et l'adsorption, il convient de noter que de nombreux matériaux investigués par ces deux techniques ont peu de chances d'avoir une application pratique. En effet, tout matériau contenant des éléments toxiques ou des composants rares et coûteux, ou encore fragiles ou chimiquement instables, a peu de chances d'être concrètement applicable [6].

Actuellement, il n'y a qu'un seul système commercial de traitement de l'eau par photocatalyse : le Purifics Photo-Cat, qui utilise des lampes UV entraînant ainsi un coût de traitement élevé. Quant à la photocatalyse solaire, elle est largement contestée, étant donné que la lumière UV ne constitue que 4 à 5 % du spectre solaire total. Le recours à l'énergie solaire au lieu des lampes UV nécessiterait une superficie nettement plus importante [7]. Par conséquent, la mise au point d'un photocatalyseur fonctionnel sous lumière visible est impératif, compte tenu du fait que la lumière visible représente 44 % de l'ensemble du spectre solaire [8]. Pour modifier la bande interdite d'un matériau dans la gamme visible, de nombreuses méthodes sont utilisées, notamment la formation d'hétérojonctions [9].

INTRODUCTION GÉNÉRALE

De même pour l'adsorption qui a vu les industriels utiliser le charbon actif pendant des décennies grâce à son efficacité remarquable. Cependant, la question reste posée quant à l'existence de matériaux aussi performants et moins coûteux.

Récemment, des restrictions environnementales, énergétiques et économiques ont été lancées pour atteindre les objectifs du développement durable [10]. La valorisation des bio-déchets en produits de hautes valeurs et en matériaux utiles est l'une des stratégies prometteuses qui a attiré une attention considérable de la part des communautés scientifiques et industrielles [11, 12]. Par conséquent, nous avons tenu à ce que les matériaux utilisés dans cette étude soient sélectionnés à partir de déchets alimentaires et agricoles.

Sur ce sujet, les statistiques sont éloquentes : environ 8 millions de tonnes de déchets de coquilles d'œufs sont produites annuellement dans le monde et jetées dans des décharges [13]. De nombreuses études ont examiné la possibilité de réutiliser ces déchets biologiques dans le traitement des eaux [14] et certaines ont prouvé que l'oxyde de calcium (CaO) peut être obtenu à partir des coquilles d'œufs pour être utilisé comme matériau photocatalytique [15].

Le chardon-marie représente également une plante largement disponible dans le bassin méditerranéen. Cette plante est généralement considérée comme une mauvaise herbe dans la plupart des pays. La coque des graines du chardon-marie est composée de fibres de cellulose, de lignine et d'hémicellulose, ce qui fait d'elle un bio-adsorbant potentiel pour l'élimination des substances organiques et inorganiques des milieux aqueux. Il est important de noter que dans le domaine du traitement des eaux, la capacité d'adsorption de ce biomatériau est restée inexplorée à ce jour. [16].

Cette étude vise à développer à la fois, un photocatalyseur actif à la lumière visible et un bio-adsorbant efficace et bon marché dans le but de leur emploi à l'élimination des polluants des solutions aqueuses. Ces matériaux mis au point ont été caractérisés à travers diverses techniques d'analyses, notamment, FTIR-Raman, DRX, MEB-EDS, ATG-ATD et BET, dans le but de valider et de mieux interpréter les résultats obtenus.

Le photocatalyseur a été élaboré à partir de déchets de coquilles d'œufs et de chlorure de cuivre (II) dihydraté ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Il a ensuite été utilisé pour l'élimination de la fuchsine basique sous irradiation de lumière visible. L'optimisation des paramètres synthétiques, y compris le taux de CuO et la température de calcination a été réalisée pour maximiser la performance photocatalytique. L'effet des facteurs opérationnels tels que le pH de la solution, le dosage du photocatalyseur, la concentration initiale du colorant et la température a été

INTRODUCTION GÉNÉRALE

étudié pour déterminer les conditions optimales. Les performances du photocatalyseur dans l'obscurité et sous irradiation lumineuse ont été comparées et discutées.

Le bio-adsorbant quant à lui est fabriqué à partir des coques des graines du chardon-marie, ces coques ont été transformés en poudre adsorbante et utilisé pour l'élimination de la fuchsine basique et du chrome hexavalent en système discontinu. Plusieurs paramètres ont été étudiés, tels que le dosage du bio-adsorbant, la concentration initiale de polluant, la température et le pH de la solution. Les mécanismes derrière l'effet de ces facteurs sur le taux d'élimination de des polluants étudiés ont été discutés en profondeur. Les données cinétiques d'adsorption de la fuchsine basique et du chrome hexavalent ont été analysées par deux principaux modèles, à savoir le pseudo-premier ordre et le pseudo-second ordre. Par ailleurs, les données relatives aux isothermes d'équilibre ont été modélisées grâce aux équations de Freundlich et de Langmuir. Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption de ces deux polluants ont également été déterminés.

La structure de cette thèse comprend cinq chapitres :

- ▲ Le premier chapitre est consacré aux colorants et aux métaux lourds, notamment, leurs origines et leurs impacts à court et à long terme.
- ▲ Le deuxième chapitre présente des notions théoriques sur la photocatalyse hétérogène en explorant son principe et son mécanisme, et donne un aperçu sur les coquilles d'œufs et les semi-conducteurs employés.
- ▲ Le troisième chapitre est réservé au phénomène d'adsorption et aux bases théoriques concernant sa modélisation. Une introduction aux bio-adsorbants et aux matériaux lignocellulosiques est aussi fournie.
- ▲ Le quatrième chapitre se focalise sur la description des méthodes de préparation des matériaux et polluants utilisés, des techniques de caractérisation employées, ainsi que des protocoles et conditions opératoires choisies pour la réalisation des tests de photocatalyse et d'adsorption.
- ▲ Le cinquième chapitre est consacré à l'exposition et à la discussion des différents résultats obtenus au cours de cette étude.

PARTIE 1
SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I
POLLUANTS ORGANIQUES ET
INORGANIQUES

Introduction

La pollution aquatique constitue une préoccupation mondiale pressante, ayant des incidences importantes sur l'écosystème et la santé humaine [17]. Parmi les nombreux contaminants contribuant à cette problématique, les colorants et les métaux lourds se démarquent par leur usage courant dans les procédés industriels et leur résistance persistante dans les écosystèmes aquatiques.

Les colorants, largement employés dans la coloration des produits comme le textile, le papier et le cuir, contribuent à la contamination de l'eau via le déversement d'effluents, ce qui entraîne une altération esthétique et une toxicité pour la vie aquatique [18]. De manière similaire, les métaux lourds, issus des processus industriels, de l'exploitation minière et du ruissellement agricole, s'accumulent dans les masses d'eau, engendrant des risques sanitaires et écologiques majeurs.

Ce chapitre examine les divers aspects de la contamination de l'eau par les colorants et les métaux lourds, en explorant leurs origines ainsi que leurs impacts dans l'immédiat et sur le long terme. Comprendre la toxicité, le comportement et les différentes formes de ces polluants est essentiel pour trouver la bonne approche à la résolution de ce problème et ainsi préserver nos ressources en eau et assurer le bien-être global ainsi que l'équilibre des écosystèmes.

I.1. LES COLORANTS

I.1.1. Historique des colorants

Que ce soit à des fins de peinture ou de teinture, l'application de colorants est une pratique omniprésente dans pratiquement toutes les sphères de notre existence, remontant aux premiers stades de l'histoire humaine. Jusqu'à la moitié du XIXe siècle, les colorants employés provenaient uniquement de sources naturelles : ils étaient extraits soit des plantes, des arbres et des lichens, soit des insectes pour les colorants d'origine animale.

Ces colorants naturels sont obtenus par des techniques faciles et simples comme le chauffage et le broyage. Leur nombre demeurent restreint, comptant approximativement une trentaine [19], parmi lesquels se distinguaient les plus prépondérants, tel que :

- L'indigo, pour la gamme des bleus.
- La cochenille, le kermès, la garance et l'orseille, destinés aux nuances de rouges, bruns et violets.

- Les grains d'Avignon, le safran et la gaude, utilisés pour obtenir des teintes jaunes.
- Le campêche, employé dans la création de teintes noires.

Le secteur des colorants synthétiques trouve ses origines en 1856, lorsque le britannique spécialiste en chimie W. H. Perkin, en cherchant à synthétiser de la quinine destinée au traitement de la malaria, a réussi à produire le premier colorant synthétique, qu'il a nommée "mauve" (aniline) [20]. Une fois son invention brevetée, Perkin a établi une chaîne de production, ce qui a rapidement conduit à l'émergence d'autres initiatives similaires.

La structure moléculaire du benzène, révélée par Kekulé en 1865 a catalysé ce processus, donnant lieu à l'émergence de nouveaux colorants artificiels sur le marché. Par conséquent, au tournant du XXe siècle, le nombre de colorants synthétiques a largement surpassé celui de leurs homologues naturels, entraînant une diminution progressive de l'utilisation de ces derniers.

La multiplication des colorants artificiels a atteint un tel point qu'ils ne se chiffrent plus désormais en deux ou trois dizaines, à l'instar de leurs prédécesseurs naturels, mais plutôt en milliers [21]. Actuellement, les colorants synthétiques constituent une matière première essentielle dans divers secteurs industriels tels que le cuir, le textile, le papier, les plastiques, les produits pharmaceutiques, les cosmétiques, etc. Environ 7105 tonnes de colorants sont produites annuellement à l'échelle mondiale [22].

I.1.2. Définition des colorants

Qu'ils proviennent de sources naturelles ou synthétiques, les colorants sont généralement des substances chimiques organiques colorés, et qui sont en mesure de teinter de manière durable le substrat sur lequel ils sont déposés [23].

Les substances colorantes se distinguent par leur aptitude à absorber la lumière dans la plage visible. Le processus de conversion de la lumière blanche en lumière colorée via réflexion, transmission, ou diffusion sur un objet résulte de la manière dont des groupes d'atomes appelés chromophores absorbent sélectivement l'énergie spécifiques. La particule moléculaire responsable de la couleur est désignée comme chromogène. L'intensité de la couleur est directement associée à la capacité du groupement chromophore à libérer un électron [24].

Un colorant est désigné comme une "teinture" s'il se dissout entièrement dans le milieu qu'il colore, ou comme un "pigment" s'il est insoluble et se disperse uniquement dans la substance [25]. La structure chimique d'une molécule colorante comporte trois composants : un auxochrome, un chromophore et un groupe solubilisant [26].

I.1.2.a. Les groupements chromophores

Les chromophores se définissent par des structures aromatiques conjugués qui comprennent des doublets non liants ou des complexes métalliques de transition, avec des électrons absorbant dans la plage visible [25]. Les trois chromophores principaux des colorants organiques sont l'antraquinone, le triphénylméthane et l'azobenzène (Tableau I.1).

I.1.2.b. Les groupements auxochromes

Ces entités chimiques polaires ont la capacité d'accroître la conjugaison des chromophores, facilitant et/ou améliorant ainsi l'adhérence du colorant au substrat visé [18]. Le tableau I.1 présente les principaux groupes auxochromes.

Tableau I.1 : Groupements chromophores et auxochromes prédominants [18].

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
★ Azo (-N=N-)	★ Amino (-NH ₂)
★ Nitrozo (-N=O ou -N-OH)	★ Methylamino (-NHCH ₃)
★ Carbonyle (=C=O)	★ Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
★ Vinyle (-C=C-)	★ Hydroxyle (-OH)
★ Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	★ Alkoxy (-OR)
★ Sulfures (>C= S)	★ Donneurs d'électrons (-Cl)

I.1.3. Classification des colorants

Les colorants sont généralement classifiés selon deux modes : une classification chimique, fondée sur la structure moléculaire du colorant et la nature de son groupement chromophore, et une classification tinctoriale qui se base sur le mode d'application du colorant sur les substrats et la nature de son groupement auxochrome [27].

I.1.3.a. Classification chimique

❖ Les colorants azoïques

Ce type de colorants se caractérisent par sa structure aromatique ainsi que l'existence d'un groupement azo (-N=N-) ou plus, reposant principalement sur la structure de l'azobenzène (Figure I.1). Ces colorants constituent la classe la plus répandue, à la fois en termes d'application et de variété des structures examinées. Ils représentent 70% du marché des colorants [18], avec plus de 100000 teintes utilisées dans différents domaines : textile, alimentaire, cosmétique, papeteries, etc. [28]. on estime que 15% des quantités de départ sont perdues au cours des processus de teinture et sont directement déversées dans les milieux aqueux sans traitement préalable [29]. Ces substances organiques cancérogènes sont résistants aux traitements habituels et à la biodégradation [25].

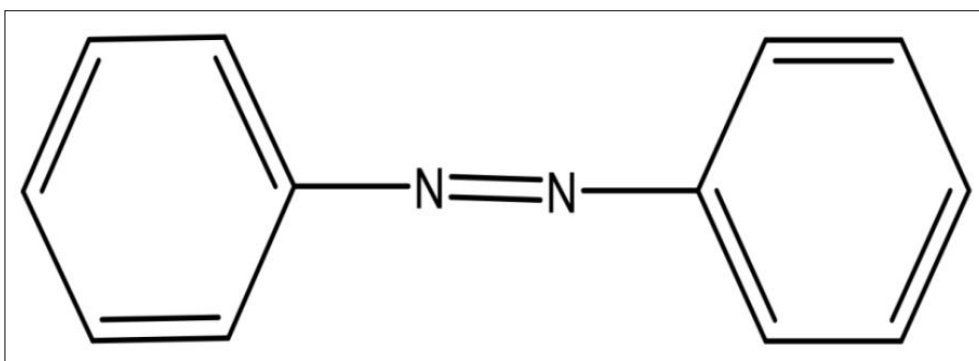


Figure I.1 : Structure générale des colorants azoïques.

❖ Les colorants anthraquinoniques

Sur le plan commercial, les colorants anthraquinoniques revêtent une importance majeure, se classant juste après les colorants azoïques. La formule générale de ces colorants, issue de l'anthracène, révèle la présence d'un groupe chromophore carbonyle $>C=O$ attaché à un noyau quinonique, qui agit comme un chromogène et auquel sont capables de se lier des groupes hydroxyles ou amino [30]. Ces colorants sont employés dans la teinture des fibres de polyester, d'acétate et de triacétate de cellulose. La découverte de la structure de l'alizarine (dihydroxy-1,2-anthraquinone) a marqué le commencement de la chimie anthraquinonique. Actuellement, la production englobe une large gamme de colorants aux teintes durables. Les acides anthraquinoniques constituent la matière première la plus cruciale pour la synthèse de ces colorants [31].

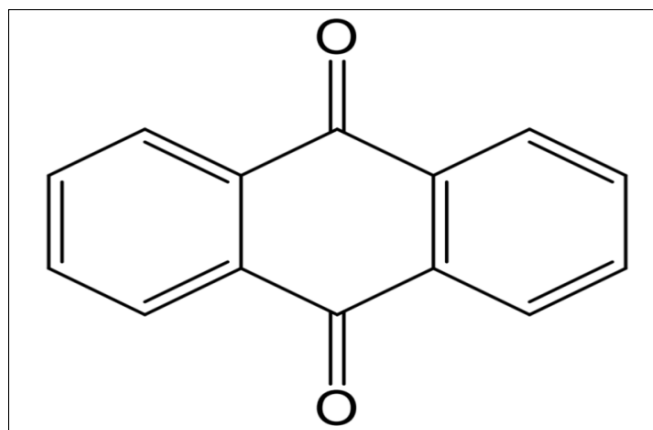


Figure I.2 : Structure de base des colorants anthraquinoniques.

❖ Les colorants triphénylméthanés

Ces colorants sont des hydrocarbures qui comprennent trois cycles phényle attachés à un carbone central. Cette structure se trouve dans une multitude de substances organiques colorés. Ils jouissent d'une valeur commerciale notable, car ils offrent la capacité à couvrir l'intégralité des nuances disponibles [32].

En effet, le triphénylméthane permet la synthèse d'une gamme élargie de dérivés, principalement des colorants basiques tels que le vert de malachite et le cristal violet [33]. Leur emploi ne se restreint pas à l'industrie, car on les rencontre aussi dans le secteur médical en tant que biomarqueurs, ainsi qu'en tant qu'antifongiques dans le traitement des poissons et de la volaille [34]. Ils sont aussi employés dans la teinture du papier, du cuir, de la soie et dans la préparation des laques. En raison de leur utilisation étendue et variée, les colorants triphénylméthanés sont fréquemment présents dans les eaux usées, et ils sont considérés comme étant cancérigènes et génotoxiques [32, 34].

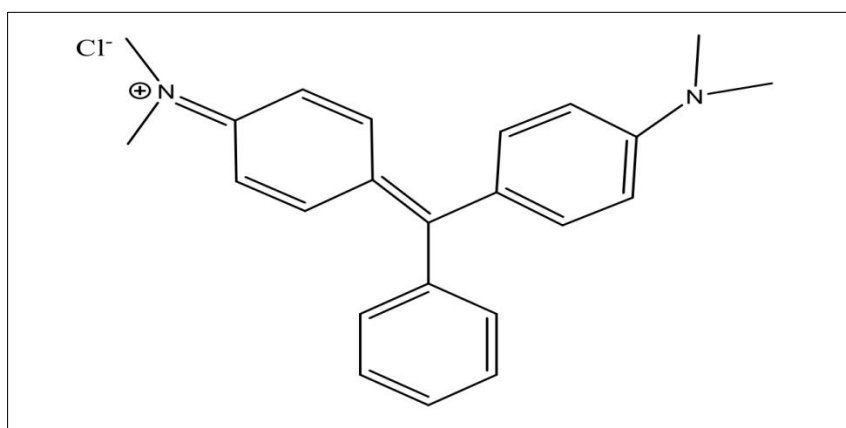


Figure I.3 : Structure d'un colorant triphénylméthane (Vert de malachite).

❖ Les colorants xanthènes

Ces colorants sont dérivés du xanthène, un composé organique tricyclique composé de deux cycles benzéniques autour d'un cycle de pyrane. Ces substances forment la fondation d'une famille de colorants tels que les rhodamines, la fluorescéine ou les éosines. Les colorants de type xanthène ont la particularité d'être fluorescents, lumineux, et présentent une gamme de teintes allant du jaune au rose rouge-bleuté, en incluant le rose. Ces colorants sont largement utilisés en tant que traceurs d'écoulement dans les rivières souterraines ou comme marqueurs lors d'accidents maritimes [35], ils sont également employés dans l'industrie alimentaire, cosmétique, pharmaceutique et textile [36].

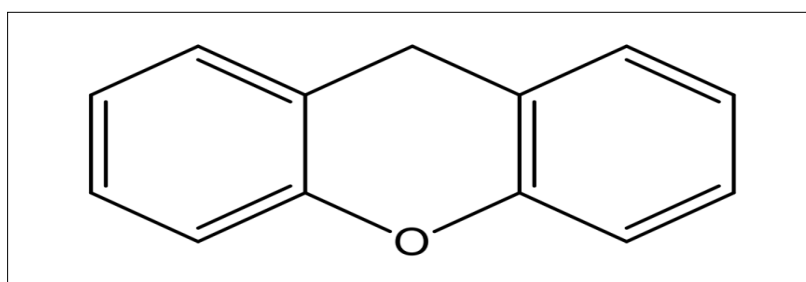


Figure I.4 : Structure d'un colorant xanthène.

❖ Les colorants phtalocyanines

Les phtalocyanines sont constituées de quatre groupements phtalimides et d'un atome métallique central. Ils forment des complexes avec de nombreux métaux du tableau périodique [37]. Les colorants de cette catégorie sont synthétisés par la réaction du dicyanobenzène en présence d'un composé halogéné métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) [38]. Le colorant le plus employé de cette famille est le phtalocyanine de cuivre, considéré comme le plus stable. Leur principale application est liée au secteur des pigments. [39].

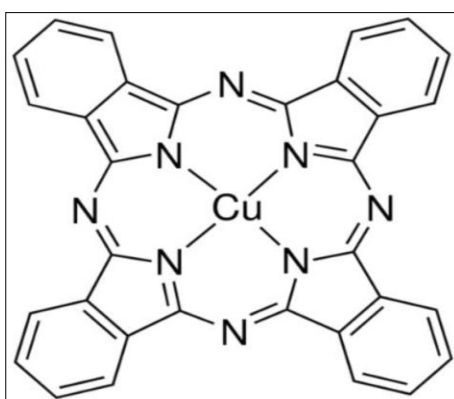


Figure I.5 : Structure d'un colorant phtalocyanine (Phtalocyanine de cuivre).

❖ Les colorants indigoïdes

Ces colorants doivent leur appellation à l'indigo (Figure I.6), ce dernier est considéré comme le colorant indigoïde le plus important et le plus ancien à côté de la pourpre, qui provient du dibromo-6,6-indigo. Diverses formes dérivées de ce colorant ont été créées par l'ajout de substituants sur la molécule de l'indigo. Les dérivés soufrés, sélénés et oxygénés du bleu indigo induisent des effets hypochromatiques, donnant des teintes allant de l'orange au turquoise [18].

Les colorants indigoïdes se distinguent par leur résistance notable aux procédés de lavage, bien que leur résistance à la lumière soit modérée. Ils sont employés dans l'industrie textile, pharmaceutique, dans la confiserie, de même que dans le domaine des diagnostics médicaux [40].

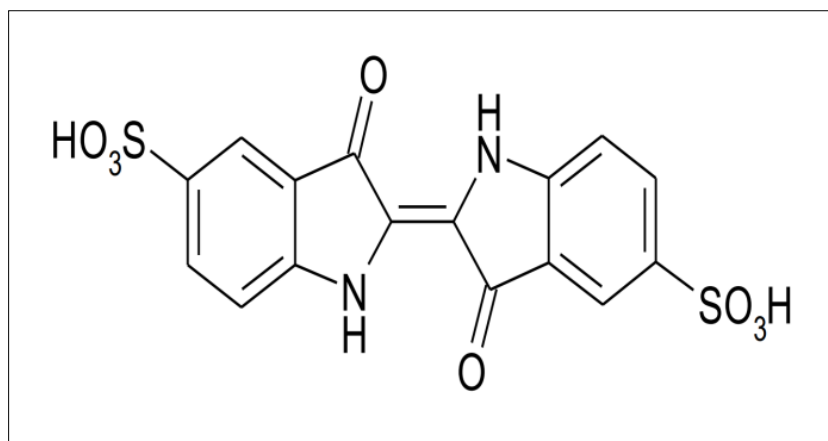


Figure I.6 : Structure d'un colorant indigoïde (Carmin d'indigo).

❖ Les colorants nitrés et nitrosés

Les colorants nitrés et nitrosés font partie d'une classe peu nombreuse et assez datée. Ce genre de colorant se distingue par sa structure moléculaire marquée par un groupe nitro (-NO₂) en position ortho par rapport à un groupement électro-donneur (groupes aminés ou hydroxyle) [30]. Ces composés nitrés servent de base aux colorants anioniques dispersés ou à des pigments, offrant des teintes restreintes au brun et au jaune. Ces colorants sont moins courants et suscitent une utilité industrielle limitée, néanmoins, leur utilisation perdure grâce à leur coût abordable, résultant de la simplicité de leur structure moléculaire [41].

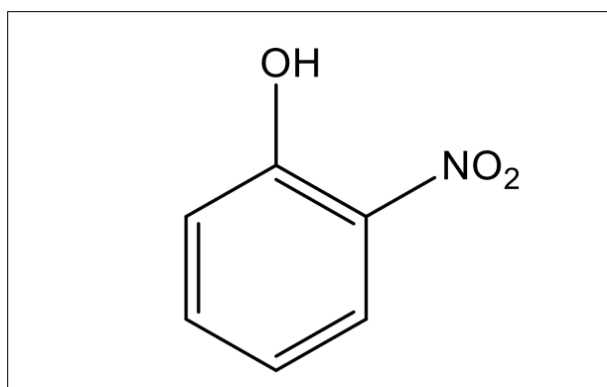


Figure I.7 : Structure moléculaire d'un colorant nitrosé.

I.1.3.b. Classification tinctoriale

❖ Les colorants basiques (Cationiques)

Ces colorants constituent des sels d'amines organiques. Ils présentent une grande solubilité dans l'eau et forment des liaisons fortes avec les fibres. Dans une solution, la dissociation génère un segment organique portant une charge positive, ce qui explique la dénomination de colorant cationique. Ce type de colorant se distingue par son fort pouvoir tinctorial et son éclat. Cependant, sa résistance à la lumière sur les fibres de cellulose est généralement limitée, c'est pourquoi son utilisation est actuellement moins répandue dans les pays industrialisés [42].

Les colorants basiques ont trouvé néanmoins une application significative dans la teinture des cuirs de tannage végétal. Les agents tannants présents dans le cuir forment des sels insolubles avec les groupes basiques des colorants, assurant ainsi une bonne solidité [43]. Un grand nombre de colorants basiques ont un impact néfaste sur l'environnement. Leur manipulation doit être effectuée de manière appropriée.

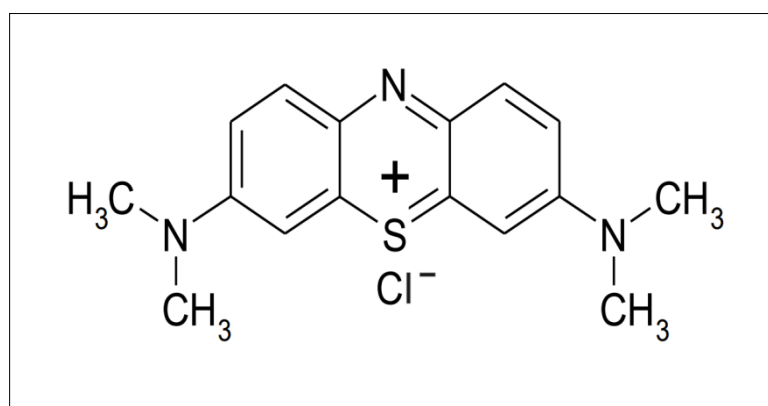


Figure I.8 : La structure d'un colorant cationique (Bleu de méthylène).

❖ Les colorants acides (Anioniques)

La présence de groupements carboxylates ou sulfonâtes rend ces composés solubles dans l'eau [44]. Ces colorants sont utilisés pour teindre les fibres provenant d'animaux, notamment la laine et la soie, ainsi que certaines fibres acryliques modifiées [45]. Ils sont également employés dans la coloration du papier, du cuir, l'impression par projection d'encre et dans l'industrie cosmétique [37]. La fibre interagit essentiellement avec ces colorants grâce aux liaisons ioniques formées entre les anions sulfonâtes et les groupes d'ammonium.

Les colorants anioniques sont directement appliqués sur le tissu, offrant une vaste palette de nuances. En revanche, ils présentent généralement une faible fixation, entraînant ainsi une contamination des effluents textiles à cause de leur nature toxique et de leur potentiel cancérigène.

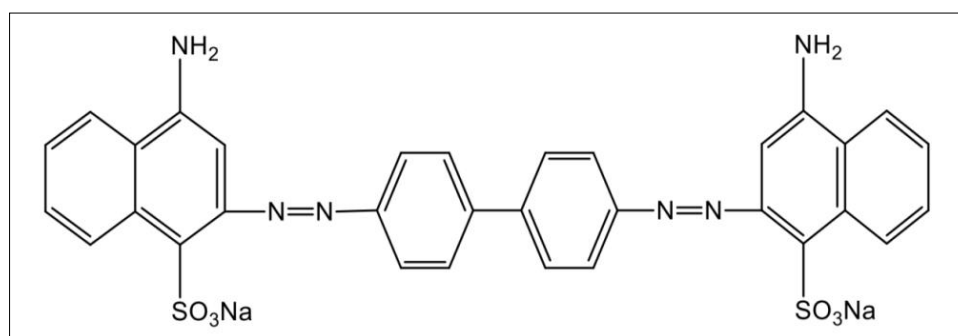


Figure I.9 : Structure développée d'un colorant anionique (Rouge Congo) [46].

❖ Les colorants directs

Ces colorants sont de caractère anionique. Ils contiennent un ou plusieurs groupes sulfoniques acides (R-SO₃Na). Les groupes sulfoniques sont parfois substitués par des groupes carboxyliques. Ces derniers, lorsqu'ils sont associés à d'autres groupes, permettent au colorant de s'associer avec des sels métalliques pour former des complexes [43]. Ces colorants peuvent être appliqués sur les fibres cellulosiques sans nécessiter de mordantage. Ils trouvent une utilisation étendue sur le lin, le coton, la rayonne et la fibranne, à l'exception de la soie et de la fibranne traitées à l'acétate [47].

Les colorants directs se différencient de leurs homologues anioniques par leur attraction particulière pour les fibres cellulosiques, cette attraction est partiellement attribuable à la structure coplanaire et à la forme linéaire des noyaux aromatiques qui les composent [43]. Les principaux avantages de ces colorants résident dans leur large gamme de teintes, leur facilité d'application et leur coût abordable [48].

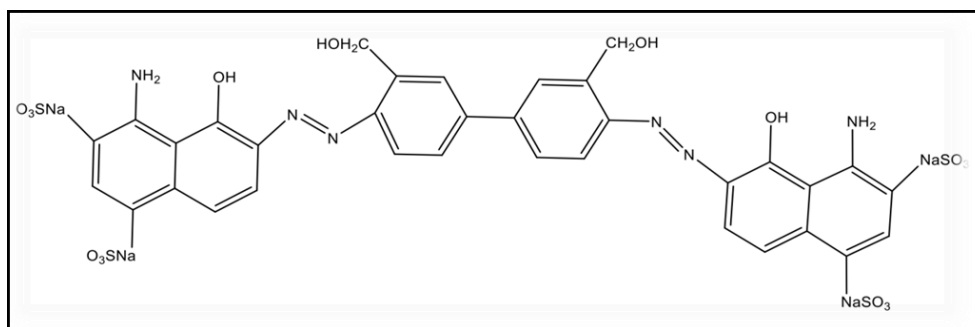


Figure I.10 : Structure d'un colorant direct (Bleu direct 1).

❖ **Les colorants de cuve**

Ces colorants ne se dissolvent pas dans l'eau, toutefois, en présence d'un agent réducteur tel que le dithionite de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$), ce type de colorant produit son leuco-dérivé, autrement dit, un produit de réduction blanc ou incolore et qui se dissout dans l'eau. Les leuco-dérivés montrent une attirance envers des fibres textiles comme le lin, le coton, la laine, la rayonne, la soie et d'autres fibres de cellulose. La coloration est finalisée par la réoxydation in situ du colorant, le ramenant à sa forme initiale. Les colorants de cuve font partie des classes chimiques des indigoïdes et des anthraquinones. Ils se distinguent par leur résistance remarquable aux agents de dégradation. [18, 42].

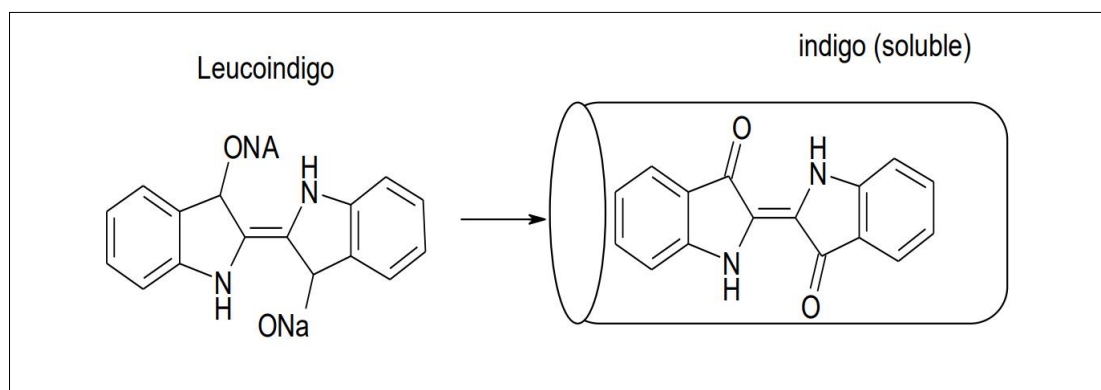


Figure I.11 : Illustration du processus de formation d'un colorant de cuve soluble.

❖ **Les colorants à mordants**

Ils sont dotés de sites spécifiques distincts des groupes acides anioniques, capables de réagir avec un mordant à base de sel métallique. Ils renferment généralement un ligand ayant une forte affinité pour les sels de chrome, d'aluminium, de cobalt, de nickel, de cuivre, ou de fer [18], formant ainsi divers complexes organométalliques très solides et stables, dotés d'une solubilité limitée [44].

Effectivement, de nombreux colorants naturels ne peuvent adhérer aux fibres textiles que suite à un traitement préliminaire de ces dernières. Ce traitement, appelé mordantage, implique la précipitation d'oxydes de certains métaux (Fe, Al, Cr, Co) à l'intérieur des fibres textiles. Les colorants peuvent alors produire une laque insoluble fixée de manière solide au matériau textile [49].

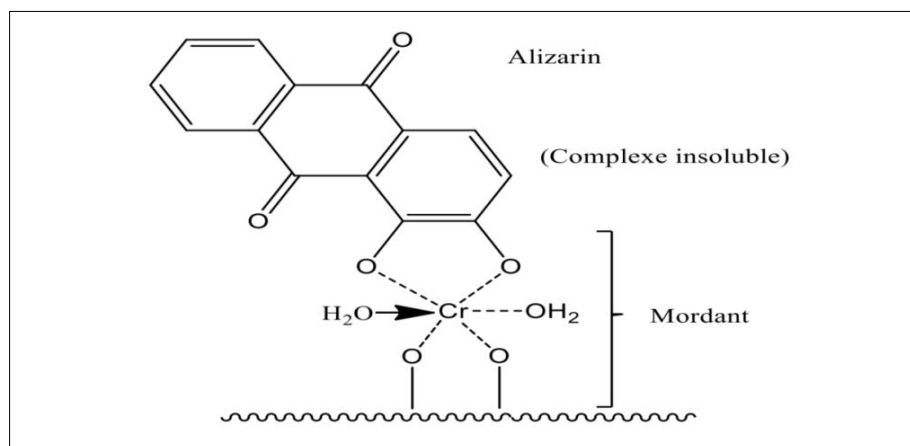


Figure I.12 : Comportement d'un colorant à mordant vis-à-vis du textile [47].

❖ Les colorants métallifères

Ce type de colorant démontre une solidité notable, résultante de la création de complexes associés à un ion métallique. Afin de contourner l'étape de mordantage, le métal est intégré directement au colorant, formant ainsi un complexe métallifère plutôt que de le précipiter ultérieurement dans la fibre. Par conséquent, les colorants métallifères se définissent comme des colorants qui renferment un atome métallique (Ni, Co, Cr). Ils trouvent application dans la teinture de la laine, de la soie, et des polyamides [50].

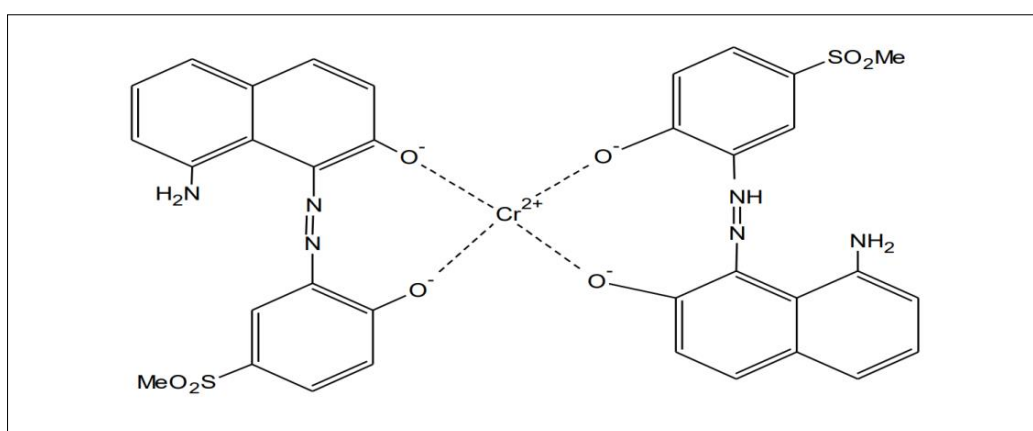


Figure I.13 : Structure d'un colorant métallifère (Gris irglane).

❖ Les colorants réactifs

Ces colorants possèdent des groupes chromophores dérivés principalement des familles azoïques, auroquinoniques et phtalocyanines. Ils sont désignés par l'existence d'un site chimique réactive, telle que le vinylsulfone ou le triazinique, favorisant la création d'une forte liaison covalente avec les fibres [51].

Leur utilisation revêt une grande importance du fait de leur solubilité dans l'eau. Ils sont employés particulièrement dans le secteur de l'habillement, où leur action permet d'établir des liaisons covalentes avec les groupes présents dans les fibres, comme les groupes OH de la cellulose et les groupes NH et NH₂ des polyamides [52].

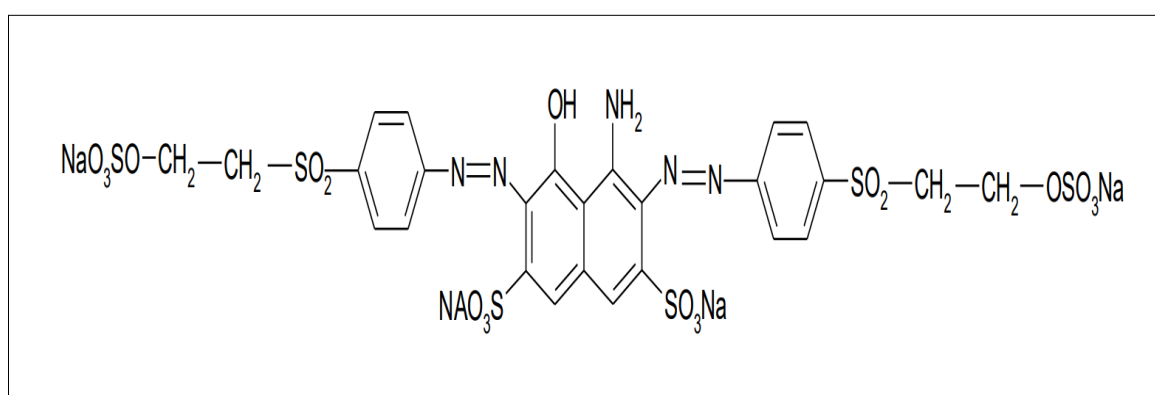


Figure I.14 : Structure d'un colorant réactif (Noir réactif 5).

I.1.4. Problèmes environnementaux liés aux colorants

Pendant les diverses phases de teinture, des quantités variables de colorants sont perdus. La coloration des eaux usées des usines textiles résulte principalement de l'existence des résidus de colorants qui n'ont pas été fixés aux fibres au cours du processus de teinture. Ces rejets, de nature organique, constituent une forme de pollution pour notre environnement. En effet, la présence des colorants dans l'eau peut causer des dangers immédiats et futurs pour les écosystèmes aquatiques.

I.1.4.a. Les dangers à court terme

- ❖ **L'eutrophisation :** En raison de l'effet de l'activité des microorganismes agissant sur les colorants, divers substances nutritives tels que les nitrates et les phosphates peuvent être libérés dans l'environnement [53]. L'introduction excessive de ces substances peut devenir néfaste pour la faune aquatique, provoquant une toxicité, et compromettant ainsi la production d'eau potable.

Ces substances accélèrent notamment la prolifération d'algues ainsi que d'autres plantes aquatiques, ce qui résulte en une diminution du taux d'oxygène causé par le blocage de la photosynthèse dans les couches profondes des eaux stagnantes et des cours d'eau [47].

- ❖ **La sous-oxygénation :** Lorsqu'une quantité considérable de matière organique est déversée dans l'environnement à travers des rejets ponctuels, les mécanismes naturels de régulation ne sont plus en mesure de contrebalancer la consommation d'oxygène par les bactéries. Les estimations indiquent que la décomposition de 7 à 8 mg de substance organique via des microorganismes peut entraîner la consommation de l'oxygène présent dans un litre d'eau [54].
- ❖ **La couleur, l'odeur et la turbidité :** L'amasement de substances organiques dans les voies fluviales entraîne des conséquences telles qu'une prolifération bactérienne, l'émergence de goûts et d'odeurs désagréables ainsi que des couleurs anormales. En plus de leur impact esthétique indésirable, les agents colorants peuvent perturber le passage de la lumière à travers l'eau, ce qui entrave la photosynthèse des espèces végétales aquatiques [47].

I.1.4.b. Les dangers à long terme

- ❖ **La bioaccumulation :** En l'absence de mécanismes particuliers pour prévenir la résorption et l'élimination d'un composé organique telle qu'un colorant après son absorption, cette substance tend à s'accumuler. Les espèces dominantes dans la pyramide alimentaire, notamment les êtres humains, peuvent être ainsi soumis à des concentrations de substances toxiques mille fois supérieures aux concentrations initiales présentes dans l'eau [47].
- ❖ **La persistance :** Les colorants organiques artificiels sont des substances qui échappent à la décomposition naturelle [55]. Cette persistance s'explique essentiellement par leur réactivité chimique :
 - Les composés aromatiques présentent une plus grande persistance que les alcanes.
 - Les composés insaturés ont une persistance inférieure à celle des composés saturés
 - La persistance des composés aromatiques est proportionnelle au nombre de substituant présents.

- Les substituants halogènes accroissent la durabilité des colorants de manière similaire aux groupements alkyles.
- ❖ **La carcinogénéité :** Bien que la majorité des substances colorantes ne soient pas directement toxiques, une partie importante de leurs métabolites présente une toxicité potentielle [56]. Les effets mutagènes, tératogènes ou cancérigènes de ces colorants se manifestent suite à la décomposition de la molécule d'origine, produisant des sous-produits d'oxydation. Une étude sur la corrélation entre les DL_{50} (dose létale médiane) et les classes des colorants indique que les colorants diazo et cationiques figurent parmi les colorants synthétiques organiques les plus toxiques. [57].

I.1.5. Choix du colorant utilisé

Le colorant choisi pour cette étude est la fuchsine basique (FB), un colorant qui a fait son apparition en 1855 lorsque le chimiste I. Natanson a chauffé de l'aniline avec le dichloroéthane, C'est néanmoins François-Emmanuel Verguin, un chimiste lyonnais, qui en 1859 a industrialisé sa production en employant du chlorure de zinc comme catalyseur.

I.1.5.a. Définition de la fuchsine basique

La fuchsine basique est un colorant de couleur vert métallique sous sa forme solide (poudre cristalline), et de couleur rouge violet en solution aqueuse. Le nom fuchsine évoque la couleur proche de celle des fleurs de fuchsia. La fuchsine basique est un colorant triamino-triphénylméthane dont la formule moléculaire est $C_{20}H_{20}ClN_3$ (Figure I.15). Ce colorant est un mélange de Pararosanine, de Rosanine et de Magenta I. À noter que la fuchsine basique est l'un des rares colorants présentant des propriétés inflammables [58].

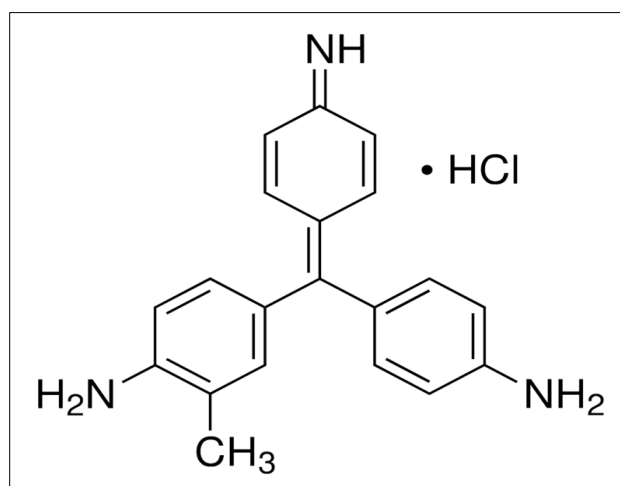


Figure I.15 : Structure de la fuchsine basique.

I.1.5.b. Caractéristiques physico-chimiques de la fuchsine basique

Le tableau I.2 répertorie les caractéristiques physico-chimiques de la fuchsine basique.

Tableau I.2 : Caractéristiques physico-chimiques de la fuchsine basique [59].

Caractéristiques	La fuchsine basique
Aspect	solide sous forme de cristaux, poudre
Couleur	vert métallique
Nomenclature	2-méthyl-4,4'-(4-imino-2,5 cyclohexadiène-1-ylidène) méthyl] dianiline monohydrochloride, chlorhydrate de Benzenamine, Magenta.
Famille	Triphénylméthane
Appellation chimique	Fuchsine basique
Formule brute	$C_{20}H_{20}ClN_3$
Masse molaire	337.85 g/mol
λ_{max}	549 nm
Solubilité dans l'eau	4 g/L à 25 °C 2.65 g/L à 20 °C
Solubilité dans l'alcool	30 mg/ml
Densité	1.22 g/ml à 20 °C
Point de fusion	237.5 °C

I.1.5.c. Domaines d'utilisation de la fuchsine basique

La fuchsine basique est utilisée dans trois grands domaines :

- ❖ **L'industrie textile :** La fuchsine basique demeure un colorant largement utilisé dans le processus de teinture et d'impression des fibres textiles dans l'industrie, notamment pour des matériaux comme le coton, le cuir, la soie et le papier [60].
- ❖ **La médecine et la biologie :** La fuchsine est employée dans la coloration en microscopie photonique afin de faciliter l'observation des organites. De plus, elle est utilisée pour teindre les tissus collagènes et les chromosomes. Son utilisation s'étend

également à la radiothérapie et à la coloration de Gram pour souligner les caractéristiques de la paroi bactérienne [61, 62].

- ❖ **La chimie** : La fuchsine basique est employée en chimie en tant qu'indicateur d'oxydoréduction dans la plage de pH [1 - 3.1] [63].

I.1.5.d. Toxicité de la fuchsine basique

La fuchsine basique peut provoquer des répercussions immédiates sur la santé, notamment en cas de :

- ❖ **Contact cutané** : brûlures et irritation de la peau.
- ❖ **Inhalation** : irritation des voies respiratoires [64].
- ❖ **Ingestion** : brûlures à la bouche, à la gorge et à l'estomac, irritation gastro-intestinale, nausées, vomissements et diarrhée [58].
- ❖ **Contact des yeux** : brûlures.

La fuchsine basique contient également une substance potentiellement cancérigène. Le risque de développer un cancer varie en fonction du temps et de l'intensité de l'exposition. Il est crucial d'adopter des précautions lors de la manipulation de ce colorant et de suivre les directives de sécurité pour éviter tout risque pour la santé.

I.2. LES MÉTAUX LOURDS

I.2.1. Généralités sur les métaux lourds

La classification périodique des éléments définit les métaux comme tous les éléments du bloc « d » (éléments de transition), du bloc « s » (alcalins et alcalino-terreux) et du bloc « p » situés le long d'une diagonale s'étendant du bore à l'astate, excluant l'hydrogène [65]. Les propriétés communes aux métaux sont les suivantes :

- Hormis le mercure, qui se présente sous forme liquide, tous les métaux possèdent une structure cristalline à température ambiante.
- La malléabilité.
- L'aspect brillant.
- Bonne conductivité thermique et électrique [66].

La définition des métaux lourds varie selon le cadre et l'objectif de l'étude. Sur le plan scientifique et technique, on peut définir les métaux lourds de la manière suivante :

- Tout métal dont la masse volumique est au-delà de 5 g/cm³.
- Tout métal présentant un numéro atomique élevé, généralement plus élevé que celui du sodium (Z = 11).
- Tout métal pouvant causer des effets toxique sur les êtres vivants.

Dans le domaine des sciences environnementales et de traitement des déchets liquides, les métaux lourds indésirables, généralement liés à la pollution et à la toxicité sont souvent : le Plomb (Pb), l'Arсениc (As), le Mercure (Hg), le Cadmium (Cd), le Chrome (Cr), le Nickel (Ni), le Zinc (Zn) [67].

L'industrie représente un vecteur de contamination par les métaux lourds, tant pour l'environnement dans son ensemble, que pour les écosystèmes terrestres en particulier. Les principales causes de contamination industrielle incluent la fabrication d'accumulateurs ou de batteries, de vernis, de composés plastiques, de pigments, d'engrais et de produits phytosanitaires [68, 69]. Les déversements industriels, principalement constitués de métaux lourds, présentent une toxicité notable pour le sol, même à des concentrations faibles, entraînant des risques de phytotoxicité et la pollution des eaux souterraines.

I.2.2. Choix du métal lourd utilisé

Le métal lourd utilisé dans cette étude est le chrome (Cr), un élément découvert par Louis Nicolas Vauquelin en 1797. Il est reconnu comme l'un des agents polluants les plus nocifs en raison de son potentiel cancérigène et tératogène [70].

I.2.2.a. Définition du chrome

Le chrome occupe la vingtième place au sein des éléments les plus présents dans la nature [71]. Il n'est pas présent à l'état libre, mais plutôt sous forme d'oxyde, combiné avec le fer, l'oxygène ou le plomb, notamment sous forme de chromite (FeCrO₄) [72]. Les processus de rinçage des sols dus aux précipitations, ainsi que la dégradation et l'usure des roches, représentent d'importantes sources naturelles d'émission du chrome dans l'écosystème, contribuant à son transport vers les cours d'eau et les aquifères.

Depuis sa découverte, le chrome a été utilisé dans divers processus tels que la coloration des textiles, le tannage du cuir, la finition des métaux et la fabrication de produits chimiques [73]. Il existe divers composés de chrome en fonction de leur nombre d'oxydation spécifique. Dans l'environnement, les composés hexavalents Cr (VI) et trivalents Cr (III) sont les seuls à être décelés en quantités importantes.

Le chrome hexavalent est souvent libéré dans l'environnement à la suite d'activités industrielles [74]. Le chrome trivalent est relativement inerte, formant des précipités et se fixant sur des phases solides. De plus, il peut créer des complexes solubles avec des ligands organiques présents dans les eaux naturelles [75].

I.2.2.b. Propriétés physico-chimiques du chrome

Le chrome constitue un élément chimique de nature métallique symbolisé par Cr. Il appartient à la catégorie des métaux de transition, présentant une texture dure et une couleur gris acier-argenté [76]. Les propriétés physico-chimiques du chrome sont répertoriées dans le tableau I.3. Le chrome présente une résistance au ternissement et à la corrosion, et il est fréquemment utilisé comme alternative au fer.

Tableau I.3 : Propriétés physico-chimiques du chrome.

Propriétés	Le chrome
Numéro atomique	24
Masse atomique	51.996 g/mol
Masse volumique	7.19 g/cm ³ à 20 °C
Température de fusion	1875 °C
Température d'ébullition	2672 °C
Rayon atomique	0.127 nm
Rayon ionique	0.061 nm (+3) ; 0.044 nm (+6)
Isotopes	5
Configuration électronique	[Ar] 3d ⁴ 4s ²
Energie de première ionisation	651.1 Kj/mol
Potentiel standard	-0.71 V (Cr ⁺³ /Cr)

I.2.2.c. Formes du chrome

Le chrome peut prendre différentes formes chimiques ayant des niveaux d'oxydation allant de Cr (0) sous forme métallique au Cr (VI) sous forme anionique. Cependant, uniquement deux formes demeurent stables sous les conditions de potentiel redox et de pH rencontrées dans l'environnement : le chrome hexavalent Cr (VI) et le chrome trivalent Cr (III) [77]. À la différence du chrome trivalent, qui présente une solubilité modérée et détient la forme la plus stable du chrome, le chrome hexavalent est fortement soluble, le rendant ainsi plus bio-disponible et plus toxique [75].

- ❖ **Le chrome trivalent Cr (III) :** Bien que le chrome trivalent soit la forme la plus stable, il présente des propriétés chimiques plus complexes que celles du chrome hexavalent. Cette forme montre peu d'affinité pour l'oxygène, ce qui le conduit à former divers complexes avec des ligands organiques ou inorganiques. Au sein des différents ligands tels que CO_3^{2-} , OH^- , NO_3^- et SO_4^{2-} , seul l' OH^- forme un complexe significatif avec le chrome trivalent [78].
- ❖ **Le chrome hexavalent Cr (VI) :** le chrome hexavalent est reconnu comme un agent oxydant extrêmement puissant, il existe sous différentes formes oxydées ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, CrO_4^{2-} et HCrO_4^-). Ces derniers sont hautement solubles dans l'eau et induisent une coloration rouge-orangé à la solution aqueuse. Dans les systèmes naturels, seuls HCrO_4^- et CrO_4^{2-} sont observés, étant donné que les autres espèces se trouvent seulement dans un milieu où le pH est proche de 0 [79]. Contrairement au chrome trivalent, les complexes du chrome hexavalent ne sont que faiblement retenus sur les surfaces inorganiques, ce qui en fait la forme la plus mobile du chrome. La représentation des structures des espèces de Cr (VI) est montrée dans la figure I.16 [80].

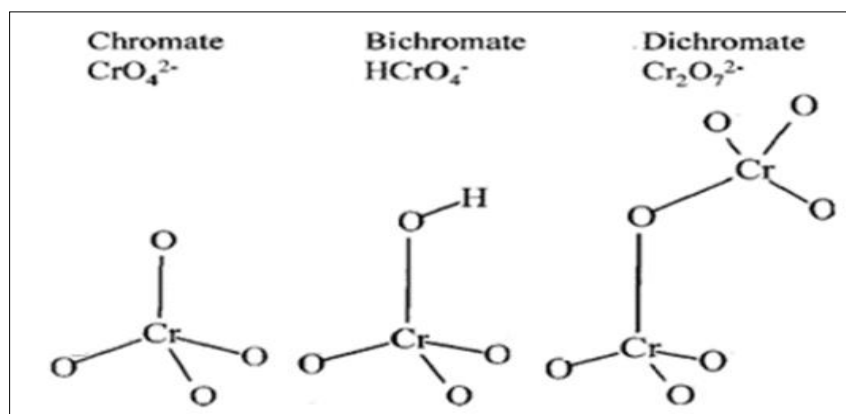


Figure I.16 : Représentation schématique des structures des espèces de Cr (VI).

I.2.2.d. Domaines d'utilisation du chrome

Le chrome est largement employé en industrie en raison de sa dureté, sa solidité et sa résistance à la corrosion qui le distingue. Dès de la fin du XIXe siècle il est utilisé dans :

- La fabrication des alliages [81].
- Le traitement anticorrosif des métaux [81].
- L'industrie chimique où il intervient en tant que catalyseur dans les réaction de synthèses organiques [82, 83].
- L'industrie de colorants et de peintures [84, 85].
- L'industrie du bois [86].
- L'industrie agroalimentaire [86].
- La fabrication de bandes magnétiques et de films photographiques [83, 87].
- L'industrie du cuir comme agent de tannage [88].

I.2.2.e. Toxicité du chrome

Les dangers liés à l'utilisation de composés chromiques ont été identifiés consécutivement à de nombreux incidences de cancer du poumon signalés en Allemagne en 1930, touchant des travailleurs du secteur de fabrication du chromates [89]. Aujourd'hui le chrome est reconnu comme étant l'un des substances polluantes les plus toxiques. La toxicité du chrome est influencée non seulement par sa concentration, mais également par son niveau d'oxydation. Il est généralement reconnu que le chrome hexavalent présente une toxicité beaucoup plus élevée que le chrome trivalent. Ce dernier demeure un nutriment indispensable pour les organismes vivants à des très faibles doses [90]. En effet, une insuffisance en chrome trivalent peut entraîner des complications cardiaques, des perturbations dans le métabolisme et le développement du diabète. Par ailleurs, un surdosage de Cr (III) peut causer des soucis de santé tels que l'anémie, des éruptions cutanées et même le cancer.

Toutefois, la forme hexavalente du chrome pose le plus de problème. Le Cr (VI) est extrêmement soluble, cette solubilité lui accorde une mobilité très élevée dans l'environnement [89]. Il peut entraîner des éruptions cutanées, des troubles gastro-intestinaux, des difficultés respiratoires, des ulcères, des dommages au foie et aux reins ainsi qu'un affaiblissement du système immunitaire, de plus, il peut altérer le matériel génétique [91].

Les dérivés du chrome peuvent également entraîner des ulcérations, de l'acné et des dermatoses eczématiformes. L'absorption d'un sel Cr (VI) ou Cr (III) provoque une nécrose sélective des cellules des tubes proximaux, entraînant une gastroentérite hémorragique [92].

Conclusion

Les énormes quantités de colorants et de métaux lourds déversés dans l'environnement constituent un enjeu majeur. Ces polluants provoquent des dommages irréversibles aux écosystèmes et à la santé humaine.

Divers techniques et procédés ont été élaborés pour éliminer les contaminants organiques et inorganiques des milieux aqueux. Pour les besoins de notre recherche, deux procédés ont été utilisés : la photocatalyse hétérogène et l'adsorption. Ces procédés sont appréciés pour leur faible coût et leur simplicité de conception, mais aussi pour leur efficacité en matière d'élimination de substances polluantes.

CHAPITRE II
PHOTOCATALYSE HÉTÉROGÈNE

Introduction

Les procédés d'oxydation avancés (POA) identifient un certain groupe de procédés axés de façon générale sur l'utilisation du radical hydroxyle OH^\bullet dans le but de décomposer les substances organiques à caractère non biodégradable. Ces radicaux OH^\bullet sont de nature non-sélective dotés d'un pouvoir oxydant plus élevé que celui des oxydants conventionnels à savoir O_3 ou Cl_2 , les rendant ainsi aptes à réagir de manière efficace avec différents types de polluants organiques [93]. Parmi ces procédés, la photocatalyse hétérogène a prouvé son aptitude à décomposer un large éventail de substances, notamment les colorants [94].

Ce chapitre présente des notions sur la photocatalyse hétérogène en explorant son principe et son mécanisme, et fournit un aperçu sur le matériau et les semi-conducteurs employés.

II.1. PHOTOCATALYSE HÉTÉROGÈNE

II.1.1. Historique

Au cours de l'année 1972, Fujishima et Honda ont signalé la séparation photocatalytique de l'eau sur des électrodes de TiO_2 , inaugurant le début d'une nouvelle ère dans la photocatalyse hétérogène [95]. Depuis, les scientifiques ont investi des efforts significatifs afin de comprendre les processus fondamentaux tout en améliorant ce procédé. En effet, depuis quelques années, la photocatalyse hétérogène est en plein développement dans divers secteurs, en particulier celui de la purification des eaux polluées où de 1980 à 2010, le nombre de publications décrivant l'utilisation de ce procédé a des fins de désinfection et de dégradation de polluants a connu une augmentation significative (Figure II.1) [96].

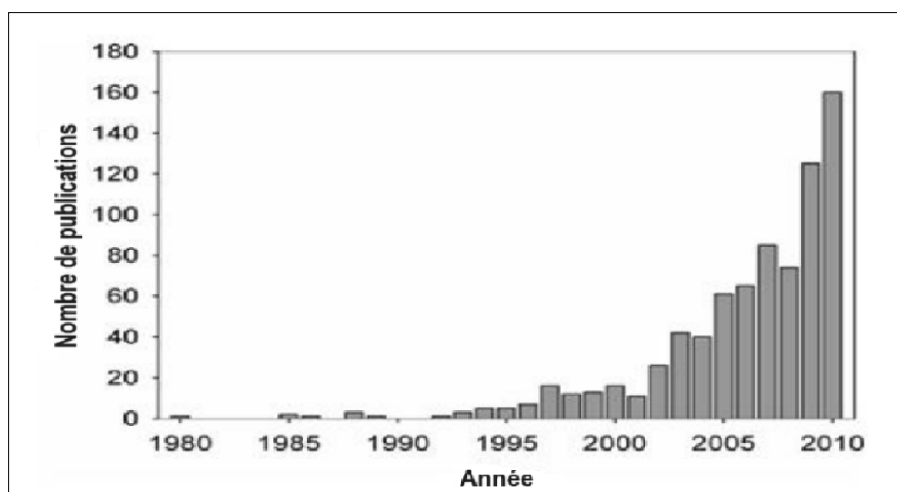


Figure II.1 : Nombre de publications concernant le traitement des eaux par photocatalyse de 1980 à 2010 [96].

II.1.2. Principe et mécanisme

La photocatalyse se définit comme un procédé au cours duquel une réaction chimique se déroule en présence d'un photocatalyseur et d'une irradiation lumineuse. Le photocatalyseur est donc une substance qui devient un catalyseur après absorption de la lumière. Les processus photocatalytiques hétérogènes sont généralement réalisés en utilisant des particules photocatalytiques semi-conductrices en suspension ou immobilisées sur un support en milieu aqueux ou gazeux et irradiées par une lumière monochromatique ou polychromatique d'une énergie équivalente ou supérieure à celle de la bande interdite du matériau photocatalytique utilisé.

Le mécanisme de la photocatalyse hétérogène, illustré par la figure II.2, comporte cinq étapes indépendantes :

- Migration de la substance polluante depuis la phase liquide vers la surface du photocatalyseur.
- Adsorption des substances polluantes sur la surface du photocatalyseur.
- Réactions d'oxydo-réduction de la phase adsorbée grâce aux charges e^- et h^+ .
- Libération des produits par désorption.
- Migration des produits de la surface photocatalytique à la phase liquide [97].

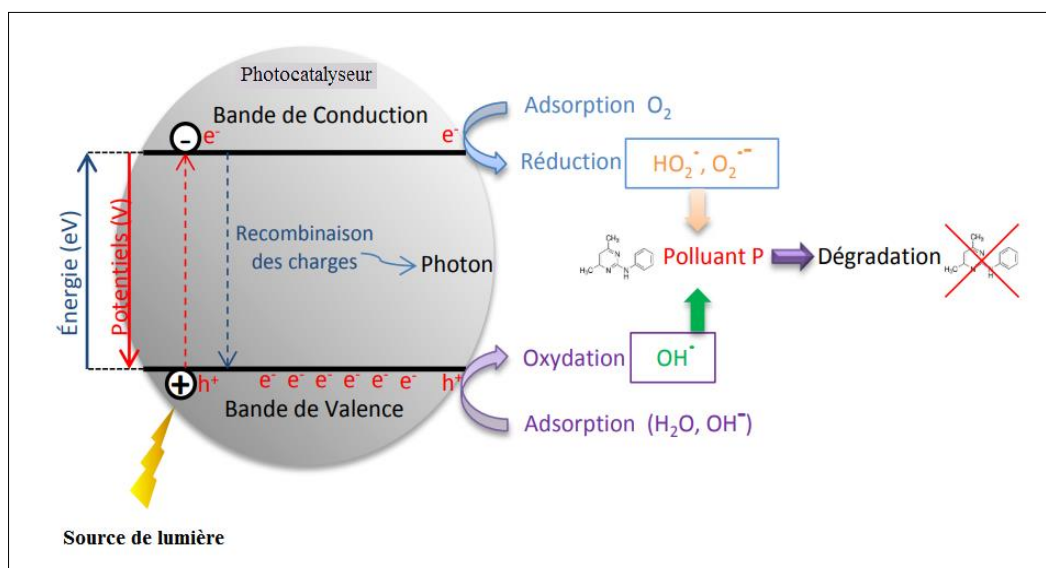


Figure II.2 : Représentation schématique du mécanisme de la photocatalyse hétérogène [98].

L'absorption du photon avec une énergie équivalente ou plus élevée que celle de la bande interdite du semi-conducteur entraîne la création d'un trou de la bande de valence (h^+) ainsi que d'un électron de la bande de conduction (e^-).

Les h^+ et e^- photogénérés ont un pouvoir d'oxydation et de réduction puissant, produisant ainsi plusieurs espèces réactives de l'oxygène (ROS). Parmi ces ROS, le radical hydroxyle formé par le trou lors de l'oxydation de l'eau de surface est le principal réactif responsable de l'oxydation des substances organiques jusqu'à leur minéralisation totale produisant ainsi du CO_2 et H_2O [99].

Les électrons réagissent le plus souvent avec l' O_2 dissous et forment des radicaux superoxydes. Ils peuvent ensuite réagir et produire des OH^\bullet et contribuer ainsi à l'oxydation des matières organiques [100].

II.1.3. Les espèces réactives de l'oxygène (ROS)

Les principaux ROS générés par la photocatalyse sont les suivants :

- ❖ **Les radicaux hydroxyles :** Le radical hydroxyle (OH^\bullet) est une espèce chimique formée d'un atome d'oxygène et d'un atome d'hydrogène, avec un électron célibataire sur son orbitale externe. Son potentiel redox standard est très élevé en comparaison avec l'électrode de référence de l'hydrogène, ce qui en fait de lui l'un des oxydants les plus puissants en milieu aqueux. En outre, le radical hydroxyle présente des caractéristiques de non-sélectivité envers les substances organiques. Il ne génère pas de pollution secondaire et il n'est ni nocif ni corrosif à l'égard des équipements [101].
- ❖ **Les radicaux superoxydes :** Les semi-conducteurs dont le bord CB est plus négatif que le potentiel $O_2/O_2^{\bullet-}$ peuvent transférer des électrons aux molécules d'oxygène, créant ainsi des radicaux superoxydes. Du fait de leur capacité d'oxydation modérée et de leur longue durée de vie, les $O_2^{\bullet-}$ peuvent se propager sur de longues distances et catalyser des réactions d'oxydation au-delà de la surface du catalyseur [102]. La réactivité du radical superoxyde ($O_2^{\bullet-}$) est généralement limitée, ce qui suggère qu'il n'a pas d'impact significatif dans le comportement du mécanisme photocatalytique [103].
- ❖ **Le peroxyde d'hydrogène :** Un peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) est une molécule très stable qui peut être générée en milieu aqueux par l'oxydation et la réduction de H_2O et O_2 [102]. Il possède la capacité d'oxyder directement les molécules organiques, étant un oxydant plus puissant que l'oxygène. De plus, son activation des liaisons fortes, telles que les liaisons insaturées sp^2 C-H du benzène, peut conduire à une minéralisation totale, en raison de la décomposition du H_2O_2 en radicaux hydroxyles (OH^\bullet) [104].

II.1.4. Domaines d'application de la photocatalyse

La photocatalyse peut être appliquée dans les secteurs suivants :

II.1.4.a. Production de carburant

La production de carburant par photocatalyse implique deux processus principaux : la division photocatalytique de l'eau dans le but de produire de l'hydrogène et la réduction photocatalytique du CO₂ pour produire des carburants à base d'hydrocarbures. Ces réactions, typiques de la photocatalyse, commencent par l'absorption de la lumière, suivie par la dissociation et le transfert des porteurs de charge, conduisant finalement à des réactions redox de surface dans lesquelles le H₂O ou le CO₂ sont réduits par les électrons photogénérés [105].

La division de l'eau et la réduction du CO₂ sont toutes les deux des réactions chimiques ascendantes, qui entraînent une augmentation de l'énergie libre de Gibbs. De ce fait, le principal problème de ces deux types de réactions est le faible rendement du processus [106].

Les deux réactions utilisent également des matériaux photocatalytiques similaires puisque les valeurs des potentiels d'oxydoréduction pour la réduction du CO₂ et du H₂O sont proches [107] et ont tendance à utiliser des co-catalyseurs. Les co-catalyseurs à nanoparticules (le plus souvent des métaux nobles) sont utilisés pour fournir des sites actifs et réduire l'énergie d'activation de la réaction [108].

II.1.4.b. Réactions de synthèse chimique

La photocatalyse a trouvé des applications dans la synthèse chimique, offrant des avantages tels que des conditions de réaction plus douces, des températures de synthèse réduites et la substitution de réactifs toxiques ou coûteux, selon le type de réaction [109]. Des études récentes ont exploré son potentiel dans la réalisation de diverses réactions chimiques ou en combinaison avec la métallocatalyse, l'organocatalyse, etc. [110].

La photocatalyse a élargi le champ des transformations et amélioré les conditions de réaction dans diverses réactions chimiques, avec des avantages allant de l'augmentation à la transformation [109]. Divers matériaux photocatalytiques, y compris ceux couramment utilisés comme le dioxyde de titane [111] et le nitrure de carbone [112], peuvent être employés à ces fins.

II.1.4.c. Élimination des pathogènes

La photocatalyse étend son utilité à la désinfection de l'eau et s'avérant efficace non seulement contre les bactéries [113] mais aussi contre les virus [114]. Cette capacité amène à considérer la photocatalyse comme un moyen viable de garantir la pureté de l'eau potable dans les nations en voie de développement. Alors que les nations développées se débattent avec le maintien des infrastructures existantes et le traitement des effluents, la principale préoccupation des régions en développement est d'éradiquer les micro-organismes pathogènes afin de garantir la sûreté de l'eau potable [115].

Malgré des expériences réussies au laboratoire, la désinfection photocatalytique à l'échelle industrielle fait face à des contraintes pratiques, l'application de la photocatalyse à des fins de désinfection est donc limitée [113].

II.1.4.d. Dégradation des polluants

L'exploration de divers photocatalyseurs pour la dégradation des polluants et en particulier les colorants a été étudiée en profondeur. En ce qui concerne les matériaux, les défis à relever sont les mêmes que ceux qui se posent pour toute autre application photocatalytique. Un photocatalyseur efficace doit présenter une absorption importante de la lumière, une recombinaison minimale des charges photogénérées et un transfert efficace des charges vers les réactifs.

L'intérêt pour la dégradation des colorants est justifié par le volume important de colorants rejetés par diverses industries, notamment l'industrie textile.

II.1.4.e. Purification de l'air

Outre le traitement des eaux polluées, la photocatalyse promet également le traitement de l'air. Les polluants ciblés sont les NO_x , les SO_x , le CO, le H_2S et les composés organiques volatils (COV). Contrairement au traitement de l'eau et à la production de carburant, la photocatalyse est considérée comme économiquement et technologiquement viable pour le traitement de l'air [116].

II.1.5. Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène

Les facteurs clés qui influencent le mécanisme de dégradation photocatalytique sont les suivants :

II.1.5.a. Le dosage du photocatalyseur

La concentration idéale du photocatalyseur varie en fonction des paramètres expérimentaux et de la conception du photoréacteur. La vitesse de dégradation photocatalytique est proportionnelle au dosage du photocatalyseur jusqu'à atteindre un seuil maximal [117]. Au-delà de ce seuil se produit un effet d'écran entre les particules, causé par une élévation de la turbidité de la suspension et de l'opacité, ce qui couvre une section de la surface photosensible et affecte négativement le taux de dégradation.

II.1.5.b. Le pH de la solution

Le pH de la solution a un impact significatif sur la surface du photocatalyseur, modifiant ainsi la double couche électrique à la surface solide-liquide et de ce fait la position des bandes de conduction et de valence [118]. Cette modification altère les mécanismes d'adsorption-désorption et les paires photogénérées (h^+ et e^-) à la surface du semi-conducteur [119].

Des études ont établi qu'une augmentation de pH (> 10) entraîne une amélioration de l'efficacité photocatalytique, en raison de la génération élevée de OH^\bullet [120]. Ainsi, le pH de la solution tient une fonction essentielle dans le processus de dégradation des colorants, notamment à travers : une oxydation, une attaque directe du radical hydroxyle et une réduction directe par l'électron de la bande de conduction.

II.1.5.c. La concentration initiale en polluant

Dans la réaction photocatalytique, la performance de la dégradation est influencée par la concentration de la solution à traiter. Il est communément reconnu que, sous des conditions expérimentales similaires, une élévation de la concentration initiale d'un polluant entraîne une diminution de l'efficacité de dégradation.

Conformément à des études récentes, un accroissement de la concentration du polluant provoque une augmentation de l'adsorption de ses molécules sur la surface du photocatalyseur. De ce fait, la quantité d'espèces réactives comme les radicaux OH^\bullet permettant la dégradation du polluant augmente également [121]. Toutefois, lorsque des molécules de polluant remplacent ou couvrent les sites actifs à la surface du catalyseur, la

génération de radicaux OH^{\bullet} est diminuée [122]. Une autre raison potentielle est l'effet d'écran du colorant lui-même. À des concentrations élevées de colorant, une grande quantité de lumière pourrait être absorbée par les molécules du colorant au lieu de celles du photocatalyseur, entraînant ainsi une réduction de l'efficacité de la réaction catalytique dans la mesure où la concentration des espèces OH^{\bullet} est réduite [123].

La vitesse de la réaction est aussi affectée par ce facteur, cette dernière augmente proportionnellement à la concentration du polluant, jusqu'à atteindre un certain seuil. Effectivement, lorsque la concentration initiale du polluant augmente, il en va de même pour les concentrations des sous-produits, entraînant ainsi une réduction de la vitesse de dégradation. À ce stade, se produit une adsorption compétitive entre tous ces composés, limitant ainsi l'efficacité du procédé [124, 125].

II.1.5.d. La température

Il y a eu de nombreuses études sur la relation entre la réaction photocatalytique et la température de la solution [126]. Grâce à l'activation photonique, les systèmes photocatalytiques fonctionnent à température ambiante et ne nécessitent pas de chauffage supplémentaire. Cependant, la hausse de la température de la solution intensifie les collisions entre les molécules, qui de ce fait, augmente la vitesse de la réaction [127].

II.1.5.e. La sources lumineuses

Les photocatalyseurs peuvent être excités par trois types de lumière (UV, visible et quasi infrarouge) selon l'énergie de leur bande interdite. La source lumineuse peut être naturelle ou artificielle. Une source de lumière artificielle employée dans plusieurs laboratoires provient des photons émis par des lampes. Cette approche a prouvé son efficacité pour l'activation des catalyseurs, cependant ce type de traitement à grande échelle implique généralement une très forte consommation d'énergie. Pour y remédier, les scientifiques ont étudié l'option d'exploiter la lumière solaire au bénéfice de la photocatalyse. Le seul problème est que seuls 3 à 5 % du rayonnement UV du soleil parvient à la terre [128]. Au cours des dernières années, les travaux de recherche se sont tournés vers la conception et la mise au point de photocatalyseurs actifs à la lumière visible, étant donné que la lumière visible représente 44 % de l'ensemble du spectre solaire [113].

II.1.5.f. L'oxygène

La présence d'oxygène joue un rôle crucial dans l'optimisation du processus photocatalytique. Il agit comme un capteur d'électrons, favorisant le captage des électrons dans la bande de conduction, évitant de ce fait la recombinaison électron-trou qui constitue un facteur limitant en termes d'efficacité globale de la photocatalyse [121].

Des études ont révélé que l'efficacité photocatalytique s'améliore considérablement avec une quantité accrue d'oxygène dans le milieu [129]. Par contre le processus photocatalytique s'arrête lorsque tout l'oxygène est consommé [130].

II.2. PHOTOCATALYSEURS

Un photocatalyseur est un matériau capable de déclencher et d'accélérer des réactions chimiques spécifiques lorsqu'il est exposé à la lumière, conduisant ainsi à la décomposition des substances nocives. Le choix du photocatalyseur doit être méticuleux pour garantir son efficacité.

II.2.1. Types de photocatalyseurs

On distingue deux types de photocatalyseurs :

- ❖ **Les photocatalyseurs à un seul matériau** : dont les recherches sont de moins en moins populaires ces dernières années, principalement en raison des difficultés à obtenir simultanément une bande interdite étroite, des alignements de bandes d'énergie favorables et de faibles pertes de recombinaison dans un seul matériau.
- ❖ **Les photocatalyseurs à hétérojonction de semi-conducteurs** : ils sont utilisés dans le but d'élargir l'absorption de la lumière dans la gamme visible, mais sans l'inconvénient d'une recombinaison accrue. Ce type de photocatalyseur présente généralement de meilleures performances que les photocatalyseurs à un seul matériau.

II.2.2. Les semi-conducteurs

Un semi-conducteur est un matériau doté d'une structure cristalline caractérisé par des propriétés de conductivité électrique situées entre celles des isolants et des conducteurs. Il est possible que ces propriétés changent sur plusieurs échelles de grandeur en réponse à des variables incluant la température, l'irradiation et l'existence de contaminants [131].

Les semi-conducteurs sont couramment utilisés comme photocatalyseurs grâce à leur capacité à absorber les rayonnements lumineux pour photogénérer des paires électron/trou.

Les sulfures métalliques et les oxydes de métaux de transition comptent parmi les semi-conducteurs les plus couramment employés dans le domaine de la photocatalyse.

La structure électronique d'un semi-conducteur se distingue par l'existence de deux niveaux d'énergie différents : la bande de conduction (CB) et la bande de valence (VB).

La bande de valence fait référence à des états d'énergie occupés, remplis d'électrons retenus par des liaisons chimiques entre les différents atomes du semi-conducteur, tandis que la bande de conduction est caractérisée par des zones d'énergie inoccupées. L'écart énergétique entre la bande de conduction et la bande de valence représente la bande interdite. Les positions de la VB et de la CB et l'ampleur de la bande interdite déterminent la capacité d'absorption de la lumière et les propriétés d'oxydoréduction d'un semi-conducteur [132].

Les semi-conducteurs employés dans le cadre de cette étude sont le ZnO, le CuO et le CaO.

II.2.2.a. L'oxyde de zinc (ZnO)

Le ZnO, ou oxyde de zinc, est un matériau non toxique et largement disponible dans la nature. Les dérivés du ZnO trouvent leur utilité dans divers domaines d'application. Récemment, ce matériau a gagné en popularité dans le domaine de la photocatalyse hétérogène en raison de son prix abordable, de sa stabilité remarquable et de son énergie de gap de 3.37 eV.

Dans plusieurs études, le ZnO a montré une efficacité photocatalytique notable. Cependant, il présente quelques inconvénients. En raison de sa large bande interdite, il ne peut être excité qu'avec une irradiation UV, limitant ainsi son utilisation. De plus, la recombinaison rapide des charges (électron-trou) photogénérées entrave la réaction de la photocatalyse [133].

Les chercheurs ont consacré plusieurs années à l'optimisation des performances photocatalytiques du ZnO en explorant diverses approches telles que le dopage et la création d'hétérojonctions.

II.2.2.b. L'oxyde de cuivre (CuO)

Le CuO, ou oxyde de cuivre est classé comme un semi-conducteur de type « p » possédant une bande interdite de 1,4 eV et un gap indirect, Il est capable d'absorber une vaste partie du spectre solaire dans la gamme visible [134].

Le CuO a suscité l'intérêt de la communauté scientifique grâce à ses nombreuses applications potentielles dans différents secteurs du fait de sa stabilité chimique, son caractère non toxique, son coût de production abordable et son indice de réfraction élevé.

Lio et Flytzani-Stephanopoulos ont été les premiers à introduire des systèmes catalytiques à base de CuO, en vertu de leur efficacité catalytique élevée à l'égard de diverses réactions chimiques [135].

D'après les travaux de Sekhar C. Ray, Le CuO peut être produit en utilisant le précurseur de cuivre $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et en jouant sur la température de calcination [136].

II.2.2.c. L'oxyde de calcium (CaO)

Le CaO, est l'unique oxyde identifié du calcium, il se présente comme une substance alcaline qui a été utilisée depuis plusieurs années. On croit que le CaO est l'un des plus anciens produits chimiques connus de la race humaine.

Le CaO à un comportement semi-conducteur à haute température. Il est connu pour sa large bande interdite et sa faible activité photocatalytique. Une modification de sa structure ou de sa surface est donc nécessaire pour améliorer ses performances. Le CaO peut être obtenu à partir de plusieurs sources, y compris les coquilles d'œufs [137].

II.2.3. Hétérojonction des semi-conducteurs

Afin d'amplifier la photo-efficacité des semi-conducteurs, plusieurs approches ont déjà été développées. Ces approches sont principalement basées sur la modification des propriétés électroniques intrinsèques et sur l'ingénierie de la bande interdite [138].

La stratégie la plus efficace consiste à coupler deux semi-conducteurs ayant des énergies de bande interdite différentes pour créer une hétérostructure semi-conducteur/semi-conducteur, également appelée hétérojonction des semi-conducteurs. Cette méthode permet de favoriser la séparation des charges et minimiser ou inhiber la recombinaison des porteurs de charge afin d'améliorer l'activité photocatalytique.

L'hétérojonction des semi-conducteurs est considérée comme une méthode prometteuse pour développer un photocatalyseur à haute efficacité, activé par la lumière visible. En effet, la formation d'hétérojonctions est cruciale pour influencer les caractéristiques optiques, ce qui aboutit à une meilleure efficacité photocatalytique des semi-conducteurs à bande interdite étendue. Du fait de leurs bandes interdites étendues, ces matériaux absorbent uniquement les radiations de haute énergie, telles que les UV. Pour élargir leur gamme spectrale jusqu'au domaine visible, il est essentiel de les combiner avec un autre semi-conducteur dont la bande interdite est moins élevée.

L'hétérojonction permet également de compenser les inconvénients des composants individuels et d'induire un effet synergique tel qu'une séparation de charge efficace et une amélioration de la photostabilité [139].

II.2.4. Méthode hydrothermale et traitement thermique

Il existe plusieurs méthodes qui permettent la mise au point des photocatalyseurs à hétérojonction de semi-conducteurs, la méthode hydrothermale suivie du traitement thermique présente la technique la plus rentable et la plus facile à réaliser.

La synthèse hydrothermale est un procédé qui exploite des réactions en phase hétérogène ou homogène dans un milieu aqueux à haute température, permettant ainsi d'obtenir directement des poudres d'oxydes dont la distribution granulométrique est étroite [140]. Dans différents cas, les mécanismes hydro-thermiques varient les uns des autres et les paramètres changent en fonction des matériaux et précurseurs employés.

La méthode choisie dans le contexte de cette étude consiste à dissoudre en solution un ou plusieurs précurseurs tels que le $ZnCl_2$ ou $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ avec le matériau choisi, dans des conditions prédéfinies. Après imprégnation, le matériau est transféré dans un four à mufler afin de recevoir un traitement thermique à une température et une durée déterminées. Le traitement thermique permet la formation des oxydes souhaités.

Cette technique présente plusieurs avantages notamment les coûts réduits des équipements, d'énergie et des précurseurs. Les poudres obtenues sont bien homogènes et présentent peu d'agglomérats, facilitant ainsi leur dispersion dans le milieu liquide [141].

II.2.5. Généralités sur les coquilles d'œufs

Chaque année, une quantité considérable de 8 millions de tonnes de déchets de coquilles d'œufs (ES) est générée. Malheureusement, la plupart de ces déchets sont simplement jetés en décharge sans aucun traitement préalable, ce qui engendre un sérieux problème environnemental [13]. Des efforts de recherche ont été entrepris pour valoriser les coquilles d'œufs dans divers domaines d'application tels que les engrais, les additifs alimentaires et l'adsorption des polluants [142].

La coquille d'œuf est majoritairement composée de carbonate de calcium (94%) avec une petite quantité de composants organiques, environ 2.3%, incorporé dans la portion minéralisée. Elle renferme 58% de carbonate et 37.5% de calcium ainsi que des traces de magnésium et de phosphore qui est localisé principalement dans les couches externes [143].

En tant que telle, la coquille d'œuf est reconnue comme la principale source naturelle de calcium [144].

L'analyse de la couche extérieure des coquilles d'œufs révèle leur aspect poreux, ce qui les rend des matériaux adsorbants efficaces. Leur emploi dans le traitement et la purification des eaux revient à traiter les polluants par un bio-déchets, rendant ainsi le processus à la fois rentable, efficace et écologique.

Durant les dix dernières années, les coquilles d'œufs ont été employées efficacement comme adsorbant dans le traitement des eaux. Cependant, au cours des années récentes, les adsorbants chimiquement modifiés ont attiré une attention croissante. Des efforts ont été déployés pour transformer les coquilles afin d'optimiser leur capacité adsorptive ou de les rendre sélectives. Cependant, peu de recherches ont envisagé le développement d'un photocatalyseur à partir de ce déchet largement disponible.

Conclusion

La photocatalyse hétérogène est une technologie verte permettant la dégradation rapide et efficace de nombreux contaminants.

Les déchets des coquilles d'œufs représentent une source négligée et pourtant riche en CaO. L'élaboration d'un photocatalyseur efficace en utilisant ce biomatériau peu coûteux et largement disponible est considéré comme un pas en avant vers l'économie circulaire et la valorisation de la biomasse.

La fabrication d'un système à hétérojonction est une approche prometteuse pour obtenir une séparation efficace des paires électron-trou, et donc un rendement plus élevé.

CHAPITRE III

ADSORPTION ET BIO-ADSORBANTS

Introduction

La technologie d'adsorption est considérée présentement comme l'une des techniques de séparation les plus prisées, notamment au sein de celles qui ne dépendent pas de l'équilibre entre la phase vapeur et la phase liquide. L'application de cette technologie ne se limite pas qu'à des fins de séparation, elle est aussi utilisée dans le stockage de gaz, qui s'appuie sur la capacité des adsorbants à emprisonner les gaz sans recourir à l'adsorption sélective. Pendant une longue période, divers matériaux adsorbants, tels que le charbon actif, ont été employés dans le traitement des eaux résiduelles. Les bio-adsorbants ont suscité récemment beaucoup d'attention du fait de leur disponibilité, de leur caractère respectueux de l'environnement et de la possibilité de les produire en utilisant des ressources renouvelables comme les déchets agricoles qui résultent des procédés industriels à grande échelle. La valorisation de ces déchets de l'industrie alimentaire et des déchets agricoles est privilégiée pour garantir la protection de la santé et de l'environnement d'éventuelles conséquences néfastes.

Ce chapitre présente le phénomène d'adsorption, ainsi que les bases théoriques concernant sa modélisation. Une introduction aux bio-adsorbants et aux matériaux lignocellulosiques est aussi fournie.

III.1. ADSORPTION

III.1.1. Historique de l'adsorption

Identifié par Fontana en 1777, le phénomène d'adsorption se base sur l'observation qu'il a faite de la possibilité de stockage d'importantes quantités de gaz à partir du refroidissement de charbon fraîchement calciné. Les premières recherches systématiques sur ce phénomène ont été lancées en 1814 grâce aux contributions de Saussure, qui a démontré que divers gaz pouvaient être emprisonnés dans des matériaux poreux tels que le charbon et le liège. Il a également émis l'hypothèse que la capacité de stockage est proportionnelle à la surface spécifique de l'échantillon. En 1843, Mitscherlich a souligné l'importance des pores et de la surface spécifique et a établi le concept de volume poreux, expliquant ainsi que ces derniers sont des facteurs déterminants dans le processus d'adsorption. En 1881, le mot "adsorption" a été introduit pour la première fois afin de décrire le processus de fixation des molécules de gaz ou de liquide (adsorbat) à la surface d'un solide (adsorbant) [145]. Depuis cet événement, la technologie de séparation par adsorption a gagné une importance considérable.

III.1.2. Définition de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface, qui se déroule à l'interface adsorbat/adsorbant, où il est possible d'observer la fixation des molécules contenues dans les rejets liquides ou gazeux à la surface d'un solide [146]. La figure III.1 représente une illustration schématique de ce processus. Le phénomène d'adsorption est rapide et met en équilibre la substance encore en solution et la substance adsorbée. L'équilibre est influencé par la concentration du soluté et par la surface spécifique de l'adsorbant. Tous les composés dissous, ionisés ou non, ainsi que toutes les surfaces solides sont affectées par ce phénomène [147]. A ne pas confondre le mot adsorption avec celui d'absorption où le fluide s'infiltré au sein du solide [148].

En outre, l'adsorption fait partie des méthodes de traitements les plus utilisées dans la purification des eaux, elle repose sur une adsorption sélective des contaminants par l'adsorbant due à des interactions spécifiques entre les polluants adsorbés et la surface du matériau adsorbant [149].

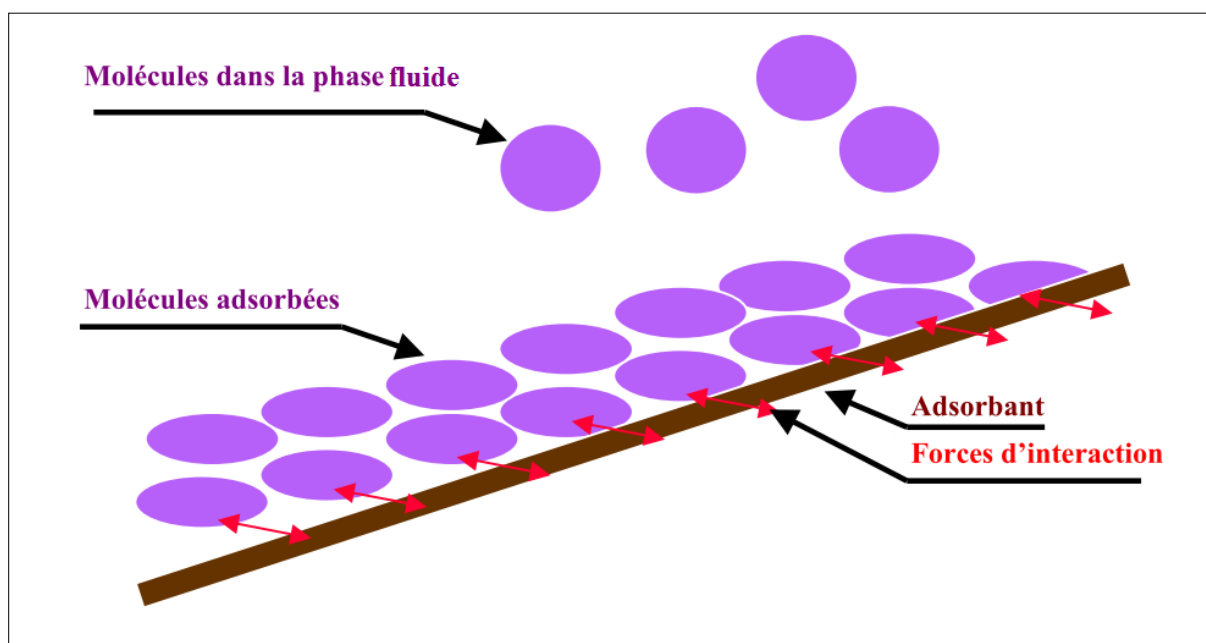


Figure III.1 : Représentation schématique du phénomène d'adsorption.

III.1.3. Types d'adsorption

Pendant le processus d'adsorption, deux catégories de forces influent sur les interactions entre le solide (adsorbant) et le fluide (adsorbat). Selon la nature de ces forces, on distingue deux types d'adsorption: la physisorption, également appelée adsorption physique, et la chimisorption, appelée adsorption chimique [150].

III.1.3.a. Adsorption physique (Physisorption)

A la différence des ions, les molécules sont électriquement neutres, ce qui implique l'absence d'interactions électrostatiques entre elles. Toutefois, des forces d'interaction minime, appelées forces de Van der Waals, existent entre les molécules [151]. Ces forces sont responsables du phénomène d'adsorption physique. Les énergies de liaison impliquées dans ce type d'adsorption sont relativement faibles [149]. La physisorption est rapide puisqu'elle ne nécessite aucune énergie d'activation. Une autre caractéristique de ce type d'adsorption est que le mécanisme est réversible, ce qui veut dire que les molécules adsorbées peuvent être désorbées par la réduction de la pression ou l'augmentation de la température [152].

III.1.3.b. Adsorption chimique (Chimisorption)

À la différence de la physisorption, la chimisorption se caractérise par la formation de liaisons chimiques covalentes entre l'espèce adsorbée et les atomes de surface de l'adsorbant, établissant ainsi une véritable interaction chimique. Ces liaisons sont spécifiques, ne pouvant se produire qu'entre des éléments possédant une configuration électronique compatible. On considère la chimisorption comme achevée à l'instant où tous les centres actifs existants à la surface de l'adsorbant ont formé une liaison avec les molécules de l'adsorbat [153].

La chimisorption est un phénomène souvent irréversible, caractérisé par des énergies d'interactions trop élevées [150]. Le tableau III.1 révèle la distinction entre les deux types d'adsorption.

Tableau III.1 : Différence entre la physisorption et la chimisorption [154].

Caractéristiques	Adsorption physique	Adsorption chimique
Vitesse du processus	En général rapide	Appréciable
Réversibilité	Réversible	Réversible et irréversible
Existence d'énergie d'activation	Rarement	Oui
Nature de la couche	Mono et multicouches	Monocouche seulement
Existence de transfert d'électrons	Pas de transfert d'électrons	Transfert d'électrons

III.1.4. Mécanisme de l'adsorption

Ces deux types d'adsorption doivent être complétés par le phénomène de diffusion résultant de la forme et de la structure de la particule solide. La fixation d'un polluant sur un adsorbant se déroule en quatre étapes comme illustré dans la figure III.2 :

- ❖ **Etape 1** : Transfert du soluté de la phase liquide vers le film liquide entourant la particule adsorbante.
- ❖ **Etape 2** : Transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains (diffusion externe).
- ❖ **Etape 3** : Transfert de la surface vers les sites adsorbants (diffusion interne).
- ❖ **Etape 4** : Adsorption du soluté dans le réseau microporeux. Après adsorption, la molécule est perçue comme étant fixe [155].

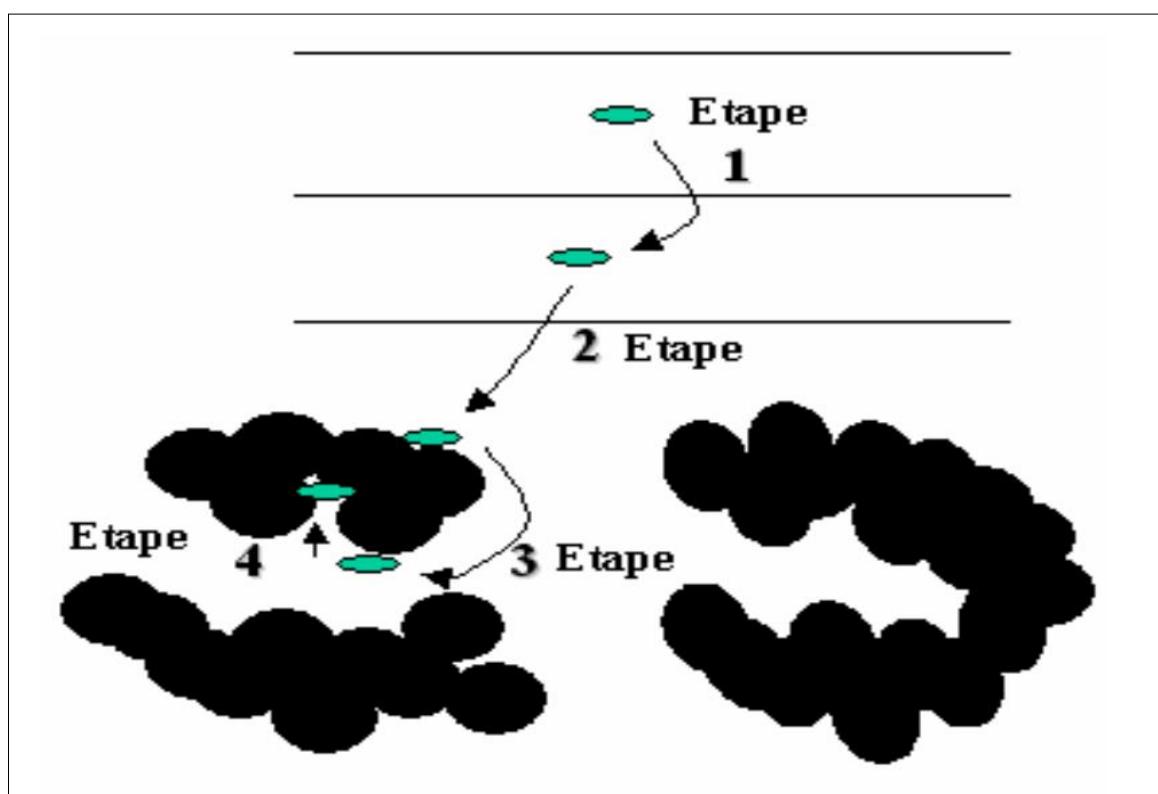


Figure III.2 : Différentes étapes de transfert d'un adsorbat lors de son adsorption sur un adsorbant poreux [156].

III.1.5. Facteurs influençant le phénomène d’adsorption

L’équilibre d’adsorption entre un adsorbant et un adsorbat est tributaire de nombreux paramètres, les plus importants étant récapitulés dans le tableau III.2.

Tableau III.2 : Facteurs affectant le phénomène d’adsorption.

Facteurs	Influences
Nature de l’adsorbat	★ Plus une substance est peu soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée [157].
Nature de l’adsorbant	★ Tout matériau solide a le potentiel d’agir comme un adsorbant [157].
Surface spécifique	★ L’adsorption lui est proportionnelle [158]. ★ La cinétique d’adsorption est dépendante de la surface externe des particules.
Température	★ Une augmentation de température lors d’une physisorption favorise le phénomène de désorption. ★ Une augmentation de température lors d’une chimisorption favorise la cinétique d’adsorption [159].
Taille des pores	★ La taille des pores joue un rôle plus crucial lors de l’adsorption des substances dissoutes, que lors de l’adsorption des gaz, car les particules des substances dissoutes peuvent présenter une gamme de tailles plus large que celles des particules de gaz.
Potentiel d’hydrogène (pH)	★ La variation de pH affecte la charge de la surface de l’adsorbant, le taux d’ionisation, ainsi que la spéciation de l’adsorbat [160]. ★ Les meilleurs résultats pour l’adsorption des substances acides sont obtenus dans la majorité des cas aux pH les plus faibles [159].
Les mélanges	★ Ils ont la capacité de faciliter ou entraver l’adsorption. ★ Ils forment la matrice de la solution, qui peut retenir ou éliminer l’adsorbat [157].
Polarité	★ Un soluté polaire aura une plus grande affinité pour le solvant que pour l’adsorbant [161, 162].

III.1.6. Mode d'adsorption

Il y a différents modes d'adsorption, le plus couramment employé étant la méthode en mode statique (batch). Dans un contexte industriel, où de grands volumes d'eau doivent être traités, le mode dynamique en colonne ouverte est souvent préféré.

III.1.6.a. Adsorption en mode statique (batch)

Cette méthode statique est privilégiée pour sa simplicité, sa rapidité et sa facilité d'application, ce qui en fait également la méthode adoptée pour ce travail. Elle s'effectue en trois phases successives, comme présenté par la figure III.3. Tout d'abord un volume fixe de solution à purifier est placé en contact avec une quantité spécifique d'adsorbant en respectant des conditions prédéfinies, y compris la température, la concentration, le pH, le temps d'agitation, etc. Ensuite, la solution est soumise à une étape de séparation par centrifugation, sédimentation ou simple filtration. Enfin, un dosage analytique est réalisé.

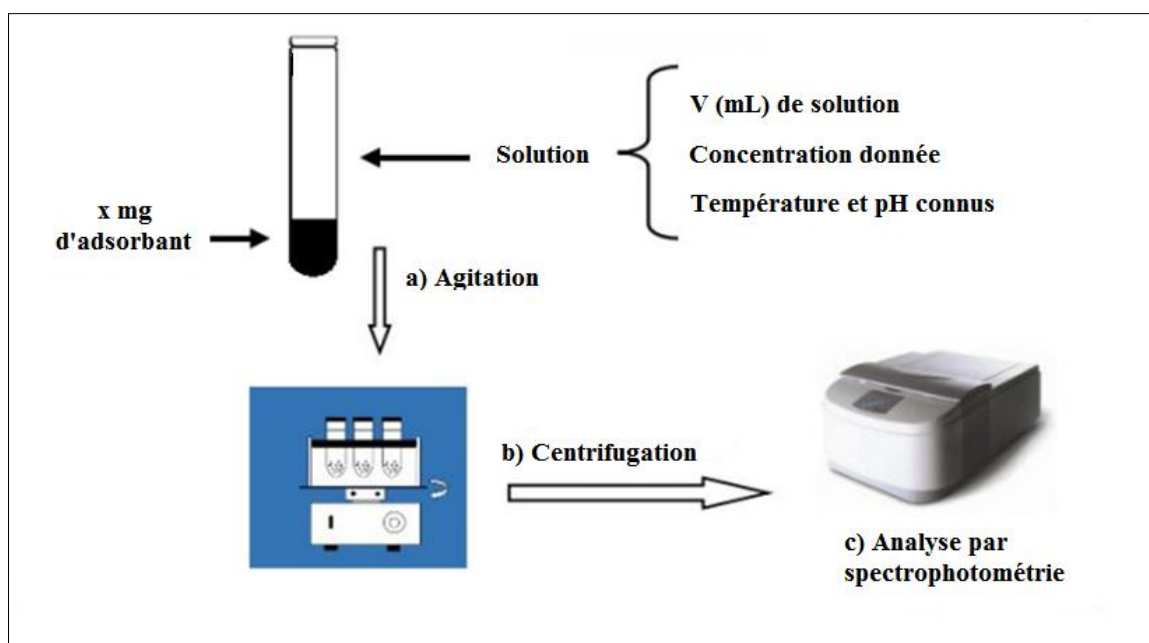


Figure III.3 : Mode d'adsorption statique (Batch).

À la fin de l'expérience, le taux d'élimination R(%) est déterminé en se basant sur la relation suivante :

$$R_{(\%)} = ((C_0 - C_t)/C_0) \times 100\% \tag{III.1}$$

La quantité adsorbée $Q_{(mg/g)}$ est calculée à partir de l'équation suivante :

$$Q_{(mg/g)} = ((C_0 - C_e/m)) \times V \tag{III.2}$$

- ♦ C_0 : Concentration initiale (mg/ L).
- ♦ C_e : Concentration à l'équilibre (mg/L).
- ♦ m : Masse de l'adsorbant (mg).
- ♦ V : Volume de l'adsorbat (L).

Ce mode permet de faire varier de nombreux facteurs (taille de particule, force ionique, concentration, masse, etc.) tout en garantissant des résultats reproductibles et simples à interpréter [163].

III.1.6.b. Adsorption en mode continu (dynamique)

Cette approche implique le passage d'une solution de concentration connue à travers un réacteur, puis la mesure de cette concentration à la sortie, comme illustré dans la figure III.4. L'équilibre est atteint lorsque la concentration en sortie est identique à celle en entrée.

L'adsorption en mode dynamique constitue une approche pratique, simple, efficace et fiable [164], cependant, il est essentiel de définir les conditions opérationnelles appropriées. La dimension des colonnes d'adsorption est influencée par des facteurs hydrodynamiques et physicochimiques comme le débit, le temps de séjour, l'affinité de l'adsorbant, la granulométrie, etc. La conception et l'optimisation des procédés d'adsorption en mode continu exigent une compréhension approfondie des comportements dynamiques des adsorbants [165].

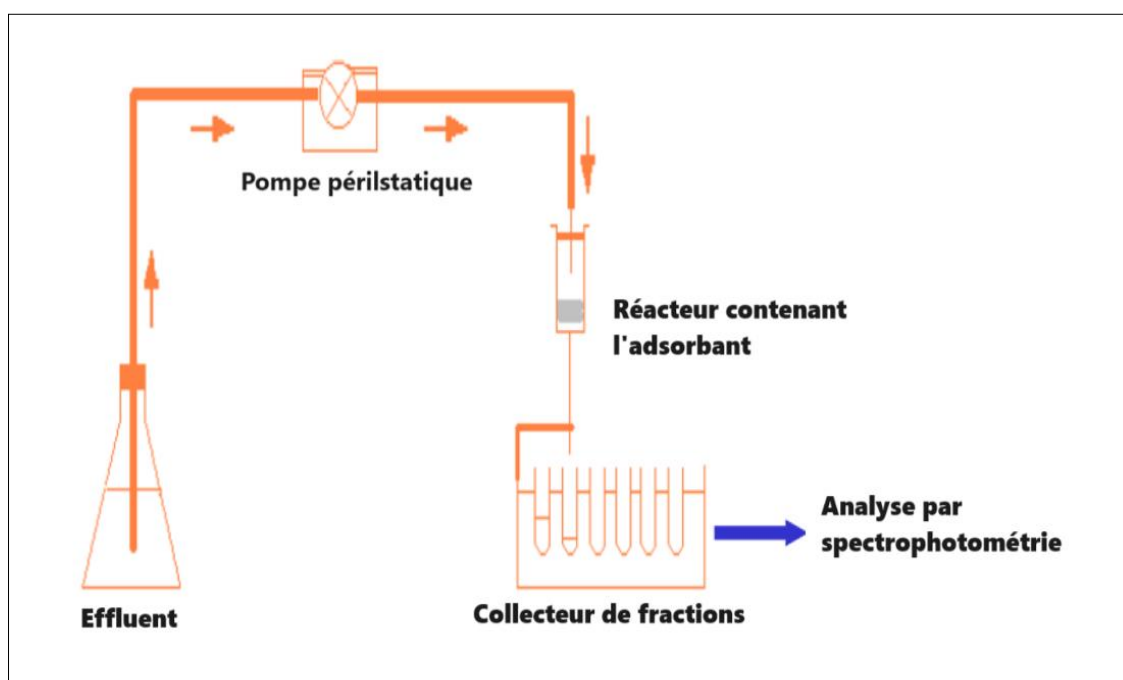


Figure III.4 : Mode d'adsorption continu (dynamique).

III.1.7. Cinétique d'adsorption

La compréhension approfondie de la cinétique d'adsorption revêt une importance pratique majeure afin de maximiser l'utilisation efficace d'un adsorbant lors d'un processus industriel [166]. La cinétique d'adsorption correspond à la variation de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact entre l'adsorbant et l'adsorbat [167]. La vitesse d'adsorption d'un soluté depuis une solution varie en fonction de divers paramètres, en particulier la nature de l'adsorbant et de l'adsorbat, ainsi que la vitesse d'agitation du milieu.

Traditionnellement, les cinétiques sont déterminées en mettant en contact des masses équivalentes d'adsorbant avec un volume constant de solution renfermant l'adsorbat à une concentration connue, pendant des durées variables et réparties dans différents flacons. Il est aussi envisageable de préparer une seule solution et de prélever des petits volumes à divers moments, à condition que le volume total prélevé soit un faible pourcentage du volume initiale de la solution [166].

III.1.8. Modélisation des cinétiques d'adsorption

Divers modèles cinétiques sont employés pour expliquer la fixation des polluants sur différents matériaux naturels. Parmi les modèles les plus fréquemment employés, on trouve :

III.1.8.a. Modèle du pseudo-premier ordre

Lors d'une réaction pseudo premier ordre, la vitesse d'adsorption est directement liée à $(q_e - q_t)$ et peut être exprimée par l'équation suivante :

$$dq/dt = K_1(q_e - q_t) \quad \text{(III.3)}$$

- ♦ K_1 : Constante de vitesse de pseudo-premier ordre (min^{-1}).
- ♦ q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).
- ♦ q_t : Quantité adsorbée à l'instant t (mg/g).

L'intégration de l'équation III.3 et l'application des conditions aux limites, nous permettent l'obtention de la forme intégrée suivante [168] :

$$\text{Ln}(q_e - q_t) = \text{Ln}q_t - K_1 \cdot t \quad \text{(III.4)}$$

La constante de vitesse k_1 et la quantité adsorbée à l'équilibre q_e peuvent être établies en analysant la pente et l'ordonnée à l'origine de la courbe $\text{Ln}(q_e - q_t)$ en fonction de t [169].

III.1.8.b. Modèle du pseudo-second ordre

La vitesse de réaction selon le modèle du pseudo-second ordre varie en fonction de la quantité adsorbée sur la surface de l'adsorbant et de celle adsorbée à l'équilibre. Ce modèle est exprimé par l'équation suivante :

$$dq/dt = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (III.5)$$

- ♦ K_2 : Constante de vitesse de pseudo-second ordre (g/mg.min).
- ♦ q_t : Quantité adsorbée à l'instant t (mg/g).
- ♦ q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

L'intégration de l'équation III.5 combinée à l'application des conditions aux limites, conduit à la forme intégrée suivante [168] :

$$t/q_t = 1/(K_2 \cdot q_e^2) + t/q_e \quad (III.6)$$

La quantité adsorbée q_e et la constante de vitesse K_2 peuvent être établies à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la courbe t/q_t en fonction de t [170].

III.1.9. Isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est une série de points illustrant la distribution d'un soluté entre deux phases en l'équilibre pour des paramètres donnés [171]. L'établissement des isothermes nous offre la possibilité d'estimer la quantité maximale retenue par le solide, ainsi que l'identification du type d'adsorption. La forme de la courbe d'isotherme peut varier significativement selon le couple adsorbant/adsorbat étudié. La figure III.5 nous montre le classement en quatre groupes principaux des isothermes en phase liquide/solide établi par Gilles et collaborateurs [172].

- ❖ **Isothermes de type (L) :** À faibles concentrations, ces isothermes affichent une concavité dirigée vers le bas, ce qui indique une réduction progressive du nombre des sites disponibles avec l'avancement de l'adsorption. Cette tendance apparaît lorsque les forces d'attraction entre les molécules sont verticalement orientées et que la concurrence d'adsorption entre le solvant et le soluté est réduite. Dans ces conditions, l'adsorption des molécules individuelles est assez forte pour rendre les interactions latérales négligeables [172].

- ❖ **Isothermes de type (S) :** A faible concentration, les isothermes de cette catégorie montrent une concavité orientée vers le haut. Les molécules adsorbées facilitent l'adsorption ultérieure d'autres molécules, engendrant ainsi un phénomène d'adsorption coopérative. Cela résulte des forces de Van der Waals, qui entraînent une attraction entre les molécules et les regroupant en îlots où elles se compriment mutuellement. Ce comportement est particulièrement marqué lorsque les molécules disposent d'un seul groupe fonctionnel et sont en forte concurrence d'adsorption avec le solvant [172].
- ❖ **Isothermes de type (H) :** La phase initiale de ce type d'isotherme présente une inclinaison approximativement verticale, indiquant une quantité adsorbée significative à une concentration pratiquement inexistante du soluté dans la solution. Ce phénomène se manifeste quand les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont extrêmement puissantes. On peut aussi observer ce type d'isotherme pendant l'adsorption de micelles ou de polymères issus des molécules de soluté [172].
- ❖ **Isothermes de type (C) :** Les isothermes de ce type se distinguent par la constance de leur répartition entre la solution et le substrat jusqu'à un plateau. La linéarité suggère que le nombre de sites libres demeure stable durant l'adsorption. Cela suggère que de nouveaux sites sont générés lors du processus d'adsorption. En d'autres termes, les isothermes de cette catégorie se forment quand les molécules de soluté peuvent modifier la texture du substrat par l'ouverture de pores n'ayant pas été ouverts auparavant par le solvant [172].

Au sein de chaque groupe principal, un plateau est visible, indiquant la création d'une couche monomoléculaire. Si l'adsorption continue d'augmenter au-dessus de ce plateau, cela pourrait indiquer une réorientation des molécules préalablement adsorbées, entraînant la création de multicouches ou la formation d'un film plus compact.

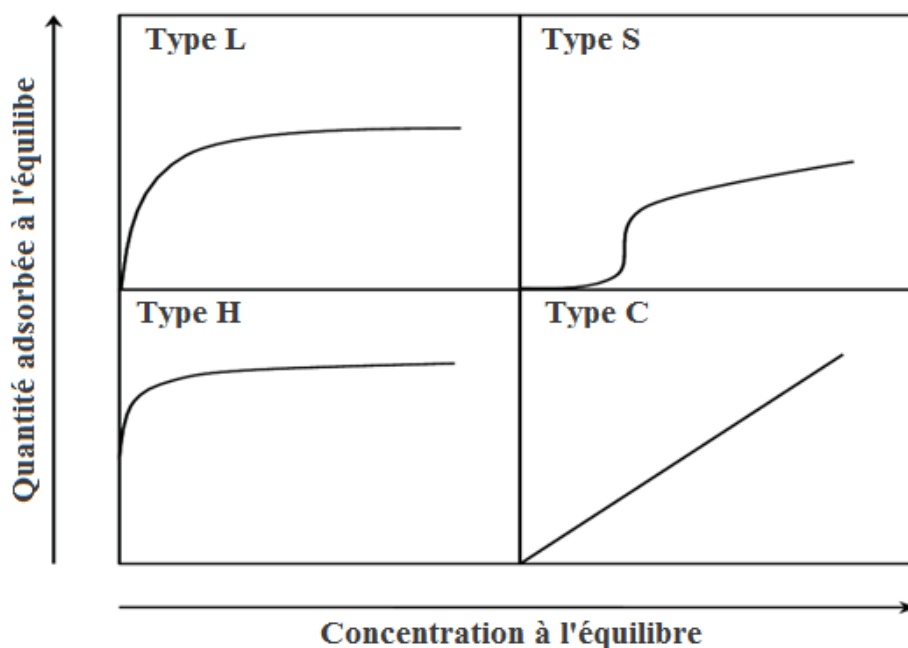


Figure III.5 : Différents types d'isothermes d'adsorption selon Gilles.

III.1.10. Modélisation des isothermes d'adsorption

La phase finale de l'étude des isothermes implique la modélisation de la courbe à l'aide d'une équation mathématique. Plusieurs modèles d'isothermes ont été identifiés dont nous pouvons distinguer ceux de Freundlich et de Langmuir, couramment utilisés dans les recherches sur le phénomène d'adsorption.

III.1.10.a. Modèle de Freundlich

Le modèle empirique de Freundlich repose sur une équation qui exprime une modification des énergies en fonction de la quantité adsorbée [173]. L'hétérogénéité des sites d'adsorption explique cette distribution des énergies d'interaction. Ce modèle offre une représentation appropriée de la majorité des phénomènes d'adsorption monocouche à l'équilibre. Il présente de faibles limitations d'usage, étant applicable aussi bien à l'adsorption physique qu'à l'adsorption chimique [166]. L'équation suivante définit la relation de Freundlich [174] :

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \tag{III.7}$$

- ♦ q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).
- ♦ C_e : Concentration à l'équilibre (mg/L).
- ♦ K_F : Constante de Freundlich (g/L).
- ♦ n : Intensité d'adsorption.

La transformation linéaire de cette relation en utilisant une échelle logarithmique mène à l'équation suivante :

$$\mathbf{Lnq_e = LnK_F + 1/n \cdot LnC_e} \quad \mathbf{(III.8)}$$

Cette équation représente une droite, où la pente est de 1/n et l'ordonnée à l'origine est Ln K_F. Ces deux paramètres sont liés à l'intensité d'adsorption et à la capacité d'adsorption de l'adsorbant.

III.1.10.b. Modèle de Langmuir

Proposé en 1916, le modèle de Langmuir est considéré comme l'un des modèles les plus classiques en matière d'isothermes d'adsorption. Il repose sur les hypothèses suivantes [24]:

- Les molécules sont adsorbées sur des sites spécifiques à la surface de l'adsorbant.
- Tous les sites d'adsorption sont semblables.
- Chaque site a la capacité de fixer une seule molécule, ce qui conduit à la création d'une couche monomoléculaire pendant le processus d'adsorption.
- L'énergie associée à chaque molécule adsorbée ne dépend pas de son emplacement sur la surface de l'adsorbant.

Le modèle de Langmuir se traduit par l'équation suivante :

$$\mathbf{q_e = (q_m \cdot K_L \cdot C_e) / (1 + K_L \cdot C_e)} \quad \mathbf{(III.9)}$$

- ♦ **q_m** : Quantité maximale de saturation de l'adsorbant (mg/g).
- ♦ **K_L** : Constante de Langmuir (L/mg).
- ♦ **q_e** : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).
- ♦ **C_e** : Concentration à l'équilibre (mg/L).

Le développement de l'équation III.9 conduit à des expressions linéaires de l'isotherme de Langmuir. Parmi les cinq formes mentionnées dans la littérature, l'équation III.10 est largement employée [175].

$$\mathbf{C_e/q_e = (1/K_L \cdot q_m) + (C_e/q_m)} \quad \mathbf{(III.10)}$$

III.1.11. Thermodynamique de l'adsorption

Les paramètres thermodynamiques, comme l'énergie libre de Gibbs (ΔG°), l'enthalpie (ΔH°) et l'entropie (ΔS°) représentent des éléments clés dans l'évaluation du phénomène d'adsorption. Ces paramètres sont déterminés par le biais des équations suivantes [176] :

$$\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K_c \quad \text{(III.11)}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \quad \text{(III.12)}$$

- ♦ **R** : Constante des gaz parfaits 8.314 (J/mol.K).
- ♦ **T** : Température absolue (K).
- ♦ **K_C** : Constante d'équilibre (L/mg).

La spontanéité du processus d'adsorption est signalée par des valeurs négatives de l'énergie libre (ΔG°), alors que son non spontanéité est indiqué par une valeur positive de (ΔG°). Dans ce dernier cas, la réaction est jugée comme défavorable [177].

L'enthalpie (ΔH°) présente une valeur positive pour les réactions endothermiques et une valeur négative dans le cas des réactions exothermiques [178]. Le changement d'entropie (ΔS°) reflète le caractère aléatoire des composants d'un système thermodynamique. Les valeurs positives et négatives de (ΔS°) indiquent respectivement une hausse et une diminution du caractère aléatoire à l'interface solide-liquide pendant le processus d'adsorption [179].

III.2. BIO-ADSORBANTS

III.2.1. Historique

L'adsorption des polluants sur le charbon actif a été adoptée depuis longtemps et a montré des performances satisfaisantes. Néanmoins, le charbon actif présente des inconvénients économiques et peut parfois se révéler inefficace vis-à-vis de certains polluants. Cette constatation a incité plusieurs chercheurs à s'orienter vers l'emploi de biomatériaux issus de déchets agricoles, industriels et autres, afin de diminuer les coûts liés au traitement et répondre aux exigences du développement durable. Parmi les premiers travaux réalisés sur l'adsorption des polluants par des bio-adsorbants on trouve :

- Ceux de Poots et al, qui ont démontré que la sciure de bois résineux adsorbe le colorant bleu acide [180].
- Ceux d'Alizalde-Gonzalez et al, qui ont démontré que les déchets de maïs présentent une affinité supérieure pour les colorants basiques que pour les colorants acides [181].

- Ceux de Morrais et al, qui ont révélé que les écorces d'eucalyptus sont des adsorbants adéquats pour la fixation des colorants du fait de leur forte teneur en tannins [182].
- Ceux de Namasivayam et al, qui ont examiné la possibilité d'éliminer la rhodamine B à l'aide de déchets de bananes [183].
- Ceux de Sulak et al, qui ont examiné l'usage des déchets de blé afin d'éliminer le jaune Astrazon 7GL des solutions aqueuses [184].

III.2.2. Définition des bio-adsorbants

Les bio-adsorbants sont une biomasse incluant l'ensemble des végétaux, des animaux et des déchets organiques associés. Cette définition est jugée restrictive dans le domaine de l'énergétique. Ainsi, la notion de biomasse comprend non seulement les déchets issu de l'agriculture et de la sylviculture, mais également les déchets d'origine végétale et animale issus du secteur de la transformation alimentaire, les boues d'épuration, les déchets ménagers, les déchets de bois, ainsi que les cultures spécifiquement destinées à la production d'énergie [185].

Les bio-adsorbants ont prouvé leur utilité avec succès en raison de leur capacité et de leur vitesse d'adsorption qui se rapprochent significativement de celles des charbons actifs commerciaux. De plus, l'absence de traitements thermiques et chimiques réduit considérablement leur coût de préparation [186].

III.2.3. Caractéristiques des bio-adsorbants

Les bio-adsorbants possèdent des propriétés et des caractéristiques qui les positionnent comme des concurrents crédibles aux adsorbants traditionnels onéreux. Ces propriétés sont [186] :

- La biodégradabilité.
- La non-toxicité.
- La forte réactivité chimique (présence de nombreux sites chimiques).
- L'écologie.
- L'économie.
- La grande porosité.
- La surface spécifique importante.

III.2.4. Les matériaux lignocellulosiques

Un matériau lignocellulosique désigne toute substance organique provenant d'une source renouvelable, incluant les cultures énergétiques, les déchets générés par l'agriculture, les plantes aquatiques, le bois et ses résidus, ainsi que divers matériaux de déchets [187]. Les matériaux lignocellulosiques se composent principalement de trois éléments [188]:

- ❖ **La cellulose (40 – 50 %) :** elle est définie comme un polymère de glucose. L'association des chaînes de cellulose stimule la formation d'un état solide ordonné pseudo-cristallin, permettant ainsi la création de microfibrilles. La structure fibrillaire hautement condensée de la cellulose explique sa résistance mécanique à la traction et sa non-solubilité dans l'eau. Une chaîne de cellulose se compose de plusieurs centaines d'unités de glucose connectées par une liaison glycosidique β -(1,4) [189].
- ❖ **L'hémicellulose (25 – 35 %) :** L'hémicellulose est définie comme un polysaccharide hétérogène constitué de chaînes plus courtes que celles qu'on trouve dans la cellulose et possède une structure amorphe. Les principaux sucres composant les hémicelluloses incluent des hexoses tels que le glucose, le mannose et le galactose, des pentoses tels que l'arabinose, la xylose, des dérivés méthylés comme le rhamnose, le fucose, ainsi que des acides uroniques tels que l'acide glucuronique [190].
- ❖ **La lignine (15 – 20 %) :** La lignine est un polymère aromatique, naturel, abondant, amorphe et hydrophobe. Elle présente une structure tridimensionnelle d'origine phénolique [191].

En complément de ces trois composants, les matériaux lignocellulosiques renferment une faible quantité de pectine, de protéines, de cendres et de matières extractibles [192]. La composition chimique d'un matériau lignocellulosique dépend largement de son origine. La figure III.6 offre une représentation schématique de sa structure.

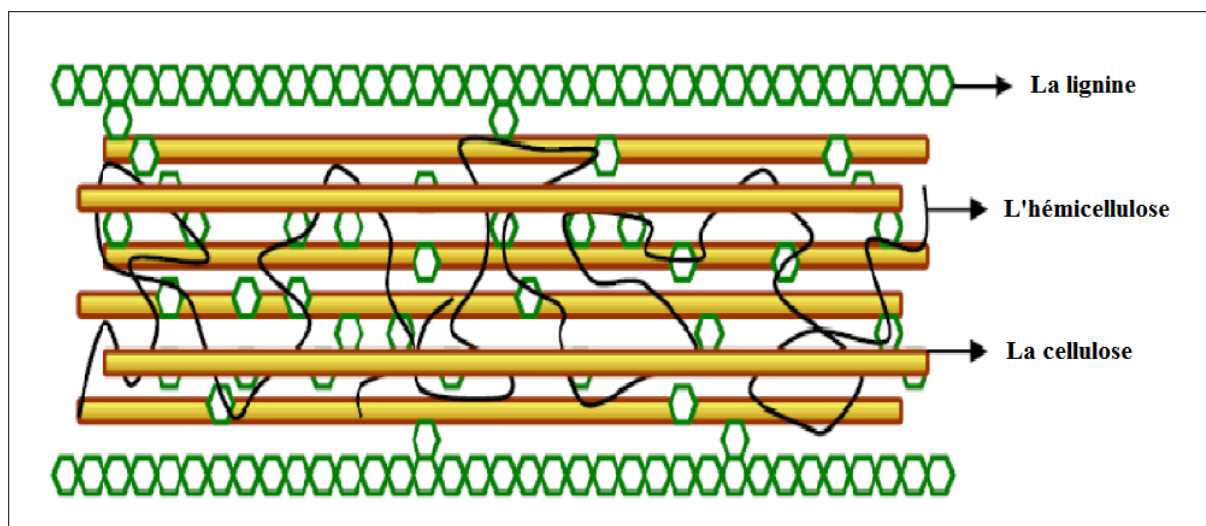


Figure III.6 : Structure d'un matériau lignocellulosique [193].

III.2.5. Choix du bio-adsorbant utilisé

Dans le contexte de cette recherche, le bio-adsorbant sélectionné est la coque de graines du chardon-Marie (CGCM), une plante négligée dans plusieurs pays et dont l'efficacité d'adsorption n'a jamais été évaluée.

III.2.5.a. Présentation du chardon-Marie

Le chardon-Marie, aussi connue sous l'appellation de *Silybum marianum* ou Milk Thistle en anglais, est une plante spontanée annuelle ou bisannuelle de la famille des Astéracées [194]. Son usage remonte à plus de deux mille ans dans les pratiques de médecine traditionnelle [195]. Cette plante peut atteindre une hauteur de 200 cm avec des tiges droites et des branches peu ramifiées. Elle se caractérise par de grandes feuilles présentant des taches blanches autour des nervures et sont lobées ou pennées avec des bords épineux [196]. C'est une plante particulièrement résistante aux multiples tentatives de pâturage grâce à la dispersion de ses graines sur et sous la surface du sol [197]. En 2002, l'Organisation mondiale de la santé (OMS) a admis l'utilisation du chardon-Marie dans de nombreuses formulations pharmaceutiques pour traiter différents troubles d'origine hépatiques et biliaires.

III.2.5.b. Description morphologique

- ❖ **La tige :** Le chardon-Marie est une plante vigoureuse avec une tige forte et solide pouvant atteindre jusqu'à 2 m de hauteur (Figure III.7.a), elle est généralement ramifiée, dressée et très souvent rameuse vers le haut [16] et se trouve quelque peu dégarnie de feuilles sur la partie supérieure [198].

- ❖ **La racine :** Telle que montrée par la figure III.7.b, la plante se distingue par une longue et forte racine pivotante, également épaisse et fibreuse [199].
- ❖ **Les feuilles :** Le chardon-Marie se distingue par ses grandes et brillantes feuilles vert pâle, ornées de taches blanches, à la forme lobée et ondulée, avec des bords dentelés munis d'épines à la pointe jaune très acérée (Figure III.7.c) [200].
- ❖ **Les fleurs :** Les fleurs, toutes tubuleuses, se regroupent en capitules terminaux, souvent solitaires, mesurant fréquemment plus de 6 cm de diamètre. La majorité de ces capitules sont munis d'une épine pouvant atteindre jusqu'à 5 cm. La corolle est dentelée, de couleur pourpre, avec 5 étamines formant un tube autour du style (Figure III.7.d). Sa floraison s'étend de juin à août [198].
- ❖ **Les graines :** Les graines présentent une teinte gris pâle à brun, avec des stries formant des bandes longitudinales foncées. Elles mesurent entre 6 et 7 mm, sont plates, lisses et brillantes, surmontées d'une aigrette blanche (Figure III.7.e) [201].

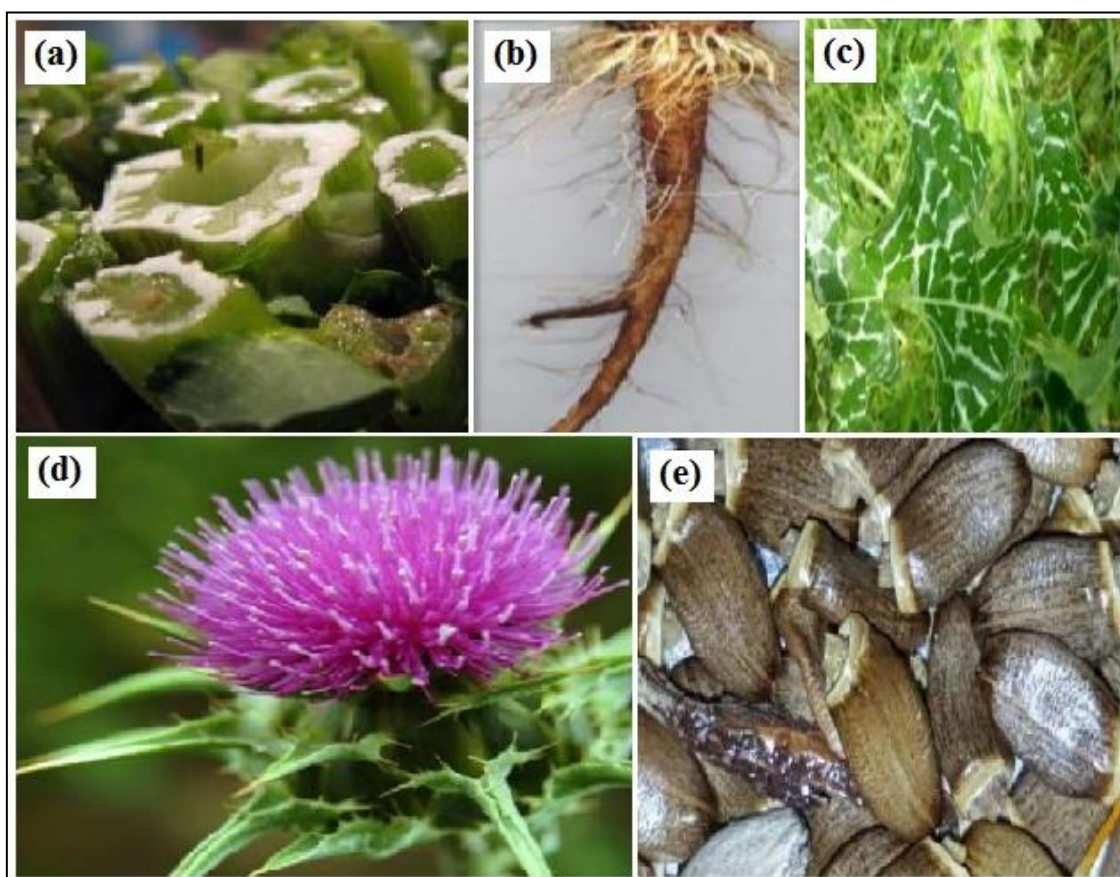


Figure III.7 : Morphologie du chardon-Marie [202].

III.2.5.c. Répartition géographique

Originaire du bassin méditerranéen [16], le chardon-Marie prospère dans des sols arides et ensoleillés tels que les terres incultes et les bords des chemins, jusqu'à une altitude de 700 m [203]. Le chardon-Marie est actuellement répandu dans diverses régions couvrant toute l'Europe occidentale et centrale, l'Afrique du Nord, le Moyen-Orient, l'Amérique du Nord, le Canada et le Mexique, ainsi que la Nouvelle-Zélande, l'Australie, l'Afrique du Sud, le Chili et l'Argentine [204].

En Algérie, on rencontre le chardon-Marie principalement dans les hauts plateaux, la steppe, le sud de l'Atlas saharien, ainsi que dans les pâturages sablonneux et les zones légèrement humides [205].

III.2.5.d. Composition chimique des graines

Les principaux composants des graines du chardon-Marie sont la silybine, la silychristine, la silydianine et l'isosilybine. Ce sont les composés les plus actifs du chardon-Marie et les principaux agents responsables de ses effets thérapeutiques. Ils contiennent également des flavonoïdes : quercétol, éryodictyol, taxifoline, naringine, chrysoériol et quelques autres composants qui présentent eux aussi des propriétés intéressantes [206].

Les graines renferment également des lipides (20 à 30 %) riches en acides gras insaturés tels que l'acide linoléique (60 %), l'acide oléique (30 %) et l'acide palmitique (9 %). Ils contiennent du tocophérol (environ 0.038%), et des protéines représentant environ (25 à 30 %), en plus des sucres et des minéraux [204].

La coque des graines du chardon-Marie quant à elle est constituée de fibres de cellulose, de lignine et d'hémicellulose. Les protéines et les lipides de la coque sont présents en très faible quantité.

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté de façon didactique les théories fondamentales de l'adsorption afin de permettre une meilleure compréhension de ce phénomène et une interprétation éclairée des résultats obtenus. Ce chapitre visait également à dévoiler l'historique et les caractéristiques des bio-adsorbants, ainsi qu'à présenter le bio-adsorbant utilisé dans cette étude « Les coques de graines du chardon-Marie » qui constitue un matériau économique, largement disponible et dont l'efficacité d'adsorption n'a jamais été évaluée.

PARTIE 2

PARTIE EXPÉRIMENTALE

CHAPITRE IV
MATÉRIELS ET MÉTHODES

Introduction

Dans le but de réussir l'élimination des polluants des milieux aqueux, plusieurs techniques ont été testées. Parmi celles-ci, nous avons sélectionné deux méthodes : la photocatalyse hétérogène et l'adsorption. Les matériaux utilisés dans ces deux procédés constituent des bio-déchets disponibles à grande échelle. Leur utilisation permettra une valorisation de ces ressources largement négligées.

Ce chapitre vise à décrire les méthodes de préparation des matériaux et des polluants utilisés, les techniques de caractérisation employées et des protocoles et des conditions opératoires appliquées pour effectuer les tests de la photocatalyse et de l'adsorption.

IV.1. MÉTHODES DE PRÉPARATION

IV.1.1. Préparation des photocatalyseurs

Tous les photocatalyseurs utilisés dans cette étude présentent des matériaux composites avec des coquilles d'œufs (ES) comme matériau principal. Ces coquilles ont été recueillies dans des restaurants locaux et ont été lavées à l'eau du robinet avant d'être bouillies dans de l'eau distillée pendant 15 minutes dans le but de retirer les impuretés et les éventuels micro-organismes. Les membranes ont été séparées manuellement et soigneusement. Après quoi, les coquilles d'œufs ont reçu un séchage au four à 105 °C pendant 24 heures. La quantité récupérée a été broyée et tamisée avec des tamis à mailles appropriées pour obtenir une poudre fine et uniforme, seules les particules ayant une taille comprise entre 100 μm et 250 μm ont été utilisées (Figure IV.1).



Figure IV.1: Granulométrie des coquilles d'œufs préparées [100 – 250 μm].

Le photocatalyseur ES@CuO a été préparé à différents pourcentages de CuO par la méthode hydrothermale suivie d'un traitement thermique. La méthode de préparation consiste à mélanger une quantité déterminée d'ES résultante du protocole précédant, avec des solutions de 100 ml de chlorure de cuivre (II) dihydraté ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) à différentes concentrations (1, 2 et 4 g/L).

Les trois mélanges ont ensuite été soumis à une agitation mécanique durant 24 h à température ambiante, puis filtrés. Les échantillons de poudre récupérés ont été transférés dans un four à mufler où la calcination a eu lieu à différentes températures (600, 800 et 1000 °C) durant 3 h et à une vitesse de 12 °C/min (Figure IV.2). Cette étape a été réalisée pour obtenir des photocatalyseurs ES@CuO à différents pourcentages finaux de CuO (2,5, 5 et 10 %).

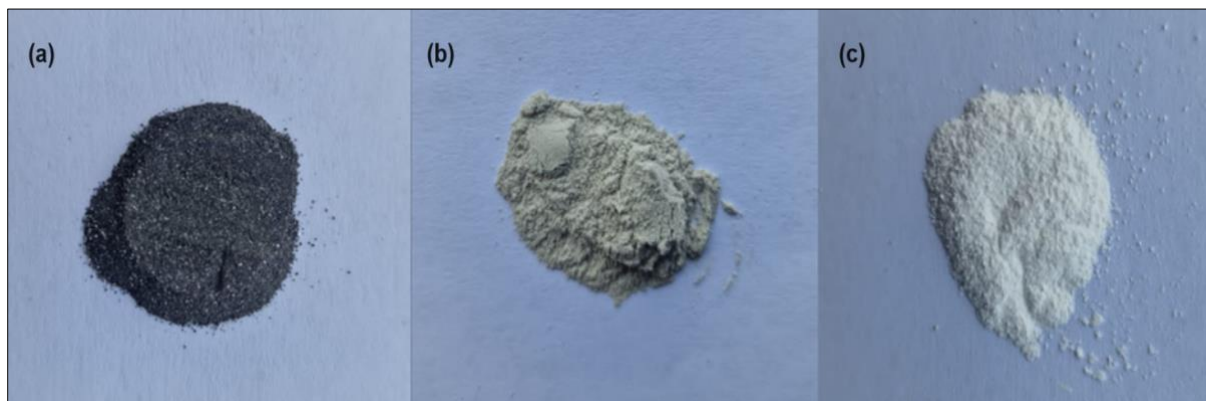


Figure IV.2: Le photocatalyseur ES@CuO_{5%} calcinés à différentes températures : (a) 600 °C, (b) 800 °C et (c) 1000 °C.

Le chlorure de zinc (ZnCl_2) a été utilisé dans la préparation des photocatalyseurs ES@ZnO et ES@CuO/ZnO pour des raisons de comparaison, en suivant le même protocole que celui des photocatalyseurs ES@CuO.

IV.1.2. Préparation des coques de graines du chardon-Marie

Les graines du chardon-Marie ont été obtenues auprès d'une exploitation agricole située dans la province de Souk-Ahras, dans l'est de l'Algérie. Afin de séparer le noyau des coques, les graines ont été broyées et lavées de nombreuses fois avec de l'eau distillée, en se servant d'un agitateur magnétique pour faciliter le processus. L'excès d'humidité a été éliminé en séchant les coques des graines dans un four maintenu à 105°C durant 24 heures.

Enfin, les coques de graines du chardon-Marie (CGCM) ont été tamisées pour obtenir différentes tailles de particules comme illustré dans la figure IV.3.

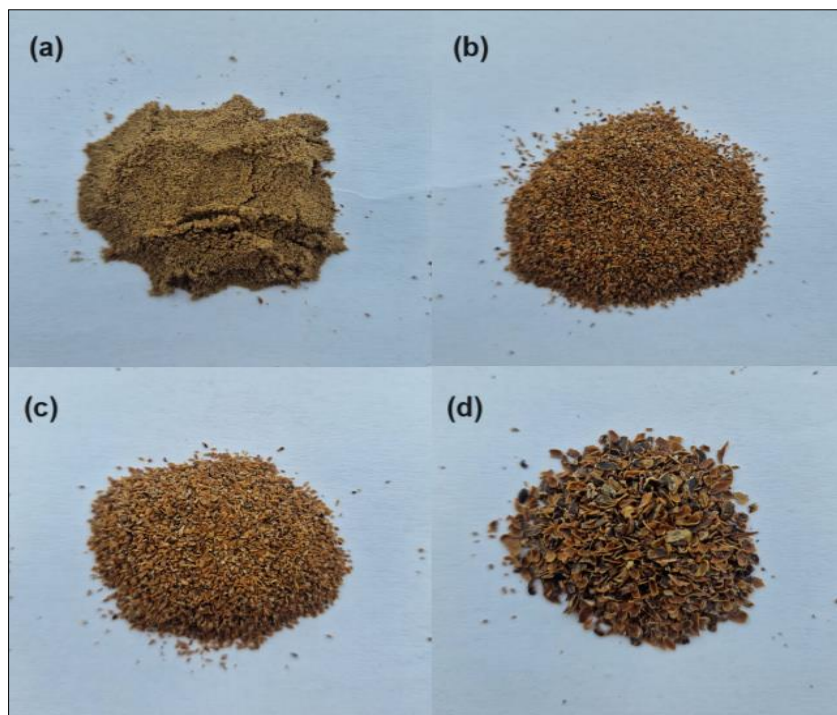


Figure IV.3: Les coques de graines du chardon-Marie à différentes tailles de particules : (a) [74 – 250 μm], (b) [250 – 500 μm], (c) [500 – 1000 μm] et (d) [>1000 μm]

IV.1.3. Préparation et méthode d'analyse de la FB

La fuchsine basique (FB), également connue sous le nom de triamino-triphénylméthane $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{ClN}_3$ est un colorant basique dont la structure est indiquée dans la figure I.15. Une solution mère du colorant a été préparée en faisant fondre 1g de fuchsine basique dans 1L d'eau distillée. Les solutions colorées aux concentrations souhaitées ont été obtenues par dilution. Une analyse quantitative présentée dans la figure IV.4 a été réalisée en utilisant un spectrophotomètre UV-visible (JENWAY 7315). Grâce à cette analyse, nous avons pu déterminer la longueur d'onde maximale du colorant : $\lambda_{max} = 550$ nm.

La figure IV.5 montre la courbe d'étalonnage tracée à partir de la longueur d'onde qui correspond au pic d'absorption maximal du colorant. Cette courbe est exprimée par la relation $A = (C)$ et est obtenue après mesure de l'absorbance correspondant aux solutions étalons.

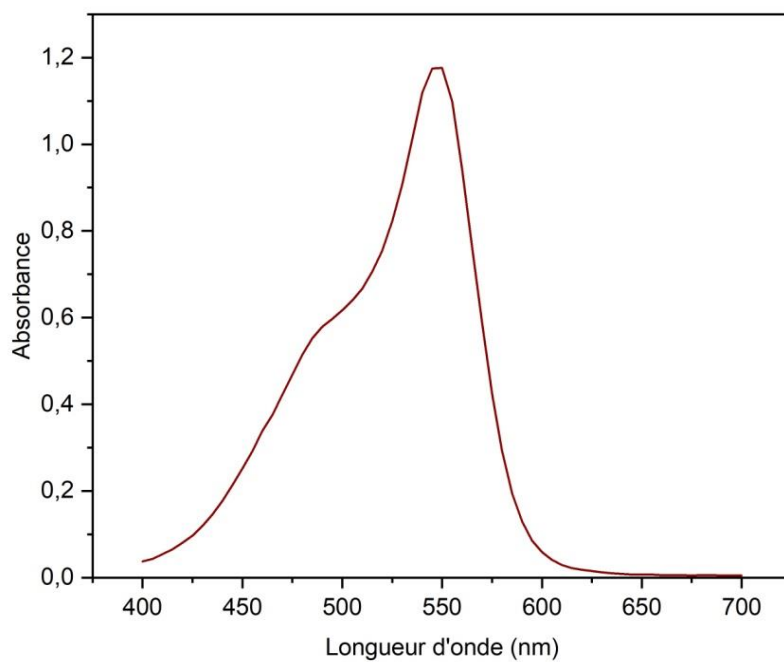


Figure IV.4: Courbe de balayage de la fuchsine basique.

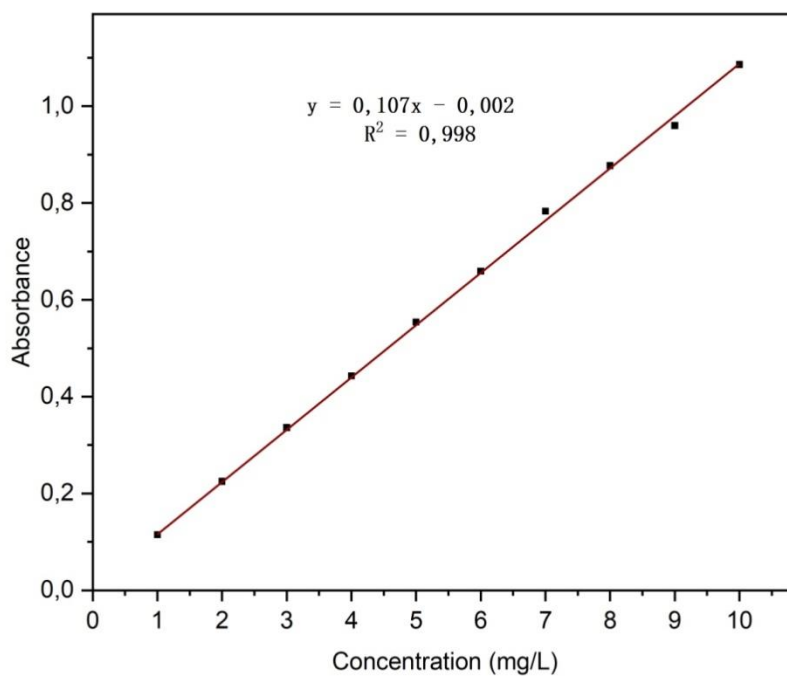


Figure IV.5: Courbe d'étalonnage de la fuchsine basique.

IV.1.4. Préparation et méthode d'analyse du Cr (VI)

Afin de préparer une solution de chrome hexavalent à une concentration de 1 g/L, 2.829 g de dichromate de potassium $K_2Cr_2O_7$ ont été dissous dans 1 L d'eau distillée. Les solutions filles aux concentrations souhaitées ont été préparées en diluant la solution mère.

Le dosage du chrome hexavalent a été effectué en utilisant la diphénylcarbazide (DPC) $C(NH_4)O(C_6C_6)$. En présence d'un milieu acide, le chrome hexavalent réagit entièrement avec la DPC pour former un complexe de couleur violet ainsi qu'un ion chromique Cr (III). Le contrôle de la concentration de ce complexe est effectué au moyen d'un spectrophotomètre (JENWAY 7315) dans la gamme visible, puisque son absorbance est directement proportionnelle à la concentration du chrome hexavalent. Il s'agit du même protocole de dosage que celui utilisé par le Centre d'Expertise en Analyse Environnementale du Québec [207].

La préparation de la solution de DPC s'est faite en dissolvant 0,2 g de 1,5-diphénylcarbazide pur dans 100 ml d'éthanol à 95°. 400 ml d'une solution d'acide sulfurique à 176 g/L ont ensuite été ajoutés à la solution qui a été maintenue dans un environnement froid et sombre.

Un scan de la solution de Cr (VI) dans la gamme visible présenté par la figure IV.6, a été réalisé afin de déterminer la longueur d'onde maximale : $\lambda_{max} = 542 \text{ nm}$.

Au moyen de cette dernière et des solutions étalons, une courbe d'étalonnage du Cr (VI) a été établie comme illustré par la figure IV.7.

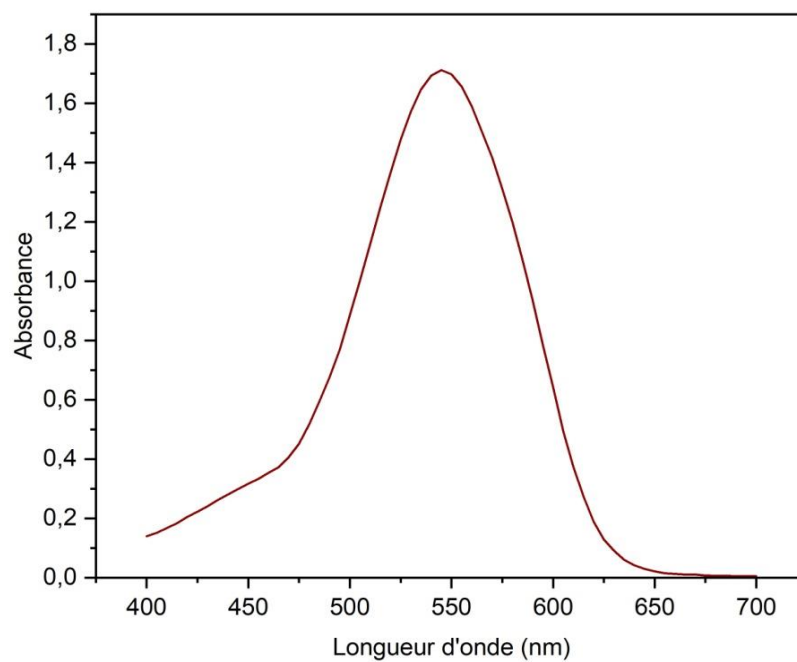


Figure IV.6: Courbe de balayage du complexe diphenylcarbazide - Cr (VI).

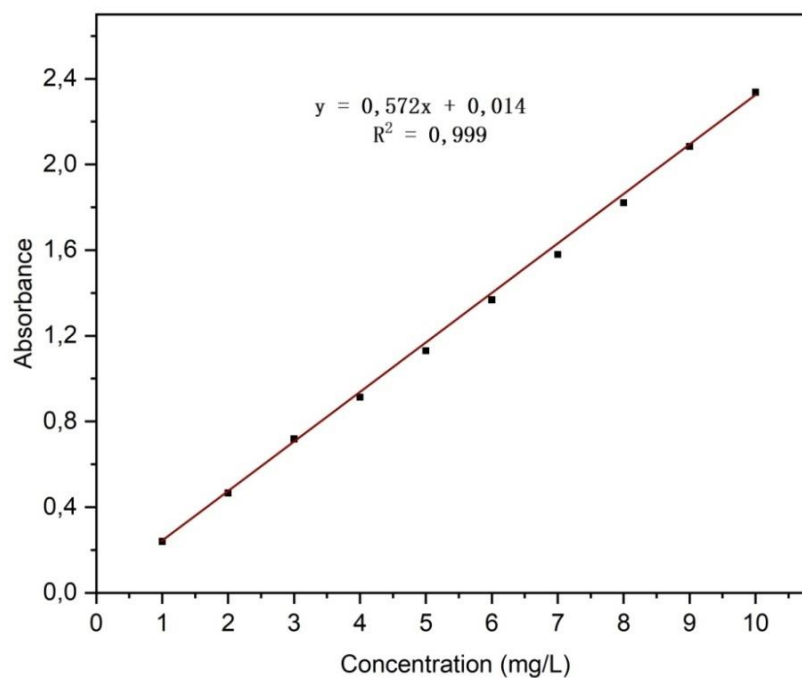


Figure IV.7: Courbe d'étalonnage du Cr (VI).

IV.2. TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION

Dans le domaine du traitement des eaux, il est nécessaire de bien comprendre les caractéristiques physico-chimiques des matériaux employés pour pouvoir appréhender les mécanismes qui gouvernent leur efficacité. A cet effet, diverses techniques de caractérisation ont été utilisées, chacune étant présentée ci-dessous.

IV.2.1. Analyse par FTIR et Raman

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une méthode spectrale utilisée pour identifier les divers groupes fonctionnels présents dans un matériau. Cette approche numérique permet de générer un spectre IR qui affiche l'absorbance ou le pourcentage de transmittance moléculaire de l'échantillon en fonction de la longueur d'onde [208].

Le principe implique de placer un cristal en contact avec l'échantillon à analyser (Figure IV.8). S'ensuit une propagation du faisceau infrarouge à travers le cristal. Si l'indice de réfraction du cristal est plus élevé que celui de l'échantillon, alors le faisceau est soumis à des réflexions totales au-dessus d'un certain angle d'incidence à l'interface entre l'échantillon et le cristal, excepté une onde évanescente qui jaillit du cristal et est absorbée par l'échantillon. Cette onde est à l'origine du spectre infrarouge détecté. La profondeur de pénétration est d'environ 1 mm, fournissant ainsi une information de surface. Cette technique est désignée par la réflexion totale atténuée (ATR).

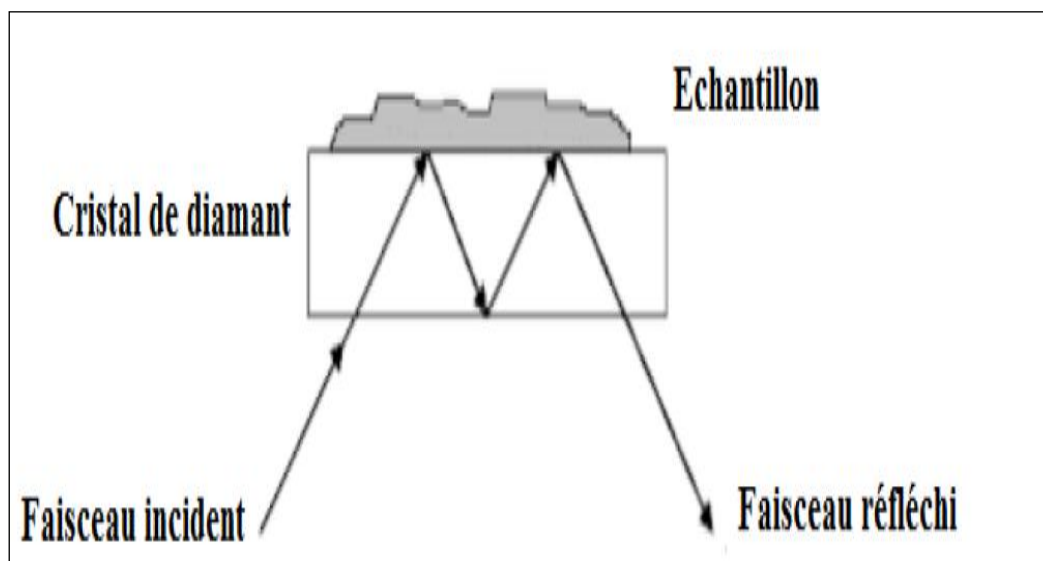


Figure IV.8: Schéma du système ATR.

Comme la spectroscopie infrarouge, la spectroscopie Raman permet d'accéder aux niveaux vibrationnels et rotationnels des molécules. Cette technique s'appuie sur le concept de la diffusion inélastique de la lumière par la matière (Figure IV.9). Ce processus implique la formation, par l'onde électromagnétique excitatrice, d'un dipôle induit qui émet de la lumière. Ce dernier est associé à la polarisabilité de la molécule et traduit une modification de son nuage électronique. Afin de produire une diffusion Raman, il est nécessaire que la polarisabilité de la molécule varie durant la vibration [209].

Au cours des trois dernières décennies, la spectroscopie Raman s'est développée en une méthode de diagnostic de surface puissante permettant d'étudier in situ l'adsorption de surface.

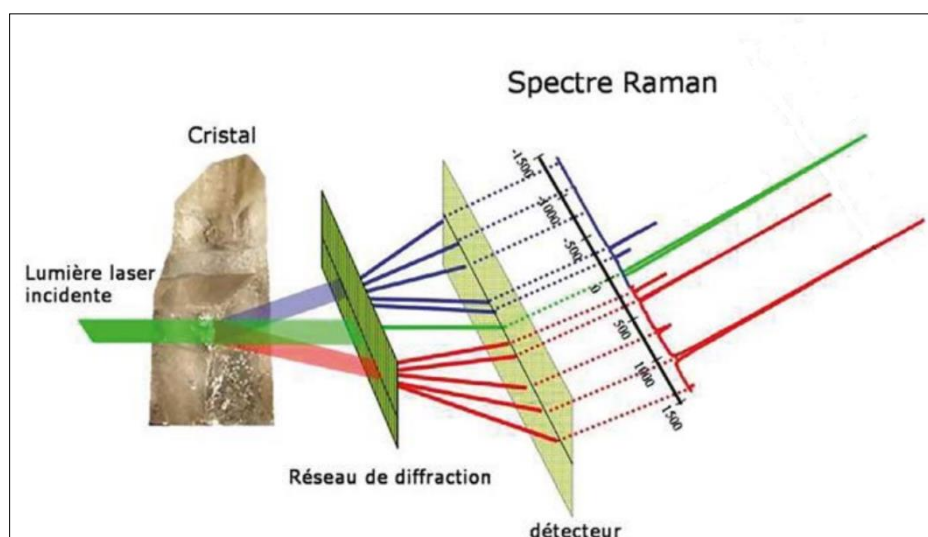


Figure IV.9: Principe de l'effet Raman [210].

L'analyse FTIR d'ES brut et du photocatalyseur ES@CuO_{5%}_800 °C a été réalisée grâce au spectrophotomètre Bruker Vertex 70 équipé d'une cellule ATR Harrick MVP2 et d'un détecteur DTGS (64 balayages, résolution de 4 cm⁻¹). Ce même instrument équipé de l'accessoire RAMII et d'un détecteur Ge nous a permis l'obtention des spectres FT-Raman de ces matériaux, en excitant les échantillons avec une source laser Nd: YAG (1064 nm) d'une résolution de 4 cm⁻¹.

L'analyse FTIR du bio-adsorbant CGCM avant et après adsorption a été effectuée en utilisant l'Affinity-1S IR (SHIMADZU) avec un nombre d'accumulation de 50, et une résolution standard de 4 cm⁻¹. Les spectres ont été enregistrés à température ambiante en déposant une petite quantité du matériau sous l'enclume, où une pression maximale de 0,1 GPa est appliquée. Le signal est mesuré dans une plage spectrale située entre 400 à 4000 cm⁻¹.

IV.2. 2. Analyse par DRX

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique d'analyse employée en vue d'identifier la structure cristalline d'un matériau, fournissant ainsi des informations sur la minéralogie de ce dernier et permettant l'évaluation de son degré de cristallinité. Les phases amorphes ou très peu cristallisées, telles que certains hydroxydes de fer présents de manière naturelle dans les échantillons analysés, ne peuvent pas être détectées par cette méthode [211].

Cette technique repose sur la diffraction des rayons X à travers la matière. Elle offre une méthode non destructive pour analyser divers matériaux tels que les métaux, les minéraux, les catalyseurs, etc. [212].

Son principe implique l'irradiation de l'échantillon réduit en poudre avec des rayons X, suivie de l'observation de l'intensité des rayons diffusés selon leur orientation spatiale (Figure IV.10). Les rayons X diffusés interagissent entre eux lorsque l'échantillon présente une structure cristalline ordonnée, ce qui se traduit par des pics de diffraction observés dans des directions spécifiques. Ce phénomène est appelé diffraction. L'intensité détectée est enregistrée en fonction de l'angle de déviation 2θ du faisceau. Chaque angle de diffraction θ correspond à une distance inter-planaire.

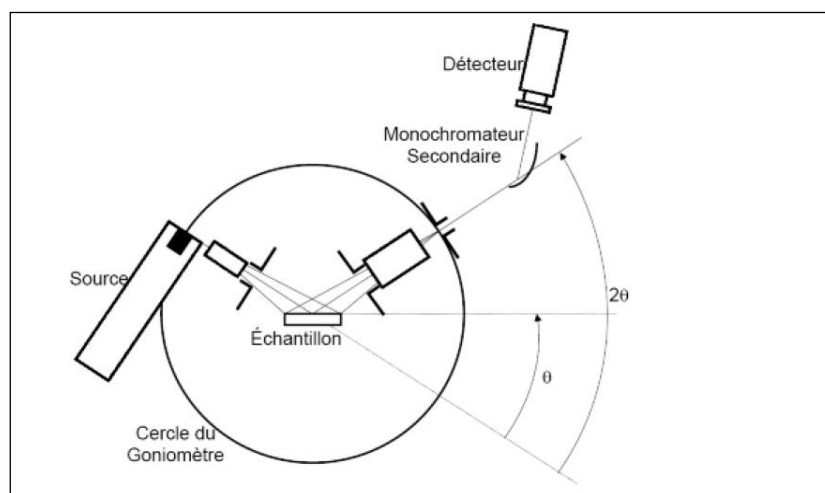


Figure IV.10: Principe de diffraction des rayons X en mode $\theta/2\theta$.

Les spectres DRX d'ES brut ainsi que les photocatalyseurs ES@CuO_{5%} calciné à 600, 800 et 1000 °C ont été obtenus au moyen d'un diffractomètre à rayons X Philips X'Pert avec le rayonnement Cu K α dans la gamme de 10 - 90°. Le spectre DRX du bio-adsorbant CGCM a été obtenu par l'intermédiaire d'un diffractomètre Rigaku Miniflex équipé d'une source de rayonnement Cu K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), avec un balayage dans la gamme de 10 - 80°.

IV.2.3. Analyse par MEB-EDS

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une méthode d'analyse qui repose sur le principe des interactions électron-matière et qui permet de caractériser la morphologie et l'état de surface des matériaux en produisant des images de haute résolution, révélant ainsi l'interaction entre le faisceau d'électrons et un volume microscopique de l'échantillon [213].

La figure IV.11 présente le schéma de fonctionnement d'un MEB moderne : une fine sonde électronique est dirigée vers l'échantillon à analyser. L'interaction entre la sonde électronique et l'échantillon produit des électrons secondaires de faible énergie, qui sont dirigés vers un détecteur d'électrons secondaires pour amplification du signal. Chaque point d'impact génère un signal électrique, dont l'intensité dépend autant de la composition que de la topographie de l'échantillon. Le balayage du faisceau sur l'échantillon, permet d'acquérir une cartographie de la zone analysée.

La sonde électronique fine est générée via un dispositif appelé « canon à électrons », équipé de lentilles électroniques pour focaliser le faisceau. Des bobines permettent de balayer la sonde de manière similaire à un balayage de télévision. L'image de l'échantillon est alors visualisée sur l'écran phosphorescent et peut être enregistrée [214].

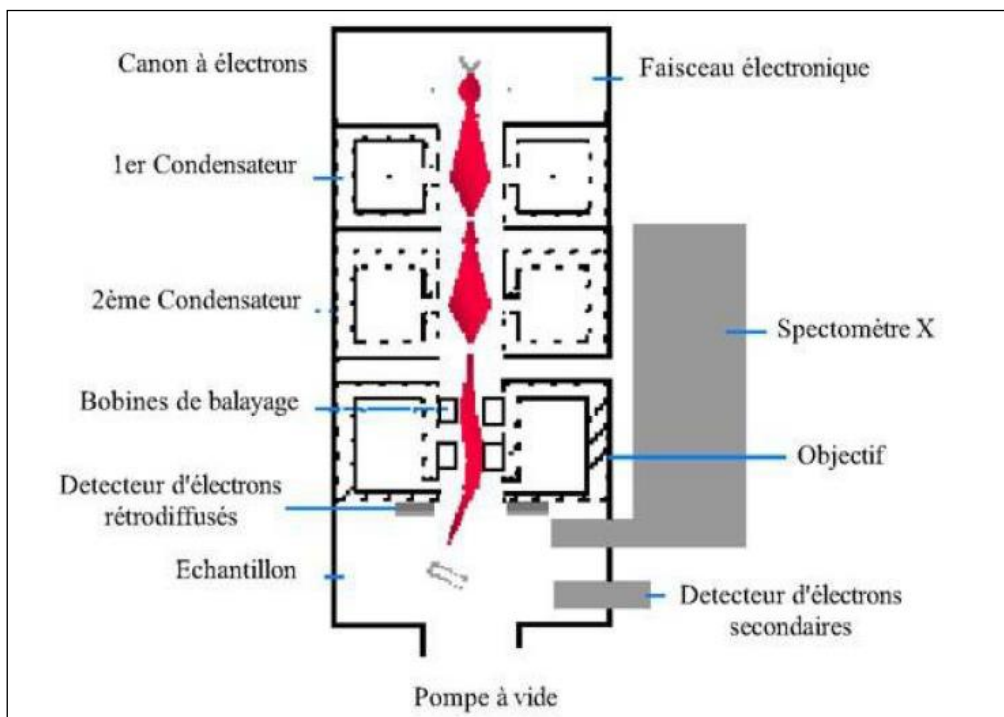


Figure IV.11: Schéma d'un MEB équipé d'un détecteur de rayons X « EDS ».

Le MEB, lorsqu'utilisé seul, produit uniquement des images de l'échantillon. Pour effectuer des analyses élémentaires, il est impératif de le coupler à un spectromètre à rayons X à dispersion d'énergie (EDS).

L'EDS est un outil d'analyse multi-élémentaire, représentant la technique la plus rapide quant à l'identification des atomes présents dans l'échantillon. Toutefois, il existe une limite de détection : un minimum de 1% de présence de l'atome dans l'échantillon est requis pour sa détection. De plus, l'EDS peut générer une cartographie des éléments chimiques dans l'échantillon, fournissant des informations sur la distribution spatiale de certains atomes.

Les images MEB et les Spectres EDS d'ES brut, ES_800 °C et ES@CuO_{5%}_800 °C ont été réalisées par un modèle TESCAN S9000G (Overcoated, Allemagne) fonctionnant avec une source d'émission de champ (FESEM) et doté d'une source FEG de type Schottky ; résolution : 0.7 nm à 15 keV (en mode In-Beam SE) et d'un EDS Oxford Ultim Max (fonctionnant avec le logiciel Aztec6.0). Ce même instrument nous a permis l'obtention de la cartographie élémentaire d'ES@CuO_{5%}_800 °C.

L'analyse MEB du bio-adsorbant CGCM a été effectuée avec un instrument Quanta FEG 250.

IV.2.4. Analyse par ATG-ATD

Lorsqu'une substance chimique est exposée à un traitement thermique, elle peut connaître des altérations dans ses caractéristiques physico-chimiques comme un changement de phase, une variation de volume, une décomposition ou une altération de sa structure, etc. [215].

L'analyse thermique différentielle (ATD) et thermogravimétrie (ATG) sont couramment employées en recherche et dans les tests pour analyser les comportements thermodynamiques des matériaux. Elles permettent de déterminer leurs caractéristiques, leurs températures de décomposition, la quantité d'humidité absorbée, ainsi que la quantité de composés organiques adsorbés sur ces matériaux [216].

- ♦ L'analyse thermogravimétrie (ATG) est une technique qui mesure les changements de masse d'un échantillon lorsque celui-ci est soumis à un contrôle de température, sous une atmosphère contrôlée. Cette fluctuation de masse peut se traduire par une perte de poids (émission de vapeurs) ou un gain de poids (fixation de gaz).
- ♦ L'analyse thermique différentielle (ATD) est une méthode qui mesure la variation de température entre un échantillon et une référence, en fonction du temps ou de la

température. Cette mesure est effectuée lorsque l'échantillon est exposé à une programmation de température, sous une atmosphère contrôlée.

L'analyse thermique différentielle (ATD) et l'analyse thermogravimétrique (ATG) du bio-adsorbant CGCM ont été réalisées au moyen d'un instrument STA PT1600 LINSEIS. Les mesures ont été effectuées sous atmosphère d'azote avec une vitesse de chauffage de 10 °C/min dans la plage de température de 50 à 800 °C.

IV.2.5. Analyse par BET

Le principe repose sur la théorie de Braunauer, Emmett et Teller (1938) relative à l'adsorption isotherme en multicouches de gaz. Cette méthode vise à déterminer le volume d'azote liquide requis pour former une monocouche de molécules de ce gaz à la surface de l'échantillon, dans le but de mesurer sa surface spécifique. La surface spécifique désigne la surface totale accessible aux atomes et aux molécules par unité de masse du produit. Cela inclut toutes les surfaces des particules, y compris les pores ouverts. Le principe physique pour déterminer cette aire massique repose sur l'adsorption de gaz à basse température [217].

Les caractéristiques physiques (Surface spécifique, volume des pores et rayon des pores) du bio-adsorbant CGCM ont été déterminées en utilisant la version 5.04 de QuadraSorb Station 2 avec du gaz d'azote à 77.3 K.

IV.3. MODE OPÉRATOIRE DES EXPÉRIENCES

IV.3.1. Expériences de l'élimination de la FB par photocatalyse

Les tests photocatalytiques visant à évaluer les performances des photocatalyseurs ont été réalisés dans un système discontinu selon un protocole opérationnel bien défini. Une masse déterminée des photocatalyseurs a été incorporée à 100 ml d'une solution de fuchsine basique (FB) dans un bécher de 250 ml sous une irradiation de lumière visible (ampoule LED, 10 W) et une agitation magnétique comme le montre le schéma illustré dans la figure IV.12. À intervalles de temps fixes, 4 ml de la solution ont été prélevés, centrifugés et mesurés. Les résultats exposés représentent la moyenne de trois expériences répétées.

Dans un premier stade, les essais de dégradation ont été effectués en utilisant les photocatalyseurs ES@CuO_{2.5%}, ES@CuO_{5%} et ES@CuO_{10%} calcinés à différentes températures (600, 800 et 1000 °C) afin de déterminer le pourcentage de CuO et la température de calcination les plus efficaces.

Dans un deuxième stade, l'impact des principaux facteurs comme le pH du milieu (2 - 12), le dosage du photocatalyseur (25 - 150 mg/L), la concentration initiale du colorant (100 - 600 mg/L), la température (25 – 55 °C) et la matrice d'eau (où on a testé plusieurs variétés d'eau) sur l'élimination de la FB a été étudié en utilisant le photocatalyseur ES@CuO le plus efficace. Le pH de la solution a été modifié avec HCl (0,1 M) et NaOH (0,1 M) et contrôlé par un pH-mètre (HANNA HI9812-5). L'efficacité d'élimination du colorant FB a été déterminée au moyen de l'équation III.1.

L'efficacité des photocatalyseurs ES@ZnO et ES@CuO/ZnO a aussi été étudiée dans les mêmes conditions et comparée à celle du photocatalyseur ES@CuO le plus efficace.

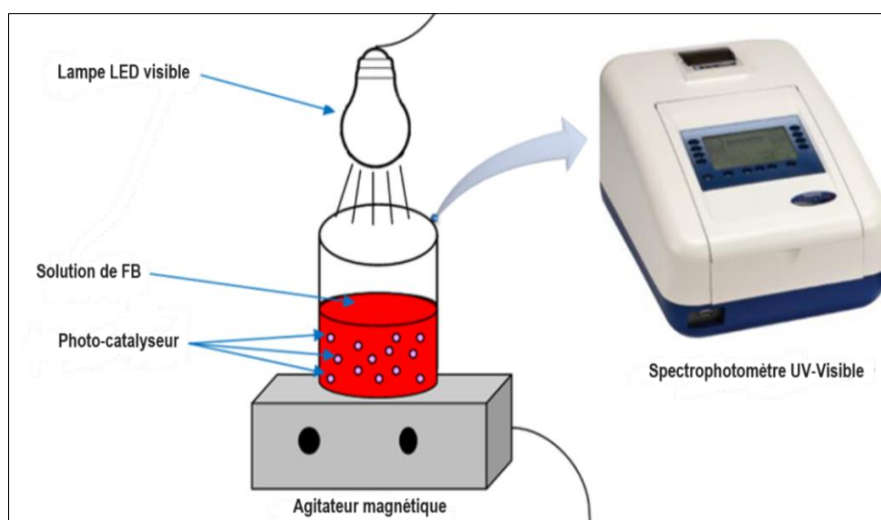


Figure IV.12: Schéma du montage employé lors des expériences photocatalytiques.

IV.3.2. Expériences d'adsorption de la FB sur le bio-adsorbant CGCM

Dans cette section de l'étude, nous avons porté notre attention sur l'évaluation de l'efficacité des coques des graines du chardon-Marie en tant que bio-adsorbant innovant pour l'élimination de la fuchsine basique des milieux aqueux. Ainsi, une série d'expériences en mode statique a été entreprise dans le but d'évaluer l'impact de divers facteurs sur l'efficacité d'adsorption. Les facteurs étudiés sont : la taille des particules (74 – >1000 μm), le dosage du bio-adsorbant (0.5 - 6.5 g/L), la vitesse d'agitation (50 – 150 tr/min), la concentration initiale du colorant (10 - 40 mg/L), la température (25 – 45 °C), le pH de la solution (2 – 12) ainsi que la matrice d'eau.

Dans chaque expérience, une quantité spécifique de CGCM a été ajoutée à des flacons coniques de 250 ml contenant 100 ml de la solution colorante. Les flacons ont ensuite été

placés sur un agitateur magnétique durant une heure. La mesure de la concentration résiduelle de la FB a été effectuée à des intervalles déterminés.

IV.3.3. Expériences d'adsorption du Cr (VI) sur le bio-adsorbant CGCM

Cette partie de notre étude porte sur la capacité du bio-adsorbant CGCM à adsorber et éliminer un polluant inorganique qui est le chrome hexavalent. Pour cela, plusieurs tests en mode discontinu ont été réalisés. Le but de ces essais était d'étudier l'influence de plusieurs facteurs, notamment, le pH (1 – 6), le dosage des CGCM (1 – 30 g/L), la température (25 – 45 °C) et la concentration initiale du Cr (VI) (10 – 20 mg/L), sur l'efficacité d'adsorption.

Dans chaque essai, 10 ml de solution de Cr (VI) ont été combinés à une quantité prédéfinie du bio-adsorbant CGCM dans des tubes en verre. À différents intervalles de temps, des échantillons ont été collectés et la concentration résiduelle du Cr (VI) a été mesurée après complexation avec la 1,5-diphénylcarbazide.

Conclusion

Ce chapitre visait à présenter les polluants, les matériaux et les différentes méthodes employés dans le cadre de cette recherche. Les matériaux employés ont été préparés à partir de déchets et à l'aide de procédés simples, ce qui les rend des produits finis à très faible coût. Les techniques de caractérisations présentées ont été employées afin de valider et d'approfondir la compréhension des résultats obtenus.

CHAPITRE V
RÉSULTATS ET DISCUSSION

Introduction

Ce chapitre réparti en quatre sections, expose les divers résultats obtenus au cours de cette étude. Dans la première section, une présentation des résultats de caractérisation des matériaux étudiés a été fournie. Ces caractérisations incluent les analyses FTIR et Raman, DRX, MEB-EDS, ATG-ATD ainsi que la BET et vont nous permettre de valider et d'approfondir la compréhension des résultats obtenus. La deuxième section dévoile les résultats des expériences concernant l'élimination de la fuchsine basique par photocatalyse et teste l'efficacité des photocatalyseurs mis au point dans différentes conditions.

Les résultats des expériences concernant l'adsorption de la fuchsine basique sur le bio-adsorbant CGCM sont présentés dans la troisième section. Ces expériences se sont focalisées sur l'analyse de l'impact de plusieurs paramètres opérationnels, ainsi que la modélisation des cinétiques et des isothermes d'adsorption. Une étude thermodynamique a également été menée. La section finale est réservée aux résultats des expériences d'adsorption du chrome hexavalent sur le bio-adsorbant CGCM. Ces tests ont pour but d'évaluer l'efficacité d'adsorption des CGCM lorsqu'il s'agit d'un polluant inorganique.

V.1. CARACTÉRISATION DES MATÉRIAUX

V.1.1. Analyse par FTIR et Raman

Les spectres IR de (a) l'ES brut et (b) le photocatalyseur ES@CuO_{5%}_800 °C sont illustrés dans la figure V.1. L'émergence de plusieurs pics caractéristiques de la calcite a été observée dans le cas de l'échantillon d'ES brut, en particulier les pics typiques du carbonate à 715, 875, 1085 et 1400 cm⁻¹. Le pic large observé dans la région 3400 - 3600 cm⁻¹ correspond aux vibrations d'élongation du groupe OH des molécules d'eau adsorbées dont le mode de flexion est situé à environ 1650 cm⁻¹. Dans le spectre Raman (Figure V.2), d'autres pics diagnostiques de la calcite sont évidents, à savoir à 157 et 284 cm⁻¹, provenant des vibrations externes des groupes CO₃²⁻ [218].

L'oxyde de calcium ne possède pas de modes Raman actifs. Ces modes IR-actifs sont supposés être présents dans la région IR lointaine (non observés) [219], mais certains signaux sont observés dans les spectres Raman et ATR du photocatalyseur ES@CuO_{5%}_800 °C en raison des traces inévitables de Ca(OH)₂ et CaCO₃ formés dans ce matériau hautement réactif.

Le spectre IR du photocatalyseur montre un pic net à 3640 cm^{-1} , attribuable au mode d'élongation des groupes OH appartenant à l'eau de surface, et quelques bandes caractéristiques des groupes carbonates sous la forme d'une absorption large et intense dans la gamme spectrale de $1200 - 1600\text{ cm}^{-1}$ et sous forme de bandes minuscules dans la gamme spectral de $1000 - 1150\text{ cm}^{-1}$. Dans le spectre Raman d'ES@CuO_{5%}_800 °C, l'apparition d'un signal à 310 cm^{-1} confirme la formation de CuO [220].

Le spectre FTIR du bio-adsorbant CGCM (Figure V.3) montre plusieurs pics discernables. Le pic observé à 2929 cm^{-1} se rapporte au groupe C-H de la lignine, en revanche, la bande à 2359 cm^{-1} est assignée au C-C. La bande positionnée à 1735 cm^{-1} appartient au groupe C=O de l'hémicellulose et la bande située à 1651 cm^{-1} correspond au groupe C=C. La bande C=O provenant du cycle aromatique de la lignine se manifeste à 1543 cm^{-1} . Pour ce qui est de la bande identifiée à 1256 cm^{-1} , elle correspond au C-O de la lignine et du xylène. La bande à 1015 cm^{-1} est attribuée au groupe C-OH des hémicelluloses et de la cellulose [221]. Les pics précédemment identifiés présentent un déplacement de position et une diminution d'intensité après adsorption, et en particulier celle du chrome hexavalent. Ceci indique qu'une interaction entre les groupes fonctionnels de la FB et du Cr (VI) a eu lieu à la surface des CGCM.

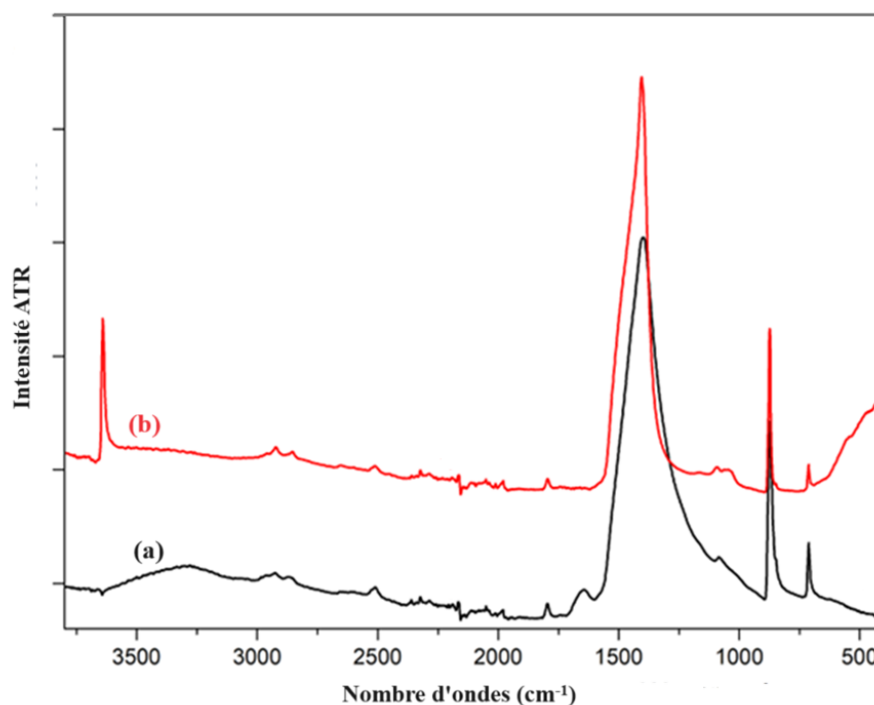


Figure V.1 : Spectres IR de : (a) ES brut et (b) ES@CuO_{5%}_800 °C.

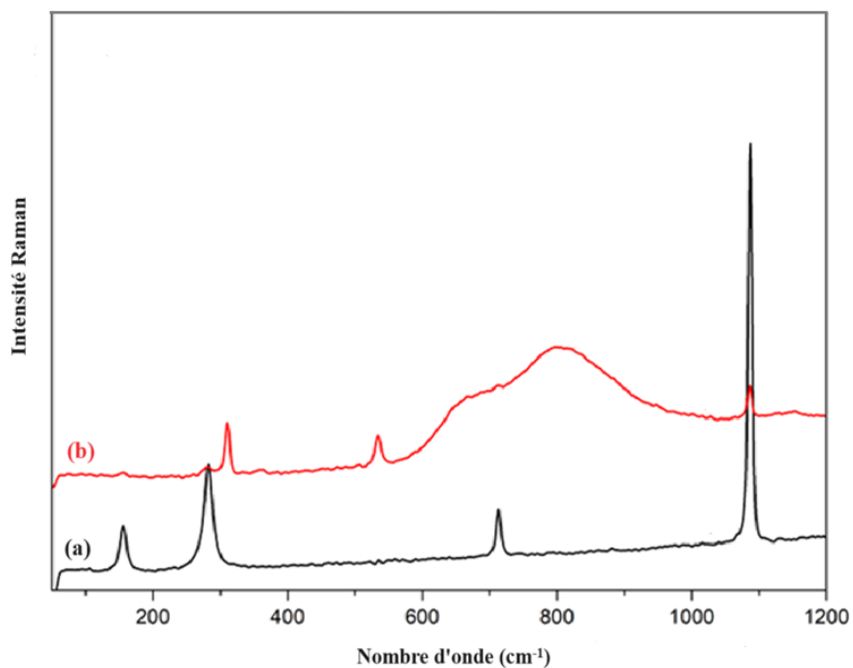


Figure V.2 : Spectres Raman de : (a) ES brut et (b) ES@CuO_{5%}_800 °C.

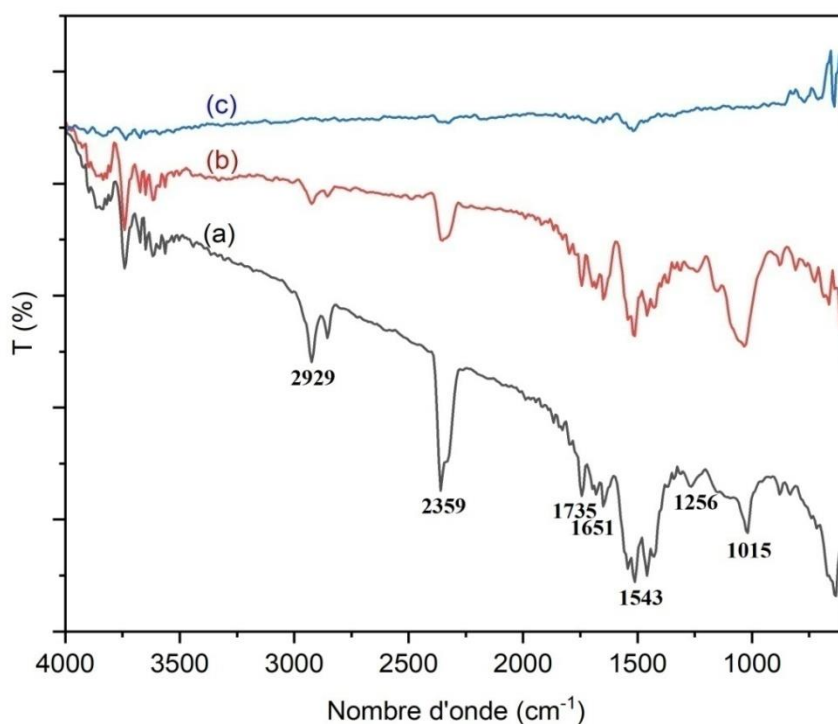


Figure V.3 : Spectres IR du bio-adsorbant CGCM : (a) avant adsorption, (b) après adsorption de la FB et (c) après adsorption du Cr (VI).

V.1.2. Analyse par DRX

La figure V.4 illustre le diagramme DRX de l'ES brut et des photocatalyseurs ES@CuO_{5%} calcinés à 600, 800 et 1000 °C. Le diagramme indique l'existence d'une phase rhomboédrique CaCO₃ dans l'ES brut et le catalyseur ES@CuO_{5%}_600 °C, également avec le pic de diffraction le plus élevé à $2\theta=29^\circ$, ce qui est conforme aux valeurs standard rapportées.

L'intensité de ce pic est plus élevée dans l'ES@CuO_{5%}_600 °C et pourrait être due à la suppression de la frontière entre les grains, ce qui entraîne une expansion du diamètre des cristaux. À des températures supérieures (800 et 1000 °C), les pics de diffraction du CuO et du CaO sont évidents. La transformation de la forme rhomboédrique (CaCO₃) en une forme cubique centrée sur la face CaO nécessite une température de calcination élevée pour permettre la décomposition du CaCO₃ et la cristallisation pour former le CaO [222].

Il a été rapporté dans la littérature que la transformation du CaCO₃ en CaO est optimale à une température de calcination d'environ 900 °C [223]. A une température de calcination de 600 °C, les pics caractéristiques du CuO sont absents. Cette absence pourrait être due à la faible taille des cristallites. Il est important de souligner que le pourcentage de CuO dans le CaO n'est que de 5%, et que si la cristallinité est très faible, les pics de CuO peuvent être difficilement détectés.

Une température plus élevée conduit à une plus grande taille des cristallites en raison de la diffusion accrue des atomes, ce qui favorise la génération de phases de nucléation des cristaux. Elle conduit également à l'élimination des frontières entre les grains, ce qui améliore la cristallinité.

La figure V.5 présente le diagramme DRX du bio-adsorbant CGCM, qui reflète le spectre caractéristique d'un matériau cellulosique. On observe en particulier un pic dominant à $2\theta = 22^\circ$, indiquant l'existence d'une structure de cellulose cristalline, ce qui est en accord avec les spectres FTIR. Une structure polysaccharide moins organisée est également représentée par des pics secondaires. On peut conclure que le biomatériau CGCM présente une structure semi-amorphe.

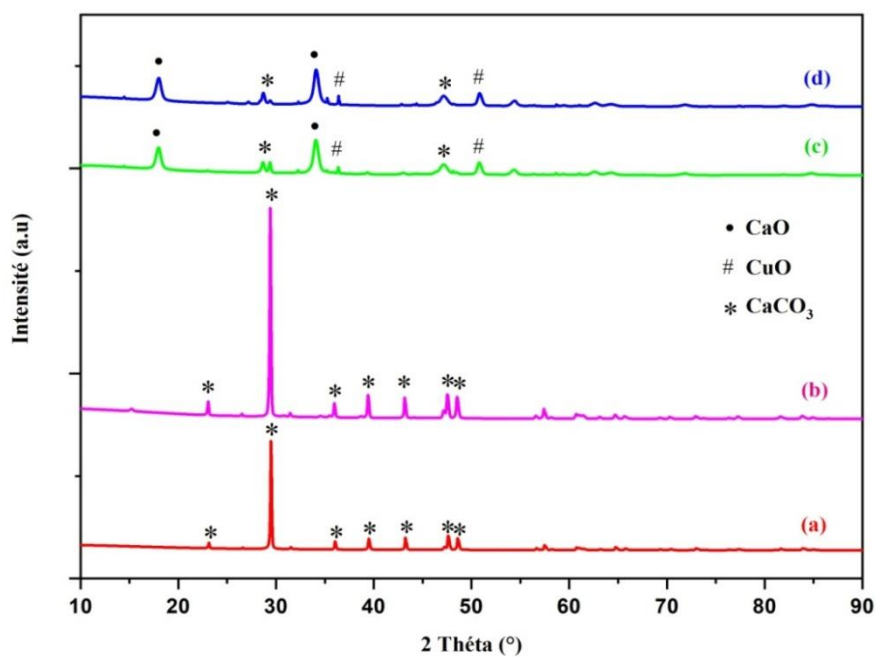


Figure V.4 : Diagrammes DRX de : (a) ES brut, (b) ES@CuO_{5%}_600 °C, (c) ES@CuO_{5%}_800 °C et (d) ES@CuO_{5%}_1000 °C.

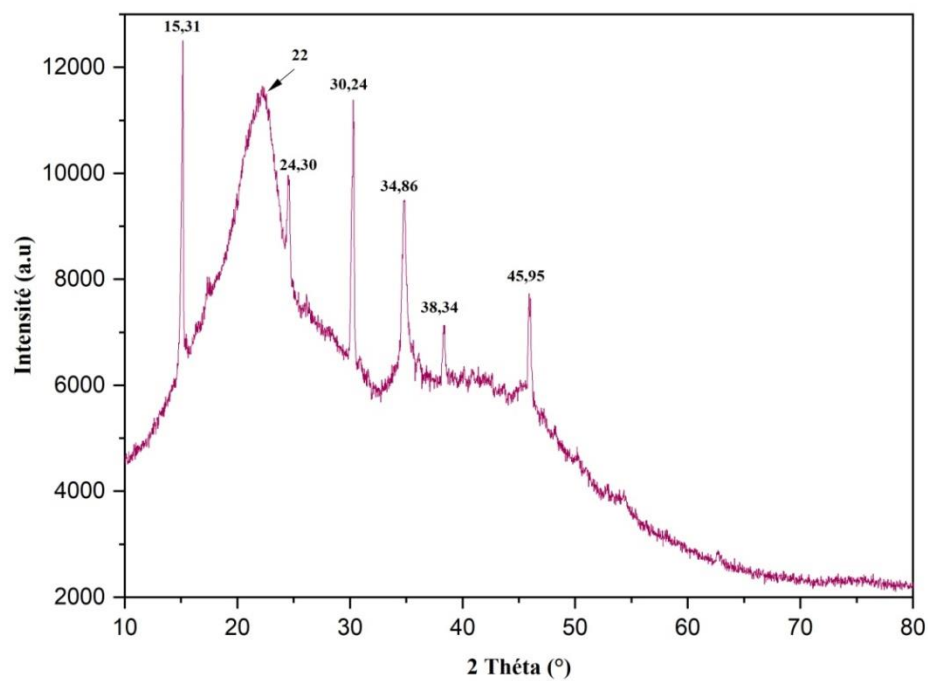


Figure V.5 : Diagramme DRX du bio-adsorbant CGCM.

V.1.3. Analyse par MEB-EDS

La figure V.6 fait référence à la caractérisation morphologique des trois matériaux : ES brut, ES_800 °C et ES@CuO_{5%}_800 °C, réalisée à l'aide de la microscopie électronique à balayage à émission de champ. On constate que l'ES brut présente une structure de surface dense, sans protubérances ni pores apparents, ce qui réduit sa capacité d'adsorption. Cependant, une nouvelle couche à la morphologie hétérogène et à la distribution irrégulière s'est formée à la surface des deux matériaux : ES_800 °C et ES@CuO_{5%}_800 °C. Le photocatalyseur ES@CuO_{5%}_800 °C présente une porosité élevée en raison des particules de CuO bien intégrées. Cette porosité est aggravée par des vides et des trous allant de 0.1 à 5 µm.

Les spectres EDS (Figure V.7) montrent la présence de Ca, C, O et Mg. La teneur en Ca augmente de 40 à 70 % après la calcination d'ES à 800 °C, ce qui s'explique par la conversion de CaCO₃ (40 % de Ca) en CaO (70 %). Dans le cas du photocatalyseur ES@CuO_{5%}_800 °C, l'élément Cu apparaît dans une proportion de 2%.

La distribution des éléments Ca, Cu, O et Mg dans le photocatalyseur ES@CuO_{5%}_800 °C est illustrée par les images de cartographie élémentaire EDS (Figure V.8). Le CuO est bien dispersé sur la surface de CaO, ce qui permet une bonne efficacité.

La structure morphologique des CGCM à deux niveaux d'agrandissement différents est illustrée dans la figure V.9. Les images MEB montrent une structure fibreuse typique d'un matériau lignocellulosique. Par ailleurs, il a été observé que les parois cellulaires contiennent de nombreuses petites cavités, facilitant le transfert d'espèces chimiques dans toutes les directions à l'intérieur des cellules. Cette caractéristique est très favorable à la rétention efficace des colorants [224].

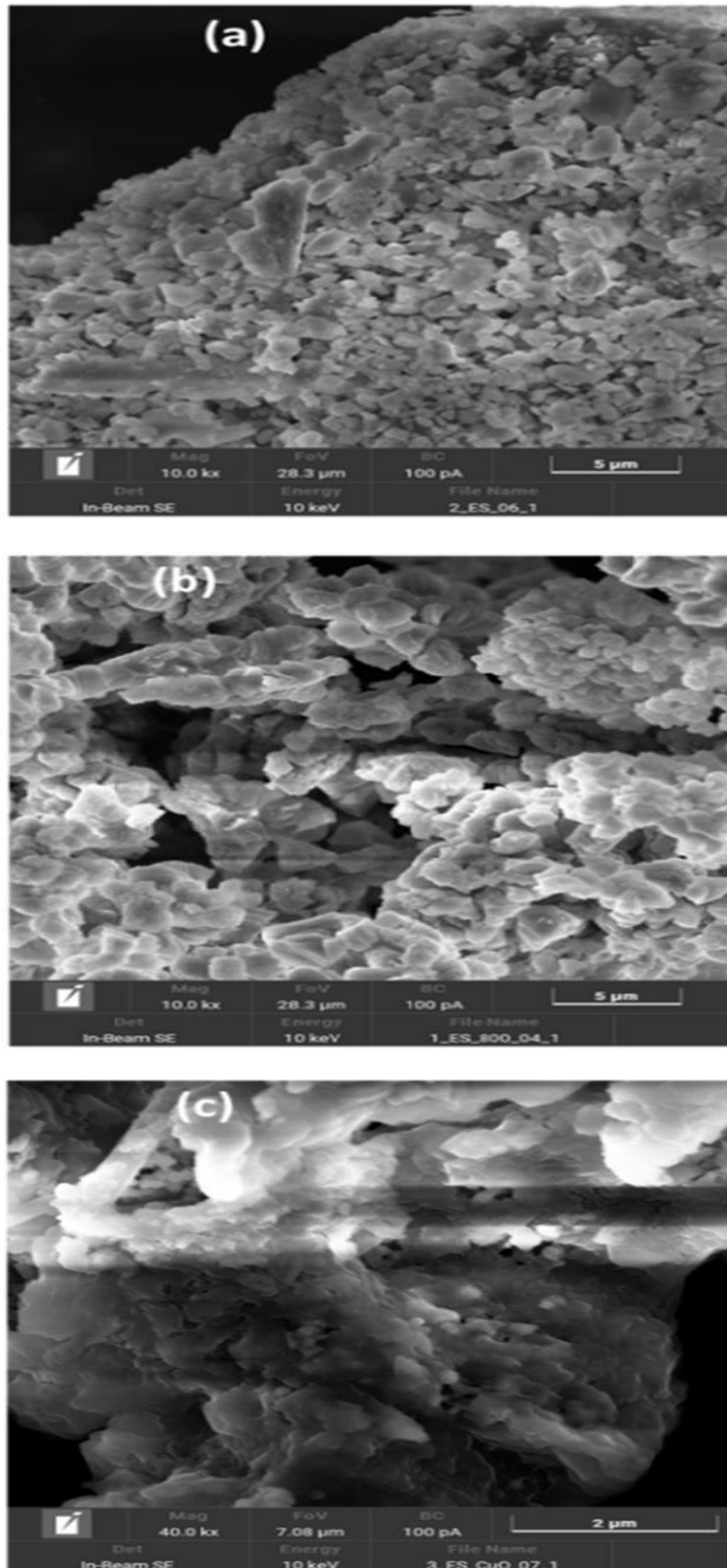


Figure V.6 : Images MEB de : (a) ES brut, (b) ES_{800 °C} et (c) ES@CuO_{5%}_{800 °C}.

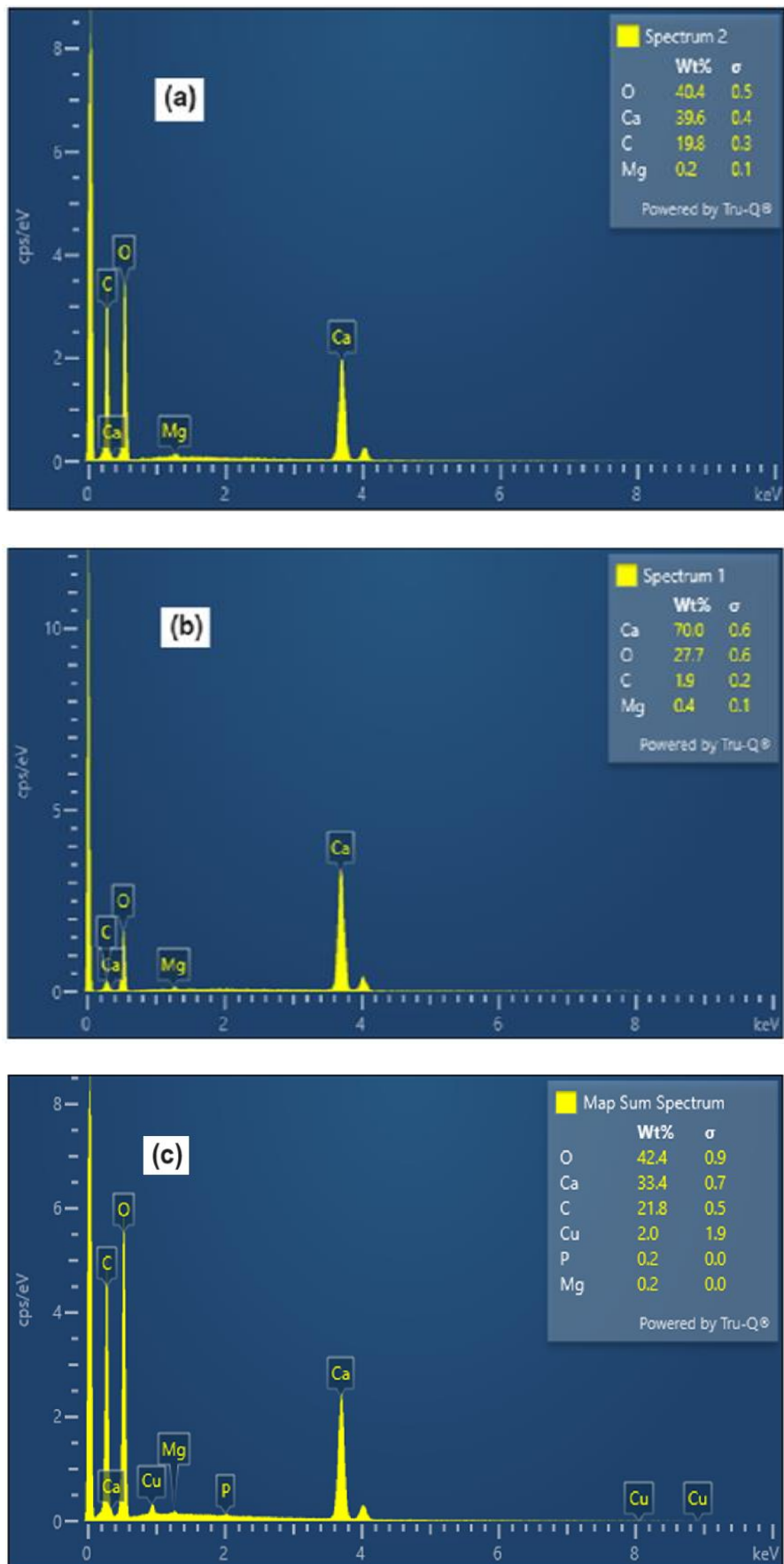


Figure V.7 : Spectres EDS de : (a) ES brut, (b) ES_800 °C et (c) ES@CuO_{5%}_800 °C.

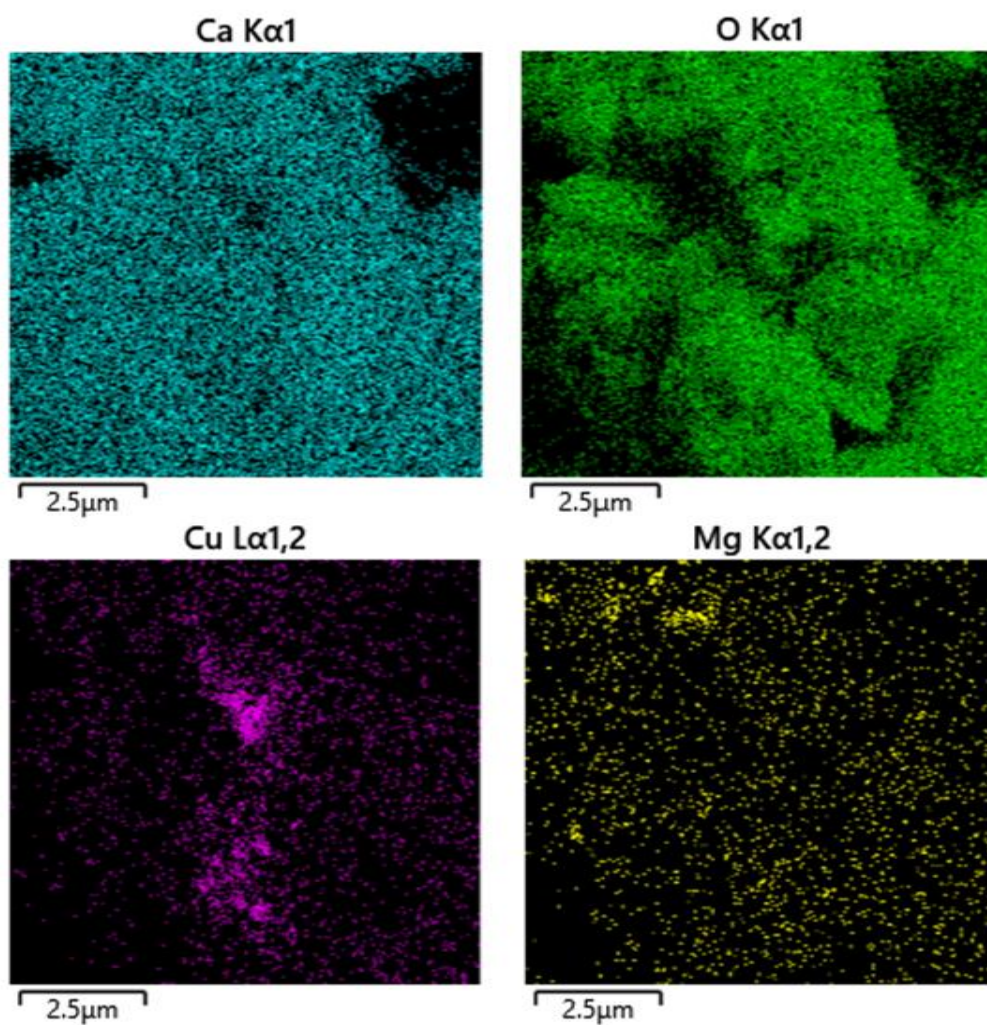


Figure V.8 : Cartographie élémentaire EDS d'ES@CuO5%_800 °C.

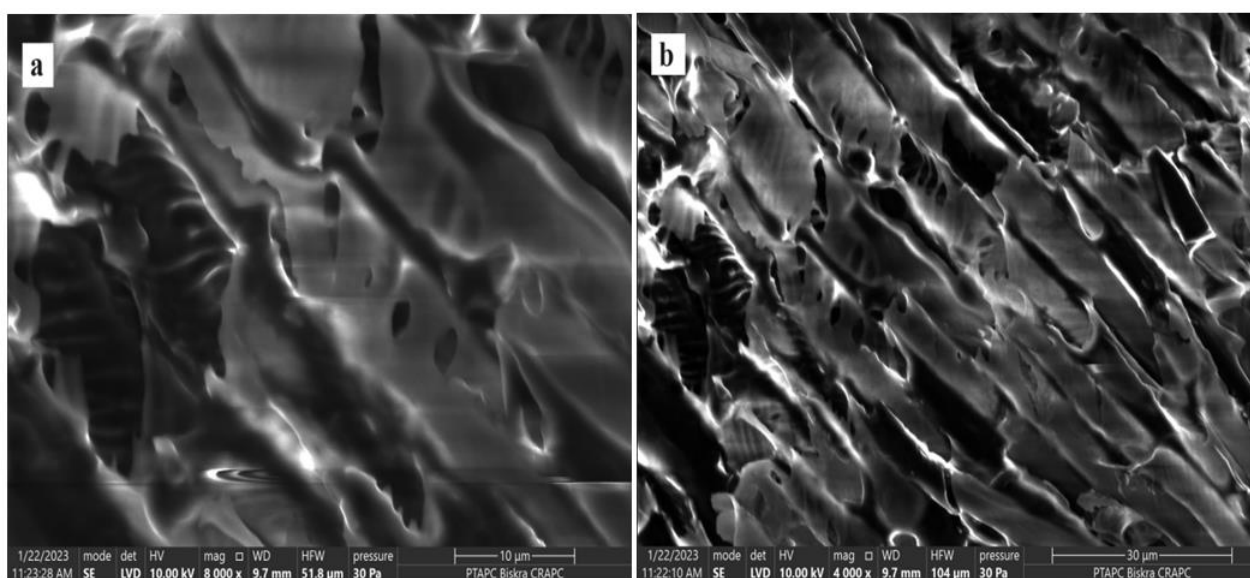


Figure V.9 : Images MEB du bio-adsorbant CGCM à : (a) 10 μm et (b) 30 μm.

V.1.4. Analyse par ATG et ATD

L'analyse thermique du bio-adsorbant CGCM a été étudiée à travers l'analyse thermogravimétrique (ATG) et l'analyse thermique différentielle (ATD) sur un intervalle de température compris entre 50 et 800 °C. Le poids de l'échantillon utilisé pour ces analyses était de 14.807 mg. Les courbes ATG et ATD sont présentées dans la figure V.10. Le début de la dégradation thermique s'exprime par une baisse significative de la masse de l'échantillon, ce qui indique des réactions de combustion exothermiques [225].

Quatre étapes distinctes de perte de masse peuvent être observées et permettent de distinguer le processus de transformation thermique. La première étape, observée dans la plage de température allant de 50 et 120 °C, est attribuée à la vaporisation de l'eau en surface des CGCM. La deuxième étape, comprise entre 200 et 320 °C, reflète la dégradation thermique des hémicelluloses. La troisième étape, de 320 à 400 °C, est associée à la décomposition de la cellulose. L'étape finale, de 400 à 800 °C, est due à la décomposition progressive de la lignine, caractérisée par sa structure moléculaire complexe [226].

Les diagrammes ATD des CGCM présentent des pics exothermiques discernables, indiquant des réactions de dégradation différentes. Le pic initial à 80 °C est associé à la vaporisation de l'eau absorbée, par contre, le deuxième pic observé à 280 °C est dû à la dégradation des hémicelluloses. Le troisième pic, à 350 °C, correspond à la dégradation de la cellulose générant ainsi des produits volatils [227]. Le dernier pic, enregistré à 500 °C, est attribué à l'oxydation de ces produits volatils.

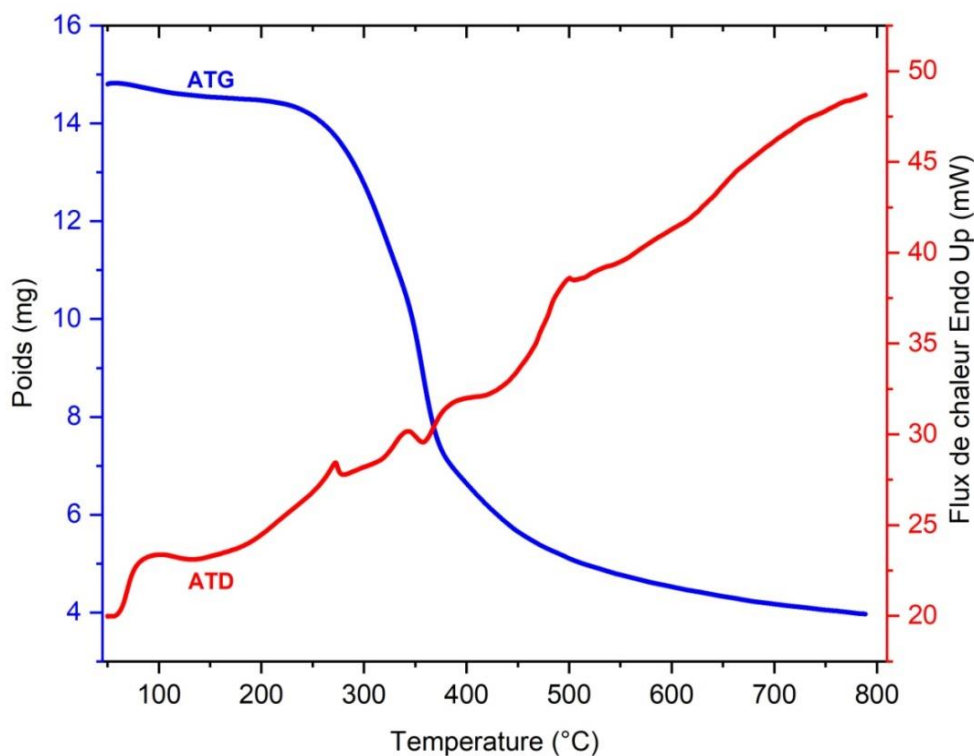


Figure V.10 : Courbes ATG-ATD du bio-adsorbant CGCM.

V.1.5. Analyse par BET

La capacité d'adsorption d'un polluant est tributaire de la surface spécifique du matériau adsorbant. La surface spécifique des CGCM a été définie en utilisant l'analyse BET à une température de 77.3 K, en employant du gaz d'azote (N_2). Le tableau V.1 affiche les résultats obtenus. L'examen a révélé que le matériau présente des propriétés microporeuses selon la classification de l'IUPAC [228]. La surface spécifique a été déterminée à environ $1.47 \text{ m}^2/\text{g}$, accompagnée d'un diamètre de pore de 15.28 \AA . Il convient de noter que le diamètre des pores identifiés est supérieur à celui des molécules de la FB, qui ont un diamètre d'environ 11.34 \AA [229]. Par conséquent, la FB pourrait facilement s'infiltrer dans la microstructure du biomatériau.

L'adsorption des polluants à la surface d'un matériau dépend de plusieurs facteurs. Certes, la surface est un facteur crucial, cependant, l'affinité entre l'adsorbant et le polluant, qui est régie par les forces électrostatiques, pourrait être jugée comme l'étape la plus cruciale de l'adsorption.

La surface des adsorbants à base de lignocellulose tels que les CGCM est très riche en groupes fonctionnels différents ce qui favorise la fixation des molécules du colorant.

Il est important de souligner que le biomatériau CGCM a été utilisé sans carbonisation ni activation chimique afin d'éviter le coût élevé de ces processus. La carbonisation et l'activation chimique/physique sont les principaux facteurs d'optimisation de la porosité et de la surface.

Tableau V.1 : Propriétés physiques du bio-adsorbant CGCM.

Caractéristique	surface (m ² /g)	Volume des pores (cc/g)	Diamètre des pores (Å)
CGCM	1.470	0.002	15.283

V.2. EXPÉRIENCES DE L'ÉLIMINATION DE LA FB PAR PHOTOCATALYSE

Ce travail vise à étudier la transformation des déchets de coquilles d'œufs en une forme d'oxyde cubique à face centrée à savoir, CaO, suivie d'un dépôt de CuO en vue de l'utiliser comme matériau photocatalytique pour l'élimination rapide de la fuchsine basique de l'eau sous lumière visible. Différents échantillons d'ES@CuO avec différents pourcentages de CuO (2.5, 5 et 10 %) et calcinés à différentes températures (600, 800 et 1000 °C) ont été préparés. L'effet des paramètres opérationnels a été étudié pour comprendre le comportement de l'ES@CuO dans différentes conditions. Le recyclage du photocatalyseur et sa faculté d'adsorption ont aussi été étudiés. Une comparaison entre les photocatalyseurs préparés, notamment l'ES@ZnO et l'ES@CuO/ZnO est aussi fournie, ainsi qu'une comparaison avec d'autres études de dégradation de la FB par photocatalyse.

V.2.1. Influence des différents paramètres

V.2.1.a. L'effet du pourcentage de CuO et de la température de calcination

Pour analyser la performance des différents photocatalyseurs préparés, des expériences photocatalytiques portant sur l'oxydation de la FB ont été réalisées avec les matériaux composites à différentes concentrations de CuO (2.5, 5 et 10 %), préalablement calcinés à 600, 800 et 1000 °C. Les résultats sont rapportés dans la figure V.11.

On constate que les photocatalyseurs ES@CuO_{5%} et ES@CuO_{10%} présentent des propriétés photocatalytiques plus élevées que ES@CuO_{2,5%}. Par ailleurs, ES@CuO_{5%} et ES@CuO_{10%}

ont des performances presque identiques. De plus, les échantillons calcinés à 800 et 1000 °C sont plus efficaces pour l'oxydation de la FB, ce qui pourrait être dû à la formation d'oxydes de CaO et de CuO à ces températures, contrairement à la température du traitement thermique de 600 °C. Les pourcentages d'élimination obtenus sont respectivement de 88,11 % et 88,33 % avec les photocatalyseurs ES@CuO_{5%}_800 °C et ES@CuO_{5%}_1000 °C.

À cause de son rendement élevé et son faible usage des produits chimiques et d'énergie, le composite ES@CuO_{5%}_800 °C a été sélectionné comme photocatalyseur optimal pour poursuivre les expériences suivantes.

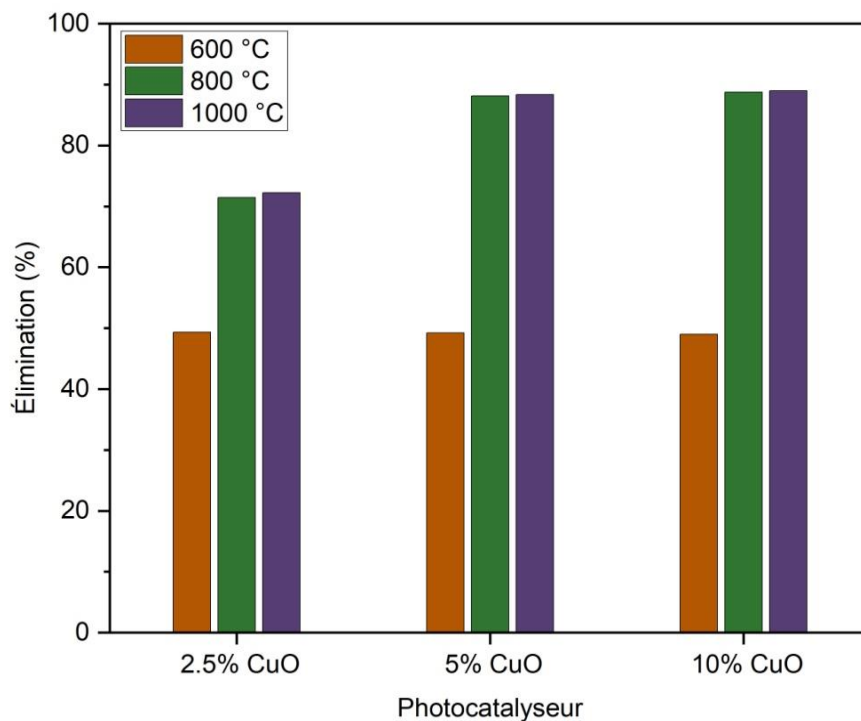


Figure V.11 : Effet du pourcentage de CuO et de la température de calcination sur l'efficacité d'élimination de la FB ([ES@CuO] = 50 mg/L ; C₀ = 100 mg/L ; t = 30 min ; T = 25 °C ; pH = 6,8).

V.2.1.b. L'effet de pH de la solution

L'analyse de l'impact du pH de la solution sur le processus photocatalytique est une étape importante pour comprendre l'impact des expériences de dégradation dans un environnement complexe. Des tests photocatalytiques ont été réalisés sous différentes valeurs de pH allant de 2 à 12, sous irradiation de lumière visible pendant 30 minutes. La figure V.12 illustre les résultats acquis. Il a été constaté que l'élimination du colorant était globalement meilleure à un pH original = 6.8. Des taux d'élimination similaires ont été obtenus à un pH basique, alors qu'à un pH acide, l'élimination diminue de plus de la moitié.

Pendant l'activité photocatalytique, l'adsorption et l'interaction avec la surface est un facteur crucial pour obtenir une oxydation efficace des radicaux en raison du temps de demi-vie court des espèces réactives de l'oxygène (ROS) photogénérées [230, 231]. Le pH peut influencer la charge de la surface du photocatalyseur par protonation dans un milieu acide et par déprotonation dans un milieu basique, ce qui rend la surface à charge positive ou négative, respectivement. La FB étant un colorant cationique, l'adsorption est favorisée sur une surface chargée négativement.

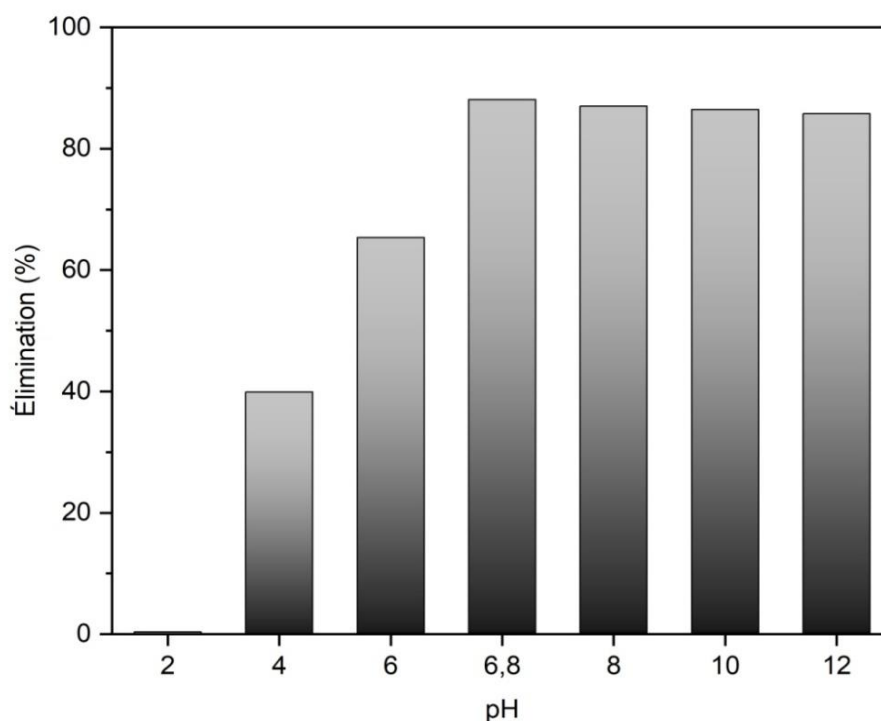


Figure V.12 : Effet du pH de la solution sur l'efficacité d'élimination de la FB ([ES@CuO_{5%}_800 °C] = 50 mg/L ; C₀ = 100 mg/L ; t = 30 min ; T = 25 °C).

V.2.1.c. L'effet du dosage du photocatalyseur

L'effet du dosage du photocatalyseur ES@CuO_{5%}_800 °C sur la dégradation de la FB a été étudié dans la gamme de 25 - 150 mg/L (Figure V.13). On remarque une hausse dans l'efficacité d'élimination à mesure que la masse du photocatalyseur s'accroît. L'oxydation complète du colorant commence à une valeur égale à 75 mg/L.

Cette corrélation entre la performance et le dosage du photocatalyseur est liée au nombre croissant de sites actifs accessibles et donc à un rendement élevé des ROS photogénérés. Dans un scénario normal, la masse optimale du photocatalyseur dans la solution de colorant pourrait être la quantité maximale lorsque la surface est bien irradiée pour générer des ROS avant d'atteindre le phénomène d'effet d'écran [232]. L'optimisation du dosage du photocatalyseur dépend de plusieurs facteurs, notamment la taille et la densité du photocatalyseur, l'intensité de l'irradiation, la configuration du photoréacteur et les conditions d'agitation.

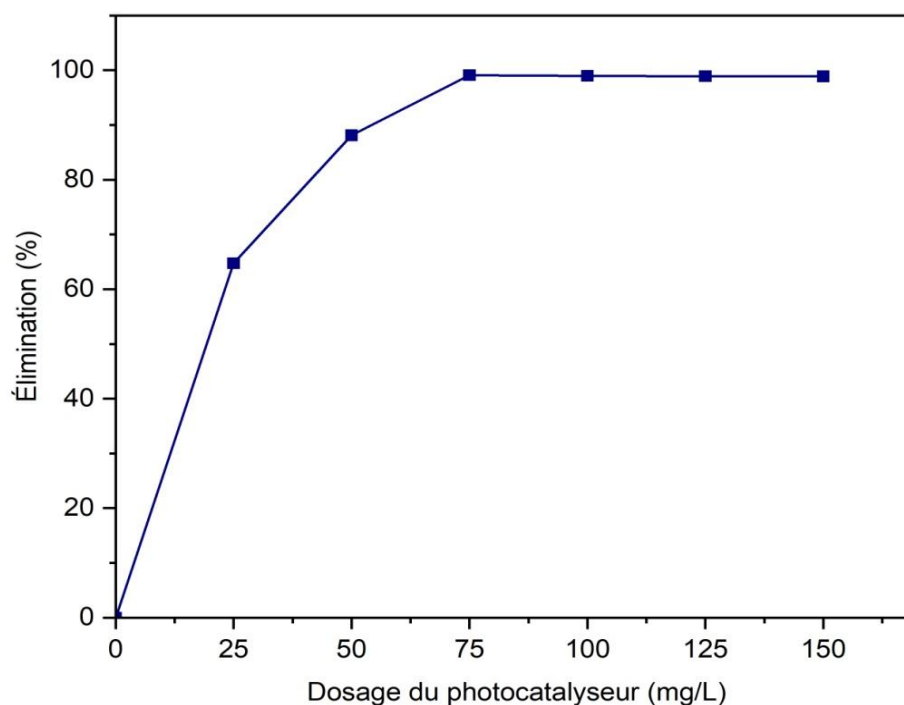


Figure V.13 : Effet du dosage du photocatalyseur sur l'efficacité d'élimination de la FB ($C_0 = 100$ mg/L ; $t = 30$ min ; $T = 25$ °C ; $\text{pH} = 6.8$).

V.2.1.d. L'effet de la concentration initiale du colorant

L'analyse de l'impact de la concentration initiale de la FB sur le taux d'élimination a été réalisée à diverses valeurs, notamment 100, 200, 400 et 600 mg/L, à pH neutre et sous une température ambiante. La figure V.14 illustre les résultats recueillis.

ES@CuO_{5%}_800 °C s'est avéré être un matériau efficace pour l'élimination de la FB sous irradiation lumineuse, même à des concentrations relativement élevées par rapport aux conditions réelles. L'accroissement du niveau de la concentration de la FB de 100 à 600 mg/L n'a réduit le pourcentage d'oxydation que de 30 %, ce qui suggère une performance supérieure du photocatalyseur.

Une concentration trop élevée pourrait retarder l'oxydation par les ROS photogénérés, en raison du blocages de surface et l'effet d'écran [233].

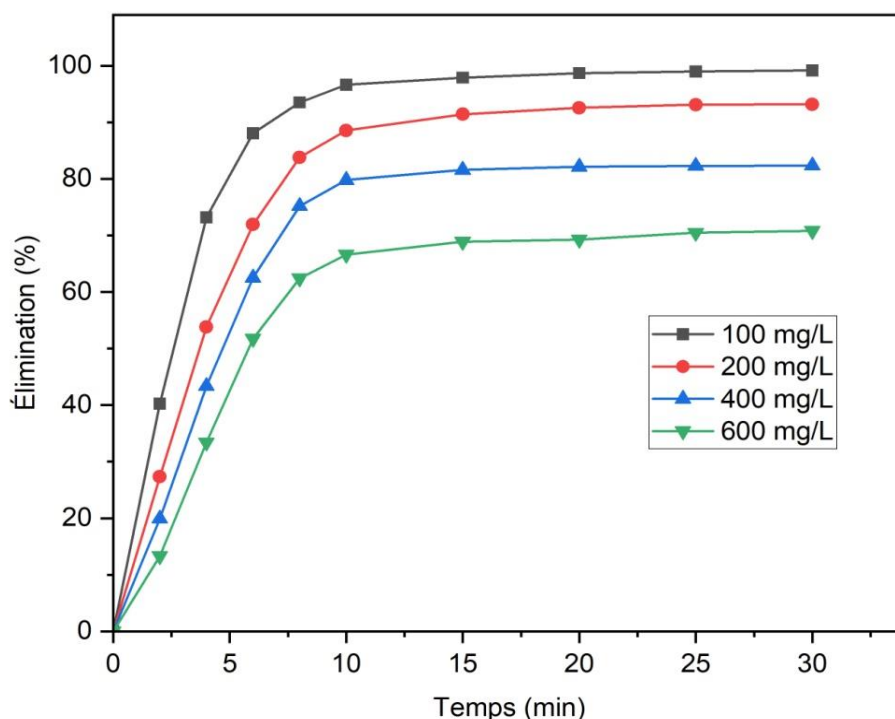


Figure V.14 : Effet de la concentration initiale de la FB sur l'efficacité d'élimination ([ES@CuO_{5%}_800 °C] = 75 mg/L ; T = 25 °C ; pH = 6.8).

V.2.1.e. L'effet de la température

L'impact de la température sur l'oxydation photocatalytique de la FB en utilisant l'ES@CuO_{5%}_800 °C a été examiné dans la plage de 25 - 55 °C. Les résultats obtenus sont affichés dans la figure V.15. Il a été observé que les pourcentages d'élimination finaux sont égaux, tandis que la cinétique est plus rapide au fur et à mesure que la température monte. À 55 °C, une élimination totale de la FB a été observée en seulement 2 minutes.

Dans la réaction photocatalytique, l'effet de la température est surtout associé à l'amélioration du transfert de masse, plutôt qu'à l'action photocatalytique elle-même. L'adsorption physique des espèces de colorant sur la surface du photocatalyseur est favorisée par la chaleur, ce qui permet une interaction rapide des radicaux et donc de l'oxydation.

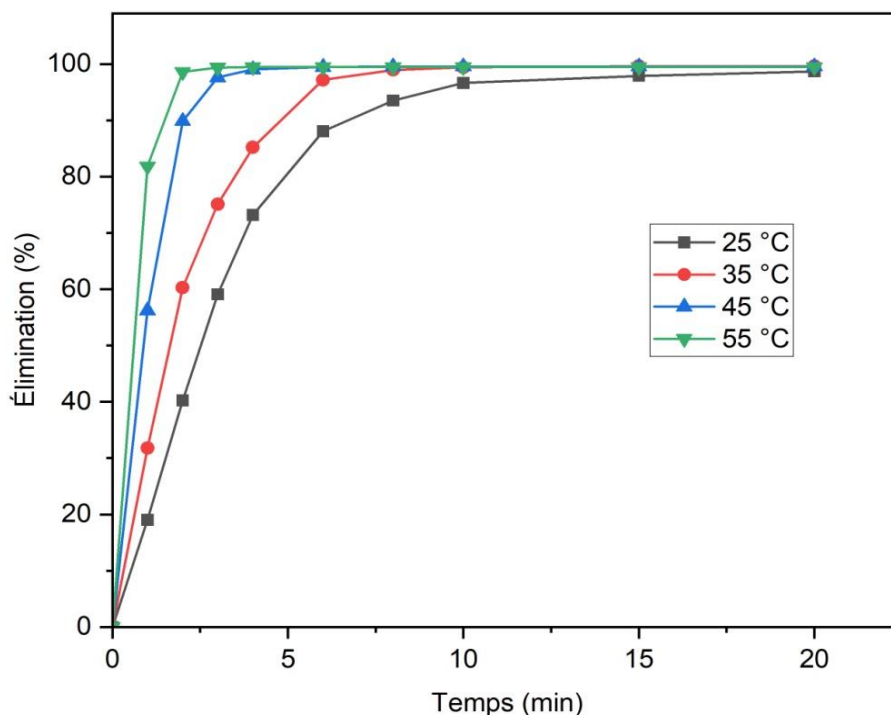


Figure V.15 : Effet de la température sur l'efficacité d'élimination de la FB

([ES@CuO_{5%}_800 °C] = 75 mg/L ; C₀ = 100 mg/L ; pH = 6.8).

V.2.1.f. L'effet des matrices d'eaux naturelles

Plusieurs études publiées ont examiné la dégradation des colorants par des processus photocatalytiques. Cependant, peu d'entre elles ont examiné les effets de la matrice d'eau [234]. Par conséquent, l'étude de l'impact des matrices d'eaux naturelles sur le processus photocatalytique a été réalisée en recourant à plusieurs échantillons d'eau : de l'eau distillée préparée dans notre laboratoire, de l'eau de mer prise dans la mer méditerranée, de l'eau du robinet prélevée dans notre laboratoire après ouverture du robinet pendant 10 minutes et de l'eau minérale de la région de Biskra, au sud de l'Aurès. La figure V.16 illustre les résultats acquis. Les paramètres physico-chimiques des différents échantillons sont affichés dans le tableau V.2.

Pour ce qui est de l'eau distillée, on peut observer que le processus est exceptionnellement rapide, avec une efficacité d'élimination de 99.17 % après 30 minutes de réaction, ce qui entraîne la suppression complète de la FB de la solution. L'efficacité d'élimination ralentit dans le cas de l'eau du robinet avec un pourcentage d'élimination de 70.52 %, et de 61.87 % pour l'eau minérale.

Cependant, durant l'oxydation de la FB dissoute dans l'eau de mer, l'efficacité d'élimination a été fortement affectée avec un taux ne dépassant pas les 43%. Ces résultats suggèrent que la matrice d'eau pourrait affecter les performances du photocatalyseur ES@CuO_{5%}_800 °C. En effet, diverses substances inorganiques et organiques peuvent interagir avec le photocatalyseur, en particulier les ions de chlore et de sulfate, qui ont une inclination à se lier à la surface via des phénomènes d'adsorption et à recouvrir les sites actifs du photocatalyseur employé, affectant ainsi l'élimination du colorant. Les résultats observés sont cohérents avec des études antérieures qui ont constaté que l'existence de sels de sulfate et de chlorure dans le milieu réactionnel affecte négativement le processus photocatalytique [235, 236].

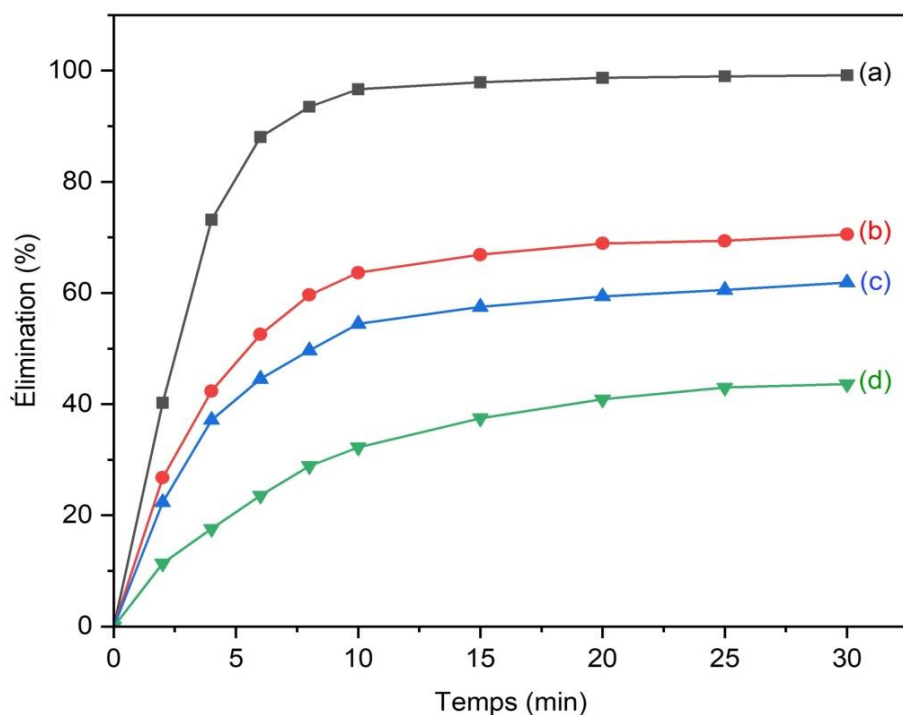


Figure V.16 : Efficacité d'élimination de la FB en fonction du temps en utilisant : (a) L'eau distillée, (b) L'eau de robinet, (c) L'eau minérale et (d) L'eau de mer ([ES@CuO_{5%}_800 °C] = 75 mg/L ; C₀ = 100 mg/L ; T = 25 °C).

Tableau V.2 : Paramètres physico-chimiques des matrices d'eaux naturelles.

Matrices d'eaux	Paramètres physico-chimiques									
	pH	EC5 µs/cm	TDS mg/L	Ca ²⁺ mg/L	Mg ²⁺ mg/L	K ⁺ mg/L	Cl ⁻ mg/L	SO ₄ ²⁻ mg/L	HCO ₃ ⁻ mg/L	NO ₃ ⁻ mg/L
Eau distillée	7.1	1.05	0	0.01	0.05	0	0.71	0	3	0
Eau de robinet	7.58	387	277	76	38.4	3.2	49	187.2	124	2.66
Eau minérale	7.50	819.5	654.75	54	35	2.4	70.91	108.09	305.1	4.67
Eau de mer	7.8	55400	35200	200	780.8	148.8	6816	1260	132.5	5.9

V.2.2. Recyclage du photocatalyseur

La recyclabilité du photocatalyseur joue un rôle crucial sur le plan financier [237]. La désactivation photocatalytique des photocatalyseurs peut se produire par le biais de deux processus principaux : la dégradation chimique du catalyseur lui-même ou le dépôt d'espèces chimiques sur la surface.

Après chaque traitement, le photocatalyseur ES@CuO_{5%}_800 °C a été filtré et séparé de la solution, puis rincé avec de l'eau distillée à trois reprises et séché dans un four à 60 °C. La figure V.17 montre que dans le cas du photocatalyseur non lavé, le taux d'élimination de la FB a baissé de 99.17 % à environ 54.72 % après cinq cycles et à 37.34 % après six cycles d'utilisation. D'autre part, l'efficacité du photocatalyseur lavé est passée de 99.17 % à 60.53 % après cinq cycles et à 48.53 % après le sixième cycle.

On peut en déduire que le traitement du photocatalyseur après chaque utilisation pourrait augmenter sa durée de vie, même si, il y a eu une réduction de l'efficacité qui pourrait être due à la lixiviation des particules de CuO.

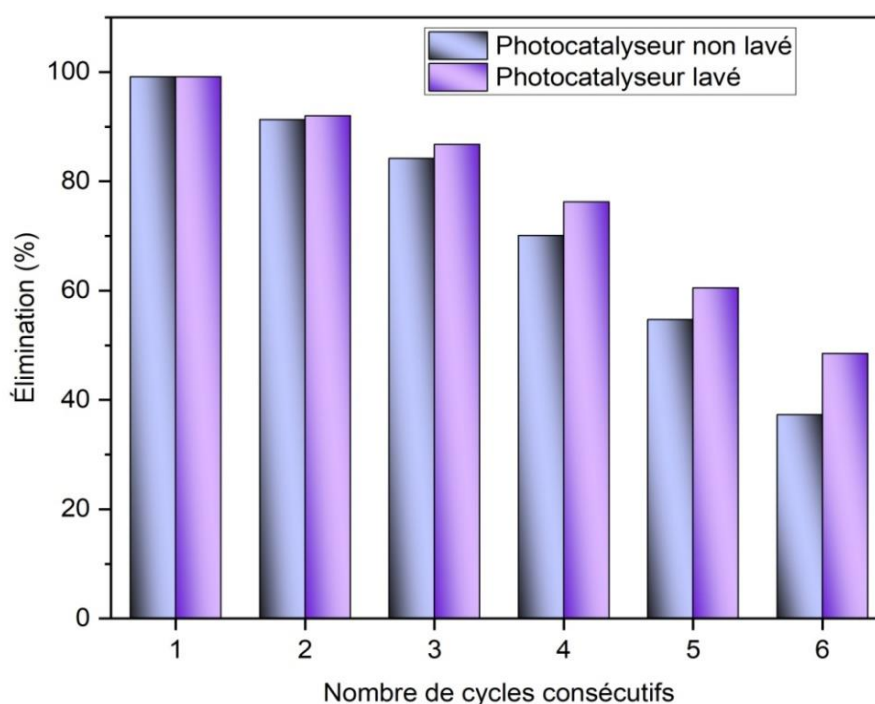


Figure V.17 : Cycles consécutifs du photocatalyseur ES@CuO_{5%}_800 °C pour la dégradation de la FB avec et sans lavage ([ES@CuO_{5%}_800 °C] = 75 mg/L ; C₀ = 100 mg/L ; t = 30 min ; T = 25 °C ; pH = 6.8).

V.2.3. Comparaison entre photocatalyse et adsorption

Pour évaluer la contribution du CaO et du CuO dans le photocatalyseur composite ES@CuO_{5%}_800 °C, des études d'adsorption et de photocatalyse utilisant l'ES_800 °C (contenant majoritairement du CaO) et de l'ES@CuO_{5%}_800 °C ont été réalisées dans des conditions identiques. La figure V.18 illustre les résultats obtenus.

Tout d'abord, on peut remarquer que l'ES_800 °C montre une bonne activité d'adsorption et de photocatalyse. Sous irradiation lumineuse, l'élimination du colorant s'est avérée être d'environ 90 % dans les 30 premières minutes, contre 57 % sans irradiation. Cela prouve la grande efficacité de ce matériau peu coûteux même sans modification chimique

La capacité d'adsorption du photocatalyseur ES@CuO_{5%}_800 °C a été étudiée et comparée à sa capacité photocatalytique ainsi qu'à la capacité de photolyse de la lumière. Il a été observé que la lumière n'a pas d'effet sur la dégradation du colorant. La capacité d'adsorption de l'ES@CuO_{5%}_800 °C est d'environ 87%, par contre, à la lumière, l'efficacité d'élimination est de 99 %. Ces résultats démontrent le rôle du CuO dans la dégradation du colorant.

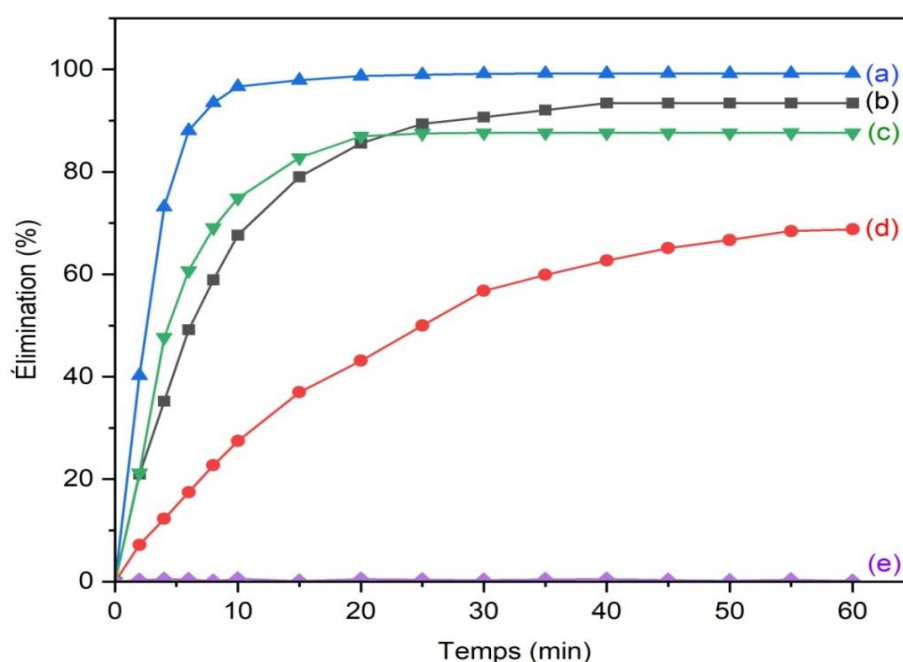


Figure V.18 : Efficacité d'élimination de la FB en fonction du temps en utilisant : (a) ES@CuO_{5%}_800 °C à la lumière, (b) ES_800 °C à la lumière, (c) ES@CuO_{5%}_800 °C à l'obscurité, (d) ES_800 °C à l'obscurité, (e) la lumière ([matériau] = 75 mg/L ; C₀ = 100 mg/L ; T = 25 °C ; pH = 6.8).

V.2.4. Mécanisme de dégradation

Comme nous l'avons vu précédemment, le traitement thermique est très important pour obtenir un matériau hautement adsorbant et photoactif. C'est le cas de l'ES qui est riche en carbonate de calcium, environ 94 % [238] et qui peut être converti en CaO photoactif par traitement thermique. Le CaO solide est constitué d'un réseau de Ca^{2+} et d' O^{2-} . Il présente une large bande interdite qui n'est pas en mesure de produire des ROS sous lumière visible via le processus de photoexcitation [239]. L'oxydation du colorant par le CaO sous l'effet de la lumière visible pourrait être due à un effet de photosensibilisation, où les molécules de colorant absorbent la lumière visible et transfèrent l'énergie obtenue au CaO conduisant à la photogénération des ROS [240].

Les effets synergiques combinés de l'adsorption et de l'action photocatalytique peuvent être à l'origine de l'élimination rapide de la FB par l'ES@CuO_{5%}_800 °C. Cette synergie est un processus connue sous le nom de "Adsorb and Shuttle" [241, 242]. Dans ce processus, la zone d'adsorption concentre la quantité de polluant à proximité de la zone photoactive, favorisant ainsi le processus d'oxydation. En général, l'utilisation de photocatalyseurs simples souffre du transfert de masse, et en outre, une forte adsorption de polluant sur la surface des photocatalyseurs simples peut limiter la génération photocatalytique des ROS en raison de l'effet d'écran [230]. C'est pour cette raison que la combinaison de matériaux adsorbants et de nanoparticules photoactives est perçue comme l'une des options les plus efficaces pour améliorer la cinétique photocatalytique afin d'éliminer les polluants de l'eau [237].

En plus du processus "Adsorb and Shuttle", la combinaison de CaO et de CuO, suivie d'une calcination, a conduit à la formation d'un système d'hétérojonction optimisé qui permet l'absorption de la lumière visible et renforce la séparation des charges photogénérées. En effet, le CuO est reconnu comme étant un photocatalyseur efficace sous la lumière visible et il peut également catalyser l'effet de photosensibilisation [243] qui, à son tour, améliore la photogénération des ROS par le composite ES@CuO_{5%}_800 °C. Le mécanisme plausible de la dégradation de la FB par l'ES@CuO_{5%}_800 °C est simplifié dans la figure V.19.

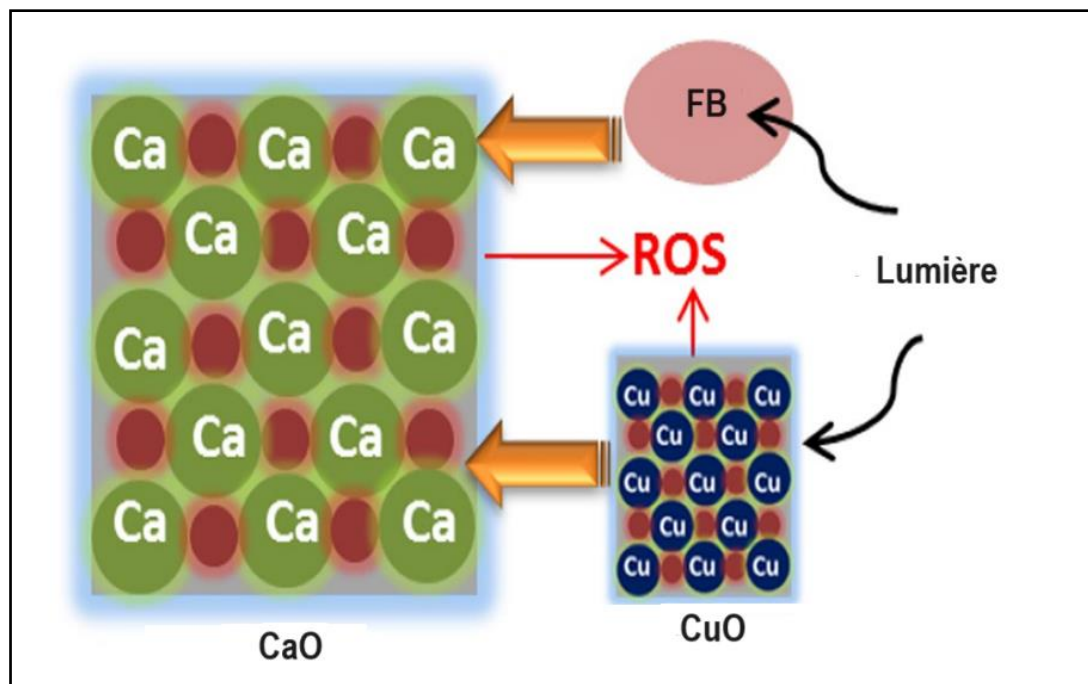


Figure V.19 : Mécanisme plausible pour l'élimination de la FB par le composite ES@CuO_{5%}_800 °C sous lumière visible.

V.2.5. Comparaison entre les photocatalyseurs

L'étude de l'efficacité des photocatalyseurs ES@CuO_{2.5%}/ZnO_{2.5%}_800 °C et ES@ZnO_{5%}_800 °C pour l'élimination de la FB a été étudiée et comparée à celle de l'ES@CuO_{5%}_800 °C dans les mêmes conditions expérimentales. La figure V.20 présente les résultats obtenus. Il est primordial de préciser que ces photocatalyseurs ont été obtenus par le même mode opératoire que celui de l'ES@CuO_{5%}_800 °C.

On peut remarquer que le composite ES@ZnO_{5%}_800 °C présente une efficacité faible par rapport aux autres photocatalyseurs, avec un taux d'élimination de 90.17 % en 30 minutes. Ce résultat est très proche de celui de l'ES_800 °C. La raison derrière l'inefficacité du ZnO dans ces conditions est due à sa bande interdite qui limite son activité photocatalytique à l'ultraviolet (UV) [244]. Par conséquent, le photocatalyseur ES@CuO_{2.5%}/ZnO_{2.5%}_800 °C présente une plus grande efficacité, avec un taux d'élimination de 94.82 %, qui est due à la présence de CuO même à faible dose.

Néanmoins, le ZnO est connu pour sa grande capacité catalytique, et le composite ES@ZnO_{5%}_800 °C pourrait être très prometteur dans des conditions d'irradiation UV.

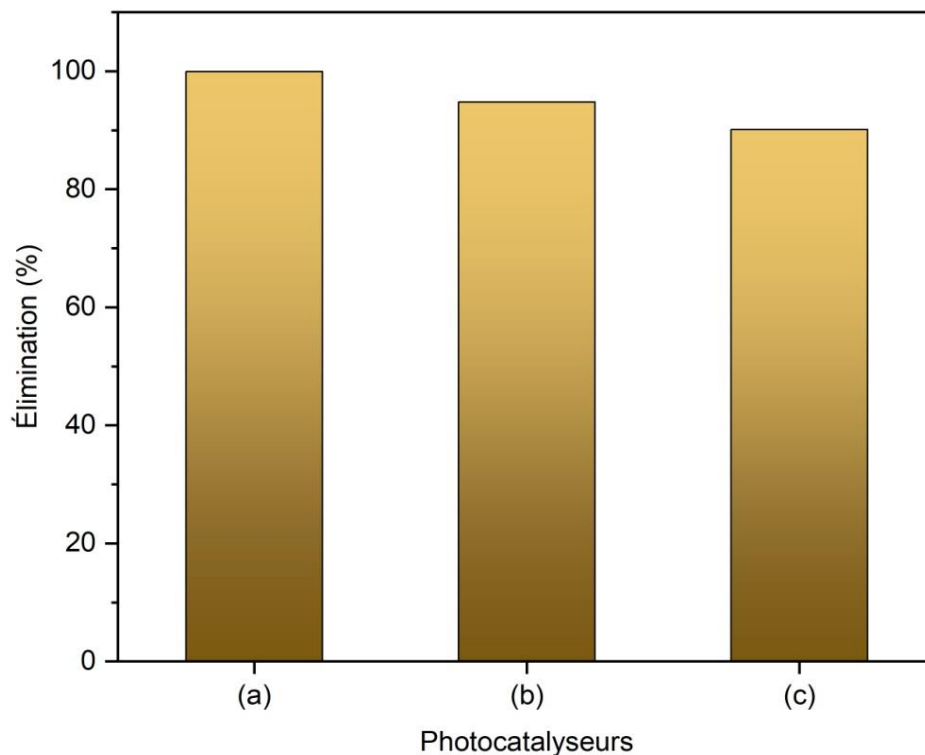


Figure V.20 : Efficacité d'élimination de la FB par : (a) ES@CuO_{5%}_800 °C, (b) ES@CuO_{2.5%}/ZnO_{2.5%}_800 °C et (c) ES@ZnO_{5%}_800 °C ([Photocatalyseur] = 75 mg/L ; C₀ = 100 mg/L ; t = 30 min ; T = 25 °C ; pH = 6.8).

V.2.6. Comparaison avec d'autres études

Une étude comparative de nos résultats avec ceux d'autres systèmes de dégradation a été menée afin d'évaluer la performance catalytique du photocatalyseur ES@CuO_{5%}_800 °C et du système d'hétérojonction formé pour l'élimination de la FB de l'eau.

Il est crucial de noter que le composite ES@CuO_{5%}_800 °C s'avère être un photocatalyseur efficace pour l'élimination de la FB sous irradiation d'une lumière visible. L'élimination totale de 100 mg/L de FB peut être réalisée en moins de 30 minutes en utilisant 0.075 g/L de photocatalyseur. Ce résultat est considéré comme relativement rapide par rapport à la plupart des photocatalyseurs rapportés. Par exemple, une étude a rapporté que l'élimination de 30 mg/L de FB en utilisant 0.2 g/L de ZIF-8(Eu)@Mc-TiO₂ dopé à 5 % d'Eu, nécessite 1 h sous irradiation de lumière UV [245]. Dans une autre étude, GO/ZnO/UV a montré un bon effet de dégradation de la FB avec un rendement d'élimination de 92.5 % après 300 minutes de temps de réaction [246].

La plupart des autres matériaux rapportés (Tableau V.3) ont montré des performances inférieures à celles du composite ES@CuO_{5%}_800 °C. En outre, l'ES@CuO_{5%}_800 °C est très bon marché, efficace et écologique. Il peut être obtenu à partir de déchets alimentaires disponibles, y compris l'incorporation de 5 % de CuO et le traitement thermique.

Tableau V.3 : Comparaison des résultats de l'élimination de la FB avec d'autres systèmes de dégradation.

Systèmes de dégradation	Conditions expérimentales	Taux d'élimination	Références
ZIF-8(Eu)@Mc-TiO₂ dopé à 5% d'Eu / UV	C ₀ = 30 mg/L; [ZIF-8(Eu)@Mc-TiO ₂ dopé à 5% d'Eu] = 0.2 g/L; pH du milieu; t = 60 min; Température ambiante.	99 %	[245]
Fe NPs-JF / Hétérogène de type Fenton	C ₀ = 4 mg/L; [Fe NPs-JF] = 1g/L; pH du milieu; t = 20 min; T = 45 °C.	87.5 %	[247]
GO/ZnO / UV	C ₀ = 200 mg/L; [GO/ZnO] = 0.2 g/L; pH du milieu; t = 300 min; Température ambiante.	92.5 %	[246]
g-C₃N₄/Ag₃VO₄ / Lumière visible	C ₀ = 20 mg/L; [g-C ₃ N ₄ /Ag ₃ VO ₄] = 1g/L; pH du milieu; t = 170 min; Température ambiante.	95 %	[248]
Titane mésoporeux / Lumière visible	C ₀ = 10 mg/L; [Titane mésoporeux] = 0.5 g/L; pH du milieu; t = 8h; Température ambiante.	69.4 %	[249]
ES@CuO_{5%}_800 °C / Lumière visible	C ₀ = 100 mg/L; [ES@CuO _{5%} _800 °C] = 75mg/L; pH du milieu; t = 30 min; Température ambiante.	99 %	Présent travail [250]

V.3. EXPÉRIENCES D'ADSORPTION DE LA FB SUR LES CGCM

Ces dernières décennies, la valorisation des déchets agro-industriels en adsorbants a suscité une attention particulière en raison de leur faible coût et de leurs performances élevées. Ce travail vise à valoriser les coques de graines du chardon-Marie (CGCM) en tant que bio-adsorbant potentiel pour l'élimination de la FB de l'eau.

L'analyse s'est focalisée sur l'impact de nombreux facteurs opérationnels sur l'efficacité d'adsorption du biomatériau. Le processus d'adsorption a été analysé grâce aux modèles cinétiques et examiné par le biais des isothermes de Freundlich et de Langmuir. Une étude thermodynamique a également été fournie ainsi qu'une comparaison avec d'autres études d'adsorption de la FB par des bio-adsorbant.

V.3.1. Influence des différents paramètres

V.3.1.a. L'effet de la taille des particules

La granulométrie des particules du bio-adsorbant joue un rôle crucial dans l'évaluation de sa capacité d'adsorption. Cette étude a examiné l'efficacité de quatre tailles de particules différentes dans l'élimination du colorant FB. La figure V.21 illustre les résultats obtenus.

Il a été observé que la taille des particules des CGCM la plus efficace se situait entre 250 et 500 μm . En se basant sur ces résultats, les expériences ultérieures ont été réalisées en recourant à des particules de CGCM comprises dans cette plage de taille.

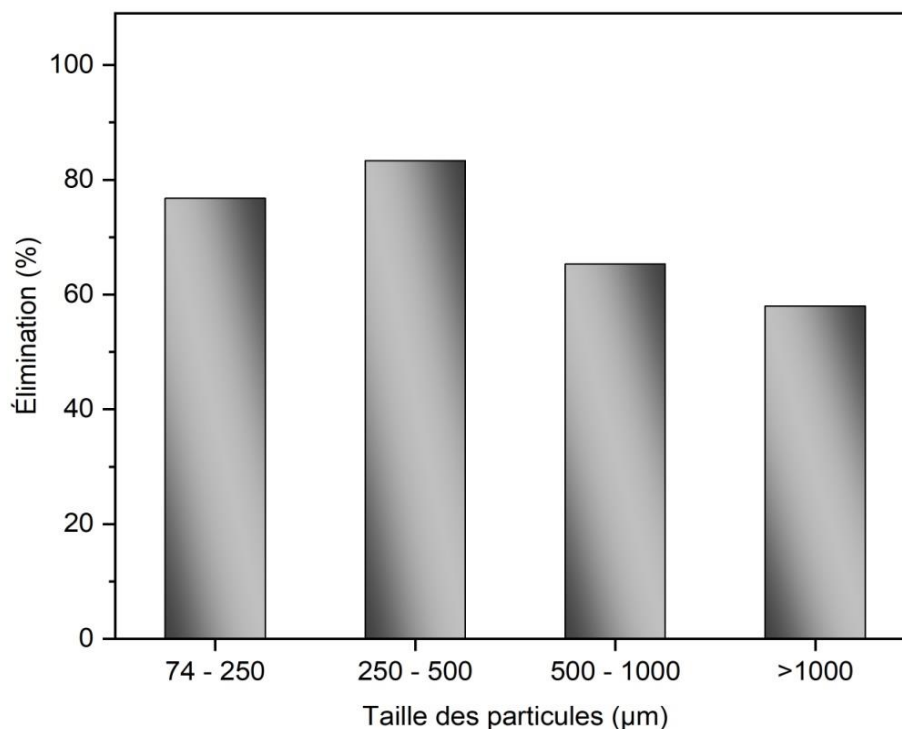


Figure V.21 : Effet de la taille des particules du bio-adsorbant CGCM sur l'élimination de la FB ($C_0 = 10 \text{ mg/L}$; $t = 60 \text{ min}$; $[\text{CGCM}] = 3 \text{ g/L}$; $\text{pH} = 6.9$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$).

V.3.1.b. L'effet du dosage du bio-adsorbant

De multiples expériences ont été menées dans le but de déterminer la dose optimale des CGCM en vue de l'élimination du colorant FB des solutions aqueuses. Les résultats apparaissent dans la figure V.22. L'étude a abouti à la conclusion que l'efficacité d'adsorption de la FB s'améliore avec des doses plus élevées du bio-adsorbant. Cela est attribué à la disponibilité accrue des sites actifs [251, 252]. Cependant, le taux d'élimination atteint une stabilité à un point de saturation au-delà d'un dosage de 5 g/L , où le taux optimal d'adsorption de la FB était de 95.11% . Sur la base de ces résultats, 5 g/L ont été identifiés comme le dosage optimal pour atteindre l'efficacité d'adsorption de la FB la plus élevée.

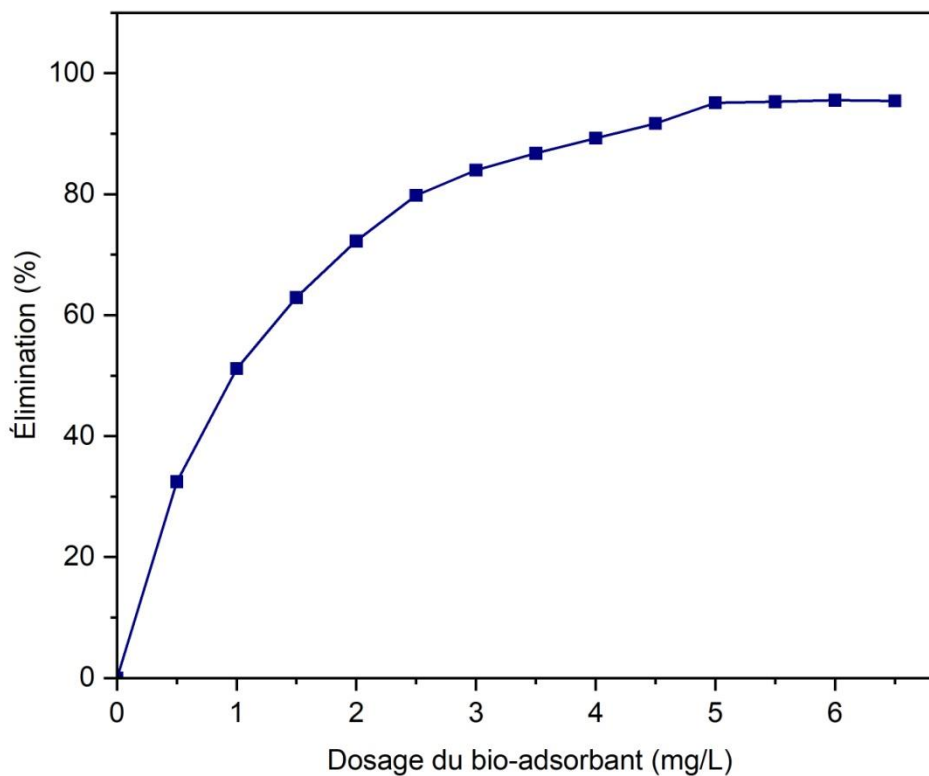


Figure V.22 : Effet du dosage du bio-adsorbant sur l'élimination de la FB ($C_0 = 10$ mg/L ; $t = 60$ min ; Taille des particules = [250 - 500] μm ; pH = 6.9 ; $T = 25$ °C).

V.3.1.c. L'effet de la vitesse d'agitation

La vitesse d'agitation a un grand impact dans l'adsorption des polluants, en particulier les colorants. Elle affecte directement la distribution des solutés dans la solution [253]. Trois vitesses d'agitation différentes ont donc été testées : 50, 100 et 150 tr/min.

La figure V.23 démontre qu'une augmentation de la vitesse d'agitation améliore l'adsorption de la FB. Ceci est peut être attribué au fait que la hausse de la vitesse favorise le transfert des ions de la FB vers le bio-adsorbant CGCM. L'efficacité d'adsorption la plus élevée, à savoir 95.55%, a été obtenue à une vitesse d'agitation de 150 tr/min.

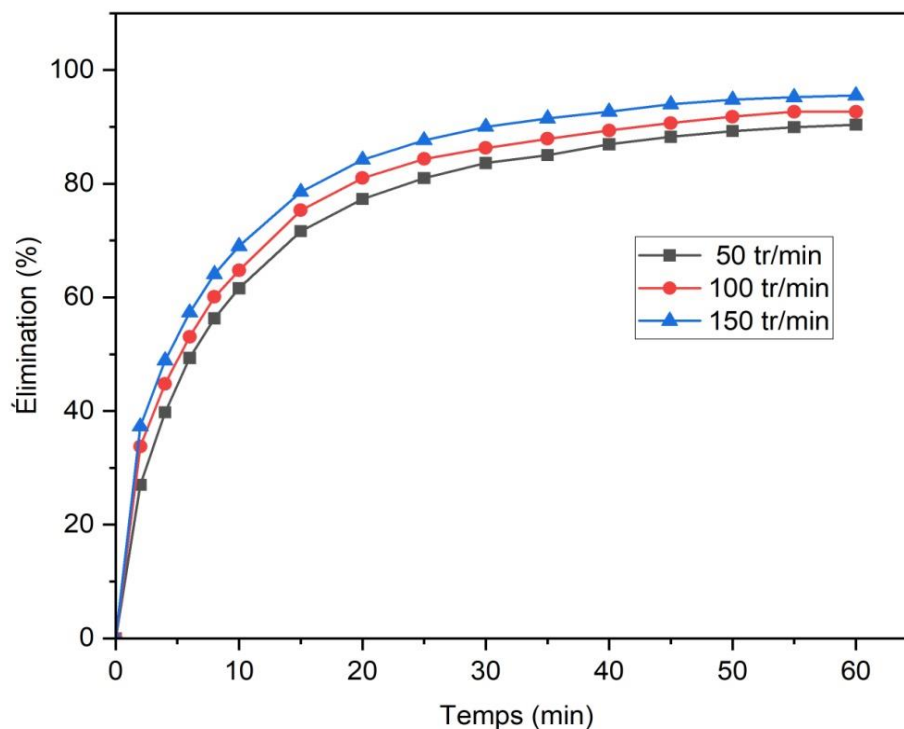


Figure V.23 : Effet de la vitesse d'agitation sur l'élimination de la FB ($C_0 = 10$ mg/L ; Taille des particules = [250 - 500] μm ; [CGCM] = 5 g/L ; pH = 6.9 ; T = 25 °C).

V.3.1.d. L'effet de la concentration initiale du colorant

Une série de tests a été menée afin d'explorer l'impact de la concentration initiale en colorant sur le taux d'adsorption. Quatre concentrations différentes ont été examinées, soit 10, 20, 30 et 40 mg/L. La figure V.24 illustre la corrélation entre la concentration initiale du colorant et le pourcentage d'élimination.

Les résultats révèlent que le taux d'élimination optimale se produit lorsque la concentration initiale de colorant est de 10 mg/L. Cependant, au fur et à mesure que la concentration augmente de 10 à 40 mg/L, une légère baisse d'efficacité se produit. Cette diminution est attribuable à un manque de disponibilité des sites actifs résultant de la sorption plus élevée des molécules de colorant [233].

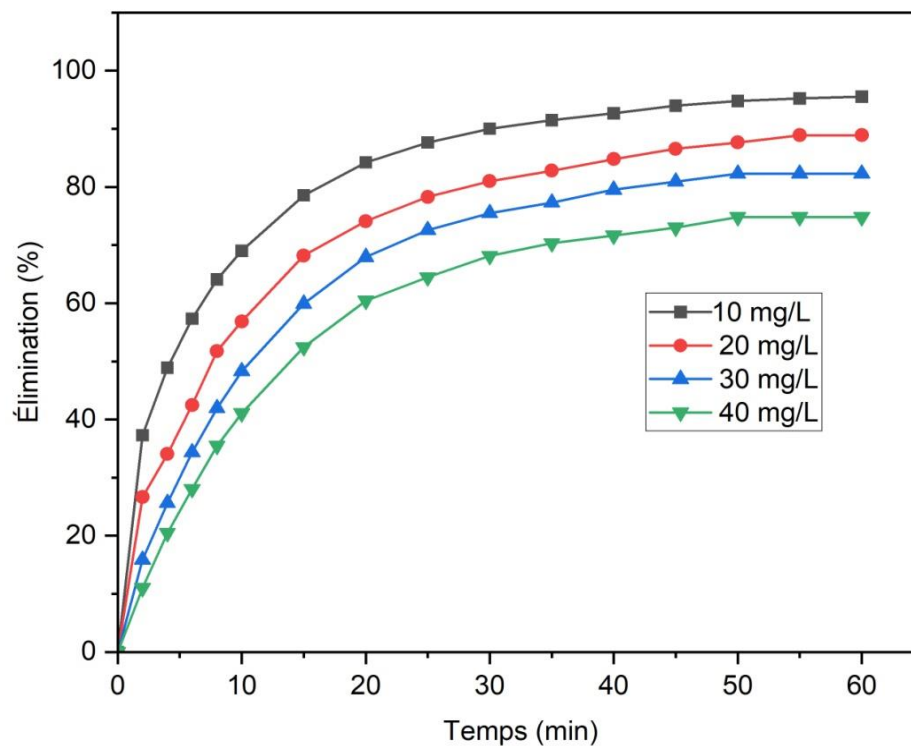


Figure V.24 : Effet de la concentration initiale du colorant sur le pourcentage d'élimination (Taille des particules : [250 - 500] μm ; [CGCM] = 5 g/L ; Vitesse d'agitation = 150 tr/min ; pH = 6.9 ; T = 25 °C).

V.3.1.e. L'effet de la température

Pour examiner l'impact de la température sur le processus d'adsorption, nous avons mené une étude à trois températures différentes : 25, 35 et 45 °C. Les résultats présentés dans la figure V.25 révèlent que l'élévation de la température de 25 à 35 ou 45 °C augmente la vitesse d'adsorption de la FB, ce qui peut être dû à la mobilité accrue des ions de la FB [254]. En effet, il est reconnu que la diffusion des molécules de colorant à travers la couche limite externe et dans les particules du bio-adsorbant augmente avec une hausse de température [255].

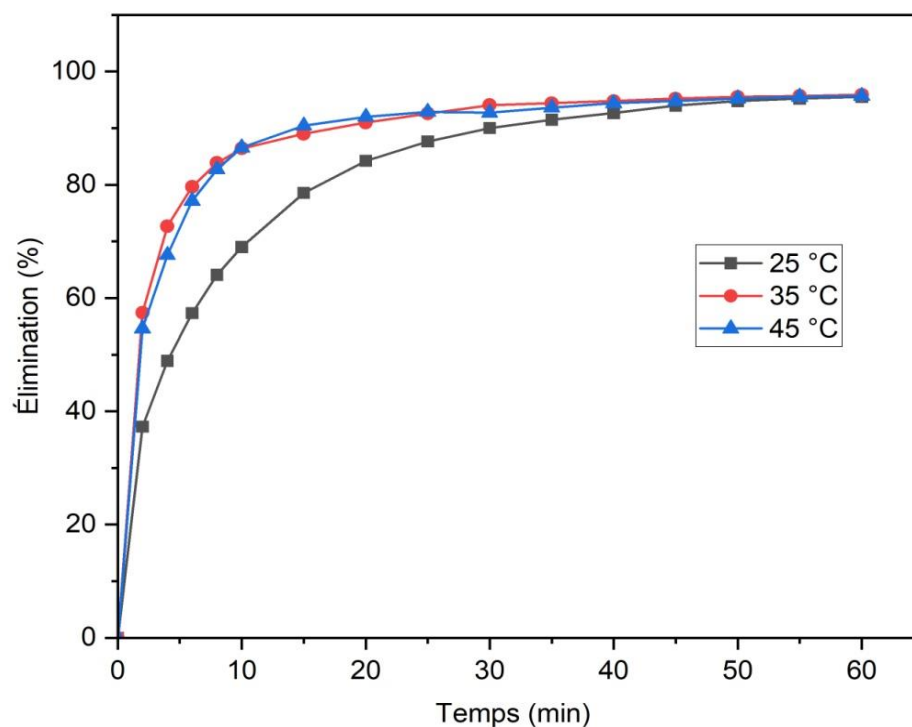
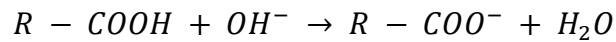
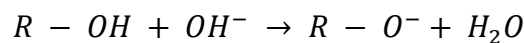
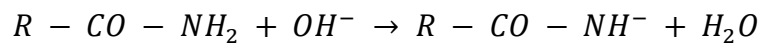
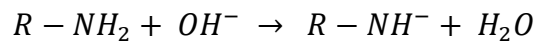


Figure V.25 : Effet de la température sur l'élimination de la FB ($C_0 = 10$ mg/L ; Taille des particules : [250 - 500] μm ; [CGCM] = 5 g/L ; Vitesse d'agitation = 150 tr/min ; pH = 6.9).

V.3.1.f. L'effet de pH de la solution

L'influence du pH sur l'adsorption de la FB a été étudiée en ajustant le pH de la solution dans une plage allant de 2 à 12. Comme indiqué par la figure V.26, l'efficacité d'adsorption du colorant FB est considérablement influencée dans un milieu acide (pH = 2). Cependant, à mesure que le pH augmente, l'efficacité d'adsorption s'améliore progressivement, atteignant son niveau optimal à un pH égal à 12 avec un taux d'efficacité impressionnant (97.5 %). Cela révèle qu'une élévation du pH encourage la formation de groupes tels que $R - NH^-$, $R - CO - NH^-$, $R - O^-$ et $R - COO^-$, ce qui entraîne une élévation des charges négatives au niveau de la surface des CGCM, facilitant ainsi l'attraction électrostatique de la FB [256], comme l'illustrent les équations suivantes :



Cependant, dans des conditions de pH acide, ces groupes sont sujets à une protonation, ce qui induit à la surface une charge positive [257]. Cette charge positive entraîne une répulsion électrostatique avec la FB, ce qui entrave l'adsorption. Les réactions suivantes permettent de mieux comprendre ce phénomène :

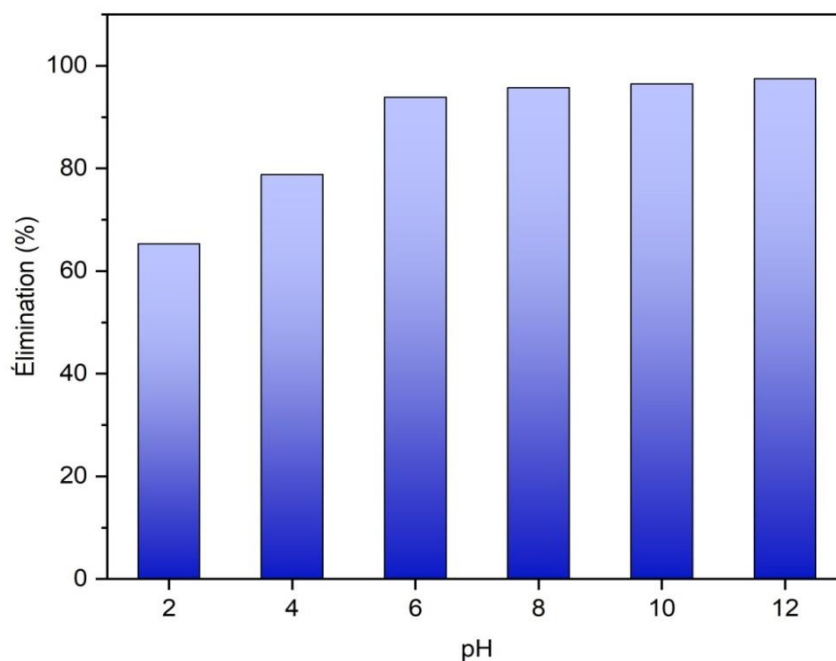
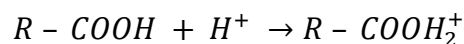
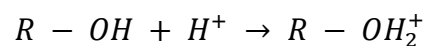
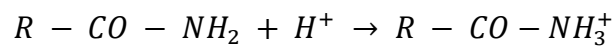
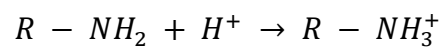


Figure V.26 : Effet de pH sur l'élimination de la FB ($C_0 = 10$ mg/L ; $t = 60$ min ; Taille des particules : [250 - 500] μm ; [CGCM] = 5 g/L ; Vitesse d'agitation = 150 tr/min ; $T = 25$ °C)

V.3.1.g. L'effet des matrices d'eaux naturelles

L'étude des effets des substances inorganiques et organiques détectés dans un échantillon réel sur l'adsorption des colorants est particulièrement importante. Par conséquent, différents échantillons d'eau ont été sélectionnés pour cette expérience : de l'eau distillée, une eau de robinet, une eau minérale et l'eau de mer. Les paramètres physicochimiques des différents échantillons sont présentés dans le tableau V.2.

Les résultats sont montrés dans la figure V.27 où on peut observer que le pourcentage d'adsorption le plus élevé, 95.52 %, a été atteint en utilisant de l'eau distillée. Les efficacités d'adsorption obtenues avec l'eau du robinet et l'eau minérale étaient de 84.42 % et 83.68 % respectivement. Cependant, en ce qui concerne l'eau de mer, l'efficacité d'adsorption a été significativement affectée, avec un taux d'élimination de 63 %. Cela indique que diverses substances inorganiques et organiques peuvent interagir avec les CGCM et couvrir leurs sites actifs. Les résultats indiquent que la présence d'autres substances dans le milieu réactionnel impacte le processus d'adsorption, ce qui est en accord avec les résultats d'études précédentes. [236].

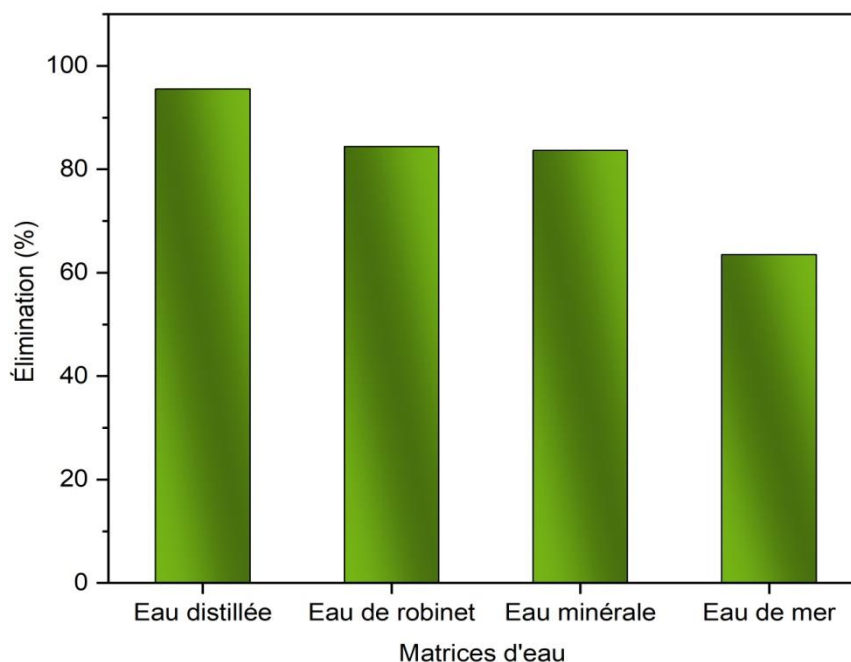


Figure V.27 : Effet des matrices d'eaux naturelles sur l'efficacité d'élimination de la FB ($C_0 = 10 \text{ mg/L}$; $t = 60 \text{ min}$; Taille des particules : $[250 - 500] \mu\text{m}$; $[\text{CGCM}] = 5 \text{ g/L}$; Vitesse d'agitation = 150 tr/min ; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$).

V.3.2. Modélisation des cinétiques d'adsorption

La cinétique d'adsorption est un facteur déterminant dans la représentation schématique du processus d'adsorption et l'optimisation des paramètres expérimentaux influençant les interactions adsorbant-adsorbat. Les données expérimentales acquises à différents intervalles de temps et de concentrations initiales de la FB ont été soumises aux modèles du pseudo-premier ordre et du pseudo-second ordre afin d'améliorer la compréhension du mécanisme d'adsorption concernant le colorant FB.

Dans le modèle cinétique du pseudo-premier ordre, la vitesse de la réaction est en proportion directe avec la différence entre la concentration d'équilibre et la concentration instantanée du matériau dans une phase solide [258], comme l'exprime l'équation III.3.

Inversement, la vitesse de la réaction du pseudo-second ordre varie en fonction de la quantité adsorbée par le matériau et de la quantité adsorbée à l'équilibre [170], comme l'indique l'équation III.5.

La validité du modèle du pseudo-premier ordre est évaluée en traçant $\ln(q_e - q_t)$ en fonction de t . D'après la figure V.28, qui représente la cinétique du pseudo-premier ordre pendant le processus d'adsorption de la FB et le tableau V.4 montrant les paramètres correspondants, il est possible de constater que les valeurs (R^2) sont relativement basses. Par ailleurs, il existe une disparité entre les valeurs expérimentales et ceux calculées de (q_e). Inversement, selon le modèle du pseudo-second ordre présenté dans la figure V.29 et les paramètres associés du tableau V.4, on constate que les valeurs (R^2) sont plus élevées et mieux adaptées.

Les résultats suggèrent que l'adsorption de la FB sur le bio-adsorbant CGCM adhère au modèle du pseudo-second ordre.

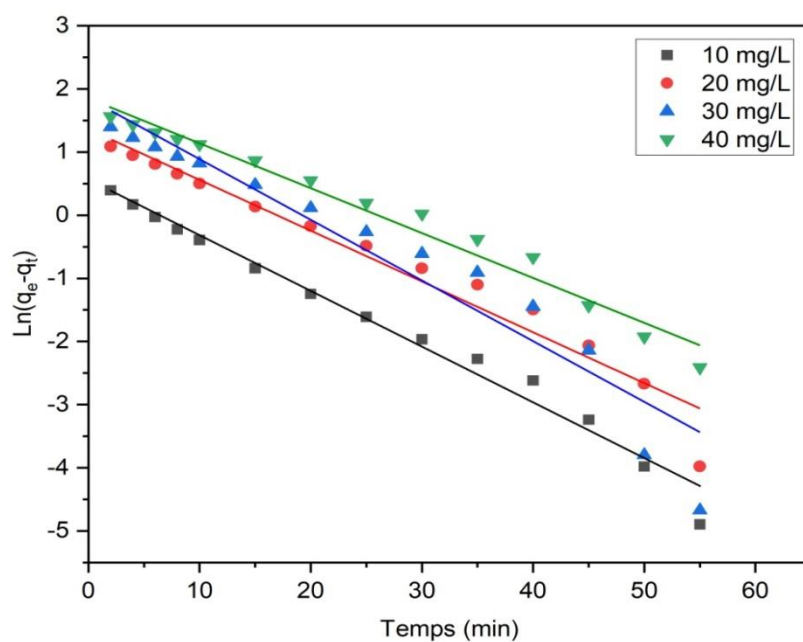


Figure V.28 : Graphiques linéaires du modèle de pseudo-premier ordre pour le processus d'adsorption de la FB sur le bio-adsorbant CGCM.

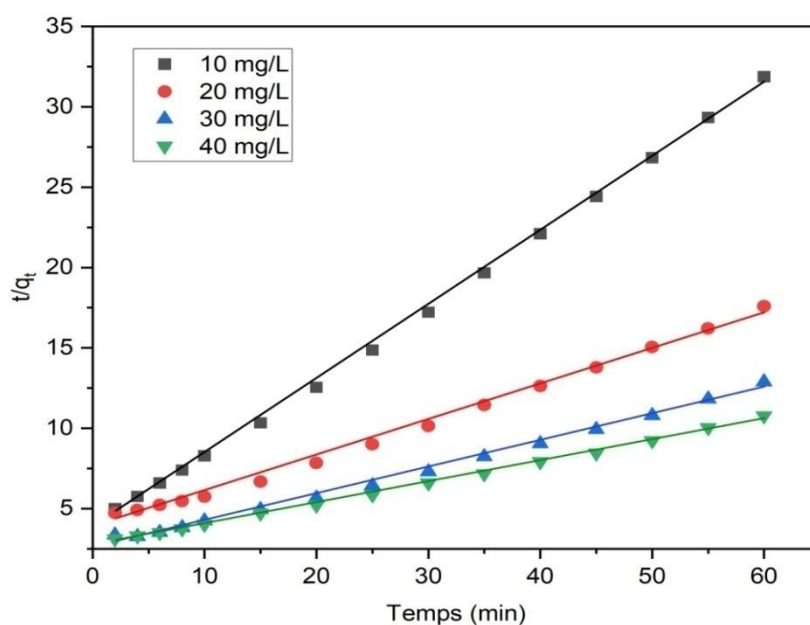


Figure V.29 : Graphiques linéaires du modèle de pseudo-second ordre pour le processus d'adsorption de la FB sur le bio-adsorbant CGCM.

Tableau V.4 : Paramètres cinétiques de l'adsorption de la fuchsine basique sur le bio-adsorbant CGCM.

Modèle cinétique		Concentration de la FB (mg/L)			
		10	20	30	40
Pseudo- premier ordre	q_e	1.777	4.051	6.82	6.41
	K_1	0.089	0.081	0.1	0.071
	R^2	0.981	0.958	0.926	0.975
Pseudo-second ordre	q_e	2.159	4.444	6.024	7.633
	K_2	0.059	0.013	0.01	0.006
	R^2	0.999	0.995	0.995	0.998
$q_e \text{ exp (mg/g)}$		1.882	3.411	4.657	5.564

V.3.3. Modélisation des isothermes d'adsorption

L'examen des isothermes d'adsorption améliore notre compréhension des interactions adsorbat/adsorbant et nous aide à identifier le type d'adsorption.

Deux modèles communs sont souvent utilisés dans ce but, à savoir les modèles de Freundlich et de Langmuir. Le modèle empirique de Freundlich, introduit en 1926 [259], suppose l'hétérogénéité de la surface de l'adsorbant et envisage un processus d'adsorption multicouche. L'équation III.8 décrit parfaitement ce modèle. D'autre part, le modèle de Langmuir considère que les sites d'adsorption sont uniformes et que l'adsorption est monocouche. Le modèle de Langmuir est représenté par l'équation III.10 [260].

La figure V.30 illustre l'isotherme d'adsorption de la FB sur le bio-adsorbant CGCM. Les résultats indiquent que l'isotherme d'adsorption correspond au type L d'après la classification de Giles [261]. L'évaluation des paramètres de l'isotherme et des coefficients de détermination (R^2) récapitulés dans le tableau V.5, ainsi que la présentation du modèle de Langmuir sous sa forme linéaire dans la figure V.32, ont conduit à la conclusion que le modèle de Langmuir fournissait la représentation la plus appropriée de l'adsorption de la FB sur le bio-adsorbant CGCM.

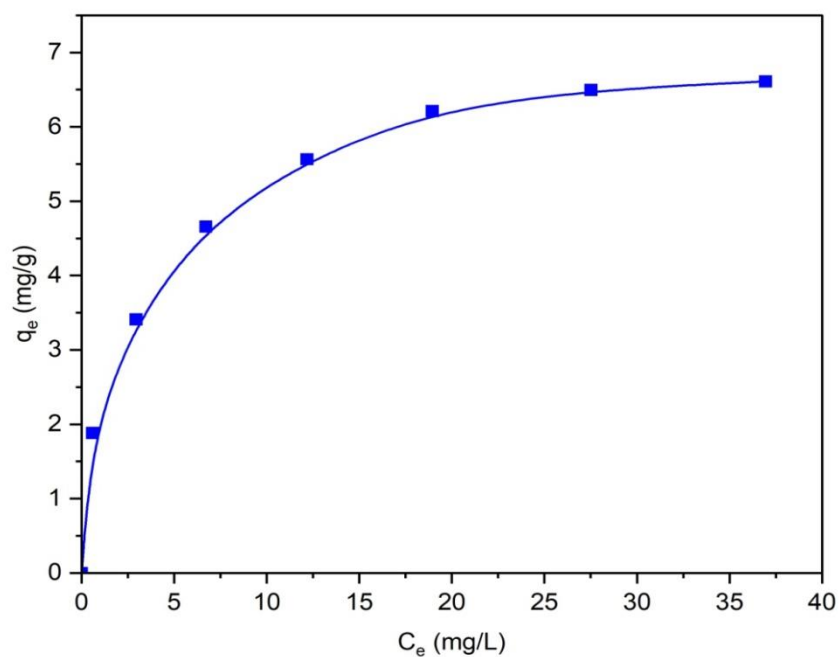


Figure V.30 : Isotherme d'adsorption de la FB sur le bio-adsorbant CGCM ($t = 60$ min ; $[CGCM] = 5$ g/L ; Vitesse d'agitation = 150 tr/min ; $T = 25$ °C ; pH = 6.9).

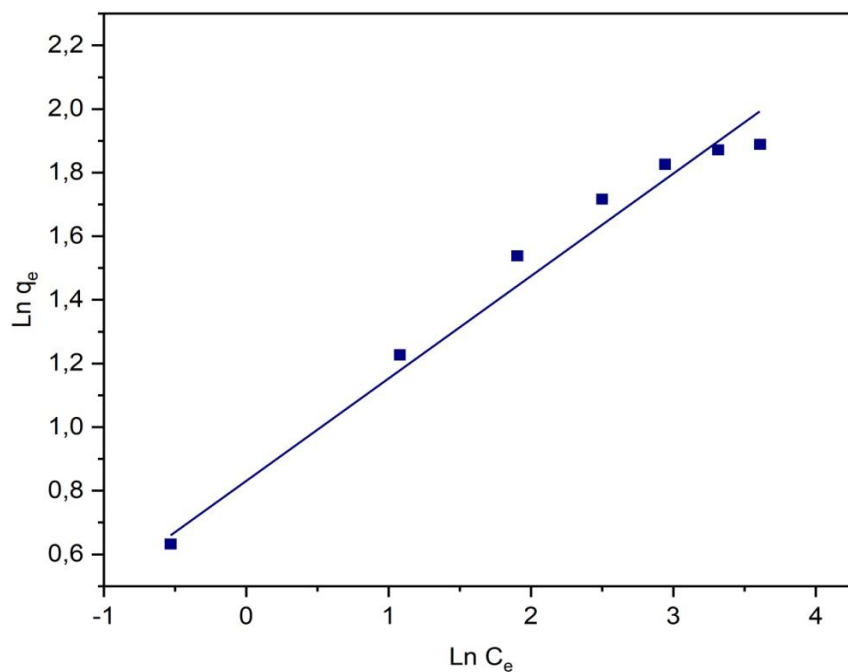


Figure V.31 : Isotherme de Freundlich de l'adsorption de la FB sur le bio-adsorbant CGCM.

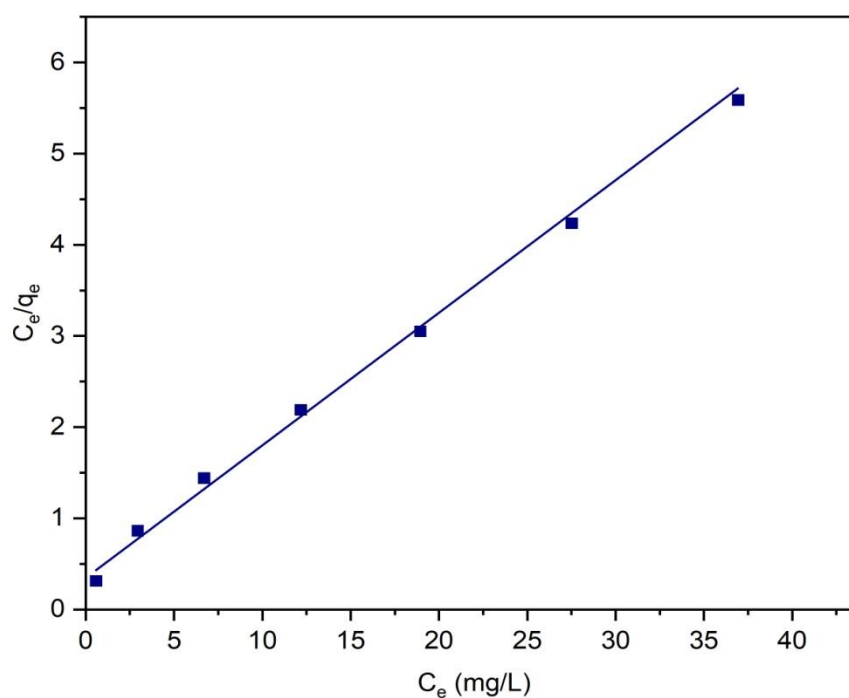


Figure V.32 : Isotherme de Langmuir de l'adsorption de la FB sur le bio-adsorbant CGCM.

Tableau V.5 : Paramètres des isothermes de Freundlich et de Langmuir pour l'adsorption de la FB sur le bio-adsorbant CGCM.

Isotherme	Paramètres	Valeurs
Freundlich	K_f (L/mg)	2.377
	N	3.194
	R^2	0.976
Langmuir	K_L (L/mg)	0.353
	q_m (mg/g)	7.142
	R^2	0.997

V.3.4. Étude thermodynamique

L'étude de l'impact de la température est cruciale afin d'identifier la nature et la spontanéité du processus d'adsorption [262]. La dépendance à la température est associée à trois paramètres thermodynamiques pertinents : la variation de l'énergie libre de Gibbs (ΔG°), la variation de l'enthalpie (ΔH°) et la variation de l'entropie (ΔS°). La mesure de ces trois paramètres est possible grâce à l'application des équations III.11 et III.12 [263].

Le tableau V.6 présente les paramètres thermodynamiques correspondant à l'adsorption de la FB sur le bio-adsorbant CGCM à différentes températures. Les données négatives de la variation de l'énergie libre de Gibbs (ΔG°) (-4.730, -7.144 et -6.856 KJ/mol à 298, 308 et 318 K, respectivement) signifient que le processus d'adsorption est spontané et faisable. Par ailleurs, ces valeurs indiquent également que l'adsorption est physique, étant donné que la physisorption se produit dans la plage de [- 20 à 0] KJ/mol [264]. D'autre part, les données positives de ΔH° et ΔS° suggèrent que le processus d'adsorption est endothermique.

Tableau V.6 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de la FB sur le bio-adsorbant CGCM à différentes températures.

Température (K)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol.K)
298	-4.730	67.218	0.2414
308	-7.144		
318	-6.856		

V.3.5. Comparaison avec d'autres études

Une comparaison de nos résultats avec ceux d'autres bio-adsorbants a été réalisée afin d'analyser les performances d'adsorption des CGCM.

Il est important de préciser que le biomatériau CGCM s'avère être un bio-adsorbant efficace, sachant qu'il a été utilisé sans carbonisation ni activation chimique. L'élimination de 97,50 % de la FB a été atteinte avec un dosage de 5 g/L sous des conditions optimisées. Ce résultat est considéré comme relativement bon par rapport à la plupart des bio-adsorbants rapportés. Par exemple, une étude a rapporté que l'élimination de 90 % de FB à 60 mg/L en utilisant 5 g/L de coquilles de moules calcinées, nécessite 240 minutes et un pH de 9 [265].

Dans une autre étude, les graines de carica papaya ont montré un bon effet d'adsorption de la FB avec un rendement de 95 % après 180 minutes et un pH de 11 [266]. D'autres bio-adsorbants utilisés pour l'adsorption de la FB sont présentés dans le tableau V.7.

Tableau V.7 : Comparaison des résultats de l'élimination de la FB avec d'autres bio-adsorbants.

Bio-adsorbant	Conditions expérimentales	Taux d'élimination	Références
Coquilles de pistaches brutes (RPNS)	$C_0 = 30 \text{ mg/L}$; [RPNS] = 4 g/L; pH = 9; t = 30 min; T = 25 °C	96.45 %	[267]
Graines de carica papaya (CPS)	$C_0 = 50 \text{ mg/L}$; [CPS] = 6 g/L; pH = 11; t = 180 min; T = 25 °C	95 %	[266]
Coquilles d'Euryale ferox Salisbury (E. ferox)	$C_0 = 40 \text{ mg/L}$; [E. ferox] = 40 g/L; pH = 6; t = 120 min; T = 30 °C	97.4 %	[268]
Feuilles de mandacaru (Cereus jamacaru) (PML)	$C_0 = 100 \text{ mg/L}$; [PML] = 0.0375 g/L; pH = 8; t = 150 min; T = 55 °C	90 %	[269]
Coquilles de moules calcinées (CMS)	$C_0 = 60 \text{ mg/L}$; [CMS] = 5 g/L; pH = 9; t = 240 min; T = 25 °C	90 %	[265]
Coques de graines du chardon-Marie (CGCM)	$C_0 = 10 \text{ mg/L}$; [CGCM] = 5 g/L; pH = 12; t = 60 min; T = 25 °C	97.5 %	Présent travail [270]

V.4. EXPÉRIENCES D'ADSORPTION DU Cr (VI) SUR LES CGCM

L'adsorption du chrome hexavalent en solution aqueuse sur le bio-adsorbant CGCM a été réalisée en mode batch. L'effet de plusieurs facteurs opérationnels a été étudié, notamment le pH, le dosage du bio-adsorbant, la température et la concentration initiale du Cr (VI). L'étude cinétique a été réalisée en se servant des modèles du pseudo-premier ordre et du pseudo-second ordre. Les données d'équilibre ont été examinées à travers le modèle de Freundlich et de Langmuir dans le but de déterminer l'isotherme d'adsorption. Différents paramètres thermodynamiques, à savoir ΔG° , ΔH° et ΔS° , ont également été évalués. Par ailleurs, une étude comparative de l'efficacité d'adsorption du Cr (VI) par d'autres bio-adsorbant a été fournie.

V.4.1. Influence des différents paramètres

V.4.1.a. L'effet de pH de la solution

L'efficacité du processus d'adsorption est affectée par le pH de la solution. Cette influence est attribuée aux modifications potentielles des charges des matériaux adsorbants et des molécules d'adsorbat affectées par le pH de la solution. Ces changements, à leur tour, affectent les groupes fonctionnels sur les sites actifs de l'adsorbant et la structure globale des molécules d'adsorbat [271]. Il est bien connu que le Cr (VI) peut exister en solution sous des formes ioniques variées : dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, chromate CrO_4^{2-} , ou dichromate d'hydrogène HCrO_4^- , ce qui est déterminé par le pH de la solution et la concentration totale en chrome [272]. Ainsi, L'analyse de l'impact du pH de la solution sur le processus d'adsorption est essentielle pour comprendre les résultats expérimentaux dans un environnement complexe.

À cette fin, l'influence du pH sur l'adsorption du Cr (VI) a été étudiée à différentes valeurs de pH variant entre 1 et 6 pour une température constante de 25 °C, une concentration de chrome de 10 mg/L et un dosage aléatoire du bio-adsorbant CGCM de 10 g/L. Comme illustré dans la figure V.33, l'efficacité d'élimination du Cr (VI) a baissé, passant de 65.1 % à un pH égale à 1 à 3.14 % à un pH égale à 6, ce qui peut s'expliquer par le fait que l'espèce prédominante du Cr (VI) à pH = 1 est le HCrO_4^- [273]. Par conséquent, il y a une augmentation de l'attraction électrostatique entre les espèces HCrO_4^- et la surface chargée positivement du bio-adsorbant CGCM. Sur la base de ces résultats, le pH 1 a été choisi comme étant la valeur optimale pour l'élimination du chrome.

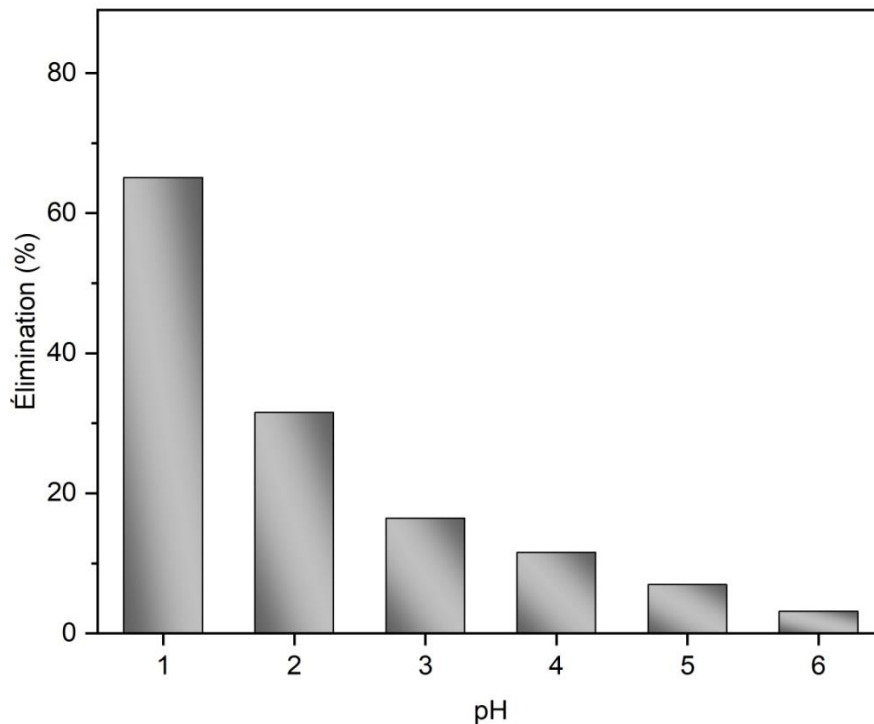


Figure V.33 : Effet de pH sur l'élimination du Cr (VI) ($C_0 = 10$ mg/L ; $t = 60$ min ; Taille des particules: [250 - 500] μm ; [CGCM] = 10 g/L ; $T = 25$ °C)

V.4.1.b. L'effet du dosage du bio-adsorbant

L'effet du dosage du bio-adsorbant (1 - 30 g/L) sur l'efficacité d'adsorption des ions Cr (VI) a été examiné à un pH égal à 1. Les résultats présentés dans la figure V.34 révèlent une augmentation de l'efficacité d'élimination du Cr (VI) de 23.56 % à 97.63 % lorsque le dosage a augmenté de 1 à 20 g/L. Au-delà, l'efficacité est restée à peu près constante à 97 %. Ceci est attribué aux nombre croissant de sites actifs et de la surface spécifique disponibles [252].

Compte tenu de ces résultats, 20 g/L ont été choisi comme dosage optimal pour l'élimination de 10 mg/L de chrome.

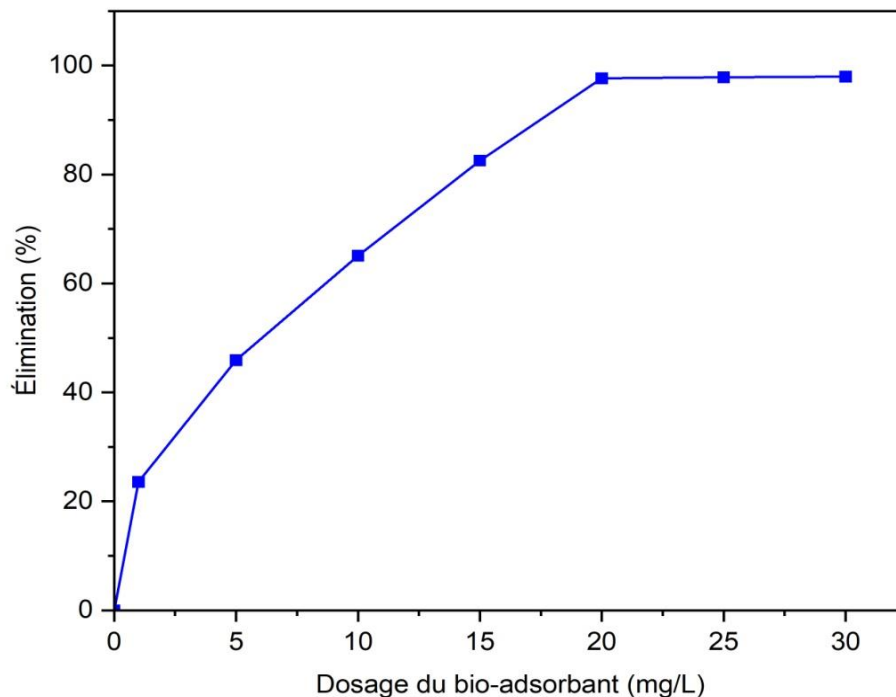


Figure V.34 : Effet du dosage du bio-adsorbant sur l'élimination du Cr (VI) ($C_0 = 10$ mg/L ; $t = 60$ min ; Taille des particules = [250 - 500] μm ; pH = 1 ; $T = 25$ °C).

V.4.1.c. L'effet de la température

L'impact de la température du milieu sur le taux d'adsorption du Cr (VI) a été exploré à 25, 35 et 45 °C. Les résultats correspondants sont illustrés dans la figure V.35.

On constate qu'une hausse de la température de la solution conduit à une baisse du pourcentage d'élimination de 97 % à 76 % lorsque la température passe de 25 à 45 °C. Ceci pourrait être attribué à une réduction du degré de liberté des espèces adsorbées et à une réduction de la disponibilité des sites actifs, suggérant que le processus d'adsorption est exothermique [274].

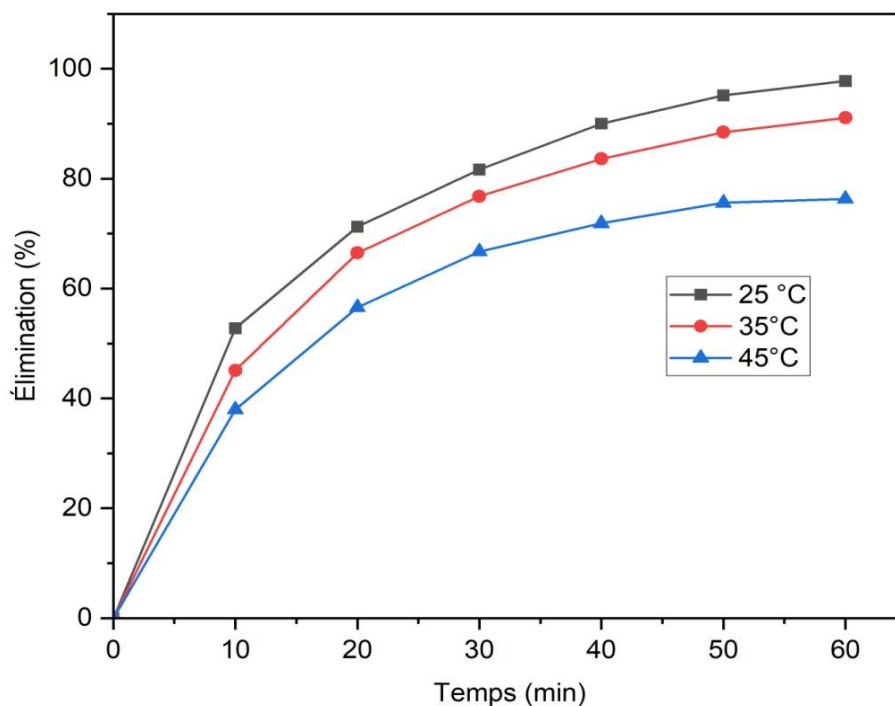


Figure V.35 : Effet de la température sur le taux d'élimination du Cr (VI) ($C_0 = 10$ mg/L ; Taille des particules : [250 - 500] μm ; [CGCM] = 20 g/L ; pH = 1).

V.4.1.d. L'effet de la concentration initiale du Cr (VI)

Diverses expériences ont été menées dans le but d'examiner l'impact de la concentration initiale du Cr (VI) sur l'efficacité de son adsorption. Ces expériences ont étudié trois concentrations différentes, à savoir 10, 15 et 20 mg/L, tel qu'indiqué dans la figure V.36.

Il a été observé que le pourcentage d'élimination diminuait avec une hausse de la concentration initiale du Cr (VI) de 10 à 20 mg/L. Ceci est dû à une disponibilité réduite des sites actifs sur le bio-adsorbant CGCM, qui peut potentiellement atteindre la saturation à des concentrations plus élevées en Cr (VI) [275].

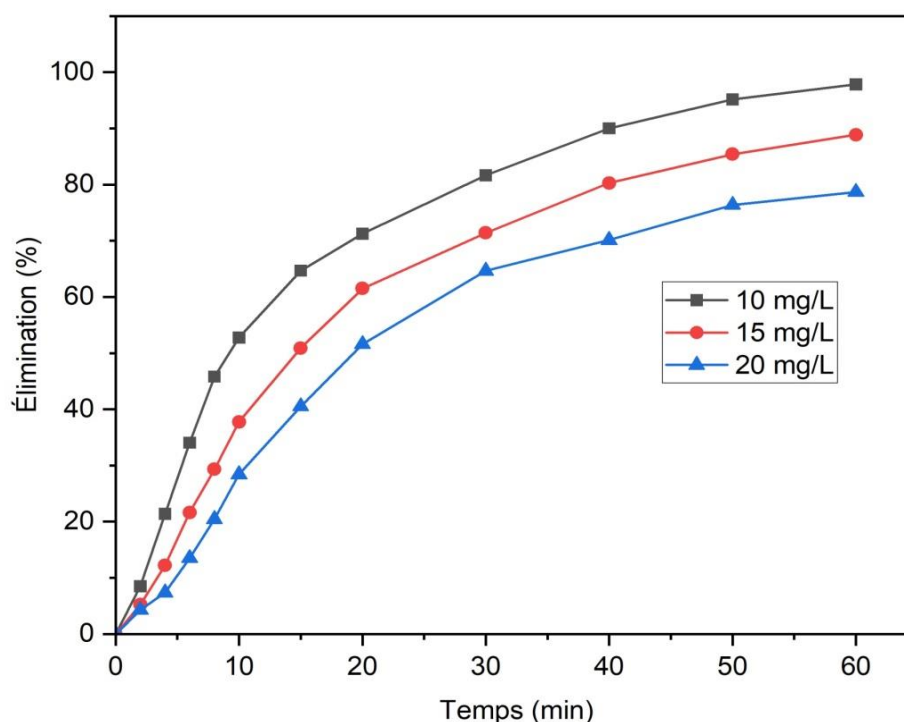


Figure V.36 : Effet de la concentration initiale du Cr (VI) sur le taux d'élimination (Taille des particules : [250 - 500] μm ; [CGCM] = 20 g/L ; pH = 1 ; T = 25 °C).

V.4.2. Modélisation des cinétiques d'adsorption

Les valeurs expérimentales acquises à différents intervalles de temps et de concentrations initiales du Cr (VI) ont été soumises aux modèles du pseudo-premier ordre et du pseudo-second ordre dans le but d'acquies une meilleure compréhension du mécanisme d'adsorption.

Selon la figure V.37, qui illustre la courbe $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps pour le modèle cinétique du pseudo-premier ordre pendant l'adsorption du Cr (VI), ainsi que le tableau V.8 qui présente les paramètres associés, on observe que les valeurs de (R^2) sont relativement basses. De plus, il y a une différence notable entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées de (q_e). En revanche, d'après le modèle du pseudo-second ordre représenté par la figure V.38, et les paramètres associés du tableau V.8, on peut remarquer que les données calculées de (q_e) sont presque identiques aux données expérimentales. De plus, les données du coefficient (R^2) présentent des valeurs plus élevées et sont mieux adaptées.

Ces résultats démontrent que le modèle du pseudo-second ordre correspond le mieux aux données d'adsorption du Cr (VI) sur le bio-adsorbant CGCM.

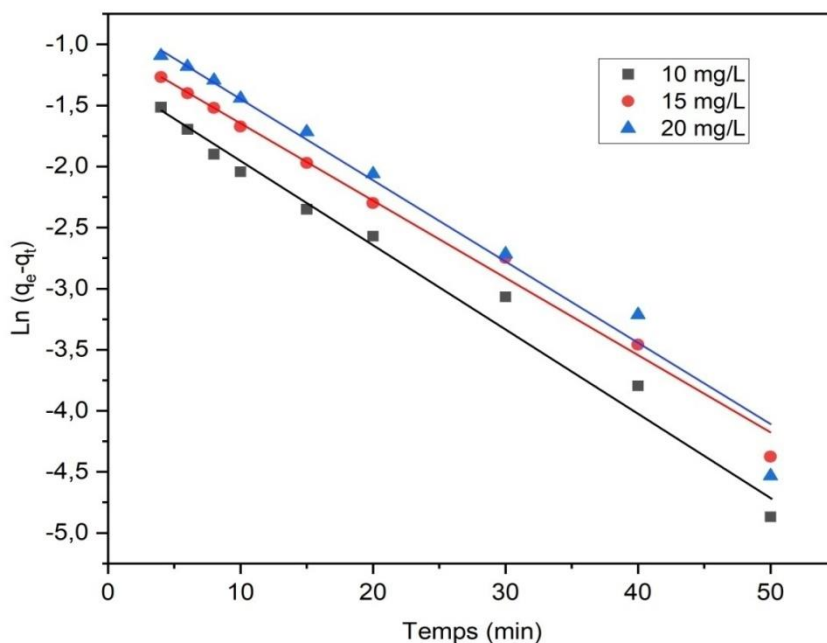


Figure V.37 : Graphiques linéaires du modèle de pseudo-premier ordre pour le processus d'adsorption du Cr (VI) sur le bio-adsorbant CGCM.

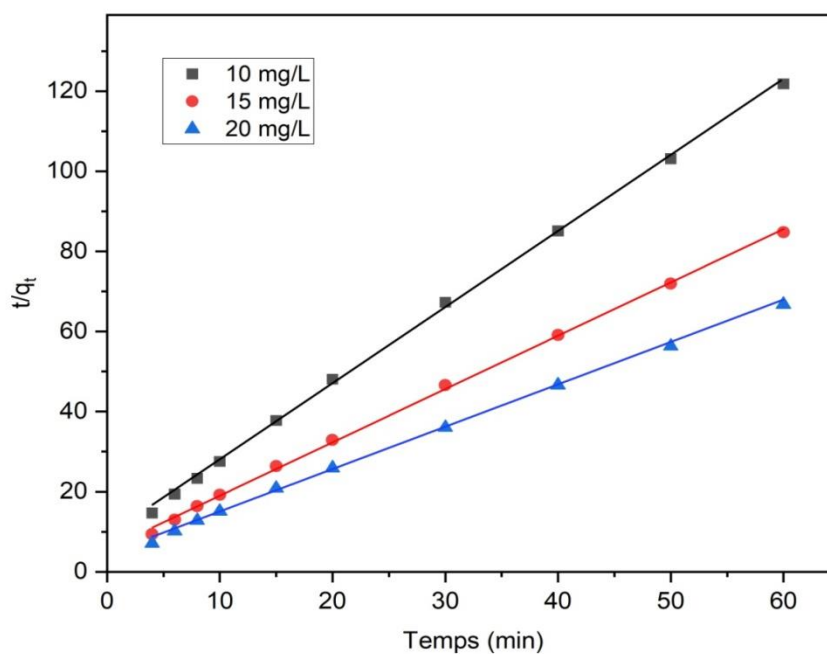


Figure V.38 : Graphiques linéaires du modèle de pseudo-second ordre pour le processus d'adsorption du Cr (VI) sur le bio-adsorbant CGCM.

Tableau V.8 : Paramètres cinétiques de l'adsorption du Cr (VI) sur le bio-adsorbant CGCM.

Modèle cinétique		Concentration du Cr (VI) (mg/L)		
		10	15	20
Pseudo-premier ordre	q_e	0.276	0.370	0.489
	K_1	0.066	0.064	0.070
	R^2	0.983	0.991	0.979
Pseudo-second ordre	q_e	0.525	0.750	0.954
	K_2	0.424	0.318	0.256
	R^2	0.999	0.999	0.999
q_e exp (mg/g)		0.492	0.707	0.898

V.4.3. Modélisation des isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption fournit des informations approfondies sur les interactions adsorbat/adsorbant, identifiées par certaines valeurs constantes.

Comme le montre la figure V.39, l'isotherme d'adsorption du Cr (VI) sur le bio-adsorbant CGCM appartient clairement au type L conformément à la classification de Giles [261]. Ce type d'isotherme révèle une réduction des sites disponibles à mesure que l'adsorption avance.

Les données expérimentales ont été examinées de manière plus approfondie en utilisant les modèles de Freundlich et de Langmuir présentés par la figure V.40 et V.41 respectivement. D'après l'évaluation des paramètres et des coefficients R^2 résumés dans le tableau V.9, ainsi que la présentation du modèle de Langmuir sous sa forme linéaire (Figure V.41), il a été trouvé que le modèle le plus approprié à l'adsorption du Cr (VI) sur le bio-adsorbant CGCM était celui de Langmuir.

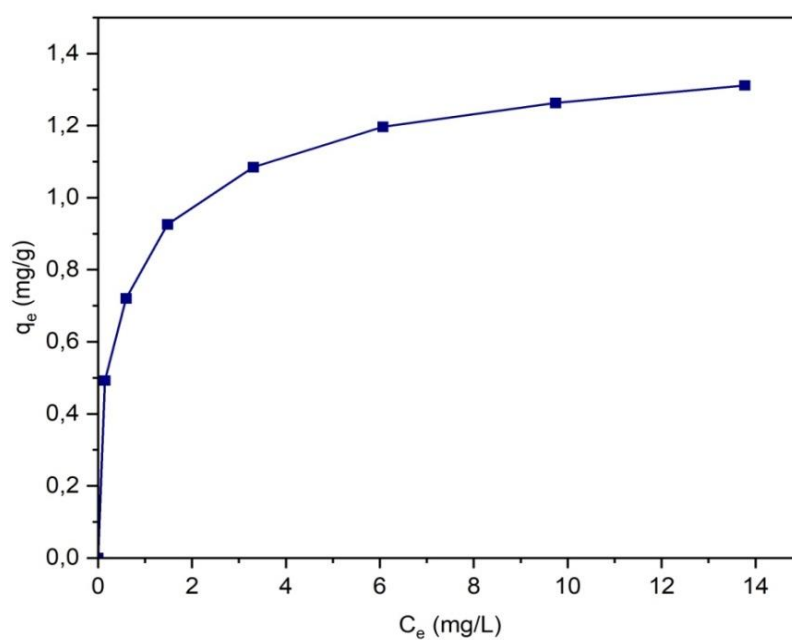


Figure V.39 : Isotherme d'adsorption du Cr (VI) sur le bio-adsorbant CGCM ($t = 60$ min ; $[CGCM] = 20$ g/L ; $pH = 1$; $T = 25$ °C).

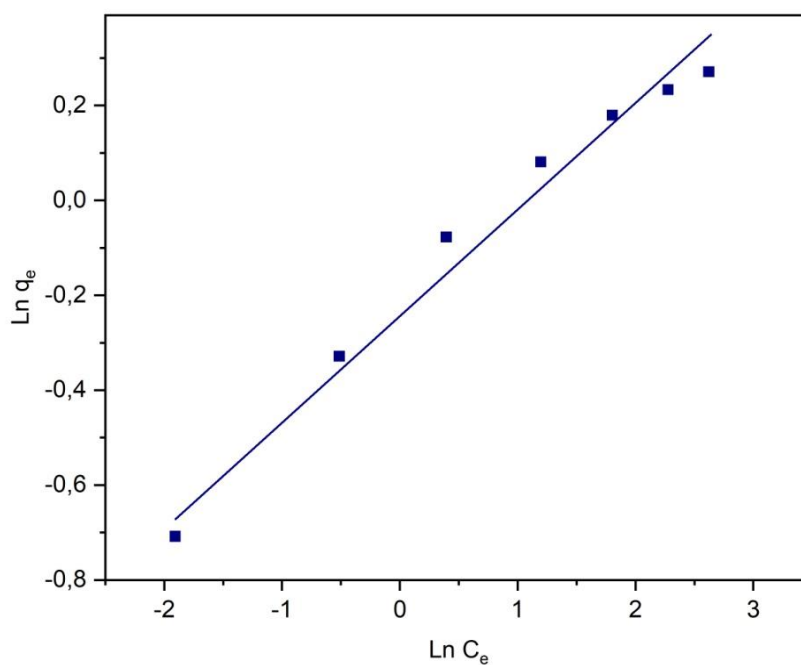


Figure V.40 : Isotherme de Freundlich de l'adsorption du Cr (VI) sur le bio-adsorbant CGCM.

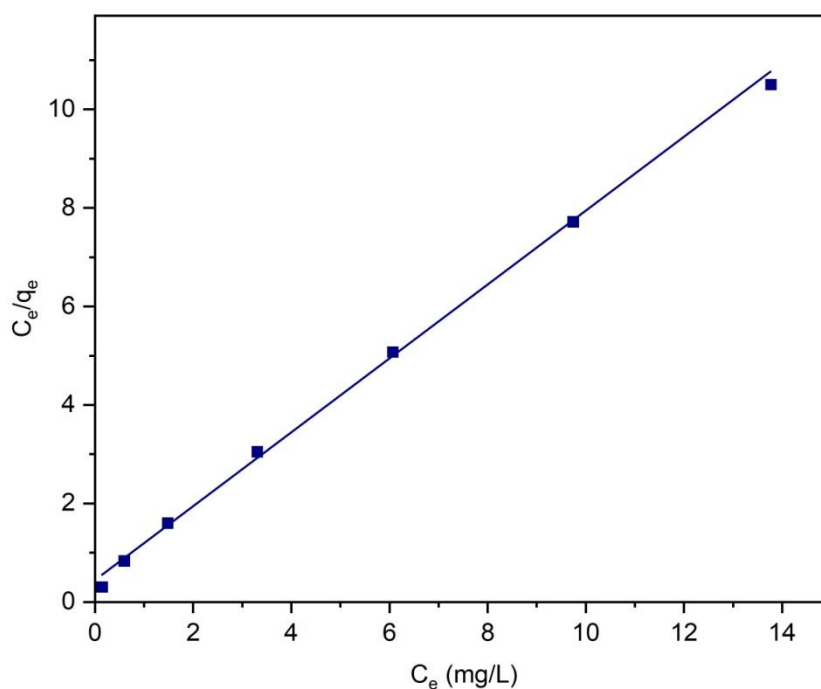


Figure V.41 : Isotherme de Langmuir de l'adsorption du Cr (VI) sur le bio-adsorbant CGCM.

Tableau V.9 : Paramètres des isothermes de Freundlich et de Langmuir pour l'adsorption du Cr (VI) sur le bio-adsorbant CGCM.

Isotherme	Paramètres	Valeurs
Freundlich	K_f (L/mg)	0.793
	N	4.608
	R^2	0.977
Langmuir	K_L (L/mg)	1.718
	q_m (mg/g)	1.349
	R^2	0.998

V.4.4. Étude thermodynamique

Les paramètres thermodynamiques, notamment, la variation de l'énergie libre (ΔG°), l'enthalpie (ΔH°) et l'entropie (ΔS°) liés au processus d'adsorption du Cr (VI) sur les CGCM, ont été déterminés à l'aide des équations III.11 et III.12 [263].

Un système thermodynamique tend toujours à évoluer vers un stade d'énergie inférieur. Par ailleurs, le processus d'adsorption est systématiquement lié à un processus thermique qui peut être soit exothermique ($\Delta H^\circ < 0$), soit endothermique ($\Delta H^\circ > 0$).

Les paramètres thermodynamiques liés à l'adsorption du Cr (VI) sur le bio-adsorbant CGCM à diverses températures sont répertoriés dans le tableau V.10. Les données de ΔG° négatives (-10.327, -7.508 et -5.021 KJ/mol) indiquent une spontanéité dans le processus d'adsorption. Ces valeurs sont situées dans la plage de [-20 - 0] kJ/mol, signifiant que l'adsorption est physique [264]. Les données négatives de ΔH° et ΔS° suggèrent que le processus d'adsorption du Cr (VI) sur le bio-adsorbant CGCM est exothermique.

Tableau V.10 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du Cr (VI) sur le bio-adsorbant CGCM à différentes températures.

Température (K)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol.K)
298	-10.327	-94.351	-0.281
308	-7.508		
318	-5.021		

V.4.5. Comparaison avec d'autres études

L'efficacité d'adsorption du Cr (VI) sur le bio-adsorbant CGCM a été comparée à plusieurs bio-adsorbants peu coûteux mentionnés dans la littérature (Tableau V.11).

Il convient de mentionner qu'une comparaison directe des bio-adsorbants est difficile en raison des conditions expérimentales différentes comme le pH, la concentration, la température, le dosage du bio-adsorbant, etc. Cependant, dans cette étude, le bio-adsorbant CGCM possède une capacité d'adsorption raisonnable vis-à-vis des autres bio-adsorbants.

Tableau V.11 : Comparaison des résultats de l'élimination du Cr (VI) avec d'autres bio-adsorbants.

Bio-adsorbant	Conditions expérimentales	Taux d'élimination	Références
Feuilles de Colocasia esculenta (CELP)	$C_0 = 20 \text{ mg/L}$; [CELP] = 0.1 g/L; pH = 2; t = 120 min; T = 30 °C	97.86 %	[275]
Graines de tamarin carbonisées (TS)	$C_0 = 50 \text{ mg/L}$; [TS] = 24 g/L; pH = 1; t = 50 h; T = 30 °C	98 %	[276]
Feuilles de pin (FP)	$C_0 = 10 \text{ mg/L}$; [FP] = 50 g/L; pH = 2; t = 15 min; T = 25 °C	80 %	[277]
Écorce d'eucalyptus (EB)	$C_0 = 200 \text{ mg/L}$; [EB] = 5 g/L; pH = 2; t = 120 min; T = 25 °C	99 %	[278]
Déchets d'inflorescence de Caryota urens (CUIWB)	$C_0 = 100 \text{ mg/L}$; [CUIWB] = 9 g/L; pH = 2; t = 120 min; T = 25 °C	100 %	[279]
Coques de graines du chardon-Marie (CGCM)	$C_0 = 10 \text{ mg/L}$; [CGCM] = 20 g/L; pH = 1; t = 60 min; T = 25 °C	97.63 %	Présent travail

Conclusion

Les données issues de la caractérisation des matériaux employés dans cette étude ont montré que dans le cas du photocatalyseur ES@CuO_{5%}_800 °C, une couche à la morphologie hétérogène présentant une porosité élevée s'est créée, et que le CaO et le CuO ont été formés avec succès. En ce qui concerne le bio-adsorbant CGCM, les analyses ont révélé que le matériau cellulosique possède une structure semi-amorphe dotée d'une morphologie fibreuse contenant de nombreuses petites cavités.

Les expériences de l'élimination de la fuchsine basique via photocatalyse nous ont permis l'optimisation du système de dégradation photocatalytique. L'effet de la température de calcination et du taux de CuO sur l'élimination de la FB a été étudié, tout comme l'influence de plusieurs facteurs importants sur le processus photocatalytique. Le photocatalyseur ES@CuO_{5%}_800 °C a offert la meilleure efficacité d'élimination de la FB, atteignant les 99 %. L'étude de l'effet des matrices d'eaux naturelles a montré que la présence de substances organiques et inorganiques au sein d'un échantillon réel affecte négativement les performances de l'ES@CuO_{5%}_800 °C.

Les résultats des expériences de l'adsorption de la FB et du Cr (VI) ont prouvé que le bio-adsorbant CGCM est capable d'éliminer à la fois les polluants organiques et inorganiques des milieux aqueux. Le taux d'élimination de la FB et du Cr (VI) s'est avéré dépendant du pH de la solution, du dosage du bio-adsorbant et de la concentration initiale du polluant. Les données cinétiques de l'adsorption de ces deux polluants ont été correctement représentées par le modèle du pseudo-second ordre. Les données d'équilibres démontrent que le modèle d'isotherme de Langmuir est le mieux adapté pour l'adsorption de la FB et du Cr (VI). Les paramètres thermodynamiques ont révélé que dans le cas de la FB, l'adsorption était spontanée et endothermique, contrairement à celle du Cr (VI) qu'était exothermique.

CONCLUSION GÉNÉRALE

CONCLUSION GÉNÉRALE

Les données relatives à la dégradation de la fuchsine basique par photocatalyse démontrent que le CaO à base de coquilles d'œufs associé à du CuO présente une performance remarquable dans l'oxydation photocatalytique de la FB sous lumière visible. La transformation du CaCO₃ à base d'ES en CaO et la formation du CuO ont eu lieu à une température de calcination ≥ 800 °C, comme le confirme les analyses par DRX (Figure V.4). Les résultats de l'oxydation photocatalytique de la FB sous lumière visible se sont avérés nettement supérieurs en utilisant le photocatalyseur avec des taux de CuO de 5 ou 10%, alors qu'ils étaient plus faibles avec un taux de CuO de 2.5%.

Par ailleurs, l'ES@CuO_{5%} calciné à 800 °C a été considéré comme le photocatalyseur le plus efficace qui nécessite la plus faible consommation de produits chimiques et d'énergie. En effet, l'ES@CuO_{5%}_800 °C a démontré une élimination supérieure de la FB sous irradiation de lumière visible pour des concentrations allant de 100 à 600 mg/L en utilisant 75 mg/L de photocatalyseur. Il a été constaté que l'élimination est relativement rapide par rapport à d'autres systèmes courants. La comparaison entre les photocatalyseurs ES@CuO_{5%}_800 °C, ES@ZnO_{5%}_800 °C et ES@CuO_{2.5%}/ZnO_{2.5%}_800 °C a permis de souligner l'importance significative du CuO dans le système d'oxydation à irradiation de lumière visible mis au point. L'ES@CuO_{5%}_800 °C combine à la fois l'adsorption physique et l'oxydation des radicaux par les ROS photogénérés. Ce photocatalyseur a également montré une excellente capacité de recyclage, ce qui suggère sa stabilité chimique et physique. La conception de photocatalyseurs à partir de déchets est considérée comme une technologie verte qui s'inscrit parfaitement dans les aspects de l'économie circulaire et du développement durable.

Les données relatives à l'adsorption de la FB sur les coques de graines du chardon-Marie (CGCM) soulignent l'efficacité de ce biomatériau dans l'élimination des colorants des milieux aqueux. La structure lignocellulosique fibreuse des CGCM, caractérisée par une porosité élevée, contribue à son efficacité d'adsorption remarquable. L'adsorption de la FB a été particulièrement influencée par le dosage du bio-adsorbant et le pH de la solution.

Dans des conditions optimisées, une efficacité d'élimination considérable de 97.50 % a été atteinte, soulignant le potentiel des CGCM en tant qu'alternative rentable et écologique pour le traitement des eaux colorées. La cinétique d'adsorption correspondait bien au modèle du pseudo-second ordre, tandis que les données d'équilibre correspondaient à l'isotherme de Langmuir. L'étude thermodynamique a révélé que le processus d'adsorption de la FB sur le bio-adsorbant CGCM est endothermique.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Le bio-adsorbant CGCM s'est également révélé efficace pour l'élimination du Cr (VI) des milieux aqueux. L'adsorption des ions de Cr (VI) semble être favorisée à un pH égal à 1, où un bon taux d'adsorption de 97.63 % a été obtenu. Autre que le pH, le processus d'adsorption a été significativement affecté par la température et le dosage du bio-adsorbant.

La cinétique d'adsorption a été mieux expliquée par le modèle du pseudo-second ordre que par celui du pseudo-premier ordre. Les valeurs d'adsorption à l'équilibre ont été bien décrites par l'isotherme de Langmuir. L'étude thermodynamique a indiqué que l'adsorption du Cr (VI) sur le bio-adsorbant CGCM était spontanée et exothermique.

Cette étude a présenté des perspectives significatives en termes de produits de valeur à faible coût et de valorisation des déchets alimentaires et agricoles dans le but de remédier à la pollution des eaux. La conception de photocatalyseurs et de bio-adsorbants à partir des déchets est considérée comme une technologie verte qui s'inscrit parfaitement dans les aspects de l'économie circulaire et du développement durable. Une perspective intéressante serait de tester l'efficacité des photocatalyseurs mis au point en utilisant plusieurs types d'irradiations lumineuses, notamment le photocatalyseur ES@ZnO_{5%}_800 °C qui pourrait gagner en efficacité sous une irradiation de lumière UV. Autre point intéressant serait la carbonisation et l'activation chimique/physique du bio-adsorbant CGCM, étant donné que ces méthodes représentent les principaux facteurs de l'optimisation de la surface et de la porosité.

RÉFÉRENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] E. Basturk and M. Karatas, "Decolorization of anthraquinone dye Reactive Blue 181 solution by UV/H₂O₂ process," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 299, pp. 67-72, 2015.
- [2] J. Ali, L. Wang, H. Waseem, R. Djellabi, N. Oladoja, and G. Pan, "FeS@ rGO nanocomposites as electrocatalysts for enhanced chromium removal and clean energy generation by microbial fuel cell," *Chemical engineering journal*, vol. 384, p. 123335, 2020.
- [3] A. Saedi-Jurkuyeh, A. J. Jafari, R. R. Kalantary, and A. Esrafil, "A novel synthetic thin-film nanocomposite forward osmosis membrane modified by graphene oxide and polyethylene glycol for heavy metals removal from aqueous solutions," *Reactive and Functional Polymers*, vol. 146, p. 104397, 2020.
- [4] J. Xia, X. Lei, Y. Lu, S. Liu, and X. Luo, "Coagulation mechanism of cellulose/metal nanohybrids through a simple one-step process and their interaction with Cr (VI)," *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 142, pp. 404-411, 2020.
- [5] L. Narayanasamy and T. Murugesan, "Degradation of Alizarin Yellow R using UV/H₂O₂ advanced oxidation process," *Environmental Progress & Sustainable Energy*, vol. 33, pp. 482-489, 2014.
- [6] S. K. Loeb, P. J. Alvarez, J. A. Brame, E. L. Cates, W. Choi, J. Crittenden, D. D. Dionysiou, Q. Li, G. Li-Puma, and X. Quan, "The technology horizon for photocatalytic water treatment: sunrise or sunset?," ed: ACS Publications, 2018.
- [7] E. L. Cates, "Photocatalytic water treatment: so where are we going with this?," ed: ACS Publications, 2017.
- [8] S. M. Dizaj, F. Lotfipour, M. Barzegar-Jalali, M. H. Zarrintan, and K. Adibkia, "Antimicrobial activity of the metals and metal oxide nanoparticles," *Materials Science and Engineering: C*, vol. 44, pp. 278-284, 2014.
- [9] K. M. Reddy, S. V. Manorama, and A. R. Reddy, "Bandgap studies on anatase titanium dioxide nanoparticles," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 78, pp. 239-245, 2003.
- [10] R. Djellabi, D. Aboagye, M. G. Galloni, V. V. Andhalkar, S. Nouacer, W. Nabgan, S. Rtimi, M. Constantí, F. M. Cabello, and S. Contreras, "Combined conversion of lignocellulosic biomass into high-value products with ultrasonic cavitation and photocatalytic produced reactive oxygen species—A review," *Bioresource technology*, vol. 368, p. 128333, 2023.
- [11] T. G. Ambaye, R. Djellabi, M. Vaccari, S. Prasad, T. Aminabhavi, and S. Rtimi, "Emerging technologies and sustainable strategies for municipal solid waste valorization: Challenges of circular economy implementation," *Journal of Cleaner Production*, p. 138708, 2023.
- [12] M. Galloni, H. Sharif, A. Grainca, M. R. Haider, and R. Djellabi, "Magnetic Adsorbents/Photocatalysts for Water Purification: Progress and Challenges," 2024.
- [13] G. De Angelis, L. Medeghini, A. M. Conte, and S. Mignardi, "Recycling of eggshell waste into low-cost adsorbent for Ni removal from wastewater," *Journal of Cleaner Production*, vol. 164, pp. 1497-1506, 2017.
- [14] J. Carvalho, J. Araújo, and F. Castro, "Alternative low-cost adsorbent for water and wastewater decontamination derived from eggshell waste: an overview," *Waste and Biomass Valorization*, vol. 2, pp. 157-167, 2011.

- [15] O. Eskikaya, M. Gun, R. Bouchareb, Z. Bilici, N. Dizge, R. Ramaraj, and D. Balakrishnan, "Photocatalytic activity of calcined chicken eggshells for Safranin and Reactive Red 180 decolorization," *Chemosphere*, vol. 304, p. 135210, 2022.
- [16] L. Bézanger-Beauquesne, *Plantes médicinales des régions tempérées*, 1980.
- [17] R. L. Singh, P. K. Singh, and R. P. Singh, "Enzymatic decolorization and degradation of azo dyes—A review," *International Biodeterioration & Biodegradation*, vol. 104, pp. 21-31, 2015.
- [18] H. B. Mansour, O. Boughzala, d. Dridi, D. Barillier, L. Chekir-Ghedira, and R. Mosrati, "Les colorants textiles sources de contamination de l'eau: CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement," *Revue des sciences de l'eau*, vol. 24, pp. 209-238, 2011.
- [19] P. Labrude, "L'alizarine: Philippe Jaussaud, Histoire des colorants naturels: 1re partie l'alizarine, *Actualités pharm.*, n° 312, sept. 1993, p. 59-66," *Revue d'Histoire de la Pharmacie*, vol. 82, pp. 263-263, 1994.
- [20] P. F. Gordon and P. Gregory, *Organic chemistry in colour: Springer Science & Business Media*, 2012.
- [21] A. Welham, "The theory of dyeing (and the secret of life)," *Journal of the Society of Dyers and Colourists.*, vol. 116, pp. 140-143, 2000.
- [22] J.-W. Lee, S.-P. Choi, R. Thiruvengatachari, W.-G. Shim, and H. Moon, "Evaluation of the performance of adsorption and coagulation processes for the maximum removal of reactive dyes," *Dyes and pigments*, vol. 69, pp. 196-203, 2006.
- [23] K. Z. Setshedi, M. Bhaumik, M. S. Onyango, and A. Maity, "Breakthrough studies for Cr (VI) sorption from aqueous solution using exfoliated polypyrrole-organically modified montmorillonite clay nanocomposite," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 20, pp. 2208-2216, 2014.
- [24] S. ZEN, "Etude des propriétés physico-chimiques des argiles de l'Est-Algérien. Application à l'adsorption des colorants de tannerie," 2015.
- [25] M. CAPoN, V. CoURILLEU, and C. VALTTE, "Chimie des couleurs et des odeurs, culture et technique," *Nantes ISBN*, pp. 2-9502444, 1999.
- [26] A. Benaissa, "Etude de la dégradation photocatalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif," *Doc. Génie des procédés. Université Mentouri Constantine*, 2011.
- [27] H.-Y. Shu and M.-C. Chang, "Decolorization effects of six azo dyes by O₃, UV/O₃ and UV/H₂O₂ processes," *Dyes and pigments*, vol. 65, pp. 25-31, 2005.
- [28] J. Bosson, J. Guin, and J. Lacour, "Cationic triangulenes and helicenes: synthesis, chemical stability, optical properties and extended applications of these unusual dyes," *Chemical Society Reviews*, vol. 43, pp. 2824-2840, 2014.
- [29] C. Bauer, P. Jacques, and A. Kalt, "Photooxidation of an azo dye induced by visible light incident on the surface of TiO₂," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 140, pp. 87-92, 2001.
- [30] S. Hammami, "Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels," *Université de Marne la Vallée*, 2008.

- [31] D. D. E. P. Agency, Survey of azo-colorants in Denmark, Toxicity and fate of azo dyes, 2000.
- [32] P. Cazeneuve, Répertoire Analytique Des Matières Colorantes Artificielles, 1893.
- [33] C. Lafleur, J. Fortier, L. Kharoune, and M. Kharoune, "Évaluation d'un procédé de coagulation-floculation au chitosane pour l'enlèvement du phosphore dans les effluents piscicoles," Rapport commandité par la SODIM (Société de développement de l'industrie maricole inc), pp. 80-84, 2008.
- [34] N. Ripoche, "Triphenylmethylum-based multitopic two-photon absorbers: synthesis and characterization," Université Rennes 1; Australian national university, 2015.
- [35] D. Magde, G. E. Rojas, and P. G. Seybold, "Solvent dependence of the fluorescence lifetimes of xanthene dyes," Photochemistry and photobiology, vol. 70, pp. 737-744, 1999.
- [36] E. R. Nestmann, G. R. Douglas, T. I. Matula, C. E. Grant, and D. J. Kowbel, "Mutagenic activity of rhodamine dyes and their impurities as detected by mutation induction in Salmonella and DNA damage in Chinese hamster ovary cells," Cancer research, vol. 39, pp. 4412-4417, 1979.
- [37] K. Hunguer, Industrial Dyes, Chemistry, Properties, Applications. , 2003.
- [38] W. Lemlikchi, "Elimination de la pollution des eaux industrielles par differents procedes d'oxydation et de co-precipitation," Universite Mouloud Mammeri, 2012.
- [39] M. Stolte and M. Vieth, "Pathologic basis of mucosal changes in the esophagus. What the Endoscopist can (and must) see," Acta Endoscopica, vol. 31, pp. 125-129, 2001.
- [40] H. Bougueria, "Synthèse et structure de complexes de métaux de transition à ligands azoïques tinctoriaux," Constantine1, 2014.
- [41] J. Myebeck, "Les colorants," Presse universitaire de France, Paris, vol. 52, pp. 102-110, 1963.
- [42] R. Perrin and J. Scharff, "Chimie industrielle 1 MASSON," ed: Paris, 1993.
- [43] K. Winnacker and L. Küchler, Traité de chimie appliquée: Eyrolles, 1960.
- [44] H. L. Needles, "Textile fibers, dyes, finishes, and processes: a concise guide," (No Title), 1986.
- [45] M. A. M. Salleh, D. K. Mahmoud, W. A. W. A. Karim, and A. Idris, "Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: a comprehensive review," Desalination, vol. 280, pp. 1-13, 2011.
- [46] A. Reffas, "Etude de l'adsorption de colorants organiques (Rouge Nylosan et Bleu de Méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café," Chambéry, 2010.
- [47] E. Errais, "Réactivité de surface d'argiles naturelles: Etude de l'adsorption de colorants anioniques," Strasbourg, 2011.
- [48] M. Capon, V. Courilleau-Haverlant, and C. Valette, Chimie des couleurs et des odeurs: Cultures et techniques, 1993.
- [49] J. Chakraborty, Fundamentals and practices in colouration of textiles: CRC Press, 2015.

- [50] M. Miocque, C. C. Farnoux, and H. Moskowitz, *Abrégé de chimie organique: t. 2. Fonctions complexes. Molécules d'intérêt biologique*: Masson, 1982.
- [51] J. Shore, "Colorants and unxiliaries: organic chemistry and application properties," 1990.
- [52] M. DJEBBAR, "Argile de Maghnia: purification et adsorption de polluants," DOCTORAT EN SCIENCE, Option: Chimie des Matériaux, Université d'Oran, p. 16, 2014.
- [53] G. Kaushik, M. Gopal, and I. S. Thakur, "Evaluation of performance and community dynamics of microorganisms during treatment of distillery spent wash in a three stage bioreactor," *Bioresource technology*, vol. 101, pp. 4296-4305, 2010.
- [54] S. E. Manahan, *Environmental chemistry*: CRC press, 2022.
- [55] J. Easton and P. Cooper, "Colour in Dyehouse Effluent, the Society of Dyers and Colorists, Alden," ed: Oxford, 1995.
- [56] R. Ganesh, G. D. Boardman, and D. Michelsen, "Fate of azo dyes in sludges," *Water Research*, vol. 28, pp. 1367-1376, 1994.
- [57] H. Zollinger, *Color chemistry: syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments*: John Wiley & Sons, 2003.
- [58] V. Gupta, A. Mittal, V. Gajbe, and J. Mittal, "Adsorption of basic fuchsin using waste materials—bottom ash and deoiled soya—as adsorbents," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 319, pp. 30-39, 2008.
- [59] R. W. Sabnis, *Handbook of biological dyes and stains: synthesis and industrial applications*: John Wiley & Sons, 2010.
- [60] L. Lefèvre, *Traité des matières colorantes organiques artificielles: de leur préparation industrielle et de leurs applications*, par Léon Lefèvre. Préface de Édouard Grimaux vol. 2: G. Masson, 1896.
- [61] E. D. De Robertis and E. De Robertis, *Biologie cellulaire et moléculaire*: Presses Université Laval, 1983.
- [62] R. COUJARD, J. POIRIER, and J. RACADOT, "Précis d'histo-logie générale," ed: Paris, Masson, 1980.
- [63] J.-L. Burgot, *Chimie analytique et équilibres ioniques (2e ed.)*: Lavoisier, 2011.
- [64] A. Fisher, "Irritant and toxic reactions to phenol in topical medications," *Cutis*, vol. 26, pp. 363-4, 390, 1980.
- [65] L. Domange, "Précis de chimie générale et de chimie minérale," 1964.
- [66] P. Duverneuil, B. Fenouillet, and C. Chaffot, *Récupération des métaux lourds dans les déchets et boues issues des traitements des effluents: état de l'art; étude réalisée sous la direction et pour le compte de l'association RE. CO. RD: Technique & Documentation*, 1997.
- [67] M. L. Berrow and J. C. Burridge, "Uptake, distribution, and effects of metal compounds on plants," *Metals and their Compounds in the Environment*. Merriam E, editor. Weinhiem: Wiley-VCH Verlag, pp. 399-410, 1991.

- [68] E. Hoque and J. Fritscher, "Multimetal bioremediation and biomining by a combination of new aquatic strains of *Mucor hiemalis*," *Scientific Reports*, vol. 9, p. 10318, 2019.
- [69] V. Felten, "Effets de l'acidification des ruisseaux vosgiens sur la biologie, l'écologie et l'écophysiole de *Gammarus fossarum* Koch, 1835 (Crustacea Amphipoda): Approche intégrée à différents niveaux d'organisation," Metz, 2003.
- [70] T. Karthikeyan, S. Rajgopal, and L. R. Miranda, "Chromium (VI) adsorption from aqueous solution by *Hevea Brasilensis* sawdust activated carbon," *Journal of hazardous materials*, vol. 124, pp. 192-199, 2005.
- [71] L. Ebdon, *Trace element speciation for environment, food and health*: Royal Society of Chemistry, 2001.
- [72] J. Guertin, J. A. Jacobs, and C. P. Avakian, *Chromium (VI) handbook*: CRC press, 2004.
- [73] M. Owlad, M. K. Aroua, W. A. W. Daud, and S. Baroutian, "Removal of hexavalent chromium-contaminated water and wastewater: a review," *Water, air, and soil pollution*, vol. 200, pp. 59-77, 2009.
- [74] J.-C. Amiard, *Les risques chimiques environnementaux. Méthodes d'évaluation et impacts sur les organismes*: Lavoisier, 2011.
- [75] J. Kotaś and Z. Stasicka, "Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation," *Environmental pollution*, vol. 107, pp. 263-283, 2000.
- [76] J.-F. Chiffolleau, D. Cossa, D. Auger, and I. Truquet, "Trace metal distribution, partition and fluxes in the Seine estuary (France) in low discharge regime," *Marine Chemistry*, vol. 47, pp. 145-158, 1994.
- [77] S. E. Fendorf, "Surface reactions of chromium in soils and waters," *Geoderma*, vol. 67, pp. 55-71, 1995.
- [78] K. Assia, "Élimination du chrome du minéral de phosphate par lixiviation chimique: Étude du système binaire Cr(III)/acide carboxylique," *Badji Mokhtar Annaba* 2016.
- [79] B. R. James and R. J. Bartlett, "Behavior of chromium in soils: VII. Adsorption and reduction of hexavalent forms," *Wiley Online Library* 0047-2425, 1983.
- [80] M. M. Hoffmann, J. G. Darab, and J. L. Fulton, "An infrared and X-ray absorption study of the structure and equilibrium of chromate, bichromate, and dichromate in high-temperature aqueous solutions," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 105, pp. 6876-6885, 2001.
- [81] B. J. Alloway, "Sources of heavy metals and metalloids in soils," *Heavy metals in soils: trace metals and metalloids in soils and their bioavailability*, pp. 11-50, 2013.
- [82] F. C. Richard and A. C. Bourg, "Aqueous geochemistry of chromium: a review," *Water Research*, vol. 25, pp. 807-816, 1991.
- [83] C. D. Palmer and P. R. Wittbrodt, "Processes affecting the remediation of chromium-contaminated sites," *Environmental health perspectives*, vol. 92, pp. 25-40, 1991.
- [84] R. Milacic and J. Stupar, "Fractionation and oxidation of chromium in tannery waste- and sewage sludge-amended soils," *Environmental Science & Technology*, vol. 29, pp. 506-514, 1995.

- [85] B. M. Weckhuysen and R. A. Schoonheydt, "Chemistry and spectroscopy of chromium in zeolites," in *Studies in Surface Science and Catalysis*. vol. 84, ed: Elsevier, 1994, pp. 965-972.
- [86] M. Losi, C. Amrhein, and W. Frankenberger Jr, "Biodegradation of Chromate-Contaminated Groundwater by Reduction and Precipitation in Surface Soils," *Wiley Online Library* 0047-2425, 1994.
- [87] R. W. Puls, D. A. Clark, C. J. Paul, and J. Vardy, "Transport and transformation of hexavalent chromium through soils and into ground water," *Soil and Sediment Contamination*, vol. 3, pp. 203-224, 1994.
- [88] R. Saha, R. Nandi, and B. Saha, "Sources and toxicity of hexavalent chromium," *Journal of Coordination Chemistry*, vol. 64, pp. 1782-1806, 2011.
- [89] A. Leonard and R. Lauwerys, "Carcinogenicity and mutagenicity of chromium," *Mutation Research/Reviews in Genetic Toxicology*, vol. 76, pp. 227-239, 1980.
- [90] E. Otabbong, "Chemistry of Cr in some Swedish soils. 6. Native P transformation and changes in pH and cation exchange capacity in two soils incubated with potassium chromate," *Communications in soil science and plant analysis*, vol. 21, pp. 687-703, 1990.
- [91] K. Mohanty, M. Jha, B. Meikap, and M. Biswas, "Removal of chromium (VI) from dilute aqueous solutions by activated carbon developed from Terminalia arjuna nuts activated with zinc chloride," *Chemical Engineering Science*, vol. 60, pp. 3049-3059, 2005.
- [92] T. Norseth, "The carcinogenicity of chromium," *Environmental health perspectives*, vol. 40, pp. 121-130, 1981.
- [93] A. O. Ibadon and P. Fitzpatrick, "Heterogeneous photocatalysis: recent advances and applications," *Catalysts*, vol. 3, pp. 189-218, 2013.
- [94] A. Topalov, D. Molnár-Gábor, B. Abramović, S. Korom, and D. Peričin, "Photocatalytic removal of the insecticide fenitrothion from water sensitized with TiO₂," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 160, pp. 195-201, 2003.
- [95] A. Fujishima and K. Honda, "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode," *nature*, vol. 238, pp. 37-38, 1972.
- [96] H. A. Foster, I. B. Ditta, S. Varghese, and A. Steele, "Photocatalytic disinfection using titanium dioxide: spectrum and mechanism of antimicrobial activity," *Applied microbiology and biotechnology*, vol. 90, pp. 1847-1868, 2011.
- [97] J.-M. Herrmann, "Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants," *Catalysis today*, vol. 53, pp. 115-129, 1999.
- [98] A. Rosset, "Synthèse et caractérisation de nanoparticules catalytiques pour une application en photocatalyse solaire," *Université de Perpignan*, 2017.
- [99] R. Gao, J. Stark, D. W. Bahnemann, and J. Rabani, "Quantum yields of hydroxyl radicals in illuminated TiO₂ nanocrystallite layers," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 148, pp. 387-391, 2002.

- [100] J. Kulas, I. Roušar, J. Krýsa, and J. Jirkovský, "Photocatalytic degradation rate of oxalic acid on the semiconductive layer of n-TiO₂ particles in the batch mode plate reactor Part I: Mass transfer limits," *Journal of applied electrochemistry*, vol. 28, pp. 843-853, 1998.
- [101] G. V. Buxton, C. L. Greenstock, W. P. Helman, and A. B. Ross, "Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}^-$ in Aqueous Solution)," *Journal of physical and chemical reference data*, vol. 17, pp. 513-886, 1988.
- [102] L. Xiong and J. Tang, "Strategies and challenges on selectivity of photocatalytic oxidation of organic substances," *Advanced Energy Materials*, vol. 11, p. 2003216, 2021.
- [103] Y. Nosaka and A. Y. Nosaka, "Generation and detection of reactive oxygen species in photocatalysis," *Chemical reviews*, vol. 117, pp. 11302-11336, 2017.
- [104] X. Ye, Y. Cui, X. Qiu, and X. Wang, "Selective oxidation of benzene to phenol by Fe-CN/TS-1 catalysts under visible light irradiation," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 152, pp. 383-389, 2014.
- [105] Q. Xiang, B. Cheng, and J. Yu, "Graphene-based photocatalysts for solar-fuel generation," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 54, pp. 11350-11366, 2015.
- [106] K. Li, B. Peng, and T. Peng, "Recent advances in heterogeneous photocatalytic CO₂ conversion to solar fuels. *ACS Catal* 6: 7485–7527," ed, 2016.
- [107] S. Xie, Q. Zhang, G. Liu, and Y. Wang, "Photocatalytic and photoelectrocatalytic reduction of CO₂ using heterogeneous catalysts with controlled nanostructures," *Chemical communications*, vol. 52, pp. 35-59, 2016.
- [108] K. Maeda and T. E. Mallouk, "Two-dimensional metal oxide nanosheets as building blocks for artificial photosynthetic assemblies," *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol. 92, pp. 38-54, 2019.
- [109] L. Marzo, S. K. Pagire, O. Reiser, and B. König, "Visible-light photocatalysis: does it make a difference in organic synthesis?," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 57, pp. 10034-10072, 2018.
- [110] Y.-Y. Liu, J. Liu, L.-Q. Lu, and W.-J. Xiao, "Organocatalysis combined with photocatalysis," *Topics in Current Chemistry*, vol. 377, p. 37, 2019.
- [111] H. Cheng and W. Xu, "Recent advances in modified TiO₂ for photo-induced organic synthesis," *Organic & Biomolecular Chemistry*, vol. 17, pp. 9977-9989, 2019.
- [112] A. Savateev, I. Ghosh, B. König, and M. Antonietti, "Photoredox catalytic organic transformations using heterogeneous carbon nitrides," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 57, pp. 15936-15947, 2018.
- [113] J. You, Y. Guo, R. Guo, and X. Liu, "A review of visible light-active photocatalysts for water disinfection: Features and prospects," *Chemical engineering journal*, vol. 373, pp. 624-641, 2019.
- [114] C. Zhang, M. Zhang, Y. Li, and D. Shuai, "Visible-light-driven photocatalytic disinfection of human adenovirus by a novel heterostructure of oxygen-doped graphitic carbon nitride and hydrothermal carbonation carbon," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 248, pp. 11-21, 2019.

- [115] N. Pichel, M. Vivar, and M. Fuentes, "The problem of drinking water access: A review of disinfection technologies with an emphasis on solar treatment methods," *Chemosphere*, vol. 218, pp. 1014-1030, 2019.
- [116] Y. Boyjoo, H. Sun, J. Liu, V. K. Pareek, and S. Wang, "A review on photocatalysis for air treatment: From catalyst development to reactor design," *Chemical engineering journal*, vol. 310, pp. 537-559, 2017.
- [117] U. I. Gaya and A. H. Abdullah, "Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems," *Journal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry reviews*, vol. 9, pp. 1-12, 2008.
- [118] S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M. I. Maldonado, J. Blanco, and W. Gernjak, "Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends," *Catalysis today*, vol. 147, pp. 1-59, 2009.
- [119] M. Sleiman, D. Vildoza, C. Ferronato, and J.-M. Chovelon, "Photocatalytic degradation of azo dye Metanil Yellow: optimization and kinetic modeling using a chemometric approach," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 77, pp. 1-11, 2007.
- [120] C. Guillard, H. Lachheb, A. Houas, M. Ksibi, E. Elaloui, and J.-M. Herrmann, "Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO₂ comparison of the efficiency of powder and supported TiO₂," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 158, pp. 27-36, 2003.
- [121] C. M. Chong MengNan, J. B. Jin Bo, C. Chow, and C. Saint, "Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review," 2010.
- [122] Y. Liu, H. Yu, Z. Lv, S. Zhan, J. Yang, X. Peng, Y. Ren, and X. Wu, "Simulated-sunlight-activated photocatalysis of Methylene Blue using cerium-doped SiO₂/TiO₂ nanostructured fibers," *Journal of Environmental Sciences*, vol. 24, pp. 1867-1875, 2012.
- [123] N. Daneshvar, D. Salari, and A. Khataee, "Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 162, pp. 317-322, 2004.
- [124] O. Carp, C. L. Huisman, and A. Reller, "Photoinduced reactivity of titanium dioxide," *Progress in solid state chemistry*, vol. 32, pp. 33-177, 2004.
- [125] L. Lhomme, "Dégradation de produits phytosanitaires par photocatalyse sur support: application aux effluents agricoles," Rennes 1, 2006.
- [126] A. Rincón and C. Pulgarin, "Photocatalytical inactivation of *E. coli*: effect of (continuous–intermittent) light intensity and of (suspended–fixed) TiO₂ concentration," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 44, pp. 263-284, 2003.
- [127] D. Chen and A. K. Ray, "Photodegradation kinetics of 4-nitrophenol in TiO₂ suspension," *Water Research*, vol. 32, pp. 3223-3234, 1998.
- [128] S. Gueu, "Élimination des acides humiques présents dans les eaux par adsorption et/ou photocatalyse," Université de Lorraine; Institut National Polytechnique Félix Houphouët-Boigny, 2019.

- [129] H. Gerischer, "Conditions for an efficient photocatalytic activity of TiO₂ particles," in First Int. Conf. on TiO (2) Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, 1993, pp. 1-17.
- [130] A. Piscopo, "Chimie solaire et traitements photocatalytiques des eaux polluées: applications aux traitements sélectifs et exemple d'utilisation de catalyseurs supportés," Université Paul Verlaine-Metz, 2002.
- [131] E. Mooser, "Introduction à la physique des solides," Presses polytechniques et universitaires romandes 1993.
- [132] Y. Ma, X. Wang, Y. Jia, X. Chen, H. Han, and C. Li, "Titanium dioxide-based nanomaterials for photocatalytic fuel generations," Chemical reviews, vol. 114, pp. 9987-10043, 2014.
- [133] A. Djihane, "Dégradation photocatalytiques des polluants organiques par un charbon actif dopé," Université de Mostaganem, 2021.
- [134] M. Heinemann, B. Eifert, and C. Heiliger, "Band structure and phase stability of the copper oxides Cu₂O, CuO, and Cu₄O₃," Physical Review B, vol. 87, p. 115111, 2013.
- [135] R. Prasad and G. Rattan, "Preparation methods and applications of CuO-CeO₂ catalysts: A short review," Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis, vol. 5, pp. 7-30, 2010.
- [136] S. C. Ray, "Preparation of copper oxide thin film by the sol-gel-like dip technique and study of their structural and optical properties," Solar energy materials and solar cells, vol. 68, pp. 307-312, 2001.
- [137] A. B. Z. AMINA BEGHOURA, "Etude physico-chimique comparative entre l'hydroxyapatite élaboré à partir des précurseurs naturel et synthétique."
- [138] S. Kment, F. Riboni, S. Pausova, L. Wang, L. Wang, H. Han, Z. Hubicka, J. Krysa, P. Schmuki, and R. Zboril, "Photoanodes based on TiO₂ and α -Fe₂O₃ for solar water splitting—superior role of 1D nanoarchitectures and of combined heterostructures," Chemical Society Reviews, vol. 46, pp. 3716-3769, 2017.
- [139] A. Hagfeldt and M. Graetzel, "Light-induced redox reactions in nanocrystalline systems," Chemical reviews, vol. 95, pp. 49-68, 1995.
- [140] R. E. Riman, W. L. Suchanek, and M. M. Lencka, "Hydrothermal crystallization of ceramics," in Annales de Chimie Science des Matériaux, 2002, pp. 15-36.
- [141] M. Zawadzki and J. Wrzyszc, "Hydrothermal synthesis of nanoporous zinc aluminate with high surface area," Materials research bulletin, vol. 35, pp. 109-114, 2000.
- [142] C.-H. Wu, C.-Y. Kuo, and S.-S. Guan, "Adsorption of heavy metals from aqueous solutions by waste coffee residues: kinetics, equilibrium, and thermodynamics," Desalination and Water Treatment, vol. 57, pp. 5056-5064, 2016.
- [143] S. Park, K. S. Choi, D. Lee, D. Kim, K. T. Lim, K.-H. Lee, H. Seonwoo, and J. Kim, "Eggshell membrane: Review and impact on engineering," Biosystems engineering, vol. 151, pp. 446-463, 2016.
- [144] B. Yatua, "Etude de l'évolution des œufs de consommation dans les conditions de stockage naturelles," Dakar: Thèse: Méd. Vét.,(22) LISTE DES ANNEXES, vol. 1, 2006.

- [145] J. Lynch, *Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels: manuel pratique de caractérisation*: Editions technip, 2001.
- [146] G. Crini, "Wastewater treatment by sorption," *Sorption Process and Pollution-Conventional and non-conventional sorbents for pollutant removal from wastewaters*, pp. 39-78, 2010.
- [147] M. HILLEL, "Modélisation des cinétiques d'adsorption dans le cas du phénol et du bleu de méthyle sur le charbon actif en grain," *Ingénieur d'état en Génie de l'Environnement*, Ecole Nationale Supérieure Polytechnique, p. 4, 2009.
- [148] F. Rouquerol, L. Luciani, P. Llewellyn, R. Denoyel, and J. Rouquerol, "Texture des matériaux pulvérulents ou poreux," *Techniques de l'ingénieur. Analyse et caractérisation*, vol. 2, pp. p1050. 1-p1050. 24, 2003.
- [149] B. Sancey, "Développement de la bio-adsorption pour décontaminer des effluents de rejets industriels: abattement chimique et gain environnemental," *Besançon*, 2011.
- [150] M. Boulhout, "Etude de l'adsorption de composés organiques sur des matériaux poreux de type Metal Organic Framework (MOF)," Aix-Marseille, 2012.
- [151] J. Choi, B. Pant, C. Lee, M. Park, S.-J. Park, and H.-Y. Kim, "Preparation and characterization of eggshell membrane/PVA hydrogel via electron beam irradiation technique," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 47, pp. 41-45, 2017.
- [152] A. Dąbrowski, "Adsorption—from theory to practice," *Advances in colloid and interface science*, vol. 93, pp. 135-224, 2001.
- [153] W. Kast, "Book Review: Principles of adsorption and adsorption processes. By DM Ruthven; published by John Wiley and Sons Ltd., Chichester, 1984; 433 pp," *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, vol. 19, pp. 118-118, 1985.
- [154] C. Chitour, "Physico-chimie des surfaces volume 2 ed," OPU Alger, 1992.
- [155] Z. Zulfadhly, M. Mashitah, and S. Bhatia, "Heavy metals removal in fixed-bed column by the macro fungus *Pycnoporus sanguineus*," *Environmental pollution*, vol. 112, pp. 463-470, 2001.
- [156] C. Cardot, *Les traitements de l'eau: procédés physico-chimiques et biologiques*: Ellipses, 2010.
- [157] F. Edeline, "L'épuration physico-chimique de l'eau. 4^{ème} édition," *CEBDOC Tec Doc*, Paris, 1998.
- [158] S. Sadaf and H. N. Bhatti, "Batch and fixed bed column studies for the removal of Indosol Yellow BG dye by peanut husk," *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 45, pp. 541-553, 2014.
- [159] W. J. Masschelein, *Processus unitaires du traitement de l'eau potable*: Cebedoc, 1996.
- [160] R. Chakravarty, G. Prasad, and D. Raupainwar, "Static removal of copper (II) from aqueous solutions by hematite," *Environmental technology*, vol. 19, pp. 315-322, 1998.
- [161] D. Savova, N. Petrov, M. Yardim, E. Ekinci, T. Budinova, M. Razvigorova, and V. Minkova, "The influence of the texture and surface properties of carbon adsorbents obtained from biomass products on the adsorption of manganese ions from aqueous solution," *Carbon*, vol. 41, pp. 1897-1903, 2003.

- [162] B. M. Babić, S. K. Milonjić, M. J. Polovina, S. Čupić, and B. Kaludjerović, "Adsorption of zinc, cadmium and mercury ions from aqueous solutions on an activated carbon cloth," *Carbon*, vol. 40, pp. 1109-1115, 2002.
- [163] G. Crini, "Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment," *Progress in polymer science*, vol. 30, pp. 38-70, 2005.
- [164] S. Wasay, S. Barrington, and S. Tokunaga, "Organic acids for the in situ remediation of soils polluted by heavy metals: soil flushing in columns," *Water, air, and soil pollution*, vol. 127, pp. 301-314, 2001.
- [165] J.-C. BOEGLIN, *Traitements physico-chimiques de la pollution soluble*: Ed. Techniques Ingénieur, 2002.
- [166] J. Marin, "Elimination de cations métalliques en solutions aqueuses par de la sciure de bois d'épicéa: valorisation de la sciure par modification chimique et greffage de molécules aux fonctions échangeuses d'ions," Limoges, 2001.
- [167] D. Guignard, *L'Essentiel de la cinétique et de la thermodynamique chimique: à travers les problèmes de concours*: Ellipses-Marketing, 1992.
- [168] M. Laabd, A. El Jaouhari, H. Chafai, N. Aarab, M. Bazzaoui, and A. Albourine, "Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants monoazoïques sur la polyaniline," *J. Mater. Environ. Sci*, vol. 6, pp. 1049-1059, 2015.
- [169] Y. S. Ho, D. J. Wase, and C. Forster, "Kinetic studies of competitive heavy metal adsorption by sphagnum moss peat," *Environmental technology*, vol. 17, pp. 71-77, 1996.
- [170] Y.-S. Ho and G. McKay, "Pseudo-second order model for sorption processes," *Process biochemistry*, vol. 34, pp. 451-465, 1999.
- [171] M. J. Rosen and J. T. Kunjappu, *Surfactants and interfacial phenomena*: John Wiley & Sons, 2012.
- [172] C. Giles, "Studies in adsorption: Part X1. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids," *J. chem. Soc.*, vol. 111, pp. 3973-3993, 1960.
- [173] H. M. F. Freundlich, "Over the adsorption in solution," *J. Phys. chem*, vol. 57, pp. 1100-1107, 1906.
- [174] H. Freundlich and H. Hatfield, "Colloid and capillary chemistry, Methuen and Co," Ltd., London, pp. 110-114, 1926.
- [175] I. Langmuir, "The constitution and fundamental properties of solids and liquids. II. Liquids," *Journal of the American chemical society*, vol. 39, pp. 1848-1906, 1917.
- [176] D. H. Everett, "Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units, appendix II: Definitions, terminology and symbols in colloid and surface chemistry," *Pure and Applied Chemistry*, vol. 31, pp. 577-638, 1972.
- [177] E. Soubeyrand, "Adsorption et séparation de gaz en mode dynamique sur des matériaux hybrides," Aix-Marseille, 2012.
- [178] F. Zahaf, "Etude Structurale des argiles modifiées Appliquées à l'adsorption des polluants," 2017.

- [179] V. O. Arief, K. Trilestari, J. Sunarso, N. Indraswati, and S. Ismadji, "Recent progress on biosorption of heavy metals from liquids using low cost biosorbents: characterization, biosorption parameters and mechanism studies," *CLEAN–Soil, Air, Water*, vol. 36, pp. 937-962, 2008.
- [180] V. Poots, G. McKay, and J. Healy, "The removal of acid dye from effluent using natural adsorbents—II wood," *Water Research*, vol. 10, pp. 1067-1070, 1976.
- [181] M. P. Elizalde-González, J. Mattusch, A. A. Peláez-Cid, and R. Wennrich, "Characterization of adsorbent materials prepared from avocado kernel seeds: Natural, activated and carbonized forms," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 78, pp. 185-193, 2007.
- [182] L. Morais, O. Freitas, E. Goncalves, L. Vasconcelos, and C. G. Beca, "Reactive dyes removal from wastewaters by adsorption on eucalyptus bark: variables that define the process," *Water Research*, vol. 33, pp. 979-988, 1999.
- [183] C. Namasivayam, N. Kanchana, and R. Yamuna, "Waste banana pith as adsorbent for the removal of rhodamine-B from aqueous solutions," *Waste management*, vol. 13, pp. 89-95, 1993.
- [184] M. Sulak, E. Demirbas, and M. Kobya, "Removal of Astrazon Yellow 7GL from aqueous solutions by adsorption onto wheat bran," *Bioresource technology*, vol. 98, pp. 2590-2598, 2007.
- [185] D. Suteu, I. Volf, and G. Rusu, "Separation des ions metalliques polluantes de leaux avec des materiaux naturels a base de lignine et de cellulose," ed: *Scientific Study&Research*, 2006.
- [186] M. A. Zenasni, B. Meroufel, A. Merlin, and B. George, "Adsorption of Congo red from aqueous solution using CTAB-kaolin from Bechar Algeria," *Journal of surface engineered materials and advanced technology*, vol. 4, p. 332, 2014.
- [187] G. Machado, S. Leon, F. Santos, R. Lourega, J. Dullius, M. E. Mollmann, and P. Eichler, "Literature review on furfural production from lignocellulosic biomass," *Natural Resources*, vol. 7, pp. 115-129, 2016.
- [188] S. K. Maity, "Opportunities, recent trends and challenges of integrated biorefinery: Part I," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 43, pp. 1427-1445, 2015.
- [189] F. Li, X. Gui, W. Ji, and C. Zhou, "Effect of calcium dihydrogen phosphate addition on carbon retention and stability of biochars derived from cellulose, hemicellulose, and lignin," *Chemosphere*, vol. 251, p. 126335, 2020.
- [190] L. Taiz and E. Zeiger, "Plant physiology. 3rd," England: Sinauer Associates, 2002.
- [191] F. Arrakhiz, M. Elachaby, R. Bouhfid, S. Vaudreuil, M. Essassi, and A. Qaiss, "Mechanical and thermal properties of polypropylene reinforced with Alfa fiber under different chemical treatment," *Materials & Design*, vol. 35, pp. 318-322, 2012.
- [192] P. H. Raven, R. F. Evert, and S. E. Eichhorn, *Biología de las plantas: Reverté*, 1992.
- [193] P. Kumar, D. M. Barrett, M. J. Delwiche, and P. Stroeve, "Methods for pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient hydrolysis and biofuel production," *Industrial & engineering chemistry research*, vol. 48, pp. 3713-3729, 2009.
- [194] K. K.-K. Amina, "Evaluation de l'effet thérapeutique de *Silybum marianum* contre l'hépatotoxicité (in vivo) et l'activité antimicrobienne (in vitro)."

- [195] P. Morazzoni, A. Montalbetti, S. Malandrino, and G. Pifferi, "Comparative pharmacokinetics of silipide and silymarin in rats," *European journal of drug metabolism and pharmacokinetics*, vol. 18, pp. 289-297, 1993.
- [196] S. A. BOUTERAA Nour Elhouda, "Etude des propriétés biologiques d'une plante médicinale caractéristique de la région de Tébessa: Chardon marie (*Silybum marianum*)," Université Echahid Chikh Larbi Tébessi-Tébessa, 2023.
- [197] G. Bonnier, R. Douin, J. Poinot, R. Palese, and D. Aeschmann, "La grande flore en couleurs de Gaston Bonnier: France, Suisse, Belgique et pays voisins," (No Title), 1990.
- [198] J. M. DiTomaso and E. A. Healy, *Weeds of California and other western states* vol. 3488: UCANR Publications, 2007.
- [199] B. Sindel, "A review of the ecology and control of thistles in Australia," *Weed Research*, vol. 31, pp. 189-201, 1991.
- [200] P. Quezel and S. Santa, "Nouvelles flores de l'Algérie et des régions désertiques méridionales," CNRS, Paris, vol. 2, 1963.
- [201] A. Launay and J. Bruneton, "Pharmacognosie, phytochimie, plantes médicinales, J," Bruneton, Ed, vol. 15, p. 1, 2016.
- [202] N. B. Rahal, "Extraction, identification et caractérisation des molécules bioactives de la graine et de l'huile de *Silybum marianum*. Étude de leurs activités antioxydante et antitumorale," Université de Lorraine, 2012.
- [203] P. Bradley, "British herbal compendium. Volume 2: a handbook of scientific information of widely used plant drugs," *British herbal compendium. Volume 2: a handbook of scientific information of widely used plant drugs.*, 2006.
- [204] J.-C. Charrié, K. Hedayat, B. Chastel, C. Cieur-Tranquard, P. Combe, M. Damak, and C. Saigne-Soulard, *Plantes médicinales: phytothérapie clinique intégrative et médecine endobiogénique: Lavoisier Tec & Doc*, 2017.
- [205] D. Belouahem-Abed, F. Belouahem, and G. De Bélaïr, "Biodiversité floristique et vulnérabilité des aulnaies glutineuses de la Numidie algérienne (NE Algérie)," *European journal of scientific research*, vol. 32, pp. 329-361, 2009.
- [206] K. G. Ramawat and J.-M. Mérillon, *Bioactive molecules and medicinal plants: Springer*, 2008.
- [207] G. Annadurai, L. Y. Ling, and J.-F. Lee, "Adsorption of reactive dye from an aqueous solution by chitosan: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis," *Journal of hazardous materials*, vol. 152, pp. 337-346, 2008.
- [208] A. Dbik, N. El Messaoudi, and A. Lacherai, "Valorisation of wood dates stones of a variety of palm tree of Tinghir region (Morocco): Application to eliminate methylene blue," *Journal of Materials and Environmental Science*, vol. 5, pp. 2510-2514, 2014.
- [209] C. Daher, "Analyse par spectroscopies Raman et infrarouge de matériaux naturels organiques issus d'objets du patrimoine: méthodologies et applications," Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2012.
- [210] N. Felidj, "Introduction à... La spectroscopie Raman et la diffusion exaltée de surface," *Photoniques*, pp. 46-49, 2016.

- [211] N. Mbouga and M. Goletti, "Formulation d'insecticides en poudre par adsorption des huiles essentielles de *Xylopiya aethiopyca* et de *Ocimum gratissimum* sur des argiles camerounaises modifiées," Montpellier, Ecole nationale supérieure de chimie, 2012.
- [212] G. Kamel, "Adsorption des CO₂ sur Montmorillonite et Matériaux Mesoporeux de Type MCM-48 Modifiés par Dendrimers," 2015.
- [213] K. Maeda and Y. Sasaki, "An experience of hen-egg membrane as a biological dressing," *Burns*, vol. 8, pp. 313-316, 1982.
- [214] S. ZEBBAR, "Contribution à l'étude du rôle amplificateur du gaz dans un MEB environnemental," 2017.
- [215] A. Hadfi, S. B. Aazza, M. b. Belattar, S. Mohareb, and A. Driouiche, "Evaluation of the irrigation water quality in Biougra circle along with highlighting the effectiveness of a scaling inhibitor," *Mediterranean Journal of Chemistry*, vol. 7, pp. 272-285, 2018.
- [216] G. McIntyre and R. Stansfield, "A general Lorentz correction for single-crystal diffractometers," *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography*, vol. 44, pp. 257-262, 1988.
- [217] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, "Adsorption of gases in multimolecular layers," *Journal of the American chemical society*, vol. 60, pp. 309-319, 1938.
- [218] S. Gunasekaran, G. Anbalagan, and S. Pandi, "Raman and infrared spectra of carbonates of calcite structure," *Journal of Raman Spectroscopy: An International Journal for Original Work in all Aspects of Raman Spectroscopy, Including Higher Order Processes, and also Brillouin and Rayleigh Scattering*, vol. 37, pp. 892-899, 2006.
- [219] T. Schmid and P. Dariz, "Shedding light onto the spectra of lime: Raman and luminescence bands of CaO, Ca (OH)₂ and CaCO₃," *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 46, pp. 141-146, 2015.
- [220] H. Hagemann, H. Bill, E. Walker, and M. François, "Raman spectra of single crystal CuO," *Solid state communications*, vol. 73, pp. 447-451, 1990.
- [221] A. Lahmar, Z. Hattab, R. Zerdoum, A. Berredjem, R. Djellabi, and K. Guerfi, "Removal of basic fuchsin from aqueous solutions by low-cost peanut shells adsorbent in a fixed bed column," 2020.
- [222] R. Risso, P. Ferraz, S. Meireles, I. Fonseca, and J. Vital, "Highly active CaO catalysts from waste shells of egg, oyster and clam for biodiesel production," *Applied Catalysis A: General*, vol. 567, pp. 56-64, 2018.
- [223] N. Tangboriboon, R. Kunanuruksapong, and A. Sirivat, "Preparation and properties of calcium oxide from eggshells via calcination," *Materials Science-Poland*, vol. 30, pp. 313-322, 2012.
- [224] R. Foroutan, S. J. Peighambardoust, H. Aghdasinia, R. Mohammadi, and B. Ramavandi, "Modification of bio-hydroxyapatite generated from waste poultry bone with MgO for purifying methyl violet-laden liquids," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 27, pp. 44218-44229, 2020.
- [225] H. Essabir, E. Hilali, A. Elgharad, H. El Minor, A. Imad, A. Elamraoui, and O. Al Gaoudi, "Mechanical and thermal properties of bio-composites based on polypropylene reinforced with Nut-shells of Argan particles," *Materials & Design*, vol. 49, pp. 442-448, 2013.

- [226] F. KifaniSahban, L. Belkbir, and A. Zoulalian, "Determination of Kinetic-Parameters of Slow Pyrolysis of Moroccan Eucalyptus Wood," *Thermochimica Acta*, vol. 289, pp. 33-40, 1996.
- [227] M. Z. Sefain and S. F. El-Kalyoubi, "Thermogravimetric studies of different celluloses," *Thermochimica Acta*, vol. 75, pp. 107-113, 1984.
- [228] F.-H. An, Y.-P. Cheng, D.-M. Wu, and L. Wang, "The effect of small micropores on methane adsorption of coals from Northern China," *Adsorption*, vol. 19, pp. 83-90, 2013.
- [229] W. Bessashia, "caractérisation des biomatériaux naturels et leurs applications au traitement des eaux usées," University Of Souk Ahras, 2020.
- [230] S. Nouacer and R. Djellabi, "Easy-handling semi-floating TiO₂-based aerogel for solar photocatalytic water depollution," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 30, pp. 22388-22395, 2023.
- [231] G. Radji, I. Houhou, A. Hiri, R. Djellabi, and N. Bettahar, "Textural properties and adsorption behaviour of recyclable Ni–Al layered double hydroxides for Congo red and Alizarin red S dyes removal in single and binary systems," *Process Safety and Environmental Protection*, 2024.
- [232] L. Ernawati, A. W. Yusariarta, A. D. Laksono, R. A. Wahyuono, H. Widiyandari, R. Rebeka, and V. Sitompul, "Kinetic studies of methylene blue degradation using CaTiO₃ photocatalyst from chicken eggshells," in *Journal of Physics: Conference Series*, 2021, p. 012017.
- [233] Y. Yang, N. Ali, A. Khan, S. Khan, S. Khan, H. Khan, S. Xiaoqi, W. Ahmad, S. Uddin, and N. Ali, "Chitosan-capped ternary metal selenide nanocatalysts for efficient degradation of Congo red dye in sunlight irradiation," *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 167, pp. 169-181, 2021.
- [234] M. Lounis, M. E. Samar, and O. Hamdaoui, "Sono-electrochemical degradation of Orange G in pure water, natural water, and seawater: effect of operating parameters," *Desalination and Water Treatment*, vol. 57, pp. 22533-22542, 2016.
- [235] E. R. Bandala, L. Brito, and M. Pelaez, "Degradation of domoic acid toxin by UV-promoted Fenton-like processes in seawater," *Desalination*, vol. 245, pp. 135-145, 2009.
- [236] S. L. Orozco, E. R. Bandala, C. A. Arancibia-Bulnes, B. Serrano, R. Suárez-Parra, and I. Hernández-Pérez, "Effect of iron salt on the color removal of water containing the azo-dye reactive blue 69 using photo-assisted Fe (II)/H₂O₂ and Fe (III)/H₂O₂ systems," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 198, pp. 144-149, 2008.
- [237] R. Djellabi, R. Giannantonio, E. Falletta, and C. L. Bianchi, "SWOT analysis of photocatalytic materials towards large scale environmental remediation," *Current Opinion in Chemical Engineering*, vol. 33, p. 100696, 2021.
- [238] G. V. Sree, P. Nagaraaj, K. Kalanidhi, C. Aswathy, and P. Rajasekaran, "Calcium oxide a sustainable photocatalyst derived from eggshell for efficient photo-degradation of organic pollutants," *Journal of Cleaner Production*, vol. 270, p. 122294, 2020.
- [239] M. A. Bolorizadeh, V. Sashin, A. Kheifets, and M. Ford, "Electronic band structure of calcium oxide," *Journal of electron spectroscopy and related phenomena*, vol. 141, pp. 27-38, 2004.

- [240] M. d. L. R. Peralta, M. Sánchez-Cantú, E. Puente-López, E. Rubio-Rosas, and F. Tzompantzi, "Evaluation of calcium oxide in Rhodamine 6G photodegradation," *Catalysis today*, vol. 305, pp. 75-81, 2018.
- [241] R. Djellabi, M. Fouzi Ghorab, A. Smara, C. L. Bianchi, G. Cerrato, X. Zhao, and B. Yang, "Titania–montmorillonite for the photocatalytic removal of contaminants from water: adsorb & shuttle process," *Green materials for wastewater treatment*, pp. 291-319, 2020.
- [242] M. Mergbi, D. Aboagye, S. Contreras, H. B. Amor, F. Medina, and R. Djellabi, "Fast g-C₃N₄ sonocoated activated carbon for enhanced solar photocatalytic oxidation of organic pollutants through Adsorb & Shuttle process," *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 99, p. 106550, 2023.
- [243] P. Raizada, A. Sudhaik, S. Patial, V. Hasija, A. A. P. Khan, P. Singh, S. Gautam, M. Kaur, and V.-H. Nguyen, "Engineering nanostructures of CuO-based photocatalysts for water treatment: current progress and future challenges," *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 13, pp. 8424-8457, 2020.
- [244] H. Razavi-Khosroshahi, K. Edalati, J. Wu, Y. Nakashima, M. Arita, Y. Ikoma, M. Sadakiyo, Y. Inagaki, A. Staykov, and M. Yamauchi, "High-pressure zinc oxide phase as visible-light-active photocatalyst with narrow band gap," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 5, pp. 20298-20303, 2017.
- [245] W. Zhang, H. Liu, Z. Liu, Y. An, Y. Zhong, Z. Hu, S. Li, Z. Chen, S. Wang, and X. Sheng, "Eu-doped zeolitic imidazolate framework-8 modified mixed-crystal TiO₂ for efficient removal of basic fuchsin from effluent," *Materials*, vol. 14, p. 7265, 2021.
- [246] Z. Durmus, B. Z. Kurt, and A. Durmus, "Synthesis and characterization of graphene oxide/zinc oxide (GO/ZnO) nanocomposite and its utilization for photocatalytic degradation of basic fuchsin dye," *ChemistrySelect*, vol. 4, pp. 271-278, 2019.
- [247] R. Jain, S. Mendiratta, L. Kumar, and A. Srivastava, "Green synthesis of iron nanoparticles using *Artocarpus heterophyllus* peel extract and their application as a heterogeneous Fenton-like catalyst for the degradation of Fuchsin Basic dye," *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, vol. 4, p. 100086, 2021.
- [248] S. Wang, D. Li, C. Sun, S. Yang, Y. Guan, and H. He, "Synthesis and characterization of g-C₃N₄/Ag₃VO₄ composites with significantly enhanced visible-light photocatalytic activity for triphenylmethane dye degradation," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 144, pp. 885-892, 2014.
- [249] M. Gerawork, "Remediation of textile industry organic dye waste by photocatalysis using eggshell impregnated ZnO/CuO nanocomposite," *Water Science and Technology*, vol. 83, pp. 2753-2761, 2021.
- [250] A. Ali Ahmed, Z. Hattab, Y. Berredjem, A. Giordana, G. Cerrato, and R. Djellabi, "Heterojunction CuO thin coated CaO derived from eggshell waste for fast removal of organic pollutants from water under visible light," *International Journal of Environmental Science and Technology*, pp. 1-10, 2024.
- [251] B. K. Nandi, A. Goswami, and M. K. Purkait, "Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin," *Journal of hazardous materials*, vol. 161, pp. 387-395, 2009.
- [252] B. Nandi, A. Goswami, and M. Purkait, "Removal of cationic dyes from aqueous solutions by kaolin: kinetic and equilibrium studies," *Applied Clay Science*, vol. 42, pp. 583-590, 2009.

- [253] G. Crini and P.-M. Badot, "Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature," *Progress in polymer science*, vol. 33, pp. 399-447, 2008.
- [254] A. Mellah and S. Chegrouche, "The removal of zinc from aqueous solutions by natural bentonite," *Water Research*, vol. 31, pp. 621-629, 1997.
- [255] V. C. Srivastava, I. D. Mall, and I. M. Mishra, "Characterization of mesoporous rice husk ash (RHA) and adsorption kinetics of metal ions from aqueous solution onto RHA," *Journal of hazardous materials*, vol. 134, pp. 257-267, 2006.
- [256] C. Manera, A. P. Tonello, D. Perondi, and M. Godinho, "Adsorption of leather dyes on activated carbon from leather shaving wastes: kinetics, equilibrium and thermodynamics studies," *Environmental technology*, 2018.
- [257] W. Bessashia, Y. Berredjem, Z. Hattab, and M. Bououdina, "Removal of Basic Fuchsin from water by using mussel powdered eggshell membrane as novel bioadsorbent: Equilibrium, kinetics, and thermodynamic studies," *Environmental research*, vol. 186, p. 109484, 2020.
- [258] S. Lagergren, "About the theory of so-called adsorption of soluble substances," 1898.
- [259] J. Fu, Z. Chen, M. Wang, S. Liu, J. Zhang, J. Zhang, R. Han, and Q. Xu, "Adsorption of methylene blue by a high-efficiency adsorbent (polydopamine microspheres): kinetics, isotherm, thermodynamics and mechanism analysis," *Chemical engineering journal*, vol. 259, pp. 53-61, 2015.
- [260] K. Song, H. Xu, L. Xu, K. Xie, and Y. Yang, "Cellulose nanocrystal-reinforced keratin bioadsorbent for effective removal of dyes from aqueous solution," *Bioresource technology*, vol. 232, pp. 254-262, 2017.
- [261] G. CH, "Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurements of specific surface areas of solids," *J. chem. Soc.*, vol. 786, pp. 3973-3993, 1960.
- [262] M. Elkady, A. M. Ibrahim, and M. Abd El-Latif, "Assessment of the adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamic for the potential removal of reactive red dye using eggshell biocomposite beads," *Desalination*, vol. 278, pp. 412-423, 2011.
- [263] H. J. Kumari, P. Krishnamoorthy, T. Arumugam, S. Radhakrishnan, and D. Vasudevan, "An efficient removal of crystal violet dye from waste water by adsorption onto TLAC/Chitosan composite: a novel low cost adsorbent," *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 96, pp. 324-333, 2017.
- [264] Y. Li, Q. Du, T. Liu, J. Sun, Y. Wang, S. Wu, Z. Wang, Y. Xia, and L. Xia, "Methylene blue adsorption on graphene oxide/calcium alginate composites," *Carbohydrate polymers*, vol. 95, pp. 501-507, 2013.
- [265] M. El Haddad, "Removal of Basic Fuchsin dye from water using mussel shell biomass waste as an adsorbent: Equilibrium, kinetics, and thermodynamics," *Journal of Taibah University for Science*, vol. 10, pp. 664-674, 2016.
- [266] A. A. Gaye and N. C. Ayessou, "Bio-sorption of methylene blue and basic fuchsin from aqueous solution onto defatted Carica papaya seeds: mechanism and effect of operating parameters on the adsorption yield," *IOSR J Environ Sci Toxicol Food Technol*, vol. 13, pp. 24-33, 2020.

- [267] M. El-Azazy, A. S. El-Shafie, A. Ashraf, and A. A. Issa, "Eco-structured biosorptive removal of basic fuchsin using pistachio nutshells: a definitive screening design—based approach," *Applied Sciences*, vol. 9, p. 4855, 2019.
- [268] S. Kalita, M. Pathak, G. Devi, H. Sarma, K. Bhattacharyya, A. Sarma, and A. Devi, "Utilization of *Euryale ferox* Salisbury seed shell for removal of basic fuchsin dye from water: equilibrium and kinetics investigation," *RSC advances*, vol. 7, pp. 27248-27259, 2017.
- [269] J. Georgin, D. Franco, F. C. Drumm, P. Grassi, M. S. Netto, D. Allasia, and G. L. Dotto, "Powdered biosorbent from the mandacaru cactus (*Cereus jamacaru*) for discontinuous and continuous removal of Basic Fuchsin from aqueous solutions," *Powder technology*, vol. 364, pp. 584-592, 2020.
- [270] A. A. Ahmed, Z. Hattab, Y. Berredjem, S. Hamoudi, and R. Djellabi, "Valorization of *Silybum marianum* seed shells waste as biosorbent for basic fuchsin dye removal from water: kinetics, isotherms, and thermodynamic studies," *Desalination and Water Treatment*, vol. 317, p. 100278, 2024.
- [271] O. Üner, Ü. Geçgel, and Y. Bayrak, "Adsorption of methylene blue by an efficient activated carbon prepared from *Citrullus lanatus* rind: kinetic, isotherm, thermodynamic, and mechanism analysis," *Water, Air, & Soil Pollution*, vol. 227, pp. 1-15, 2016.
- [272] S. Asuha, X. Zhou, and S. Zhao, "Adsorption of methyl orange and Cr (VI) on mesoporous TiO₂ prepared by hydrothermal method," *Journal of hazardous materials*, vol. 181, pp. 204-210, 2010.
- [273] Z. Zou, Y. Tang, C. Jiang, and J. Zhang, "Efficient adsorption of Cr (VI) on sunflower seed hull derived porous carbon," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 3, pp. 898-905, 2015.
- [274] S. T. Akar, Y. Yetimoglu, and T. Gedikbey, "Removal of chromium (VI) ions from aqueous solutions by using Turkish montmorillonite clay: effect of activation and modification," *Desalination*, vol. 244, pp. 97-108, 2009.
- [275] E. Nakkeeran, N. Saranya, M. Giri Nandagopal, A. Santhiagu, and N. Selvaraju, "Hexavalent chromium removal from aqueous solutions by a novel powder prepared from *Colocasia esculenta* leaves," *International journal of phytoremediation*, vol. 18, pp. 812-821, 2016.
- [276] S. Gupta and B. Babu, "Adsorption of chromium (VI) by a low-cost adsorbent prepared from tamarind seeds," in *Proceedings of International Symposium & 59th Annual Session of IChE in association with International Partners (CHEMCON-2006)*, GNFC Complex, Bharuch, 2006, pp. 27-30.
- [277] M. Aliabadi, K. Morshedzadeh, and H. Soheyli, "Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by lignocellulosic solid wastes," *International Journal of Environmental Science & Technology*, vol. 3, pp. 321-325, 2006.
- [278] V. Sarin and K. K. Pant, "Removal of chromium from industrial waste by using eucalyptus bark," *Bioresource technology*, vol. 97, pp. 15-20, 2006.
- [279] S. Rangabhashiyam and N. Selvaraju, "Evaluation of the biosorption potential of a novel *Caryota urens* inflorescence waste biomass for the removal of hexavalent chromium from aqueous solutions," *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 47, pp. 59-70, 2015.