

**République Algérienne Démocratique et Populaire**  
**Ministère de L'enseignement Supérieur et De la Recherche Scientifique**  
**Université Saad Dahlab, Blida 1**  
**Faculté de sciences**  
**Département de chimie**



**Mémoire de fin d'étude**  
**Pour L'obtention du diplôme de Master en Chimie**  
**Option : Chimie Analytique**

**Thème**

**Préparation des oxydes métalliques sur un biochar  
application au traitement des eaux**

**Réalisé par :**

- **ELAGRARI Lyna Khadidja**
- **SALI Amira**

**Devant le jury :**

|                               |                     |
|-------------------------------|---------------------|
| <b>Mme. CHETOUANE.S.....</b>  | <b>Présidente</b>   |
| <b>Mme. ALIOUL.H.....</b>     | <b>Examinatrice</b> |
| <b>Mr BOUMESSAIDIA.S.....</b> | <b>Promoteur</b>    |
| <b>Mr CHINI Z.L.....</b>      | <b>Co-Promoteur</b> |

**Année universitaire : 2023 / 2024**

## Remerciements

Nous remercions Dieu Tout-Puissant qui nous a donné la force, la santé, le courage et la volonté nécessaires pour mener à bien ce travail et en faire une réussite méritée.

Ces travaux de recherche ont été menés au laboratoire de chimie du département de Chimie de l'Université Saad Dahleb Blida 1.

Tout d'abord, nos remerciements les plus sincères vont à notre directeur de mémoire, **Mr BOUMESSAIDIA.S**, pour son encadrement, sa patience, ses précieux conseils et ses orientations justes tout au long de cette recherche.

Nous adressons également un grand remerciement à **Mr CHINI Z.L**, docteur à l'Université Saad Dahleb Blida 1, pour son encadrement, son aide précieuse et le temps qu'il nous a consacré.

Nous tenons à remercier profondément la présidente du jury **Mme CHETOUANE.S** pour l'honneur qu'elle nous fait en acceptant de présider ce jury. Nous exprimons aussi notre gratitude à **Mme ALIOUI.H** examinatrice pour avoir accepté de juger ce travail.

Un grand merci l'ensemble des enseignants et du personnel administratif du département de chimie. Leur soutien tout au long de notre parcours académique a été déterminant pour l'aboutissement de ce projet.

Nous remercions tous nos amis et collègues, ainsi que toutes les personnes ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire.

Enfin, nous tenons à exprimer notre reconnaissance à nos familles et à nos amis pour leur soutien constant, leurs encouragements et leur compréhension tout au long de cette aventure.

Merci à vous tous.

# *Dédicace*

## **À ma maman,**

Ton amour et ton soutien inébranlable m'ont donné la force de réussir. Je te dédie ce projet avec toute ma gratitude.

## **À mon papa,**

Ta sagesse et tes encouragements constants ont façonné mon parcours. Ce projet est pour toi, en témoignage de ma profonde reconnaissance.

## **À mon grand frère,**

Tu as été mon guide et mon protecteur. Cette réussite est autant la tienne que la mienne.

## **À mes deux petites sœurs,**

Vous êtes ma source de joie et de motivation. Je vous dédie ce projet avec tout mon amour.

## **À mon binôme,**

Pour ta collaboration précieuse tout au long de ce projet, cette réussite est la nôtre.

## **À mes proches,**

Pour leur soutien et leurs encouragements indéfectibles.

À tous ceux qui ont contribué à ce projet,

Je vous adresse mes plus sincères remerciements.

**Lyna**

# *Dédicace*

Je dédie ce travail à :

**À ma chère grand-mère,**

Je dédie ce diplôme à toi, qui es toujours présente dans mon cœur. J'aurais tant aimé que tu sois ici aujourd'hui pour partager ce moment avec moi. Que Dieu ait pitié de ton âme et te récompense de la meilleure des récompenses. Merci d'avoir enrichi mon cœur.

**À mon cher père,**

Qui n'a pas arrêté de sacrifier pour que je puisse franchir tout obstacle durant mes années d'études, que dieu me le garde en très bonne santé. Ton fruit a réussi mon père.

**À ma chère mère,**

Merci pour ton amour et ton soutien inconditionnels qui m'ont permis de réaliser ce projet de fin d'études. Je te dédie ce succès avec tout mon amour.

**À mon mari,**

Merci à mon bien-aimé mari, dont le soutien inestimable a été crucial. Tu as toujours été là pour moi, offrant ton amour, ta patience et tes encouragements. Sans ton aide et ton soutien, je n'aurais pas pu arriver jusqu'ici aujourd'hui. Je te suis infiniment reconnaissante pour tout ce que tu as fait.

**À mes sœurs,**

Ceux qui me soutiennent et ne m'abandonnent pas, les confidentes de mes secrets.

**À mes chers frères,**

Pour leurs appuis et leurs encouragements.

**À mon binôme,**

Sans oublier mon binôme pour son soutien moral, sa patience et sa compréhension tout au long de ce projet.

À tous ceux qui ont contribué à chaque étape de mon parcours et m'ont encouragé à me relever après chaque chute.

**Amira**

## Résumé

Le bleu de méthylène est un colorant cationique qui persiste longtemps dans l'environnement, ce qui peut le rendre toxique pour les organismes vivants. Une étude a été réalisée pour évaluer l'efficacité de divers catalyseurs dans sa dégradation. Dans cette recherche, l'élimination du bleu de méthylène (BM) des solutions aqueuses a été examinée en utilisant quatre photocatalyseurs différents :  $\text{TiO}_2$ , Biochar (BC) / $\text{TiO}_2$  ( $1/2$ ), Biochar (BC) / $\text{TiO}_2$  ( $1/4$ ), et Biochar (BC) / $\text{TiO}_2$  ( $1/8$ ) sous lumière UVa.

Les catalyseurs obtenus ont été caractérisés par diffraction des rayons X (DRX), montrant la formation de la phase anatase, la forme la plus active du  $\text{TiO}_2$ , ainsi que par spectrophotométrie infrarouge (IR). Ensuite, une étude a été menée sur l'effet de divers paramètres influençant la dégradation photocatalytique, tels que la concentration initiale du polluant, la température, la température de calcination des catalyseurs et le type d'irradiation.

Les tests photocatalytiques ont été réalisés dans des conditions optimisées : une concentration de 10 g/L de bleu de méthylène à 25°C, une température de calcination de 300°C, et une exposition à l'irradiation UVa. L'objectif était d'évaluer l'activité photocatalytique de quatre photocatalyseurs différents. Le photocatalyseur Biochar (BC)/ $\text{TiO}_2$  ( $1/2$ ), a montré le meilleur taux de dégradation, atteignant jusqu'à 99% sous irradiation UVa.

**Mots-clés :** Pollution, colorants, dégradation photocatalytique, les oxydes métalliques, Biochar.

## ملخص

الأزرق الميثيلي هو صبغة كاتيونية تبقى في البيئة لفترة طويلة، مما قد يجعله سامًا للكائنات الحية. تم إجراء دراسة لتقييم فعالية مختلف المحفزات في تحليله. في هذا البحث، تم فحص إزالة الأزرق الميثيلي من المحاليل المائية باستخدام أربعة محفزات ضوئية مختلفة  $TiO_2$  :  $BC/TiO_2 (1/2)$ ،  $BC/TiO_2 (1/4)$ ، و  $BC/TiO_2 (1/8)$  تحت ضوء  $UVa$ . تم توصيف المحفزات التي تم الحصول عليها بواسطة حيود الأشعة السينية (XRD)، مما أظهر تكوين طور الأاناتاز، وهو الشكل الأكثر نشاطًا لـ  $TiO_2$ ، وكذلك بواسطة مطيافية الأشعة تحت الحمراء (IR). بعد ذلك، تم إجراء دراسة حول تأثير مختلف المعلمات التي تؤثر على التحلل الضوئي التحفيزي، مثل التركيز الابتدائي للملوث، درجة الحرارة، درجة حرارة التكلس للمحفزات ونوع الإشعاع. أجريت الاختبارات الضوئية التحفيزية في ظروف مثالية: تركيز 10 غرام/لتر من الأزرق الميثيلي عند 25 درجة مئوية، درجة حرارة تكلس 300 درجة مئوية، وتعرض للإشعاع  $UVa$ . الهدف كان تقييم النشاط الضوئي التحفيزي لأربعة محفزات ضوئية مختلفة. أظهر المحفز الضوئي  $BC/TiO_2 (1/2)$  أفضل معدل تحلل، حيث بلغ 99% تحت الإشعاع  $UVa$ .

**الكلمات المفتاحية:** التلوث، الأصباغ، التحلل الضوئي، أكاسيد المعادن، الفحم الحيوي.

## **Abstract**

Methylene blue is a cationic dye that persists for a long time in the environment, which can make it toxic to living organisms. A study was conducted to evaluate the effectiveness of various catalysts in its degradation. In this research, methylene blue removal from aqueous solutions was examined using four different photocatalysts:  $\text{TiO}_2$ , Biochar (BC) / $\text{TiO}_2$  (1/2), Biochar (BC) / $\text{TiO}_2$  (1/4), and Biochar (BC) / $\text{TiO}_2$  (1/8) under UVa light.

The catalysts obtained were characterized by X-ray diffraction (XRD), showing the formation of the anatase phase, the most active form of  $\text{TiO}_2$ , as well as by infrared spectrophotometry (IR). Then, a study was conducted on the effect of various parameters influencing the photocatalytic degradation, such as the initial concentration of the pollutant, the temperature, the calcination temperature of the catalysts, and the type of irradiation.

Photocatalytic tests were performed under optimized conditions of 10 g/L methylene blue at 25°C, a calcination temperature of 300°C, and exposure to UVa irradiation. The objective was to evaluate the photocatalytic activity of four different photocatalysts. The BC/ $\text{TiO}_2$  (1/2) photocatalyst showed the best rate of degradation, reaching up to 99% under UVa irradiation.

**Keywords :** Pollution, dyes, photocatalytic degradation, metal oxides, biochar.

## Liste des figures

|  |    |
|--|----|
| <b>Figure 1:</b> La source de la pollution de l'eau .....  | 5  |
| <b>Figure 2:</b> Les colorants naturels.....   | 8  |
| <b>Figure 3:</b> Structure de colorant indigoïde. ....   | 9  |
| <b>Figure 4:</b> Structure de colorant xanthène.....   | 9  |
| <b>Figure 5:</b> Principe de la photocatalyse hétérogène. ....   | 14 |
| <b>Figure 6:</b> Schéma représentant le phénomène d'adsorption. ....   | 16 |
| <b>Figure 7:</b> Les Profils Typiques des Sites Oxisol /'Terra Preta'. ....                                    | 18 |
| <b>Figure 8:</b> biocharbon en grain et en poudre .....  | 19 |
| <b>Figure 9:</b> Porosité du biocharbon.....   | 20 |
| <b>Figure 10:</b> Spectrophotomètre UV-Visible.....  | 32 |
| <b>Figure 11:</b> Représentation schématique de l'hypothèse des multicouches .....                             | 34 |
| <b>Figure 12:</b> Le spectre d'absorbance IR du BM.....  | 35 |
| <b>Figure 13:</b> La carbonisation de washingtonia séchés dans un four à moufle à.....                         | 39 |
| <b>Figure 14:</b> Etapes de préparation du bio charbon à partir du washingtonia. ....                          | 39 |
| <b>Figure 15:</b> Rinçage du bio charbon par HCl. ....   | 40 |
| <b>Figure 16:</b> Solutions diluées à partir d'une solution mère concentrée de BM.....                         | 41 |
| <b>Figure 17:</b> Courbe étalonnage (Absorbance en fonction de la concentration) de BM. ....                   | 41 |
| <b>Figure 18:</b> Préparation d'un oxyde métallique dans un mortier d'agate. ....                              | 42 |
| <b>Figure 19:</b> Calcination de deux oxydes métalliques. ....   | 43 |
| <b>Figure 20:</b> Procédé de pzc.....  | 43 |
| <b>Figure 21:</b> Microscope électronique à balayage du biochar BC.....  | 46 |
| <b>Figure 22:</b> Les isothermes BET obtenues pour le BC. ....   | 47 |
| <b>Figure 23:</b> Courbe de charge de surface en fonction du pH pour l'échantillon de BC.....                  | 49 |
| <b>Figure 24:</b> Modèles XRD pour TiO <sub>2</sub> et différents pourcentages pour BC/TiO <sub>2</sub> . .... | 49 |
| <b>Figure 25:</b> Modèles XRD pour TiO <sub>2</sub> (anatase). ....  | 50 |
| <b>Figure 26:</b> Spectres IR des catalyseurs préparés.....  | 51 |
| <b>Figure 27:</b> Modèles IR pour TiO <sub>2</sub> (nanoparticules). ....                                      | 51 |
| <b>Figure 28:</b> Montage en utilisant une lampe LED.....  | 52 |
| <b>Figure 29:</b> Résultat de la photocatalyse après 4h en utilisant une lampe LED.....                        | 53 |
| <b>Figure 30:</b> Montage en utilisant une lampe UVa.....  | 53 |

|  |    |
|--|----|
| <b>Figure 31:</b> Résultat de la photocatalyse après 270 min en utilisant une lampe UVa.....   | 54 |
| <b>Figure 32:</b> Test UV des prélèvements en utilisant une lampe UVa.....   | 54 |
| <b>Figure 33:</b> Données d'adsorption de BM déterminées dans des conditions d'obscurité. ....   | 55 |
| <b>Figure 34:</b> Cinétiques de dégradation du bleu de méthylène en présence de divers pourcentages de BC/CaO.....                         | 56 |
| <b>Figure 35:</b> Cinétiques de dégradation du bleu de méthylène en présence de BC/TiO <sub>2</sub> (½) à différentes concentrations. .... | 57 |
| <b>Figure 36:</b> Montage de photocatalyse en variant la température. ....   | 58 |
| <b>Figure 37:</b> Cinétiques de dégradation du bleu de méthylène en présence de BC/TiO <sub>2</sub> (½) à différentes températures.....    | 58 |
| <b>Figure 38:</b> Cinétiques de dégradation du BM avec des températures de calcination variées. ....                                       | 59 |
| <b>Figure 39:</b> Solutions de 03 polluants avec une concentration de 10mg/l. ....   | 60 |
| <b>Figure 40:</b> Donnés des Tests de photocatalyse avec différents polluants.....   | 61 |
| <b>Figure 41:</b> Cinétiques de photodégradation/adsorption. ....  | 62 |

## Liste des tableaux

|   |    |
|---|----|
| <b>Tableau 1:</b> Liste des principaux oxydes métalliques.....                  | 24 |
| <b>Tableau 2 :</b> Matériels utilisés au Laboratoire.....                       | 29 |
| <b>Tableau 3:</b> Caractéristiques physico-chimiques du bleu de méthylène.....  | 35 |
| <b>Tableau 4:</b> Caractéristiques physico-chimiques du méthyl orange.....      | 36 |
| <b>Tableau 5:</b> Caractéristiques physico-chimiques du Paracétamol.....        | 36 |
| <b>Tableau 6:</b> Caractéristiques physico-chimiques de l'oxyde de titane.....  | 37 |
| <b>Tableau 7:</b> Caractéristiques physico-chimiques de l'oxyde de calcium..... | 37 |
| <b>Tableau 8:</b> Résultats de l'étalonnage du bleu méthylène.....              | 41 |
| <b>Tableau 9:</b> Propriétés texturales du biochar BC.....                      | 48 |

## Liste des abréviations

**BC** : Biocharbon à base de Washingtonia

**BM** : Blue de méthylène

**CaO** : Oxyde de cuivre

**CEC** : Capacité d'échange cationique

**DRX** : Diffraction des rayons X

**HCl** : Chlorure d'hydrogène

**IR** : Spectroscopie Infrarouge

**MO** : Méthyle orange

**NaOH** : hydroxy de sodium

**NOx** : Oxydes d'azote atmosphériques

**Ph** : Potentiel hydrogène

**POA** : Procédés d'oxydation avancée

**UV** : Spectroscopie Ultra-violet

**TiO<sub>2</sub>** : Dioxyde de titane

**PZC** : Point de charge zéro

## Sommaire

|                             |   |
|-----------------------------|---|
| Remerciements               |   |
| Dédicace                    |   |
| Résumer                     |   |
| Liste des figures           |   |
| Liste des tableaux          |   |
| Liste des abréviations      |   |
| Introduction générale ..... | 1 |

### Chapitre I : Etude bibliographique

|  |    |
|--|----|
| I.1 La pollution des eaux .....                                      | 4  |
| I.1.1 Introduction .....   | 4  |
| I.1.2 La source de la pollution de l'eau .....                       | 4  |
| I.1.3 Les origines de la pollution .....                             | 5  |
| I.1.3.1 Pollution d'origine domestique .....                         | 5  |
| I.1.3.2 Pollution d'origine industrielle .....                       | 5  |
| I.1.3.3 Pollution d'origine agricole .....                           | 5  |
| I.1.3.4 Pollution d'origine naturelle .....                          | 6  |
| I.1.4 Classification de la pollution selon le type de polluant ..... | 6  |
| I.1.4.1 Pollution physique .....                                     | 6  |
| I.1.4.2 Pollution biologique .....                                   | 6  |
| I.1.4.3 Pollution organique .....                                    | 6  |
| I.1.4.4 Pollution chimique .....                                     | 6  |
| I.1.5 Conséquences de la pollution des eaux .....                    | 10 |
| I.1.5.1 Conséquences sanitaires .....                                | 10 |
| I.1.5.2 Conséquences écologiques .....                               | 10 |
| I.1.5.3 Conséquences industrielles .....                             | 10 |
| I.1.6 Méthodes de traitement des eaux usées .....                    | 11 |
| I.1.6.1 Traitements physiques .....                                  | 11 |
| I.1.6.2 Traitements biologiques .....                                | 11 |

|         |   |    |
|---------|---|----|
| I.1.6.3 | Traitement physico-chimique.....                      | 11 |
| I.1.6.4 | Traitements chimiques .....                           | 11 |
| I.2     | Techniques de dépollution des eaux .....              | 12 |
| I.2.1   | La photocatalyse hétérogène .....                     | 12 |
| I.2.1.1 | Définition .....                                      | 12 |
| I.2.1.2 | Le principe .....                                     | 13 |
| I.2.1.3 | Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène..... | 14 |
| I.2.1.4 | Applications photocatalytiques .....                  | 15 |
| I.2.1.5 | Avantages et inconvénients de la photocatalyse .....  | 15 |
| I.2.2   | L'adsorption .....                                    | 16 |
| I.2.2.1 | Définition .....                                      | 16 |
| I.2.2.2 | Adsorbants.....                                       | 16 |
| I.3     | Le Biocharbon.....                                    | 17 |
| I.3.1   | Histoire et Archéologie.....                          | 17 |
| I.3.2   | Définition.....                                       | 18 |
| I.3.3   | Propriétés du biocharbon .....                        | 19 |
| I.3.3.1 | La densité .....                                      | 19 |
| I.3.3.2 | Surface spécifique et la porosité .....               | 19 |
| I.3.3.3 | Le pZC .....  | 20 |
| I.3.3.4 | La capacité d'échange en cations (CEC) .....          | 20 |
| I.3.4   | Utilisation de biocharbon .....                       | 20 |
| I.3.4.1 | Filtration.....                                       | 20 |
| I.3.4.2 | Industrie.....  | 21 |
| I.3.4.3 | Médical.....  | 21 |
| I.3.4.4 | Chimie .....  | 21 |
| I.3.5   | Préparation du biochar.....                           | 21 |
| I.3.6   | Application du biochar .....                          | 22 |
| I.3.6.1 | Adsorbant .....                                       | 23 |
| I.3.6.2 | Précurseur des catalyseurs.....                       | 23 |
| I.4     | Les oxydes métalliques .....                          | 23 |
| I.4.1   | Généralité sur les oxydes métalliques .....           | 23 |
| I.4.2   | Les types d'oxydes métalliques.....                   | 24 |
| I.4.2.1 | Oxydes métalliques types n et types p .....           | 24 |

|         |  |    |
|---------|--|----|
| I.4.2.2 | Oxydes métalliques simples et complexes .....            | 25 |
| I.4.3   | Propriétés physico-chimiques des oxydes métalliques..... | 25 |
| I.4.3.1 | Les propriétés structurales.....                         | 25 |
| I.4.3.2 | Les propriétés électroniques.....                        | 25 |
| I.4.3.3 | Les propriétés optiques .....                            | 26 |
| I.4.3.4 | Les propriétés chimiques.....                            | 26 |
| I.4.4   | Application des oxydes métalliques .....                 | 27 |

## **Chapitre II : Matériels et méthodes**

|          |   |    |
|----------|---|----|
| II.1     | Matériels et appareillage .....   | 29 |
| II.1.1   | Matériels utilisés .....  | 29 |
| II.1.2   | Appareillage.....   | 30 |
| II.1.2.1 | Spectrophotomètre UV-Visible.....   | 30 |
| II.1.2.2 | Spectrophotomètre Infrarouge (IR).....                                      | 32 |
| II.1.2.3 | Diffraction des rayons X (DRX).....   | 33 |
| II.1.2.4 | Le microscope électronique à balayage MEB.....                              | 33 |
| II.1.2.5 | Modèle de BET (Brunauer, Emmett, Teller) .....                              | 34 |
| II.2     | Les produits utilisés.....  | 34 |
| II.2.1   | Le bleu de méthylène .....  | 34 |
| II.2.2   | Méthyl orange .....   | 36 |
| II.2.3   | Paracétamol.....  | 36 |
| II.2.4   | Dioxyde de titane (TiO <sub>2</sub> ).....                                  | 37 |
| II.2.5   | Oxyde de Calcium (CaO) .....  | 37 |
| II.3     | Préparation du bio charbon à base de la Washingtonia.....                   | 38 |
| II.3.1   | Prétraitement de la matière première .....                                  | 38 |
| II.3.2   | Carbonisation .....   | 38 |
| II.3.3   | Lavage du biocharbon.....   | 40 |
| II.4     | Préparation de la solution mère de bleu de méthylène.....                   | 40 |
| II.4.1   | La courbe d'étalonnage du bleu de méthylène utilisée dans cette étude ..... | 41 |
| II.5     | Préparation des oxydes métalliques .....                                    | 42 |
| II.6     | Point de charge zéro (PZC) .....  | 43 |

## **Chapitre III : Résultats et discussion**

|         |   |    |
|---------|---|----|
| III.1   | Analyse structurale du bio charbon..... | 45 |
| III.1.1 | Caractérisation morphologique MEB ..... | 45 |

|           |  |    |
|-----------|--|----|
| III.1.2   | Analyse de la texture par adsorption-désorption de N <sub>2</sub> à 77 K.....                        | 47 |
| III.2     | Caractérisation Structurale des catalyseurs préparés .....   | 48 |
| III.2.1   | Point de zéro charge (pH PZC).....   | 48 |
| III.2.2   | Diffraction des rayons X (DRX).....  | 49 |
| III.2.3   | Spectroscopie Infrarouge .....   | 50 |
| III.3     | Etude de photocatalyse du bleu de méthylène sur les catalyseurs préparés.....                        | 52 |
| III.3.1   | Utilisation de deux modèles de lampes.....   | 52 |
| III.3.1.1 | Lampe LED .....  | 52 |
| III.3.1.2 | Lampe UVa .....  | 53 |
| III.3.2   | Tests cinétiques d'adsorption dans l'obscurité (sombre).....   | 55 |
| III.3.3   | Test d'autre oxyde métallique comme photocatalyseur avec différents pourcentages .....               | 56 |
| III.3.4   | Effet de la concentration initiale de la solution de BM .....  | 57 |
| III.3.5   | Effet de la température.....   | 58 |
| III.3.6   | Etude de l'effet de température de calcination sur TiO <sub>2</sub> et BC/TiO <sub>2</sub> (1/2).... | 59 |
| III.3.7   | Test de photocatalyse avec différents polluants .....  | 60 |
| III.3.8   | Test de photodégradation/adsorption.....   | 61 |
|           | Conclusion générale.....   | 63 |
|           | Référence  |    |

## Introduction générale

L'emploi de colorants dans divers domaines comme la cosmétique, l'alimentation, l'industrie textile et la pharmacie, bien qu'essentiel pour améliorer notre quotidien, provoque une pollution environnementale, surtout de l'eau qui est une ressource cruciale, nécessaire à la vie. Bien que l'eau soit largement présente sur Terre, l'eau douce ne constitue que 2,5 % de l'ensemble des ressources hydriques mondiales, Elle a longtemps été vue comme une ressource inépuisable, mais la pollution, la diminution des réserves d'eau potable et la croissance démographique mondiale ont souligné l'importance de protéger cette ressource et de développer de nouvelles technologies pour la purification de l'eau [1].

Avec le temps, diverses techniques de traitement des eaux usées ont vu le jour, parmi lesquelles on trouve les méthodes biologiques, les méthodes physiques (adsorption sur des phases solides, coagulation-floculation, techniques membranaires), les méthodes chimiques, l'oxydation classique, ainsi que les procédés d'oxydation avancée (POA). Ces procédés se caractérisent par la génération de radicaux  $\bullet\text{OH}$  capables de dégrader et de minéraliser les molécules polluantes [2].

L'un de ces procédés d'oxydation est la photocatalyse hétérogène utilisant le mélange de  $\text{TiO}_2$  avec le biocharbon en milieu hétérogène. Le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) est largement utilisé comme photocatalyseur en raison de ses nombreux atouts, tels que sa non-toxicité, son insolubilité, sa stabilité chimique, sa bonne réponse photocatalytique, son faible coût et sa disponibilité abondante. La photocatalyse supportée peut offrir une solution pour éviter certaines difficultés. Lorsque le dioxyde de titane est appliqué sous forme de film ou de couches minces, son activité est réduite par rapport à la poudre, en raison de la diminution de la surface active. Cependant, une préparation optimale de ces couches peut considérablement améliorer cette photoactivité.

Seuls les rayonnements UV, représentant 5 % de la lumière solaire, peuvent activer le photocatalyseur  $\text{TiO}_2$ .

Le Biocharbon est largement utilisé comme matériau de support ou catalyseur dans des domaines variés tels que l'environnement, l'énergie et l'agriculture. Grâce à ses propriétés distinctives, notamment une surface spécifique élevée, il est un précurseur efficace de catalyseurs, ce qui améliore son activité catalytique. En tant que catalyseur

hétérogène, il est utilisé dans la production d'énergie, la gestion des déchets et la bioraffinerie. Il joue un rôle crucial dans la production de Syngaz, l'hydrolyse de la biomasse, ainsi que dans les électrodes catalytiques, microbiennes et les piles à combustible [3].

L'objectif principal de notre travail est d'appliquer cette nouvelle technique pour l'élimination photocatalytique des colorants dans les eaux usées. Nous nous intéressons spécifiquement à l'utilisation d'un mélange de TiO<sub>2</sub> et de biocharbon comme photocatalyseur, en choisissant le bleu de méthylène comme colorant à traiter.

Ce travail est structuré en trois chapitres. Le premier chapitre de ce manuscrit se concentre sur une revue bibliographique concernant la pollution, en particulier la pollution des eaux par les colorants. Il présente également diverses techniques de traitement des eaux, ainsi que des informations sur le dioxyde de titane et le biocharbon, en mettant l'accent sur leurs propriétés physico-chimiques.

Le deuxième chapitre comprend les différentes techniques de caractérisation telles que la BET, le MEB, la diffraction des rayons X (DRX), la spectrophotométrie infrarouge (IR) et l'UV. Il détaille également les protocoles de préparation des catalyseurs, ainsi que le protocole de détermination du PZC.

Le troisième chapitre se concentre sur la discussion des résultats obtenus : l'interprétation des différentes analyses des matériaux étudiés, les protocoles d'application photocatalytique. Et l'interprétation des résultats d'application obtenus.

Enfin, nous terminerons ce mémoire par une conclusion générale relatant les principaux résultats de cette étude.

# **Chapitre I : Etude bibliographique**

**I.1 La pollution des eaux****I.1.1 Introduction**

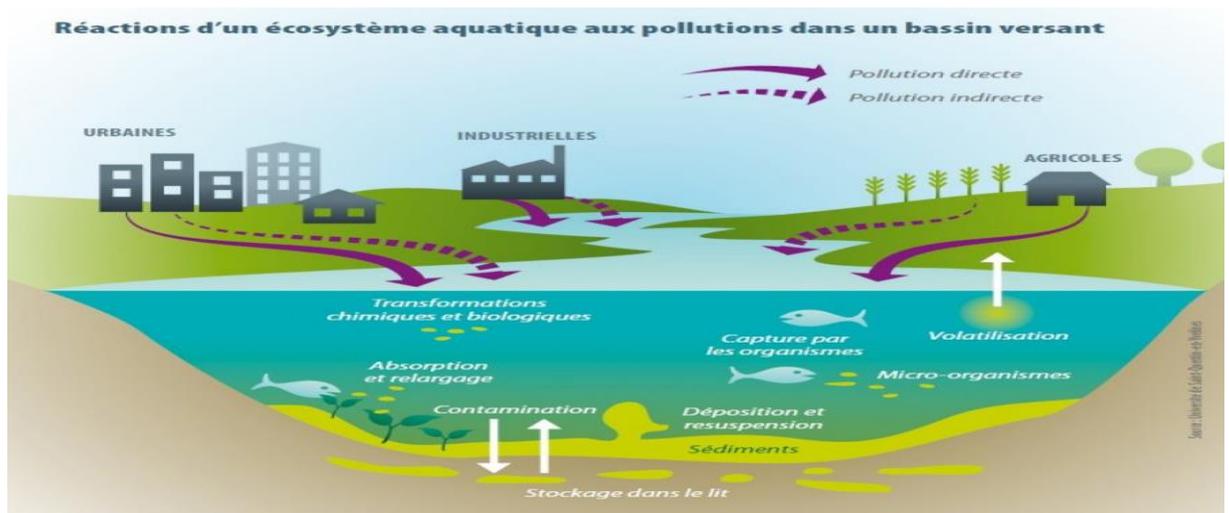
Les eaux de surface présentent une composition variée, incluant de l'oxygène dissous, des bactéries, des particules en suspension, des algues et des substances organiques altérant parfois le goût et l'odeur. Leur qualité dépend de la source, certaines étant naturellement sensibles à la pollution, riches en particules et matières organiques. Leur traitement requiert des installations complexes, impliquant souvent la chloration, la coagulation, la filtration et la neutralisation de l'acidité. Le charbon actif et l'ozonation sont également utilisés pour filtrer et éliminer les micropolluants, les goûts, les couleurs et les odeurs indésirables [1]. La pollution de l'eau désigne la dégradation des qualités de l'eau, rendant son utilisation inappropriée et perturbant les écosystèmes aquatiques. Elle touche les eaux de surface et souterraines et provient principalement de l'activité humaine, des industries et de l'élimination des déchets domestiques et industriels [4].

La pollution de l'eau peut avoir des effets immédiats, mais parfois, les impacts des activités humaines peuvent se manifester avec un délai. Par exemple, les conséquences d'un déversement d'hydrocarbures peuvent mettre des années à affecter la nappe phréatique, la contaminant progressivement. La pollution de l'eau souterraine peut être irréversible, ayant des répercussions significatives sur les populations. La décontamination d'une nappe phréatique peut prendre des milliers d'années. De plus, les sédiments des cours d'eau peuvent accumuler des polluants, libérés lors d'opérations telles que le drainage, même après un certain temps.

**I.1.2 Sources de la pollution de l'eau**

La croissance urbaine accroît la pollution de l'eau due aux déchets agricoles, domestiques et industriels. Les eaux usées non traitées, rejetées dans les rivières, polluent gravement les eaux douces, perturbant la flore et la faune et réduisant leurs populations [5].

Comme le montre **la figure 1** :



**Figure 1:** La source de la pollution de l'eau.

### I.1.3 Origines de la pollution

#### I.1.3.1 Pollution d'origine domestique

Les fosses septiques, utilisées par des millions de personnes, peuvent contaminer les nappes phréatiques si elles sont trop proches. Dans les zones densément peuplées, leur forte concentration peut surcharger le sol et polluer les eaux de surface et souterraines [6].

#### I.1.3.2 Pollution d'origine industrielle

Les industries produisent des eaux usées nocives qui doivent être traitées avant d'être rejetées. Les petits artisans peuvent aussi polluer les réseaux publics. Les systèmes de traitement industriels, bien qu'efficaces, peuvent encore polluer l'eau. Les eaux usées industrielles posent donc un défi important pour la qualité de l'eau [7].

#### I.1.3.3 Pollution d'origine agricole

Les pesticides, engrais, herbicides et déchets animaux polluent les eaux agricoles suite à des déversements accidentels et au stockage en plein air des produits chimiques. Les systèmes de drainage utilisés pour augmenter la productivité des sols peuvent également contribuer à la contamination des eaux souterraines en servant de voies d'écoulement pour les déchets agricoles [8].

**I.1.3.4 Pollution d'origine naturelle**

Même sans intervention humaine, les eaux souterraines contiennent naturellement des impuretés. Leur nature et concentration dépendent des matériaux géologiques traversés et de la qualité de l'eau de recharge. Elles peuvent absorber des composés comme le magnésium, le calcium et les chlorures. Certaines nappes phréatiques ont naturellement des concentrations élevées d'arsenic, de bore et de sélénium, avec des impacts variables sur la qualité de l'eau en fonction du contaminant [8].

**I.1.4 Classification de la pollution selon le type de polluant****I.1.4.1 Pollution physique**

Ce type de pollution résulte des modifications physiques de l'environnement. Elle inclut la pollution mécanique due aux déchets solides, la pollution thermique causée par le réchauffement de l'eau par les industries, et la pollution nucléaire issue des retombées radioactives des explosions nucléaires, des installations nucléaires et des accidents.

**I.1.4.2 Pollution biologique**

Cette contamination est causée par des micro-organismes tels que les bactéries, virus, parasites, champignons et efflorescences planctoniques [9].

**I.1.4.3 Pollution organique**

Cette forme de pollution, fréquemment dominante, résulte de diverses activités urbaines, industrielles, artisanales ou rurales. Dans les eaux usées urbaines, elle se décline en plusieurs catégories, comprenant les matières organiques telles que les protéines, les glucides et les lipides, ainsi que les détergents, les huiles et les goudrons [10].

**I.1.4.4 Pollution chimique**

Cette pollution est causée par des substances chimiques dissoutes dans l'eau, principalement dues aux polluants organiques et aux sels de métaux lourds, fréquemment rejetés par les installations industrielles [11].

Comme les colorants, qu'ils soient naturels ou synthétiques, sont des composés organiques capables de donner une couleur durable au matériau sur lequel ils sont appliqués. Leur caractéristique principale réside dans leur aptitude à absorber la lumière visible dans la plage de 380 à 750 nm [12].

Les colorants sont souvent constitués de groupes chromophores, d'auxochromes et de structures aromatiques. Ils sont utilisés pour teinter divers produits, y compris les textiles, les encres, les peintures, les vernis, ainsi que les produits alimentaires, ...etc.

Il existe environ 8 000 colorants synthétiques chimiques, vendus sous 40 000 noms commerciaux. Ces colorants sont disponibles sous différentes formes, telles que des poudres, des granulés, ainsi que des solutions concentrées, des dispersions ou des pâtes [13].

#### **I.1.4.4.1 Classification des colorants textiles**

Les colorants peuvent être classés en deux classifications :

- ❖ Les colorants naturels.
- ❖ Les colorants synthétiques.
- **Les colorants naturels**

La plupart des colorants utilisés sont d'origine végétale, animale ou microbienne. Ils sont extraits de plantes, d'arbres, de lichens, d'insectes comme le kermès et la cochenille, ou de mollusques comme la pourpre. À titre illustratif :

- Le bleu est dérivé de l'indigo, extrait d'une plante légumineuse [14].
- Le rouge provient de la racine de garance.
- Le jaune est obtenu à partir du safran.

Comme on peut voir sur la **figure 2** :



Fig 1: L'indigo



Fig. 2 : Le safran



Fig. 3 : Les racines de granace



Fig. 4 : Le kermès



Fig. 5 : la cochenille

**Figure 2:** Les colorants naturels.

➤ **Les colorants synthétiques :**

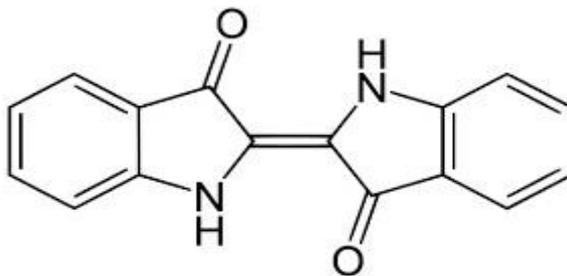
Les colorants synthétiques sont classés selon leur composition chimique et leur méthode d'application sur différents supports tels que les textiles, le papier, le cuir et les matières plastiques.

▪ **Classification chimique :**

Le classement des colorants en fonction de leur structure chimique repose sur la nature spécifique du chromophore qu'ils renferment [15] :

**1. Les colorants indigoïdes**

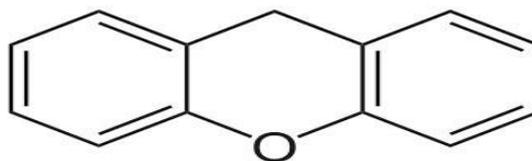
Les colorants indigoïdes sont ainsi nommés en raison de leur origine à partir de l'indigo. Ils peuvent être incorporés en tant qu'additifs dans les produits pharmaceutiques [16].



**Figure 3:** Structure de colorant indigoïde.

## 2. Les colorants xanthènes

Dérivés de la fluorescéine halogénée, ces composés sont connus pour leur intense fluorescence. Ils sont utilisés comme marqueurs pour les accidents maritimes, traceurs pour les rivières souterraines, et colorants dans les industries alimentaire, cosmétique, textile et de l'impression [9].



**Figure 4:** Structure de colorant xanthène.

- On trouve aussi plusieurs d'autres colorants chimiques comme :

Les colorants anthraquinoniques, azoïques, triphénylméthanes, nitrés et nitrosés et les colorants phtalocyanines.

### I.1.4.4.2 Toxicités des colorants

- **Toxicité des colorants et leur impact environnemental**

Le rejet d'eaux usées contenant des colorants par l'industrie textile dans les rivières a des effets néfastes importants sur les espèces végétales, animales et les micro-organismes aquatiques. Cette toxicité peut réduire l'oxygène dissous dans l'eau, perturber la capacité d'auto-épuration des cours d'eau et inhiber la croissance des plantes aquatiques. Les colorants persistants peuvent perturber les écosystèmes aquatiques sur le long terme, entraînant des impacts destructeurs sur les poissons et les communautés microbiennes. Il est crucial de traiter efficacement les eaux usées contenant des colorants pour préserver l'environnement [17].

- **Toxicité des colorants sur la santé humaine**

Les colorants synthétiques représentent un risque considérable pour la santé humaine. Ils sont associés à un risque accru de cancer et de tumeurs urologiques, notamment des tumeurs bénignes et malignes de la vessie [18].

### **I.1.5 Conséquences de la pollution des eaux**

L'objectif principal de l'évaluation des risques liés aux polluants est de prévenir les effets nocifs sur les écosystèmes en les comprenant et en les prédisant. Les conséquences de la pollution peuvent être classées en cinq catégories principales :

#### **I.1.5.1 Conséquences sanitaires**

La santé doit être priorisée, car les répercussions sanitaires de la pollution de l'eau peuvent être graves. Cela peut résulter de la consommation d'eau ou de poisson contaminés, ou même du simple contact avec un milieu aquatique infesté de parasites. Les germes bactériens et les parasites transmissibles à l'homme, relâchés dans l'environnement, peuvent provoquer des problèmes de santé. Il arrive également que le bétail soit gravement intoxiqué en s'abreuvant dans des rivières contaminées [9].

#### **I.1.5.2 Conséquences écologiques**

Évaluer les impacts écologiques de la pollution requiert de comparer l'état pollué et non pollué d'un milieu, une tâche complexe car la pollution peut aggraver des phénomènes naturels existants. Les conséquences se manifestent souvent par la réduction des activités d'exploitation du milieu, comme la pêche, l'aquaculture, le tourisme et les loisirs. Parfois, la préservation du milieu naturel est une priorité en soi, notamment dans les réserves naturelles comme en Antarctique [19].

#### **I.1.5.3 Conséquences industrielles**

L'industrie consomme une grande quantité d'eau, par exemple  $1m^3$  pour produire 1 Kg d'aluminium. La qualité de l'eau nécessaire à ses besoins est élevée, tant chimiquement que biologiquement. Ainsi, la pollution peut entraver le développement industriel, ce qui explique en partie pourquoi la sensibilisation à la pollution a d'abord émergé dans les pays industrialisés.

**I.1.6 Méthodes de traitement des eaux usées**

Actuellement, plusieurs méthodes de traitement des eaux polluées sont disponibles. Ces méthodes peuvent être classées en traitements physiques, biologiques, physico-chimiques ou chimiques [20] [2] :

**I.1.6.1 Traitements physiques**

Les traitements physiques impliquent la séparation mécanique des solides et des liquides, sans l'ajout de produits chimiques. Ils comprennent des procédés tels que la décantation et la filtration.

**I.1.6.2 Traitements biologiques**

Les méthodes de traitement biologique des effluents aqueux utilisent des micro-organismes comme des bactéries, des animaux microscopiques et des protozoaires pour décomposer les polluants biodégradables dans l'eau.

**I.1.6.3 Traitement physico-chimique**

Les technologies d'oxydation, regroupées sous le terme de procédés d'oxydation avancés (POA), utilisent l'activation catalytique et/ou photochimique pour assurer une oxydation totale et une minéralisation complète des polluants organiques.

**I.1.6.4 Traitements chimiques**

En l'absence de biodégradabilité des polluants, d'autres méthodes de traitement sont nécessaires, notamment le traitement chimique. Cela implique l'extraction des polluants, comme les métaux lourds, par des techniques telles que la complexation ou l'adsorption sur des matériaux minéraux. Ainsi, la recherche sur les méthodes chimiques de traitement reste active.

## I.2 Techniques de dépollution des eaux

Les méthodes physico-chimiques traditionnelles (adsorption, filtration par membrane, etc.) sont couramment utilisées pour le traitement des effluents industriels. Cependant, malgré leur rapidité, ces techniques se révèlent souvent inefficaces face aux normes strictes requises pour ces rejets.

En revanche, les méthodes chimiques, telles que l'oxydation classique et les procédés d'oxydation avancée (POA), utilisent des radicaux pour  $OH^\bullet$  dégrader et minéraliser les molécules polluantes.

Nous avons aussi discuté de manière générale de l'adsorption, du biocharbon, des colorants, ainsi que des procédés d'oxydation avancée (POA). Parmi ces derniers, notre étude s'est concentrée sur la photocatalyse hétérogène utilisant le dioxyde de titane ( $TiO_2$ ) avec comme semi-conducteur, ce qui constitue un élément central de notre recherche.

### I.2.1 Photocatalyse hétérogène

#### I.2.1.1 Définition

La photocatalyse hétérogène utilise un photocatalyseur solide, avec des réactifs et produits en phase liquide-solide. Ce processus implique des réactions photochimiques à la surface du catalyseur. Si l'excitation initiale se produit sur une molécule adsorbée, cela mène à une photoréaction catalysée; si l'excitation se produit sur le catalyseur, il réagit avec une molécule adsorbée, menant à une photoréaction sensibilisée. Ce procédé, utilisant un semi-conducteur irradié par une lumière inférieure à 387 nm, est utilisé pour traiter l'eau, l'air et pour la désodorisation. Il dégrade les polluants organiques à température ambiante et pression atmosphérique, sans ajouter de réactifs chimiques [21].

En résumé, la photocatalyse représente une forme spécifique de catalyse hétérogène activée par l'irradiation de semi-conducteurs avec des photons de l'énergie appropriée, permettant l'oxydation rapide jusqu'à la minéralisation complète de divers composés organiques, azotés, etc., qui sont adsorbés sur le catalyseur [22].

### I.2.1.2 Principe

L'efficacité de la dégradation photochimique est significativement améliorée par l'introduction de catalyseurs semi-conducteurs, qu'ils soient homogènes ou hétérogènes. Parmi les photocatalyseurs les plus couramment utilisés, on trouve le  $TiO_2$ , le ZnO et le CdS [23]. Le dioxyde de titane  $TiO_2$  est particulièrement réputé comme semi-conducteur pour la dégradation des micropolluants organiques en raison de sa stabilité photochimique et de son efficacité photocatalytique [24,25]. Le principe fondamental de la photocatalyse hétérogène (**la figure .5**) repose sur l'excitation des électrons à la surface du semi-conducteur par des photons UV (**eq I.1**). Lorsque l'énergie photonique dépasse l'énergie d'activation ( $\Delta E$ ) du semi-conducteur, des trous ( $h^+$ ) sont créés dans la bande de valence et des électrons libres ( $e^-$ ) sont libérés dans la bande de conduction [25].



Le radical hydroxyle est formé par transfert direct de trous dans l'eau (**eq I.2**) :



Ou des ions hydroxydes pour former de puissants radicaux  $\bullet OH$  (**eq I.3**) :



L'eau et P (molécules organiques) peuvent ainsi déclencher la dégradation oxydante, ce qui peut conduire à une minéralisation complète (**eq. I.4**) [26] :



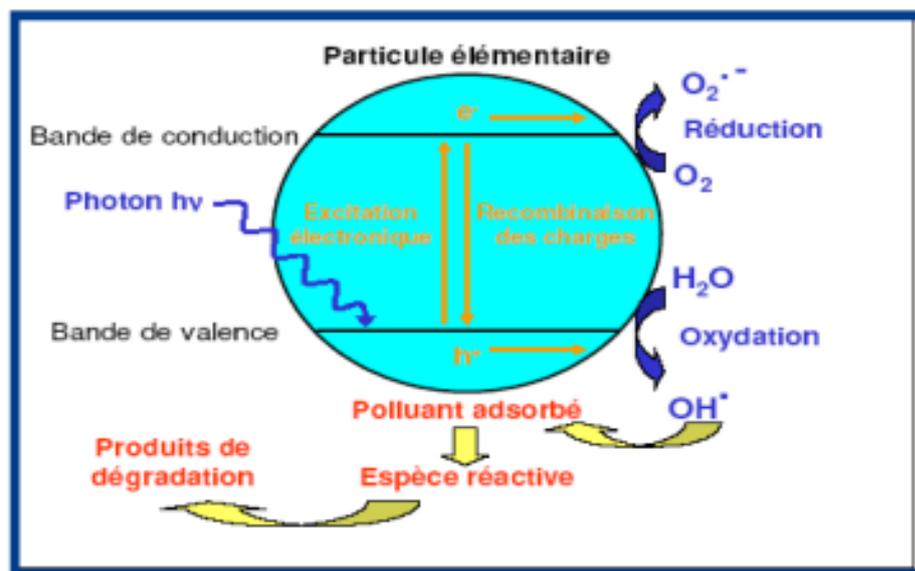
Lorsque l'oxygène moléculaire est disponible, il est adsorbé sur la surface de  $TiO_2$  et peut balayer un électron pour former le radical anion superoxyde ( $O_2^{\bullet -}$ ) (**eq I.5**) [26] selon :



La décoloration et la dégradation des colorants sont contrôlées par des réactions oxydatives, dont l'efficacité dépend de la concentration en oxygène pour éviter la recombinaison des électrons ( $e^-$ ) et des trous ( $h^+$ ) [27].

En photocatalyse hétérogène, le processus catalytique global (**Figure I.6**) peut être décomposé en cinq étapes distinctes et indépendantes [28]:

1. Diffusion des substances polluantes depuis le liquide jusqu'à l'interface du catalyseur.
2. Adsorption des polluants sur le catalyseur.
3. Réaction photocatalytique des molécules adsorbées, impliquant leur oxydation.
4. Recombinaison des trous et des électrons par réaction chimique.
5. Libération des produits réactionnels par désorption.



**Figure 5:** Principe de la photocatalyse hétérogène.

### I.2.1.3 Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène

Les principaux facteurs influençant la photocatalyse hétérogène sont :

- La concentration en catalyseur.
- La concentration initiale du polluant.
- La température.
- Le pH.
- L'accepteur d'électrons ( $O_2$ ,  $H_2O_2$ , ...).
- Le flux lumineux.

#### I.2.1.4 Applications photocatalytiques

En plus du traitement des eaux, la photocatalyse a diverses applications environnementales. Elle est utilisée pour purifier l'air intérieur et extérieur, éliminer les oxydes d'azote responsables des pluies acides, supprimer les odeurs et créer des surfaces autonettoyantes pour le verre, les métaux, le béton et d'autres matériaux [29].

La photocatalyse est utilisée dans le traitement du cancer, la production d'hydrogène et la synthèse de composés organiques. L'oxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) photoactif est crucial pour dégrader des produits chimiques malodorants, irritants, toxiques, et éliminer des bactéries [30]. Ces diverses applications démontrent le potentiel de la technologie photocatalytique pour des développements industriels futurs.

#### I.2.1.5 Avantages et inconvénients de la photocatalyse

Comme toute méthode de traitement de la pollution, la photocatalyse admet des avantages et des inconvénients.

##### a. Les avantages [31]

- Générer une quantité importante de radicaux libres hautement réactifs, surpassant de loin les agents oxydants conventionnels en matière de décoloration.
- Convertir les polluants réfractaires en produits biodégradables, facilitant leur traitement ultérieur par des méthodes biologiques moins coûteuses.
- Assurer la décomposition complète de la plupart des polluants en  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ .
- Consommer moins d'énergie comparativement à d'autres méthodes comme l'incinération.

##### b. Les inconvénients [31]

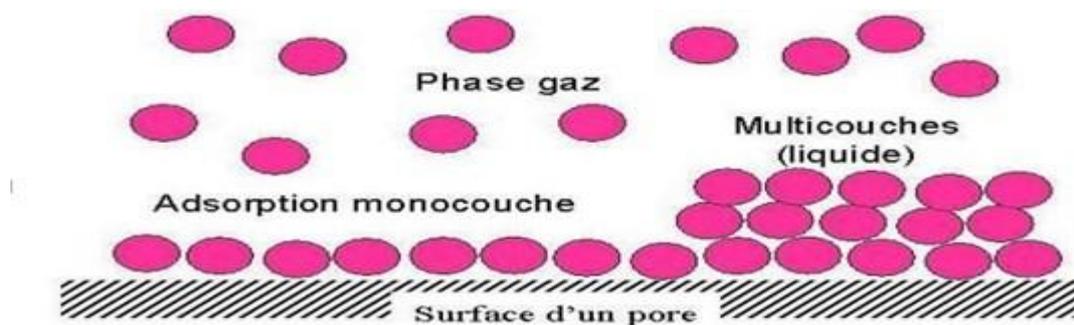
- Les procédés d'oxydation avancée (POA) en général peuvent générer des substances toxiques indésirables et la minéralisation complète peut être difficile à atteindre. La présence de radicaux réactifs peut diminuer l'efficacité de ces procédés, notamment ceux sensibles au pH.
- Les coûts actuels de développement des POA sont prohibitifs.

## I.2.2 Adsorption

### I.2.2.1 Définition

L'adsorption est une technique utilisée par les installations de traitement de l'eau pour éliminer les polluants, y compris les matières organiques dissoutes non dégradables, ainsi que les métaux lourds pouvant être présents dans l'eau [32].

Comme illustre la **figure 7** le schéma du phénomène d'adsorption



**Figure 6:** Schéma représentant le phénomène d'adsorption.

### I.2.2.2 Adsorbants

Les adsorbants sont des solides microporeux avec de vastes surfaces par unité de masse, de 100 m<sup>2</sup>/g à plus de 2000 m<sup>2</sup>/g, pour augmenter la capacité d'adsorption. Le choix dépend de l'adsorbat et du type d'opération. Seuls les matériaux avec des capacités significatives sont utiles industriellement. La structure interne du matériau, avec un réseau poreux développé et une grande surface spécifique, influence cette capacité. Les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice et les alumines activées sont couramment utilisés dans l'industrie [33].

La caractérisation complète d'un adsorbant pourrait se concevoir comme la connaissance de quatre entités :

- La surface spécifique.
- La distribution de tailles des grains.
- Le facteur de forme ou de rugosité.
- La distribution des tailles de pores.

**I.3 Biocharbon****I.3.1 Histoire et Archéologie**

Les habitants de l'Amazonie ont utilisé des techniques agricoles anciennes qui impliquaient l'ajout de charbon, de fumier et d'engrais biologiques dans le sol pour améliorer sa fertilité et augmenter les rendements des cultures, donnant ainsi naissance au bio-charbon [34].

Malgré plus de cinq siècles depuis la cessation des pratiques agricoles à l'origine de leur formation, les sols noirs d'Amazonie, ou Terra Preta, restent hautement prisés en agriculture pour leur fertilité exceptionnelle, leur richesse en éléments nutritifs tels que le carbone, l'azote, le phosphore, le potassium et le calcium, ainsi que leur excellente capacité d'échange cationique (CEC) et leur capacité à retenir et recycler les éléments nutritifs sur de longues périodes de culture [35].

L'ajout de charbon de bois dans les sols tropicaux très dégradés est reconnu pour améliorer leurs propriétés physiques, chimiques et biologiques, selon certaines sources [36].

Au XIX<sup>e</sup> siècle, la découverte de la "terra preta", un sol amazonien d'un noir profond, a marqué une coexistence remarquable avec les sols sédimentaires gris et appauvris. Ce sol, parfois épais jusqu'à 1 mètre, est composé d'un mélange de sol existant, de petites particules de charbon de bois, de minéraux du bois, et de matière organique humifiée. Sa fertilité exceptionnelle est attribuée à une concentration élevée en carbone, atteignant jusqu'à 9%, par rapport aux sols gris locaux contenant 5% de matière organique ou moins [37].



**Figure 7:** Les Profils Typiques des Sites Oxisol /'Terra Preta'.

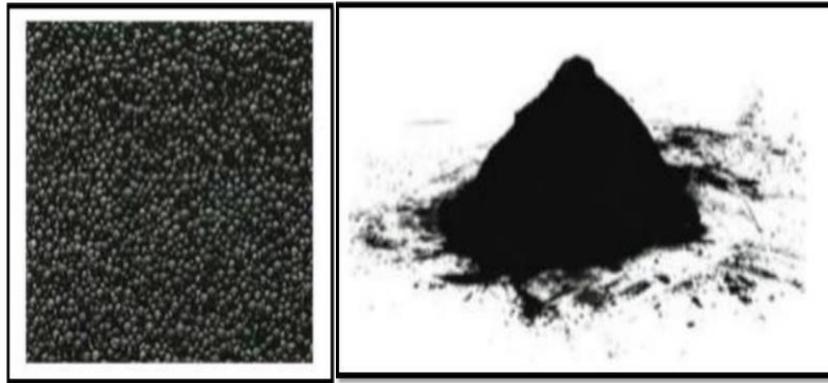
La Terra Preta est un sol remarquable qui conserve sa fertilité pendant des siècles, surpassant même les sols conventionnels en soutenant trois récoltes successives. Les cultures qui y poussent peuvent afficher jusqu'à quatre fois plus de rendement. De plus, la biomasse semble y prospérer, avec des rapports d'agriculteurs locaux faisant état d'une croissance spontanée de la terre en jachère, possiblement grâce à une activité conjointe des bactéries et des champignons.

### **I.3.2 Définition**

Le Biocharbon (ou biochar) est produit de la pyrolyse de la matière organique, se forme lorsque la biomasse est chauffée à plus de 350°C en l'absence ou en très peu d'oxygène. Contrairement au charbon de bois, il est conçu pour être utilisé dans le sol afin d'améliorer sa fertilité, de stocker le carbone ou de favoriser la filtration de l'eau de percolation [38].

Le biocharbon est largement utilisé dans diverses applications domestiques et industrielles en raison de sa grande capacité d'adsorption. Il est notamment fréquemment utilisé dans les domaines de la purification de l'eau et de l'air [39].

On trouve le biocharbon sous deux formes principales : en poudre ou en granulés.



**Figure 8:** biocharbon en grain et en poudre [40].

### **I.3.3 Propriétés du biocharbon**

Les caractéristiques physiques et chimiques du biocharbon produit peuvent varier en fonction des températures atteintes pendant la pyrolyse et de la nature de la biomasse initiale [41].

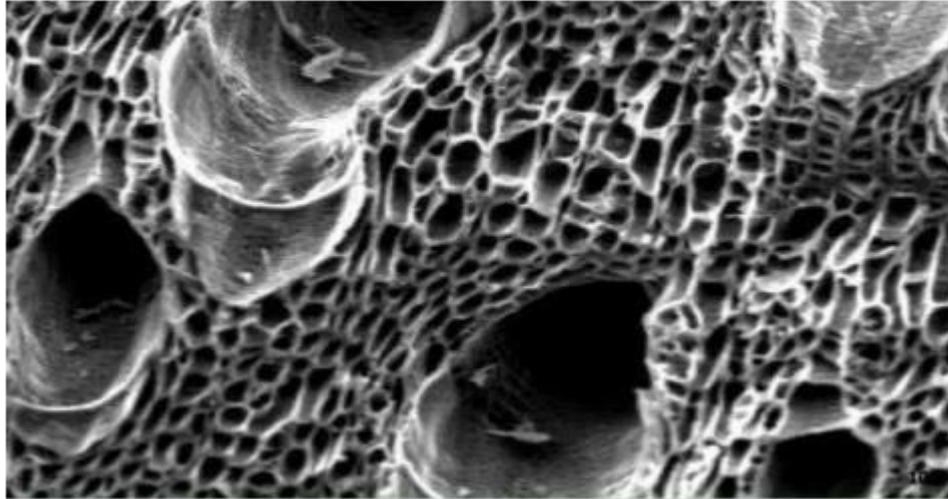
Les principales caractéristiques se résument à :

#### **I.3.3.1 La densité**

Lors de la pyrolyse ou de la gazéification du biochar, il subit une perte de poids allant de 3 à 91 % par rapport à la biomasse initiale, à des températures comprises entre 150 et 1000 °C. Bien que la réduction du volume extérieur soit moins significative, la densité du biochar reste inférieure à celle de la matière organique initiale [42]. Les recherches menées par Downie et ses collègues ont révélé que la densité du biochar dépend de la biomasse utilisée et de la température de production. En général, elle varie entre 0,2 et 0,8 g/cm<sup>3</sup> [43].

#### **I.3.3.2 Surface spécifique et la porosité**

Le biocharbon possède une surface spécifique considérable qui peut varier de quelques centaines à 3000 m<sup>2</sup>/g [43]. Le biocharbon a la capacité d'absorber jusqu'à cinq fois son poids en eau, ainsi que les éléments nutritifs présents sous une forme diluée [44].



**Figure 9:** Porosité du biocharbon [43].

Cette illustration montre une image d'un biocharbon capturée par microscopie électronique à balayage, où la surface spécifique, incluant les macropores et les micropores, se situe entre 200 m<sup>2</sup>/g et 400 m<sup>2</sup>/g [43].

### **I.3.3.3 Le pZC**

Le biochar peut présenter un pZC variant de 4 à plus de 12 [45]. À des températures de production basses, avec une biomasse de départ à faible teneur en cendres et une abondance de groupes fonctionnels O, le pZC demeure bas, indiquant une nature acide [45].

### **I.3.3.4 La capacité d'échange en cations (CEC)**

Doté d'une charge négative, le biocharbon a la capacité de fixer des cations du sol, conférant ainsi une importante capacité d'échange en cations (CEC). Il retient ces cations par adsorption électrostatique et les libère par la suite [46].

## **I.3.4 Utilisation de biocharbon**

### **I.3.4.1 Filtration**

- Traitement de l'eau potable pour la consommation humaine à usage domestique. Purification des eaux usées pour éliminer les substances potentiellement dangereuses ou nocives présentes dans les eaux industrielles, les lixiviats ou les eaux résiduaires urbaines.

- Purification de l'air dans les installations industrielles afin d'éliminer les gaz d'échappement [47].

**I.3.4.2 Industrie**

- Purification et catalyse pour diverses applications industrielles.
- Extraction de l'or des minerais en utilisant le charbon actif pour la fixation.
- Protection personnelle et collective.
- Fabrication d'équipements de protection individuels et collectifs. (Filtres à cigarettes)
- Filtres utilisés dans les systèmes de ventilation en circuit fermé. (hôte de cuisine).

**I.3.4.3 Médical**

- Utilisation du charbon actif en poudre pour traiter les intoxications et diverses pathologies.
- 
- Intégration de tissus de charbon actif dans la fabrication de pansements, de filtres à odeurs et de masques à gaz.

**I.3.4.4 Chimie**

- Élimination de la caféine du café en utilisant de l'eau.
- La décontamination de l'eau des hydrocarbures.
- Traitement des rejets liquides [48].

**I.3.5 Préparation du biochar**

La production de biocharbon comprend plusieurs étapes : lavage et séchage de la matière première, broyage et tamisage pour obtenir des fractions en poudre et en granulés, suivis d'une calcination pour améliorer son pouvoir adsorbant. Ces phases sont essentielles dans la fabrication du biocharbon [49].

La carbonisation, ou pyrolyse, décompose thermiquement les matières carbonées en éliminant toutes les espèces sauf le carbone, à des températures inférieures à 700°C et avec un flux continu de gaz inerte pour exclure l'oxygène. Ce processus augmente la teneur en carbone en éliminant l'oxygène et l'hydrogène et transforme la structure du précurseur vers

un état cristallin du graphite. Les atomes de carbone se regroupent en réseaux aromatiques avec une structure en feuillet, créant une porosité primaire dans le matériau carbonisé [50].

Les principaux facteurs susceptibles d'influencer la qualité, le rendement et les caractéristiques de la pyrolyse comprennent :

- La vitesse de chauffage du four (exprimée en °C/min).
- La température finale de pyrolyse (exprimée en °C).
- Le temps de résidence dans le four (exprimé en heures ou minutes).
- La nature du matériau de départ [51].

La phase d'activation vise à développer la structure poreuse en éliminant les goudrons pour éviter l'obstruction des pores, tout en introduisant des fonctions de surface, souvent sous forme d'oxydes. Ces fonctions de surface favorisent les interactions entre le matériau solide et les solutés adsorbés. L'activation peut être effectuée de manière physique ou chimique [52].

### **I.3.6 Application du biochar**

Le Biocharbon, grâce à ses multiples caractéristiques, présente une large gamme d'applications dans le traitement de l'eau et de l'air. Initialement reconnu pour son efficacité en tant qu'adsorbant de diverses molécules, il sert également de support catalytique en raison de sa grande surface spécifique, facilitant la dispersion des métaux. De plus, il agit directement comme catalyseur dans diverses réactions telles que l'hydrogénation, l'oxydation, l'halogénéation, l'hydratation, l'isomérisation et la polymérisation. En somme, le charbon actif trouve sa place dans des applications variées, contribuant à la purification de l'eau et de l'air tout en jouant un rôle essentiel en catalyse.

Le biocharbon présente un avantage économique indéniable, étant peu coûteux et facile à produire à partir de diverses sources par des procédés thermochimiques. En comparaison avec les matériaux issus de la pétrochimie ou d'autres procédés chimiques, il offre une alternative rentable. Ses propriétés distinctives, notamment une surface relativement vaste, un volume poreux élevé, une stabilité à long terme et des groupes fonctionnels de surface enrichis, confèrent au biocharbon une polyvalence remarquable. Il trouve ainsi des applications diverses, telles que le traitement des eaux usées, son utilisation comme précurseur de catalyseurs, son incorporation comme amendement des

sols, son ajout dans les processus de digestion anaérobie et de compostage, ainsi que son utilisation dans le stockage d'énergie [53].

### **I.3.6.1 Adsorbant**

Le biocharbon est un adsorbant prometteur pour éliminer divers polluants des eaux usées et du sol en raison de sa grande surface spécifique et de son fort pouvoir d'adsorption envers les ions métalliques et autres polluants. Sa capacité d'adsorption dépend de sa surface spécifique et de son degré d'aromaticité, notamment lorsqu'il est produit à des températures élevées (> 550 °C). Il est particulièrement efficace pour adsorber les métaux lourds, les contaminants organiques et inorganiques, ainsi que d'autres agents polluants [53].

### **I.3.6.2 Précurseur des catalyseurs**

Le biocharbon est largement utilisé comme matériau de support ou catalyseur dans divers domaines tels que l'environnement, l'énergie et l'agriculture. Ses propriétés distinctives en font un précurseur efficace de catalyseurs, avec une surface spécifique élevée favorisant son activité catalytique. En tant que catalyseur hétérogène, il est employé dans la production d'énergie, la gestion des déchets et la bioraffinerie, notamment pour la production de syngaz, de biodiesel, l'hydrolyse de la biomasse, ainsi que dans les électrodes catalytiques, microbiennes et les piles à combustible [3].

L'une des meilleures méthodes est l'imprégnation des oxydes métalliques dans le biocharbon.

## **I.4 Les oxydes métalliques**

Les oxydes métalliques sont devenus des acteurs majeurs dans divers domaines technologiques tels que l'électronique, la production d'énergie et la catalyse, grâce à leurs propriétés intrinsèques telles que leur conductivité électrique élevée, leur transmission optique, leur absorption des rayons ultraviolets et leur stabilité chimique et thermique.

### **I.4.1 Généralité sur les oxydes métalliques**

Un métal est un corps simple qui se distingue par sa brillance spéciale (dite métallique), sa ductilité, sa malléabilité et sa bonne conductibilité thermique et électrique [54].

L'oxygène réagit avec la plupart des métaux, s'oxyde et devient un oxyde métallique.



En général, un oxyde métallique est un corps composé d'atomes métalliques et d'atomes d'oxygène. Les oxydes métalliques sont classés dans deux catégories principales : Les oxydes métalliques simples comprennent des métaux tels que MgO, ZnO, etc.

Les oxydes métalliques mixtes comprennent BaTiO<sub>3</sub> est un exemple de métal composé de deux ou plusieurs métaux.

## I.4.2 Les types d'oxydes métalliques

### I.4.2.1 Oxydes métalliques types n et types p

Les oxydes métalliques se divisent en deux catégories principales : les oxydes de type n, qui agissent comme des conducteurs électroniques, et les oxydes de type p, qui agissent comme des conducteurs de trous. Bien que les oxydes de type p soient sujets à l'instabilité en raison de leur réactivité avec l'oxygène de l'air, ils sont employés dans des applications spécifiques telles que les capteurs d'oxygène haute température [54, 55, 56].

Les types n (conduction par électrons) sont inclus dans la deuxième famille. Ils sont plus stables et ont des propriétés plus favorables à la chimisorption, ce qui les rend idéaux pour la plupart des applications de type capteurs de gaz.

**Tableau 1:** Liste des principaux oxydes métalliques.

| Oxyde métallique de type n     | Oxyde métallique de type p     |
|--------------------------------|--------------------------------|
| SnO <sub>2</sub>               | NiO                            |
| WO <sub>3</sub>                | PdO                            |
| ZnO <sub>2</sub>               | La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| TiO <sub>2</sub>               | TeO <sub>2</sub>               |
| InO <sub>3</sub>               | Ag <sub>2</sub> O              |
| Ta <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | BaTiO <sub>3</sub>             |

### I.4.2.2 Oxydes métalliques simples et complexes

Les oxydes métalliques sont classés en deux grandes catégories : oxydes métalliques simples sont constitués par un métal comme :  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,... et oxydes métalliques mixtes sont constitués par deux ou plusieurs métaux comme :  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{CaTiO}_3$ ,...etc.

### I.4.3 Propriétés physico-chimiques des oxydes métalliques

#### I.4.3.1 Les propriétés structurales

La structure cristalline des oxydes métalliques influence leurs propriétés. Elle peut adopter diverses formes, telles que cubiques, hexagonales ou tétragonales, déterminées par la symétrie et l'arrangement des atomes ou ions dans le réseau cristallin [57].

Certains oxydes métalliques présentent une disposition compacte de leurs atomes ou ions, favorisant ainsi un contact étroit entre les particules et une densité élevée du matériau. Les ions oxygène tendent à capturer les électrons des atomes métalliques, créant des cations métalliques et des anions oxyde, ce qui rend les liaisons ioniques cruciales pour la stabilité de la structure cristalline.

#### I.4.3.2 Les propriétés électroniques

Pour comprendre leur comportement et leurs applications dans divers domaines, il est crucial de comprendre les propriétés électroniques des oxydes métalliques. Leur structure cristalline, leur composition chimique et leur liaison atomique les relie. Quelques propriétés électroniques courantes des oxydes métalliques sont énumérées ci-dessous [58].

Certains oxydes métalliques présentent une conductivité électrique influencée par leur structure et la présence de défauts. Par exemple, le  $\text{ZnO}$  et le  $\text{CuO}$  possèdent des électrons libres favorisant la conductivité, tandis que l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  et le  $\text{MgO}$  agissent comme des isolants électriques en raison de leur large bande interdite. D'autres oxydes, comme le  $\text{SiO}_2$  et le  $\text{TiO}_2$ , sont utilisés dans l'industrie des semi-conducteurs pour leur capacité à modifier la conductivité électrique.

### I.4.3.3 Les propriétés optiques

En fonction de leur composition, de leur structure cristalline et de leur dopage, les oxydes métalliques présentent une variété de propriétés optiques [59]. Ils comprennent les articles suivants :

- Absorption : En raison des transitions électroniques entre les niveaux d'énergie des électrons dans la bande interdite, les oxydes métalliques peuvent absorber la lumière à certaines longueurs d'onde.
- Réflexion et réfraction : La capacité des oxydes métalliques à réfléchir et à réfracter la lumière dépend de l'indice de réfraction du matériau.
- Bande interdite : Les oxydes métalliques ont une bande d'énergie interdite aux électrons. Un oxyde métallique peut être considéré comme un conducteur, un isolant ou un semi-conducteur en fonction de la largeur de la bande interdite.
- Diffusion : Les imperfections dans la structure cristalline des oxydes métalliques leur permettent de diffuser la lumière.

### I.4.3.4 Les propriétés chimiques

À la température ordinaire, les oxydes métalliques sont tous solides, sont généralement dépourvus d'éclat métallique et conduisent assez mal la chaleur et l'électricité. À l'exception de l'acide osmique, ils n'ont aucune odeur. Ils ont une densité supérieure à celle de l'eau [60].

- Action de la chaleur sur les oxydes : Sous l'effet de la chaleur, les oxydes de métaux de la sixième section subissent une réduction de leur oxygène et sont ramenés à leur état métallique.
- Action de la pile: Tous les oxydes, sauf les oxydes terreux, peuvent être décomposés par électrolyse. Lorsqu'un oxyde entre dans les deux pôles d'une pile puissante, le métal réduit apparaît rapidement au pôle négatif.

- Action de l'oxygène : En chauffant un métal en présence d'air, il se forme généralement l'oxyde le plus stable. Il est clair que tout oxyde moins stable que celui-ci sera obligé d'absorber de l'oxygène lorsqu'il est chauffé à l'air pour se transformer en cet oxyde plus stable.

#### **I.4.4 Application des oxydes métalliques**

Les oxydes métalliques sont utilisés dans une multitude de domaines technologiques, notamment la microélectronique, l'industrie photovoltaïque, les capteurs de gaz, l'anticorrosion, les peintures, la biotechnologie, la photocatalyse et la nanotechnologie. Leur transformation en nanostructures a permis la miniaturisation des systèmes et leur adaptation à diverses applications. Les propriétés des oxydes métalliques sont influencées par les méthodes de préparation et de dépôt, ainsi que par des facteurs tels que la taille, la forme, la composition et l'agglomération des nanoparticules. Maîtriser ces paramètres est essentiel pour obtenir des oxydes aux caractéristiques spécifiques.

Lorsqu'ils sont obtenus sous forme finement divisée, les cristallites d'oxydes doivent présenter les caractéristiques suivantes en Particulier :

- une composition chimique clairement identifiée.
- une taille uniforme.
- Une morphologie adaptée aux circonstances.

Les nanostructures composées d'oxydes métalliques, comme tous les nanomatériaux, sont constituées de nano objets dans une variété de configurations, telles que des poudres, des particules, des fibres ou des tubes, des couches minces ou des composants structurels.

## **Chapitre II : Matériels et méthodes**

**Introduction**

Les adsorbants microporeux sont largement utilisés dans le traitement des déchets polluants urbaines en raison de leur capacité d'adsorption exceptionnelle, attribuée à leur grande surface spécifique des eaux usées et au développement de leur porosité. À cet égard, le charbon est le premier matériau adsorbant à être utilisé à grande échelle.

Ce chapitre se concentre sur la production de biocharbon à partir de *washingtonia*, visant à valoriser ce résidu agricole. Le *washingtonia*, disponibles en grande quantité, est utilisé comme adsorbant naturel pour éliminer les colorants et les rejets médical comme le paracétamol il a été utilisé avec un traitement chimique en le mélangeant avec des oxydes métalliques, et donne une description des techniques expérimentales et des analyses effectuées au laboratoire. Tous les essais de photocatalyse ont été réalisés au niveau du laboratoire chimie à l'université de Blida.

L'objectif de ce chapitre consiste à analyser l'effet de divers paramètres physico-chimiques, notamment la concentration initiale du colorant, la quantité d'adsorbant, et la température de la solution.

**II.1 Matériels et appareillage****II.1.1 Matériels utilisés**

**Tableau 2** : Matériels utilisés au Laboratoire.

**Matériels utilisés**

- Bécher,
- Eprouvette,
- Fiole,
- Pipette graduée,
- Entonnoir Poire,
- Creusets,
- Erlenmeyer,
- Thermomètre,
- Spatule,
- Tube à essais,
- Barreau magnétique,
- Etuve,
- plaque agitatrice et plaque chauffante,
- ph mètre,
- Four a moufle,
- Tamiseuse,
- broyeur électrique,
- balance analytique,
- Une Lampe LED et une Lampe UV,

**II.1.2 Appareillage****II.1.2.1 Spectrophotomètre UV-Visible**

La spectrophotométrie UV-visible est une méthode analytique qui examine les variations de l'intensité lumineuse à travers une solution colorée. Cette technique est applicable dans une gamme de longueurs d'onde de 200 à 800 nm, permettant ainsi de déterminer les concentrations des substances absorbantes.

Le résultat se présente sous forme de spectres d'émission ou d'absorption ressemblant à des courbes de variation d'absorption en fonction de la longueur d'onde. Ces spectres sont obtenus grâce à un spectrophotomètre utilisant une lumière presque monochromatique. Le chromophore, site de l'élément étudié, a la capacité d'absorber les photons UV ou visibles. Ce résultat est caractérisé par la longueur d'onde la plus absorbée ( $\lambda_{\max}$ ) et par la capacité maximale d'absorption des photons à cette longueur d'onde ( $\lambda_{\max}$ ).

### ❖ La loi de Beer-Lambert

Le domaine spectral de l'UV-visible est largement utilisé en analyse quantitative. La loi de Beer-Lambert, une loi additive, s'applique aux différentes molécules présentes en solution ou aux diverses formes que peut prendre une même molécule.

La loi de Beer-Lambert établit une relation entre l'absorbance, l'épaisseur de l'échantillon et la concentration des espèces absorbantes.

Cette relation s'écrit :  $\text{Log}_{10} (I_0/I) = \epsilon C l$

Ou bien sous sa forme actuelle est :  $A = \epsilon C l$ , Avec :

A : absorbance.

$\epsilon$ : Coefficient d'extinction ( $\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{L}$ ).

C : Concentration (mol/L)

l : Epaisseur de la cuve (cm).

$I_0$  : Intensité de l'énergie d'irradiation arrivant sur l'échantillon (Lumière incidente).

I : Intensité de la radiation qui a traversé l'échantillon (Lumière transmise).

La loi de Beer-Lambert est applicable uniquement si les conditions suivantes sont respectées : utilisation d'une lumière monochromatique, solutions très diluées, et absence de réflexion, de diffusion ou de fluorescence du faisceau incident [61].



**Figure 10:** Spectrophotomètre UV-Visible.

### II.1.2.2 Spectrophotomètre Infrarouge (IR)

La spectroscopie d'absorption infrarouge est une technique qui examine les fonctions moléculaires en exposant un échantillon à un rayonnement correspondant aux vibrations moléculaires, ce qui entraîne une absorption d'énergie distinctive. À température et pression normales, les atomes et les groupements fonctionnels d'une molécule interagissent avec un rayonnement électromagnétique, en particulier l'infrarouge. Ce rayonnement est absorbé par les liaisons moléculaires, induisant des vibrations telles que les élongations et les déformations, permettant ainsi d'étudier la structure et les propriétés des molécules [62].

Le spectre infrarouge, qui comprend les énergies de vibration des liaisons moléculaires, est divisé en trois régions [63] :

- proche infrarouge :  $\lambda = 0.8$  à  $2.5\text{mm}$  (ou  $\nu = 4000$  à  $12500$ ).
- moyen infrarouge :  $\lambda = 2.5$  à  $25\text{ mm}$  (ou  $\nu = 400$  à  $4000$ ).
- Lointain infrarouge :  $\lambda = 25$  à  $1000\text{ mm}$  (ou  $\nu = 10$  à  $400$ ).

Dans notre étude, cette technique a été utilisée pour identifier les fonctions moléculaires et observer les changements survenus lors du processus de calcination. Elle permet également de repérer les groupements fonctionnels en détectant les vibrations spécifiques de chaque liaison chimique à des fréquences caractéristiques.

### II.1.2.3 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est actuellement l'une des techniques les plus utiles et les plus couramment utilisées pour la caractérisation minéralogique des matériaux. Elle permet d'analyser l'organisation de la matière à grande échelle. Cette technique, non destructive pour l'échantillon, repose sur la diffraction d'un faisceau monochromatique de rayons X par les plans réticulaires d'un solide ordonné. Le diffractomètre utilisé, appartenant à l'université de Blida, est équipé d'un monochromateur avant, ce qui permet de réaliser des enregistrements de diagrammes de diffraction des rayons X sur des échantillons de poudre avec une excellente résolution. Les diffractogrammes ont été capturés à l'aide d'un diffractomètre PANalytical.

L'échantillon est positionné horizontalement sur un support fixe. Les bras de la source et du détecteur se déplacent simultanément, pivotant du même angle par rapport à la surface de l'échantillon. Cette configuration permet de maintenir la poudre en place et de détecter toute éventuelle orientation préférentielle des plans réticulaires, ainsi que de réaliser une analyse quantitative des mélanges de phases. La source de rayons X utilisée est une anticathode de cuivre ( $\lambda_{CuK\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$ ). Les diffractogrammes sont enregistrés sur une plage angulaire de  $10^\circ$  à  $90^\circ$  en  $\theta$ . Pour comparer les résultats entre les échantillons et améliorer la précision.

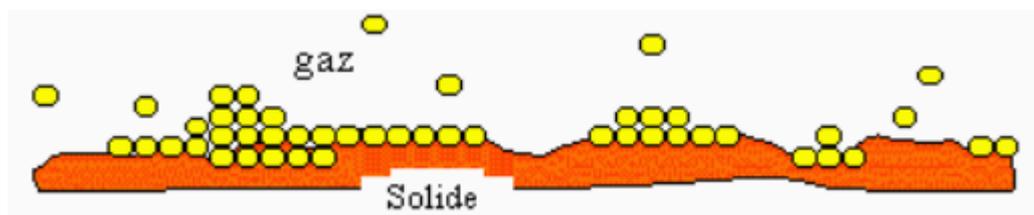
### II.1.2.4 Microscopie électronique à balayage MEB

La microscopie électronique est une méthode qui exploite les interactions entre les électrons et la matière pour obtenir des images de haute résolution de la surface d'un échantillon. Un faisceau d'électrons focalisé, dirigé par des lentilles électromagnétiques, parcourt la surface de l'échantillon, qui émet alors divers types de signaux en retour. Ainsi, il devient possible d'observer la surface de l'adsorbant et d'analyser sa morphologie, y compris sa forme, son apparence et la structure de sa porosité. Ces propriétés sont essentielles pour étudier la rugosité de la surface [64]. Elle est fréquemment utilisée en biologie, chimie, métallurgie, médecine et géologie [65].

Les observations en microscopie électronique à balayage ont été effectuées à l'aide d'un microscope Philips. Les échantillons sont déposés sur une pastille enduite d'une fine couche d'or, dont la surface est adhésive.

### II.1.2.5 Modèle de BET (Brunauer, Emmett, Teller)

L'hypothèse de B. E. T. repose sur la formation de multicouches. Les molécules s'empilent les unes sur les autres, créant une zone interfaciale qui peut comporter plusieurs couches de molécules adsorbées, comme illustré sur la figure :



**Figure 11:** Représentation schématique de l'hypothèse des multicouches [66].

L'isotherme de B.E.T. est un modèle d'adsorption en multicouches basé sur les hypothèses suivantes :

- Chaque couche adsorbée suit l'équation de Langmuir.
- La chaleur d'adsorption à partir de la deuxième couche est égale à la chaleur de condensation de la vapeur.
- La chaleur d'adsorption de la première couche est différente de celle des couches suivantes.

## II.2 Les produits utilisés

### II.2.1 Le bleu de méthylène

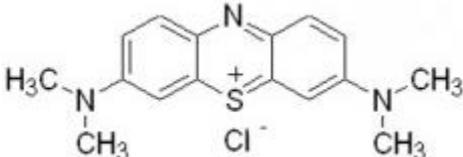
Le bleu de méthylène, un colorant cationique, est une molécule organique appartenant à la famille des xanthines [67]. Elle est sélectionnée comme modèle représentatif des polluants organiques de taille moyenne.

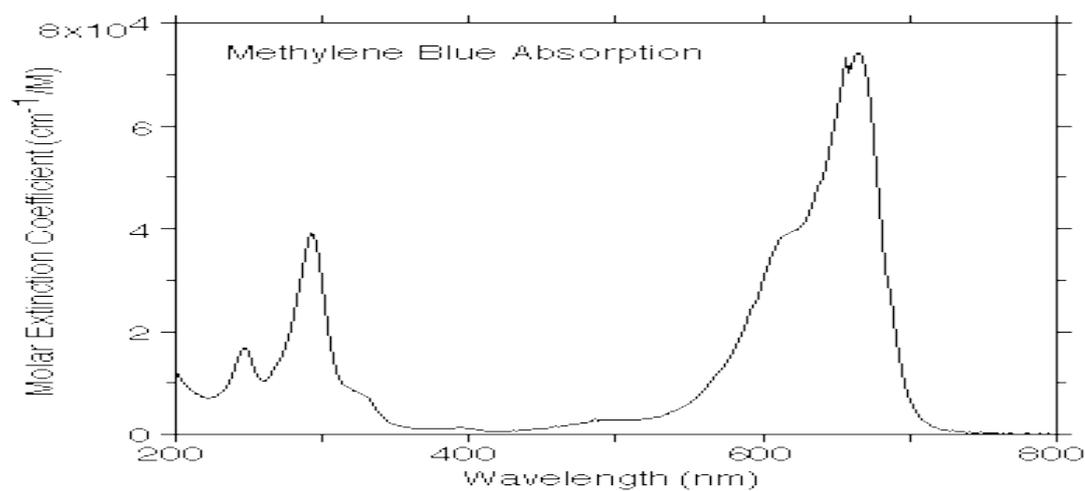
Il est considéré comme un polluant modèle et est utilisé sans prétraitement de purification. Depuis longtemps, l'adsorption du bleu de méthylène sert à évaluer l'efficacité du charbon actif avant son emploi dans les systèmes de purification de l'eau. Par ailleurs, cette molécule est utilisée pour tester les capacités adsorbantes des solides [68 ; 69] et pour mesurer leur surface spécifique [70].

Le critère de sélection répond aux conditions suivantes :

- Haute solubilité dans l'eau.
- Faible tension de vapeur.
- Analyse par spectrophotomètre UV/visible.
- Structure cationique pour le bleu de méthylène.

**Tableau 3:** Caractéristiques physico-chimiques du bleu de méthylène.

| Caractéristiques         | Résultats  |
|--------------------------|--|
| Structure                |  |
| Formule brute            | $C_{16}H_{18}ClN_3S$   |
| Masse molaire            | $319,852 \pm 0,022$ g/mol  |
| Apparence et couleur     | Poudre bleu  |
| solubilité dans l'eau    | Elevée   |
| Solubilité dans l'alcool | Légère   |
| Longueur d'onde maximale | 664  |

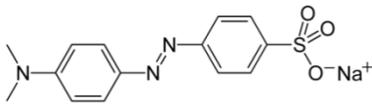


**Figure 12:** Le spectre d'absorbance IR du BM.

### II.2.2 Méthyl orange

Le méthyl orange est couramment utilisé comme indicateur de pH dans les titrages en raison de ses variations de couleur claires et distinctes selon les différents niveaux de pH.

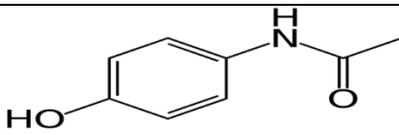
**Tableau 4:** Caractéristiques physico-chimiques du méthyl orange.

| Caractéristiques      | Résultats  |
|-----------------------|--|
| Formule               | $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$  |
| Structure             |  |
| Masse molaires        | 327.33 g/mol   |
| Température de fusion | 300°C  |
| Solubilité            | 5.20 g/l dans l'eau à 20°C   |
| pka                   | 3.39   |
| Densité               | 1.28 g/cm <sup>3</sup>   |

### II.2.3 Paracétamol

Le paracétamol, de synthèse complète, a pour formule brute  $C_8H_9NO_2$ . À température ambiante, il se présente comme une poudre blanche au goût léger. Il est stable dans l'eau, mais sa stabilité se réduit en milieu acide ou basique. Les mélanges contenant du paracétamol conservent leur stabilité en conditions humides.

**Tableau 5:** Caractéristiques physico-chimiques du Paracétamol.

| Caractéristiques      | Résultats  |
|-----------------------|--|
| Formule               | $C_8H_9NO_2$   |
| Structure             |                    |
| Masse molaires        | 151,2 g/mol  |
| Température de fusion | 169 à 171 C°   |
| Solubilité            | 14 g/L à 20°C : bien plus soluble dans l'eau chaude<br>.Soluble dans l'acétone, l'éthanol, le méthanol |
| pka                   | 9,38   |
| Densité               | d=1,293  |

### II.2.4 Dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>)

Le dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) est le matériau le plus couramment utilisé dans les applications photocatalytiques en raison de son coût réduit, de sa stabilité, de sa non-toxicité et de son inertie chimique et biologique. Le TiO<sub>2</sub> est essentiel dans de nombreuses applications, telles que le fractionnement de l'eau, l'auto-nettoyage, la stérilisation, les matériaux antibuée, la dégradation de composés organiques et la prévention de la corrosion des métaux [71 ; 72].

**Tableau 6:** Caractéristiques physico-chimiques de l'oxyde de titane.

| Caractéristiques         | Résultats                  |
|--------------------------|----------------------------|
| Formule                  | TiO <sub>2</sub>           |
| Structure                | <b>O = Ti = O</b>          |
| Masse molaires           | 79.866g/mol                |
| Température de fusion    | 1855 °C                    |
| Température d'ébullition | 2500 à 3000 °C             |
| Solubilité               | Insoluble dans l'eau       |
| Masse volumique          | 3.9-4.3 g.cm <sup>-3</sup> |

### II.2.5 Oxyde de Calcium (CaO)

L'oxyde de calcium, ou chaux vive, est produit par la calcination du calcaire dans des fours à chaux. Lorsqu'il est hydraté, il se transforme en hydroxyde de calcium. Ce composé a de nombreuses utilisations, notamment en sidérurgie, dans le traitement des effluents gazeux et pour l'amendement des sols.

**Tableau 7:** Caractéristiques physico-chimiques de l'oxyde de calcium.

| Caractéristiques         | Résultats  |
|--------------------------|--|
| Formule                  | CaO  |
| Masse molaires           | 56.077 g/mol   |
| Température de fusion    | 2570°C   |
| Température d'ébullition | 2850°C   |
| Solubilité               | 1,65 g.l <sup>-1</sup> à 20 °C<br>Réagit violemment avec l'eau |
| Masse volumique          | (3,3–3,4) g.cm <sup>-3</sup>                                   |

- La soude caustique NaOH (0.1M).
- Acide chlorhydrique HCl (0.1M).
- Eau distillée.

### **II.3 Préparation du bio charbon à base de la Washingtonia**

#### **II.3.1 Prétraitement de la matière première**

On rassemble Une quantité de washingtonia, identifiées comme des résidus de palmiers, dans le jardin de l'université de Saad Dahleb BLIDA1 dans le but de valoriser les ressources locales en produisant du bio charbon.

Les washingtonias sont soigneusement lavés à l'eau pour éliminer toutes les poussières, impuretés et substances hydrosolubles adhérentes, jusqu'à ce que l'eau de rinçage soit parfaitement claire. Ensuite, elles sont laissées sécher à l'air libre pendant 48 heures.

Elles sont exposées à un séchage à une température de 110 °C pendant une période de 48 heures.

Après cela, la matière première est grossièrement broyée à l'aide d'un broyeur électrique afin d'obtenir une poudre.

Ensuite, on fait un tamisage pour récupérer le washingtonia dont la dimension de mailles est identique.

#### **II.3.2 Carbonisation**

On prend une quantité de washingtonia 15.26g on la mise dans une creusée puis dans le four a moufle afin d'être pyrolysée à 700°C pendant 3h avec un palier de 10°C/min.

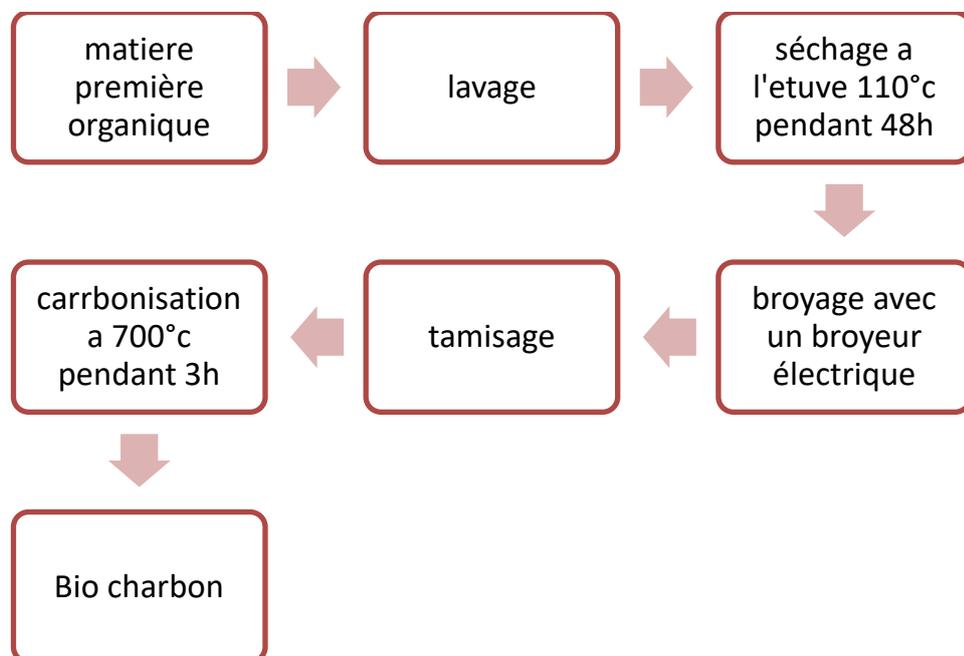
Ensuite on la laisse refroidir à l'air libre pendant 48h.

Le produit obtenu après la carbonisation est une poudre noire fortuné de carbone dont la masse est de 3.44g Avec un rendement de R=22.54 % nommée sous le nom de « BCW »



**Figure 13:** La carbonisation de washingtonia séchés dans un four à moufle à (T=700°C pendant 180 minutes).

Les étapes impliquées dans la production de bio charbon à partir de washingtonia sont présentées en détail dans le schéma ci-dessous :



**Figure 14:** Etapes de préparation du bio charbon à partir du washingtonia.

### II.3.3 Lavage du biocharbon

Le charbon récupéré « BCW » est immergé dans une solution de HCL (0,1 M) et agité pendant 24h, c'est ce qu'on appelle une imprégnation.

Ensuite, le charbon est filtré puis rincé plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à ce que les chlorures soient éliminés et que le pH se stabilise entre 6 et 7.

Enfin, notre biocharbon est laissé sécher dans un four à 100°C pendant 24h.



Figure 15: Rinçage du bio charbon par HCl.

### II.4 Préparation de la solution mère de bleu de méthylène

La solution mère de BM a été préparé par dissolution de 10mg de poudre de BM dans un litre d'eau distillée (pH=7 ; T=20°C°).

À partir de la Solution mère on a préparé une série de solution fille de BM aux concentrations suivantes : 0.9, 1.87, 3.75, 7.5, 15 mg/l dans des fioles de 25ml.

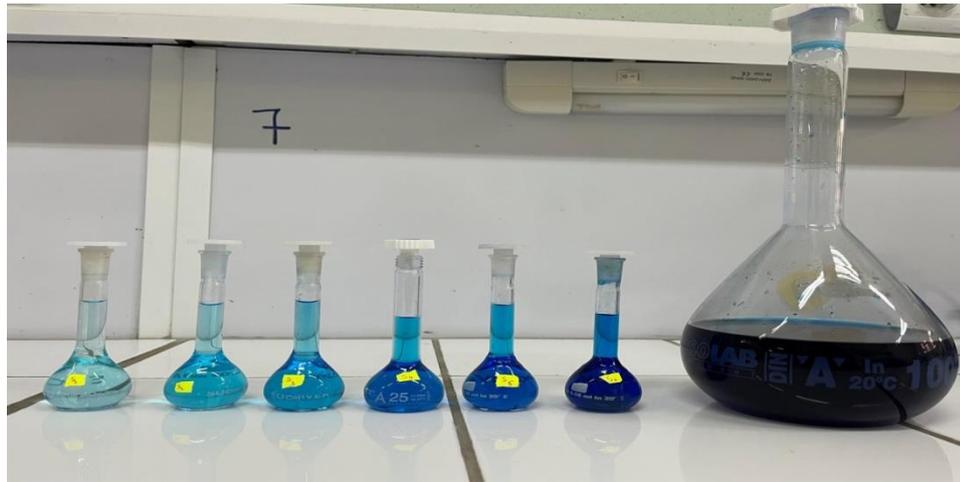
Pour le calcul des volumes prélevés on a :  $C_1 * V_1 = C_2 * V_2$

$C_1$ =10mg/l de BM.

$V_1$ : Volume recherché (prélevé).

$C_2$  : Concentrations de BM en mg/l.

$V_2$  =25 ml (fiole).



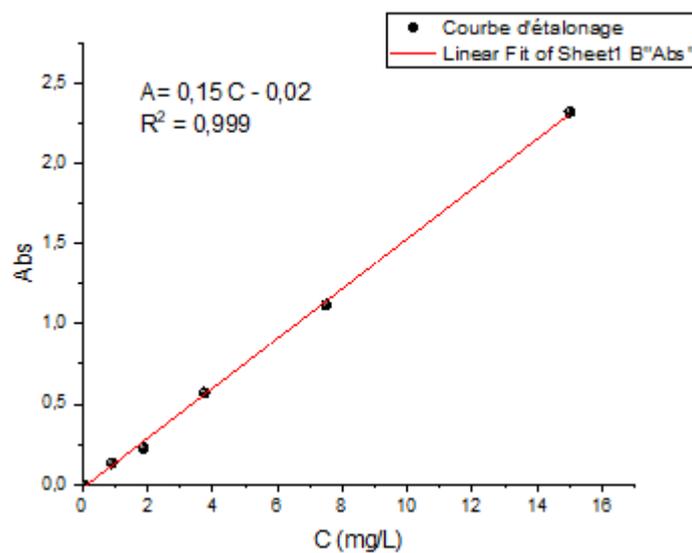
**Figure 16:** Solutions diluées à partir d'une solution mère concentrée de BM.

Ensuite on effectue la lecture sur le spectrophotomètre UV Visible à la longueur d'onde de 664nm. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau suivant :

**Tableau 8:** Résultats de l'étalonnage du bleu méthylène.

|             |   |       |       |       |       |       |
|-------------|---|-------|-------|-------|-------|-------|
| C (mg/l)    | 0 | 0.9   | 1.87  | 3.75  | 7.5   | 15    |
| Abs à 664nm | 0 | 0.131 | 0.227 | 0.570 | 1.118 | 2.318 |

#### II.4.1 La courbe d'étalonnage du bleu de méthylène utilisée dans cette étude



**Figure 17:** Courbe étalonnage (Absorbance en fonction de la concentration) de BM.

Après le tracé de la courbe d'étalonnage de BM on a trouvé une courbe linéaire ; il s'agit d'une droite à une pente de 0,155254.

L'absorption augmente en fonction de la concentration de la solution.

## II.5 Préparation des oxydes métalliques

### Mélange BCW avec $\text{TiO}_2$

Pour commencer, trois mélanges contenant du BCW avec du  $\text{TiO}_2$  sont préparés par mélange mécanique dans un mortier en agate.



**Figure 18:** Préparation d'un oxyde métallique dans un mortier d'agate.

- $\frac{1}{2}$  : On mélange 500mg de BCW avec 1g de  $\text{TiO}_2$ .
- $\frac{1}{4}$  : On mélange 250mg de BCW avec 1g de  $\text{TiO}_2$ .
- $\frac{1}{8}$  : On mélange 100mg de BCW dans 800mg de  $\text{TiO}_2$ .

Ensuite, nous utilisons quatre creusets pour placer les trois mélanges préparés ainsi qu'un quatrième contenant une quantité de  $\text{TiO}_2$  pur (notre catalyseur). Ces creusets sont ensuite calcinés au four à 300 °C pendant 1 heure, avec un palier de montée en température de 10 °C/min.



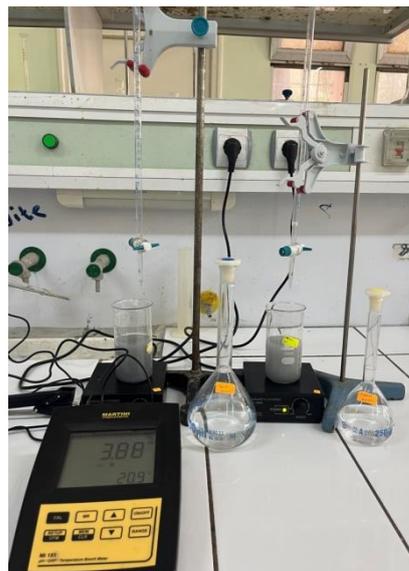
**Figure 19:** Calcination de deux oxydes métalliques.

Après avoir calciné nos produits, on commence notre étude en variant les différents paramètres.

### II.6 Point de charge zéro (PZC)

Le pH de point de charge nulle, ou pH PZC, désigne le pH auquel la charge nette de la surface d'un solide est annulée. Ce paramètre revêt une importance capitale dans les processus d'adsorption, particulièrement lorsqu'ils impliquent des forces électrostatiques. Le pH de point de charge nulle (PZC) est le pH où la charge de surface générée par les ions  $H_3O^+$  et  $OH^-$  s'annule [73].

Une méthode simple pour déterminer le  $pH_{pzc}$  consiste à placer 200 ml d'eau distillé avec 100mg du mélange  $\frac{1}{2}$  dans des béchers et à ajuster le pH de chacun (entre 2 et 12) en ajoutant une solution de NaOH ou de HCl à 0,01 M.



**Figure 20:** Procédé de PZC.

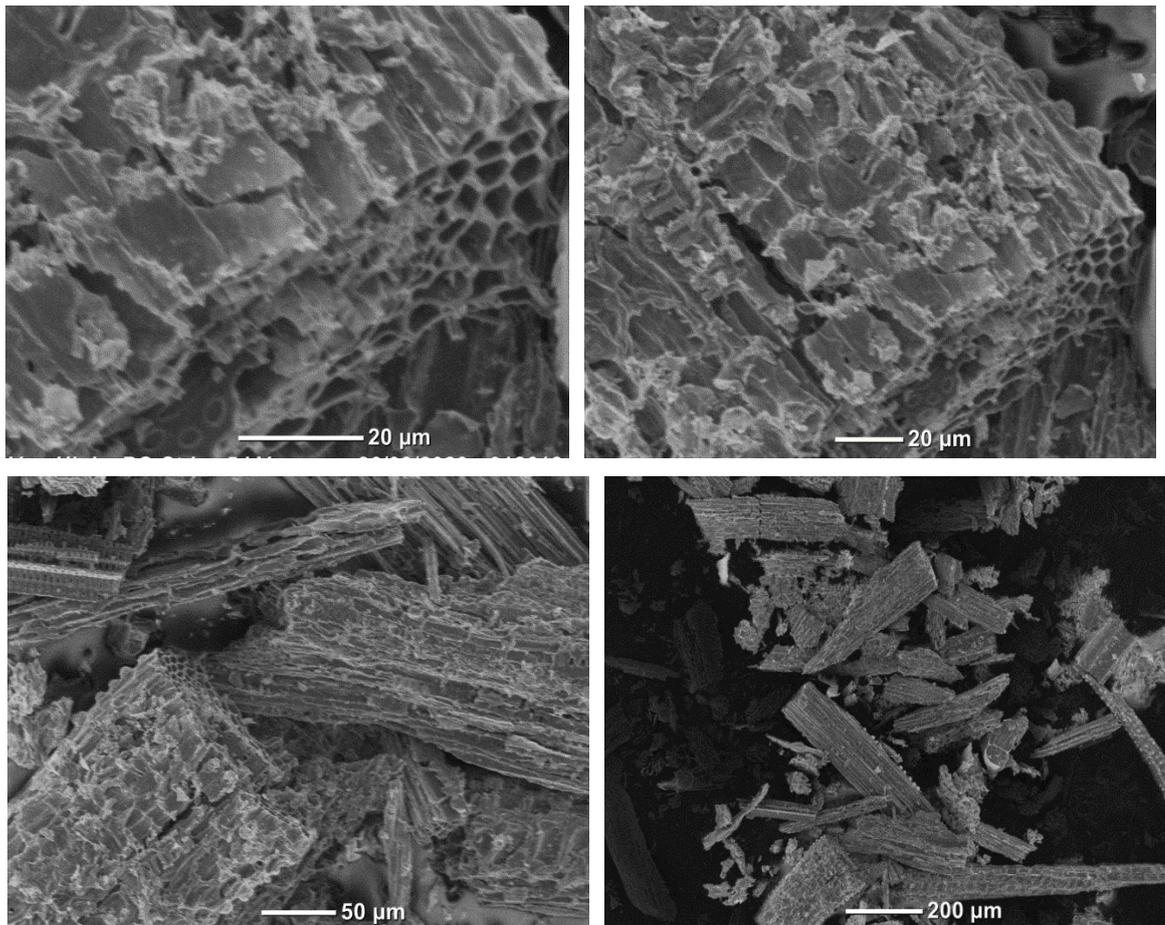
## **Chapitre III : Résultats et discussion**

**Introduction**

Dans ce chapitre, nous présentons les différents résultats obtenus dans le cadre de ce mémoire. La première partie est consacrée à la présentation des caractéristiques du biochar utilisé dans cette étude. La seconde partie expose les résultats des essais de photodégradation du bleu de méthylène (BM) en présence de  $TiO_2$ , ainsi qu'en présence de différents pourcentages de  $TiO_2$  combinés avec le biocharbon (BC). Ces résultats sont accompagnés d'interprétations et de discussions. Les facteurs tels que la concentration initiale du polluant et la température, souvent responsables de la dégradation des polluants en phase liquide, sont analysés. L'influence de ces facteurs sur le phénomène étudié permet généralement d'expliquer, et parfois de prévoir, les effets des catalyseurs et de la lumière sur la dégradation du polluant, Pour obtenir un maximum d'informations.

**III.1 Analyse structurale du bio charbon****III.1.1 Caractérisation morphologique MEB**

Les observations en microscopie électronique à balayage ont été réalisées avec un microscope Philips. Les échantillons ont été étalés sur une pastille enduite d'une fine couche d'or avec une surface adhésive.

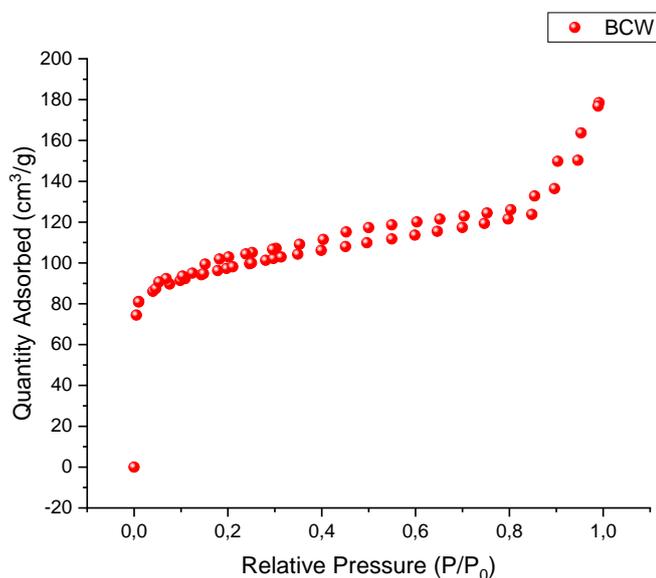


**Figure 21:** Microscope électronique à balayage du biochar BC.

Les images obtenues par Microscopie Électronique à Balayage (MEB) révèlent que le biochar BC est composé de particules en forme de bâtonnets, dont la longueur varie de 200 à 1000 µm. Ces bâtonnets présentent une structure très poreuse, avec des pores hexagonaux (en forme de nid d'abeille) plus ou moins réguliers, ayant un diamètre moyen d'environ 5 µm. La surface de ces particules est fortement rugueuse et irrégulière.

### III.1.2 Analyse de la texture par adsorption-désorption de N<sub>2</sub> à 77 K

La porosité a été analysée par physisorption de N<sub>2</sub>, fournissant plusieurs informations sur la texture du solide telles que la surface spécifique, la distribution moyenne de la taille des pores, le volume poreux total, le volume des micropores et la mésoporosité. Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77 K ont été obtenues à l'aide d'un appareil Quantachrome INSTRUMENTS, via une injection automatique d'azote. Les échantillons sont prétraités sous vide primaire puis secondaire à 100 °C pendant 1 heure, ensuite à 350 °C pendant 5 heures, et enfin maintenus à la température de l'azote liquide. L'injection d'azote est automatisée et contrôlée par ordinateur, en liaison avec le Quantachrome.



**Figure 22:** Les isothermes BET obtenues pour le BC.

L'isotherme d'adsorption-désorption de N<sub>2</sub> présentée dans la **figure.23** correspond à l'échantillon BC. Selon la classification de l'IUPAC, il s'agit d'une isotherme de type IV. La présence d'une boucle d'hystérésis indique la présence de mésopores, tandis que la partie initiale de la courbe montre que le matériau ne présente pas une microporosité très développée, car la quantité adsorbée à basse pression relative n'est pas très élevée.

- **Résultats d'analyse de la texture du biochar BC**

Les résultats de l'analyse de la texture du biochar BC sont présentés dans le **tableau 8**. Ce biochar possède une surface spécifique élevée de 357 m<sup>2</sup>/g, due à la présence simultanée de micropores ( $V_{mic}$  (t-plot) = 0,110 et  $V_{mic}$  (D-R) = 0,152) et de mésopores ( $V_{més}$  (t-plot) = 0,166 et  $V_{més}$  (D-R) = 0,124). Par ailleurs, ce matériau comprend de petits mésopores d'une taille moyenne de 3,41 nm. Les volumes des micropores, déterminés par les méthodes t-plot et D-R, révèlent que le BC est principalement composé de micropores de moins de 7 Å (ultramicro-pores selon la méthode t-plot), tandis que 30 % des micropores ont un diamètre moyen compris entre 7 et 20 Å.

**Tableau 9:** Propriétés texturales du biochar BC.

|              | $S_{BET}$         | $S_{ex}$ | $V_T$              | $V_{mic}$ (t-plot) | $V_{més}$ (t-plot) | $V_{mic}$ (D-R) | $V_{més}$ (D-R) | $D_p$ |
|--------------|-------------------|----------|--------------------|--------------------|--------------------|-----------------|-----------------|-------|
| <b>Unité</b> | m <sup>2</sup> /g |          | cm <sup>3</sup> /g |                    |                    |                 | Nm              |       |
| <b>BC</b>    | 357               | 147      | 0.276              | 0.110              | 0.166              | 0.152           | 0.124           | 3.41  |

$S_{BET}$  : surface spécifique déterminée par l'équation BET.  $S_{ex}$  : Surface externe déterminée par la méthode t-plot.  $V_p$  : volume poreux total estimé à partir du volume adsorbé lorsque  $P/P_0 = 0.99$ .  $V_{mic}$ (t-plot) : volume microporeux déterminée par la méthode t-plot qui est le volume des ultra micropores.  $V_{més}$ (t-plot) (cm<sup>3</sup>/g) : volume mésoporeux déduit de la méthode t-plot.  $V_{mic}$  (D-R) : volume microporeux déterminé par la méthode D-R qui est le volume microporeux total.  $V_{més}$  (D-R) : volume mésoporeux déduit de la méthode D-R.  $D_p$  : diamètre moyen des mésopores déterminés par la méthode BJH.

## III.2 Caractérisation Structurale des catalyseurs préparés

### III.2.1 Point de zéro charge (pH PZC)

La figure illustre l'évolution de q en fonction du pH. Le point d'intersection entre la courbe et l'axe du pH correspond à la valeur du pH<sub>PZC</sub>, qui est de 5,3 pour le BC. Ainsi, pour des pH supérieurs au pH<sub>PZC</sub>, la surface est chargée négativement, tandis que pour des pH inférieurs au pH<sub>PZC</sub>, la surface est chargée positivement.

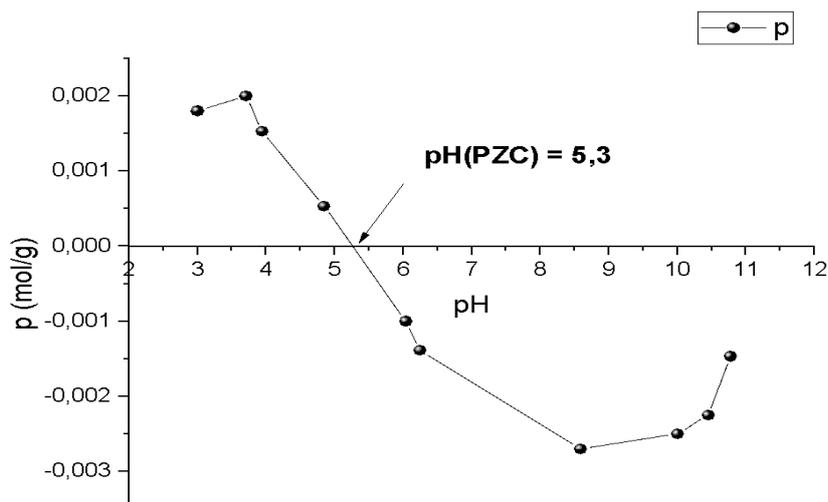


Figure 23: Courbe de charge de surface en fonction du pH pour l'échantillon de BC.

### III.2.2 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X a été effectuée pour évaluer la cristallinité des différents échantillons. Les modèles correspondants sont présentés dans la figure 25.

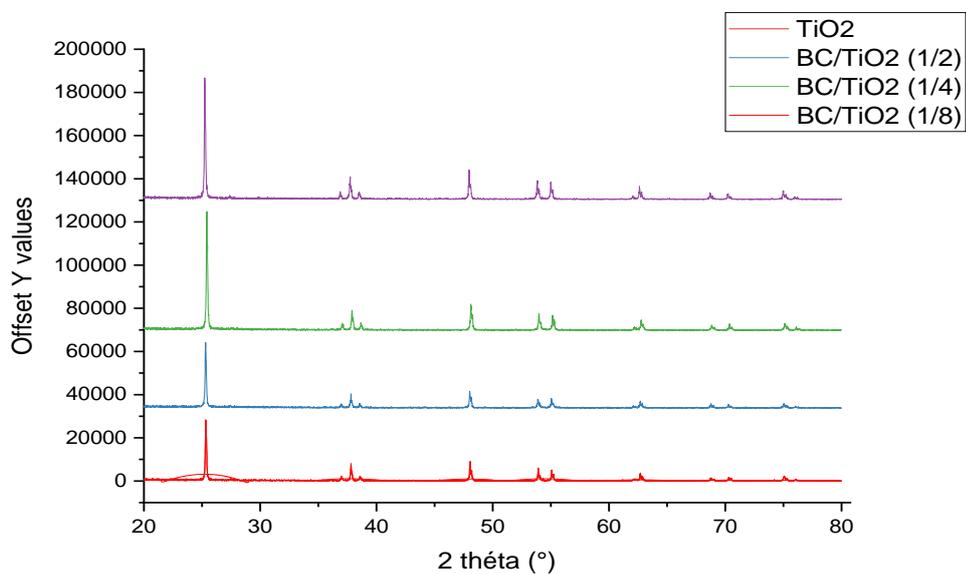
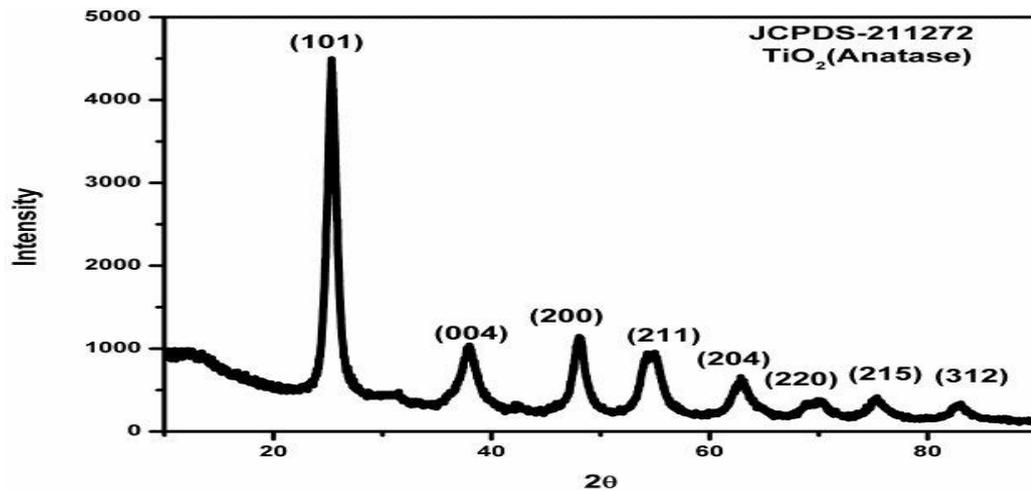


Figure 24: Modèles XRD pour  $TiO_2$  et différents pourcentages pour  $BC/TiO_2$ .



**Figure 25:** Modèles XRD pour TiO<sub>2</sub> (anatase).

Les diffractogrammes DRX de l'échantillon de TiO<sub>2</sub> pur sont présentés dans la **figure 26**. On y observe des pics à 25,3° (101) ; 37,8° (004) ; 48,0° (200) ; 55,0° (211) ; 62,7° (204), 69,5° (220) ; 76,5° (215) ; 82,2° (312). Correspondant aux plans cristallins de la phase anatase. Cette phase est la plus stable et la plus photoactive des trois formes de TiO<sub>2</sub> en raison de la plus grande mobilité des porteurs de charge [74].

Ainsi, les profils XRD pour TiO<sub>2</sub> et BC/TiO<sub>2</sub> à différents pourcentages, sont très similaires et révèlent qu'ils contiennent principalement de l'anatase. En d'autres termes, les pics caractéristiques du BC ne sont pas observés car le DRX est incapable de détecter de faibles pourcentages de biochar. De plus, aucun autre pic caractéristique n'est détecté.

### III.2.3 Spectroscopie Infrarouge

À l'aide du spectrophotomètre Perkin Elmer, des mesures ont été réalisées dans l'intervalle de [400 à 4000]  $cm^{-1}$  avec une résolution de 2  $cm^{-1}$ , en utilisant la technique ATR sur poudre. Nous avons analysé nos matériaux photocatalyseurs pour identifier les principaux groupements fonctionnels et diverses bandes caractéristiques. Les résultats sont présentés dans la figure suivante :

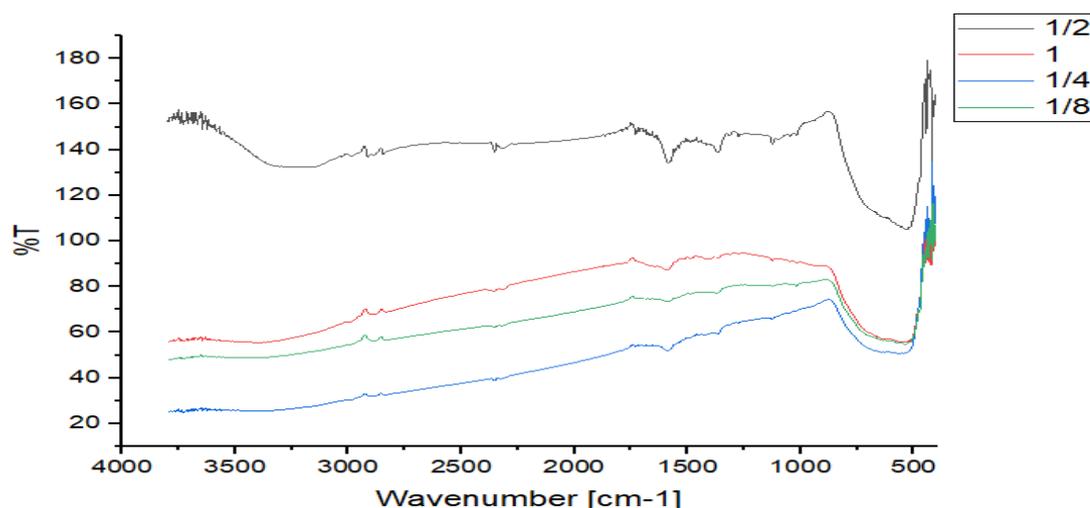


Figure 26: Spectres IR des catalyseurs préparés.

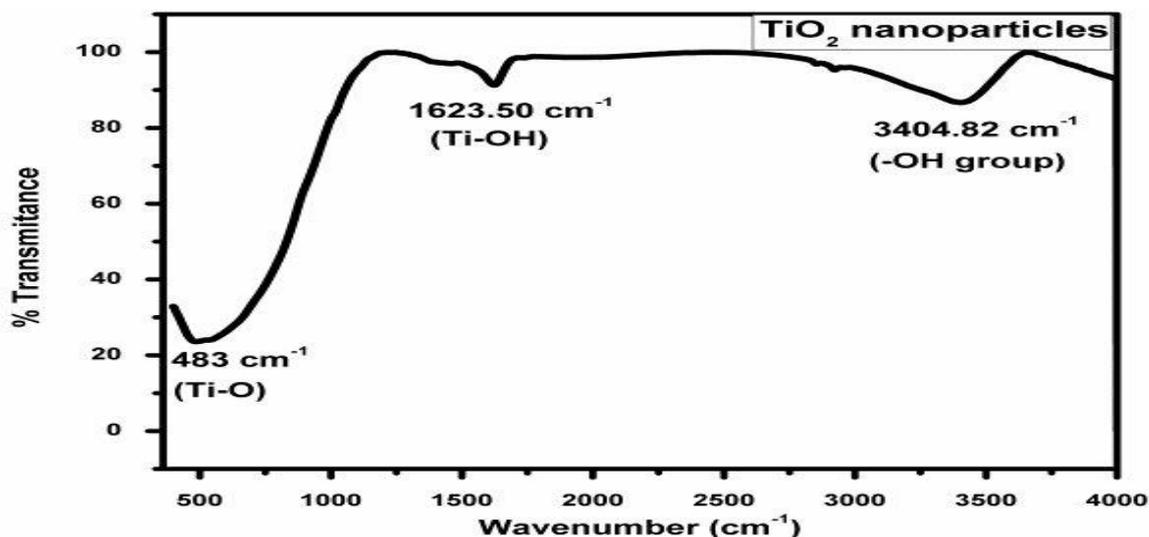


Figure 27: Modèles IR pour  $\text{TiO}_2$  (nanoparticules).

Ce spectre met en évidence plusieurs groupements fonctionnels des matériaux photocatalyseurs, identifiés par les absorptions des liaisons moléculaires correspondant à des énergies de vibration, qu'elles soient de type élongation ou déformation. Le  $\text{TiO}_2$ , ou oxyde de titane, est un composé chimique courant présentant des caractéristiques d'absorption spécifiques dans le spectre infrarouge. **La figure 27** montre quelques bandes d'absorption observées dans le spectre infrarouge de  $\text{TiO}_2$  :

- La bande d'absorption autour de  $450\text{-}500\text{ cm}^{-1}$  est associée aux vibrations de déformation des liaisons Ti-O.
- La bande vers  $1650\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations des liaisons Ti-OH.

- Une bande commune observée autour de  $3500\text{ cm}^{-1}$  correspond à la fonction OH, attribuée aux molécules d'eau adsorbées, indiquant la présence d'eau ou d'humidité à la surface des échantillons étudiés.

En comparant ce spectre infrarouge de  $\text{TiO}_2$  pur avec celui obtenu dans notre étude, on observe que les spectres infrarouges des quatre matériaux étudiés sont assez similaires. Pour les quatre matériaux catalyseurs ( $\text{TiO}_2$  pur,  $\text{BC/TiO}_2$   $\frac{1}{2}$ ,  $\text{BC/TiO}_2$   $\frac{1}{4}$  et  $\text{BC/TiO}_2$   $\frac{1}{8}$ ), on observe les mêmes bandes d'absorption attribuées aux vibrations de déformation des liaisons Ti-O, aux vibrations des liaisons Ti-OH, et à la fonction OH.

Cependant, une différence notable est présente dans le spectre infrarouge du  $\text{BC/TiO}_2$   $\frac{1}{2}$ , où l'on voit la formation d'une nouvelle bande autour de  $1200\text{ cm}^{-1}$ , due à la grande présence de biocharbon dans ce catalyseur, alors que les spectres des trois autres catalyseurs restent identiques.

### III.3 Etude de photocatalyse du bleu de méthylène sur les catalyseurs préparés

#### III.3.1 Utilisation de deux modèles de lampes

##### III.3.1.1 Lampe LED

Nous avons préparé un montage où, dans chaque bécher, nous avons ajouté 300 ml de solution de BM et 150 mg ( $\frac{1}{2}$ ) des pourcentages préparés auparavant. Les mélanges ont été agités en présence de lumière LED, comme illustré dans la figure ci-dessous.



**Figure 28:** Montage en utilisant une lampe LED.

Après 240 minutes d'agitation on voit qu'il y'avais aucune différence de couleur donc pas de dégradation ni d'élimination du polluant BM.



**Figure 29:** Résultat de la photocatalyse après 4h en utilisant une lampe LED.

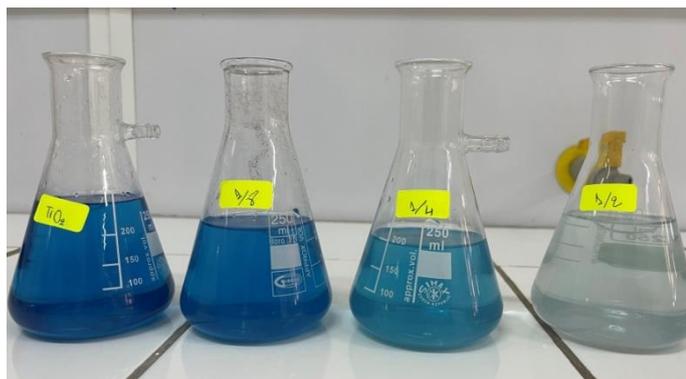
### III.3.1.2 Lampe UVa

Nous avons préparé le même montage que précédemment, mais en remplaçant la lumière LED par une lumière UVa, à une température de 25 °C et avec une concentration de 10 mg/L.



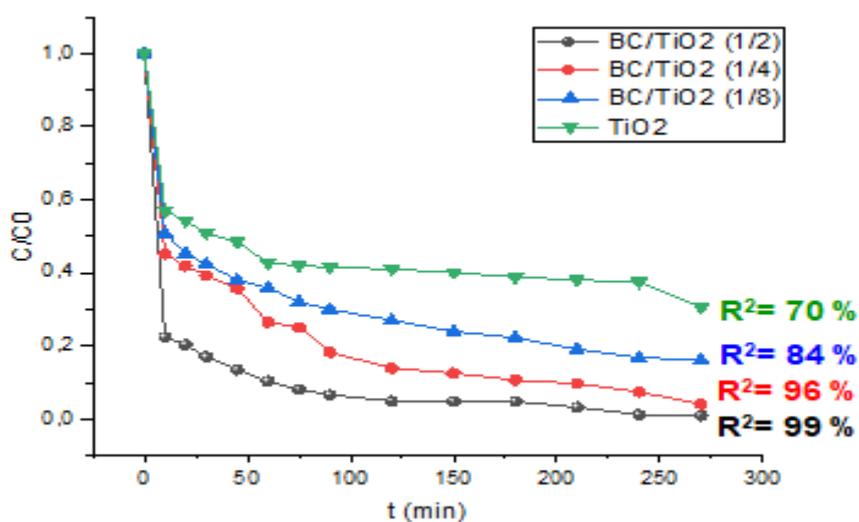
**Figure 30:** Montage en utilisant une lampe UVa.

Après 270 minutes d'agitation, nous avons observé une décoloration presque complète du bleu dans les quatre béchers, ce qui indique clairement qu'il y a eu une photocatalyse. Cependant, la question demeure : quel est le meilleur catalyseur ?



**Figure 31:** Résultat de la photocatalyse après 270 min en utilisant une lampe UVa.

Les résultats obtenus après des prélèvements continus sont résumé dans la figure suivante :



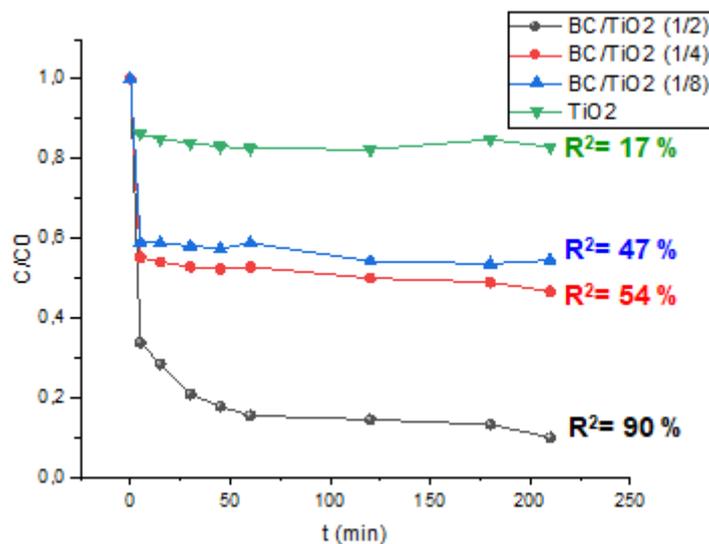
**Figure 32:** Test UV des prélèvements en utilisant une lampe UVa.

D'après les résultats obtenus, nous observons que les rendements de la photocatalyse sont élevés, avec un équilibre atteint au bout de 180 minutes d'irradiation. Nous remarquons également que, quel que soit le type de catalyseur, l'allure des courbes est identique.

Il est également à noter que tous les catalyseurs préparés ont été efficaces après 270 minutes d'irradiation., avec des taux de 70%, 84%, 96%, et 99% respectivement pour le TiO<sub>2</sub> pur, BC/TiO<sub>2</sub> 1/8, BC/TiO<sub>2</sub> 1/4, et BC/TiO<sub>2</sub> 1/2. Malgré ces bons résultats, nous pouvons conclure que le meilleur catalyseur est le BC/TiO<sub>2</sub> 1/2, avec une dégradation catalytique plus importante et un rendement de 99%.

### III.3.2 Tests cinétiques d'adsorption dans l'obscurité (sombre)

Dans notre étude, nous nous intéressons à l'activité photocatalytique. Ainsi, les tests d'adsorption sont essentiels, car il est crucial de choisir un catalyseur qui présente un bon taux d'adsorption pour obtenir une réaction photocatalytique efficace ou une dégradation totale. Pour cela, nous utilisons les catalyseurs préparés précédemment et reproduisons la même expérience, mais cette fois-ci dans des conditions de totale obscurité. Les résultats de ces essais sont présentés dans **la figure 34**.



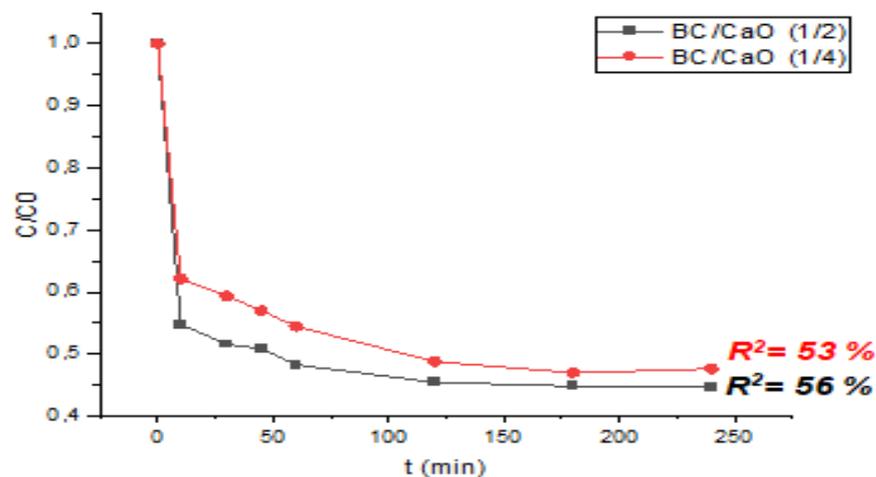
**Figure 33:** Données d'adsorption de BM déterminées dans des conditions d'obscurité.

La figure présente les données d'adsorption du bleu de méthylène (BM) mesurées dans des conditions d'obscurité, avec une concentration de 10 mg/l et à une température de 25°C. En comparant les différentes courbes, la différence de capacité d'adsorption est presque identique entre les catalyseurs BC/TiO<sub>2</sub> ¼ et BC/TiO<sub>2</sub> 1/8, qui montrent des taux de 47% et 54% respectivement, après 210 minutes d'une sombre agitation.

Le catalyseur BC/TiO<sub>2</sub> ½ montre une capacité d'adsorption du BM de 90% notablement plus élevée, attribuée à sa surface spécifique de 357 m<sup>2</sup>/g et à sa texture poreuse développée. Contrairement à ce catalyseur, le TiO<sub>2</sub> pur présente une capacité d'adsorption minimale de 17%, comme le montre la figure.

### III.3.3 Test d'autre oxyde métallique comme photocatalyseur avec différents pourcentages

Cette étude vise à évaluer l'effet du CaO en tant que photocatalyseur dans le processus photocatalytique. Pour cela, nous mélangeons notre biochar avec de l'oxyde de calcium. Nous prélevons 150 mg de ce mélange que nous ajoutons à 300 ml de solution de bleu de méthylène (BM). Les solutions sont agitées pendant 240 minutes, puis analysées par spectrophotométrie UV. Les résultats de ces essais sont présentés dans **la figure 35**.

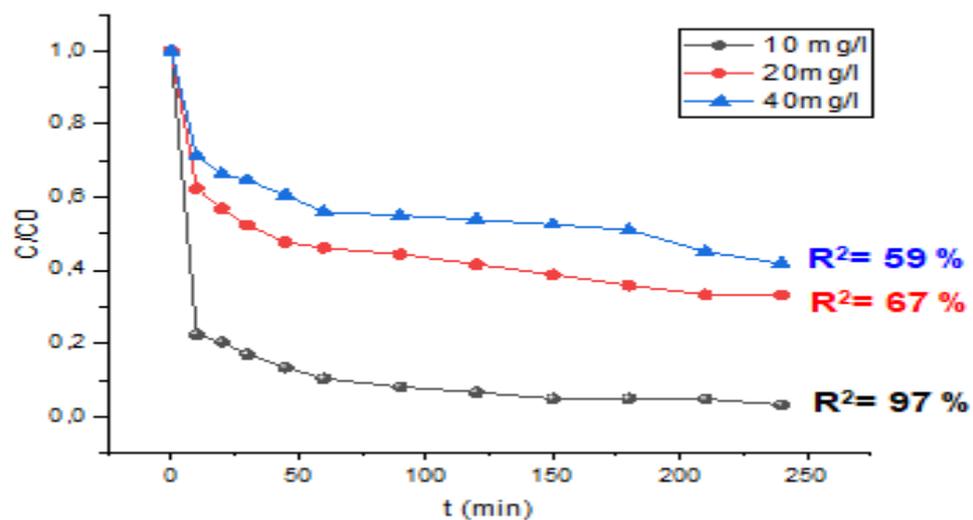


**Figure 34:** Cinétiques de dégradation du bleu de méthylène en présence de divers pourcentages de BC/CaO.

La figure démontre qu'Après 240 minutes d'irradiation, les résultats montrent une efficacité de 56 % pour la combinaison BC/CaO (1/2) et de 53 % pour BC/CaO (1/4). Ces résultats indiquent que l'utilisation de CaO combiné avec BC à différents pourcentages n'atteint pas les mêmes niveaux de performance que le  $TiO_2$  en tant que photocatalyseur. Ainsi, malgré l'expérimentation avec diverses proportions, le CaO ne s'avère pas aussi efficace que le  $TiO_2$  pour ce type de réaction photocatalytique.

### III.3.4 Effet de la concentration initiale de la solution de BM

Cet essai vise à examiner l'impact de la concentration initiale du colorant sur l'efficacité du processus photocatalytique. En effet, une partie des rayons UV peut être absorbée par les molécules de colorant au lieu de la surface du BC/TiO<sub>2</sub> (1/2), ce qui montre clairement que l'efficacité de la photocatalyse est influencée par la concentration du colorant. L'étude cinétique de la réaction photocatalytique du colorant est effectuée en modifiant la concentration initiale de bleu de méthylène, qui varie entre 10 et 40 mg/L.



**Figure 35:** Cinétiques de dégradation du bleu de méthylène en présence de BC/TiO<sub>2</sub> (1/2) à différentes concentrations.

La Figure 36 Présente la cinétique de dégradation photocatalytique du BM en fonction du temps d'irradiation en présence de BC/TiO<sub>2</sub> (1/2). Les différentes courbes associées à UV/(BC/ TiO<sub>2</sub> (1/2)) indiquent que l'augmentation de la concentration initiale du colorant entraîne un allongement du temps nécessaire à sa dégradation. En effet, pour une concentration en colorant de 10 mg/L, la disparition photocatalytique presque totale est observée à 120 minutes, et l'élimination totale est observée au bout de 240 minutes d'irradiation. Toutefois, pour des concentrations initiales de BM égales à 20 et 40 mg/L une dégradation photocatalytique environ 67% pour 20 mg/l et 59% pour 40 mg/l, donc n'y a pas une élimination totale de polluant pour le temps de traitement fixé. Dans le premier cas, la dégradation photocatalytique est environ de 97%.

### III.3.5 Effet de la température

Cet essai a pour objectif d'examiner l'influence de la température sur l'efficacité du processus photocatalytique du colorant bleu de méthylène. L'étude a été menée dans une plage de températures allant de 15°C à 35°C, avec une concentration initiale de BM fixée à 10 mg/L.

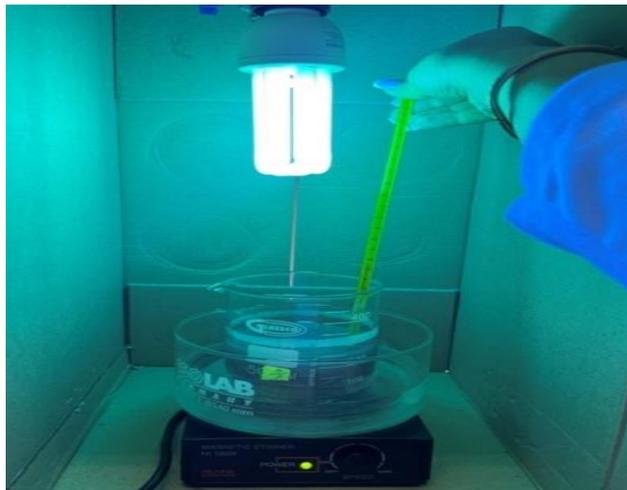


Figure 36: Montage de photocatalyse en variant la température.

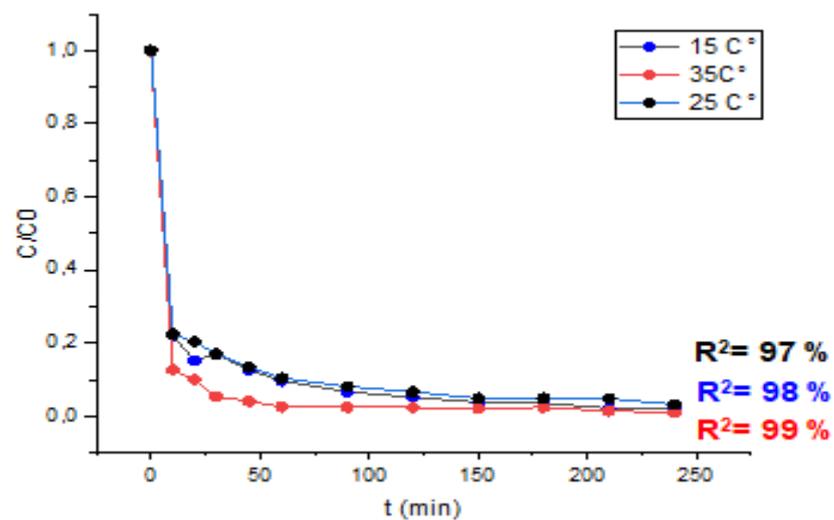
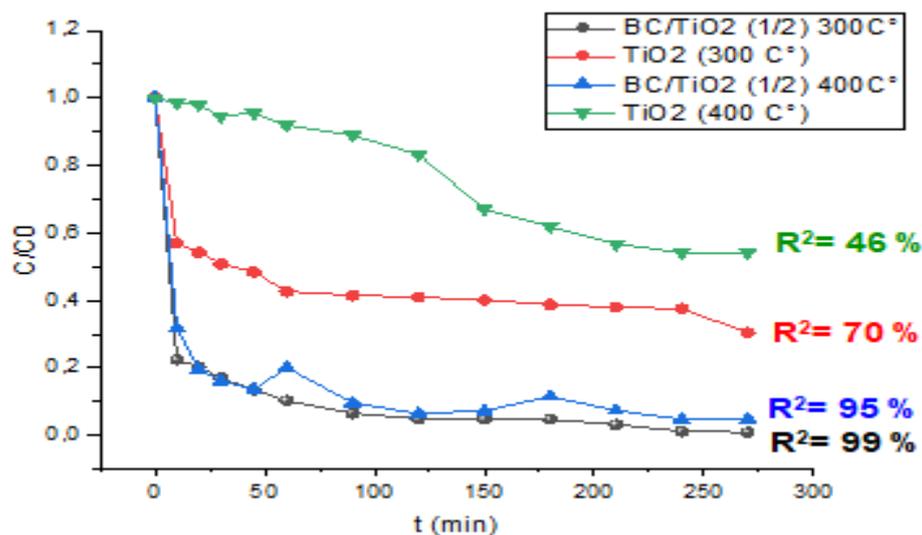


Figure 37: Cinétiques de dégradation du bleu de méthylène en présence de BC/TiO<sub>2</sub> (1/2) à différentes températures.

La figure présente la cinétique de dégradation photocatalytique du BM en fonction du temps d'irradiation en présence de BC/TiO<sub>2</sub> (1/2). Les différentes courbes associées à UV/(BC/TiO<sub>2</sub>(1/2)) montrent que l'augmentation de la température produit une légère différence. En effet, à 35°C, une disparition photocatalytique presque totale est observée à 55 minutes, avec un taux de dégradation d'environ 99%. Cependant, à 15°C et 25°C, les taux de dégradation photocatalytique sont d'environ 98% et 97%, respectivement.

### III.3.6 Etude de l'effet de température de calcination sur TiO<sub>2</sub> et BC/TiO<sub>2</sub> (1/2)

Pour évaluer l'influence de la calcination des catalyseurs sur les réactions, nous avons étudié l'effet en utilisant deux photocatalyseurs différents (TiO<sub>2</sub>pur et BC/TiO<sub>2</sub> (1/2)) calcinés à 300 et 400°C, dans des conditions optimisées préalablement. Une concentration de 10 mg/L de colorant BM a été utilisée à une température ambiante de 25 °C. Les résultats de cette étude sont présentés dans la figure 39.



**Figure 38:** Cinétiques de dégradation du BM avec des températures de calcination variées.

Après 240min d'irradiation, l'efficacité de la réaction est de 99 % pour le BC/TiO<sub>2</sub> (1/2)300°C alors que des rendements de 95%,70% et 46 % ont été obtenu pour BC/TiO<sub>2</sub> (1/2)400°C, TiO<sub>2</sub> 300°C et TiO<sub>2</sub> 400°C, respectivement.

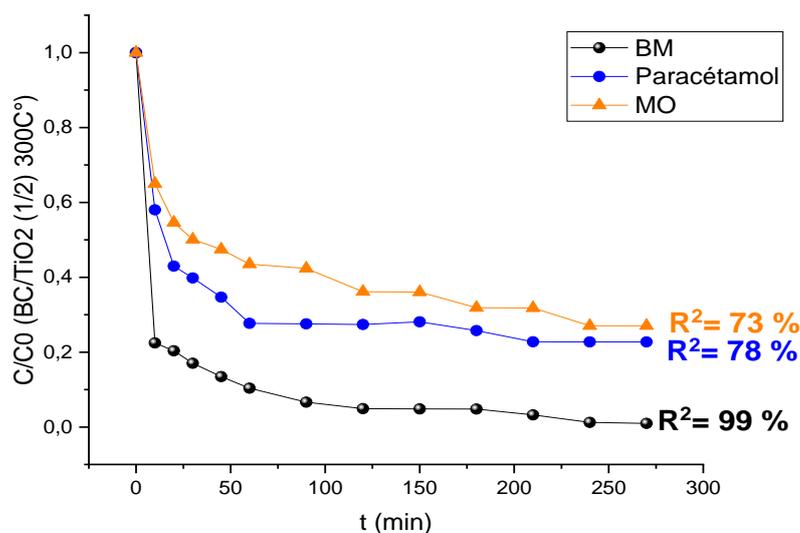
Le photocatalyseur BC/TiO<sub>2</sub> (1/2) calciné à 300 °C montre une performance supérieure par rapport à ceux calcinés à 400 °C ainsi qu'au photocatalyseur TiO<sub>2</sub> calciné à la fois à 300 °C et à 400 °C. L'élévation de la température de calcination entraîne la perte de la nanostructure essentielle à la surface, ce qui diminue la surface spécifique des particules. Ce phénomène s'explique par l'augmentation de la taille des particules, réduisant ainsi la surface de contact du catalyseur [75].

### III.3.7 Test de photocatalyse avec différents polluants

Pour évaluer l'influence des polluants sur les réactions de photocatalyse, nous avons étudié l'effet de trois polluants différents : le bleu de méthylène (BM), le méthyle orange (MO), souvent utilisé comme colorant, et le paracétamol, représentant un rejet pharmaceutique, dans des conditions préalablement optimisées. Une concentration de 10 mg/L a été utilisée pour chacun des polluants, à une température ambiante de 25 °C avec le catalyseur BC/TiO<sub>2</sub><sup>1/2</sup>. Les résultats de cette étude sont présentés dans la figure suivante.



**Figure 39:** Solutions de 03 polluants avec une concentration de 10mg/l.



**Figure 40:** Données des Tests de photocatalyse avec différents polluants.

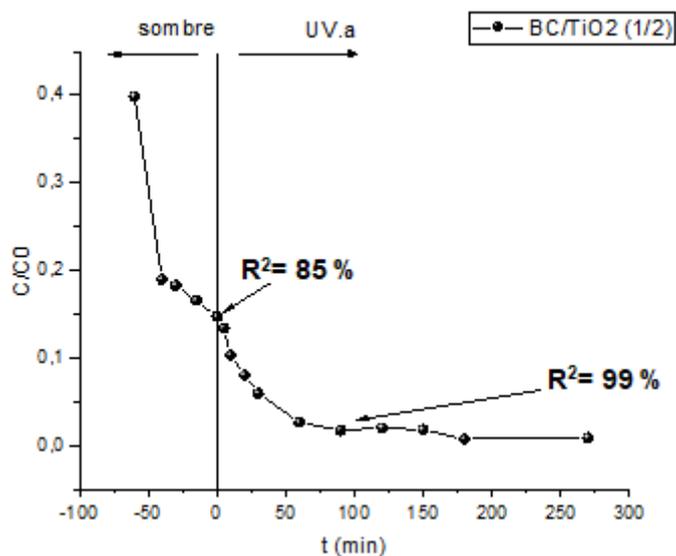
D'après les résultats obtenus, nous observons que les rendements de la photocatalyse sont élevés, avec un équilibre atteint après 90 minutes d'irradiation. Le catalyseur  $BC/TiO_2$   $\frac{1}{2}$  s'est révélé efficace avec les trois polluants après 4 heures et 30 minutes d'irradiation, atteignant des taux de dégradation de 73% pour le méthyle orange, 78% pour le paracétamol, et 99% pour le bleu de méthylène. Ces résultats montrent que notre catalyseur est particulièrement performant avec le bleu de méthylène, avec un rendement de dégradation catalytique de 99%.

### III.3.8 Test de photodégradation/adsorption

Deux schémas ont été testés dans cette expérience :

- avant l'irradiation, la solution a été maintenue dans l'obscurité pendant 1 heure d'agitation pour établir l'équilibre d'adsorption-désorption ;
- après 1 heure d'agitation dans l'obscurité, la solution a été agitée pendant 3 heures sous irradiation.

L'élimination du colorant BM pour l'échantillon  $BC/TiO_2$   $\frac{1}{2}$ , exprimée par la variation de  $C/C_0$  en fonction du temps dans cette expérience en deux étapes, est compilée sur **la figure 42**.



**Figure 41:** Cinétiques de photodégradation/adsorption.

La figure montre que le composite  $BC/TiO_2$  1/2 a affiché une adsorption élevée de BM, atteignant 85 % de la concentration initiale avant l'irradiation. Ce résultat est attribué à la porosité du biocharbon comme présenter dans **le tableau 8** et est cohérent avec les données présentées dans des conditions d'obscurité.

Une fois la solution exposée à l'irradiation, la photodégradation du BM sur le  $BC/TiO_2$  1/2 s'est produite au cours du temps analysé, atteignant un rendement de 99 %. En fait, l'élimination totale du BM de la solution est obtenue avec ce matériau, bien que la majeure partie de cette élimination se soit produite durant la phase d'obscurité.

## Conclusion générale

La dégradation photocatalytique des polluants dans les milieux aqueux est un domaine de recherche intensivement exploré pour la purification des eaux.

Ce travail vise principalement à étudier l'élimination du polluant colorant BM par photocatalyse, en utilisant des photocatalyseurs à base de dioxyde de titane et de biochar à différents ratios. Trois photocatalyseurs ont été préparés pour étudier l'influence des oxydes métalliques associés au biocharbon : TiO<sub>2</sub> pur, BC/TiO<sub>2</sub> ½, BC/TiO<sub>2</sub> ¼ et BC/TiO<sub>2</sub> 1/8.

Les tests d'adsorption ont révélé des taux de dégradation du BM relativement faibles, nécessitant l'utilisation d'un catalyseur adéquat combiné à l'exposition à la lumière pour atteindre la minéralisation du polluant.

Les catalyseurs obtenus ont été caractérisés pour leurs propriétés physico-chimiques et structurales par diffraction des rayons X (DRX) et spectroscopie infrarouge.

La caractérisation par DRX a montré que les catalyseurs contiennent principalement de l'anatase, et aucun pic du biocharbon n'a été détecté, probablement en raison de sa faible concentration.

Les spectres infrarouges de TiO<sub>2</sub> pur, BC/TiO<sub>2</sub> ½, BC/TiO<sub>2</sub> ¼ et BC/TiO<sub>2</sub> 1/8 montrent des zones d'absorption spécifiques indiquent les liaisons Ti-OH, Ti-O et la présence de groupes OH. De plus, on observe une nouvelle zone dans le spectre infrarouge du BC/TiO<sub>2</sub> ½, due à la forte concentration de biocharbon dans ce catalyseur.

L'effet de divers paramètres tels que la concentration du polluant et du catalyseur, la durée du traitement photocatalytique, l'adsorption du polluant et l'influence des irradiations UV sur la dégradation ont été étudiés. Les résultats ont indiqué que le catalyseur BC/TiO<sub>2</sub> ½ pur présentait une meilleure efficacité de dégradation par rapport aux autres préparations.

Plus spécifiquement, le catalyseur BC/TiO<sub>2</sub> ½ a démontré une capacité photocatalytique prometteuse avec un taux de dégradation de 99% pour une concentration de 10 mg/L de BM.

Cette étude a apporté de nouvelles connaissances sur l'adsorption et la dégradation du BM par les différents catalyseurs testés, soulignant l'efficacité de BC/TiO<sub>2</sub> ½ dans les processus photocatalytiques pour le traitement des eaux.

En conclusion, la photocatalyse hétérogène s'est avérée être une technique efficace pour la dégradation des polluants organiques, en particulier le bleu de méthylène dans les eaux résiduaires de l'industrie textile. L'étude met en évidence l'importance de l'activité du catalyseur BC/TiO<sub>2</sub> ½ pour la dégradation des polluants organiques en solution, ouvrant la voie à de futures améliorations des processus photocatalytiques pour le traitement des eaux.

## Références

- [1] : Les énergies : l'eau source et facteur de vie paris. Agence de coopération culturelle et technique. 1980.
- [2] : Djellabi Ridha, Contribution de la photocatalyse à l'élimination des polluants industriels ; Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar – Annaba, 2015.
- [3] : Zeng, Z.W., Tan, X.F, Liu, Y.G et al. Comprehensive adsorption studies of doxycycline and ciprofloxacin antibiotics by biochars prepared at different temperatures. *Frontiers in Chemistry*, 2018, 6, 1-11.
- [4] : Eckenfelder.Ww –Gestion des eaux usées urbaines et industrielles, technique et documentation, LAVOISIERR Paris, Edition 1982.
- [5]: Owa, F.D. Water Pollution: Sources, Effects, Control and Management. *Mediterranean journal of social sciences*, 2013 vol. 4, no 8, p. 65.
- [6]: Kenneth M. Vigil..«Clean Water» an introduction to waterquality and water pollution control, 2ndedition, Environmental Engineer, Oregon State University Press Corvallis. 2003
- [7] : Mekhalif Faiza , Réutilisation des eaux résiduaires industrielles épurées comme eau d'appoint dans un circuit de refroidissement, Mémoire de Magister, 2009.
- [8] : Roque.Fondement théoriques du traitement biologique des eaux volume 1,2 édition. Technique et documentation. Lavoisier Paris.1980 P : 132-145.
- [9] : T. Les eaux et leurs effets subtils sur l'environnement 2012.
- [10] : Chebli Derradji, Traitement des eaux usées industrielles: Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique, Thèse de Doctorat, 2012.
- [11] : Mekhalif Faiza , Réutilisation des eaux résiduaires industrielles épurées comme eau d'appoint dans un circuit de refroidissement, Mémoire de Magister, 2009.
- [12] : Perrin, R, Pscharff, J «chimie industrielle» ,2èmEdition, Paris 1999 (pp.661-679).

- [13] : Guechi El-Khamissa, «Enlèvement de colorants à partir de solutions aqueuses par des matériaux sorobans non conventionnels et à faible coût », Thèse De Doctorat, Université Badji Mokhtar –Annaba, année 2013.
- [14] : Khaoula Sehailia & Fatma Talbi, Etude d'adsorption du Rouge Congo en phase aqueuse sur les feuilles de palmier, Mémoire de master, Université Kasdi Merbah Ouargla, 2019, page 4,6,16,17,19.
- [15] : Mr Lamri Naidja, Elimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption, Magister en chimie, Université Mentouri de Constantine, 2010, page 9,10,11,26,27,29,31,32.
- [16] : Samira Guendouz, Biosorption des colorants textiles, Ecarlate Solophényl BNLE et Vert Cibacron par la biomasse sèche de lentilles d'eau, thèse de doctorat, Université de Badji Mokhtar Annaba, 2014, page 18.
- [17]: Sanacha A.O'Ryan R. Perez O.the removal of arsenic from drinking water and associated costs: the Chilean case, Interdisciplinary perspectives on drinking water risk assessment and management, (Proceedings of the Santiago Symposium, September 1998),IAHS publ.260,p,17-25.
- [18] : Arar Soumia, Adsorption du colorant jaune d'alizarine sur différents biomateriaux, Mémoire de master, Université Larbi Ben M'hidi Oum el bouaghi, 2015/2016, page 9,24,25,27.
- [19] : Harrlekas F. Couplage des Procédés Membranaires aux Techniques Physico-Chimiques ou Biologiques pour le Traitement des Rejets Liquides de l'Industrie de Textile. Thèse: Université cadi Ayyad de Marrakech et de l'Institut Natinal Polytechnique. Lorraine, 2008.
- [20] : Mokhibi Yasmina, Réalisation d'un prototype expérimental d'un réacteur photocatalytique pour une éventuelle utilisation dans les procédés de dépollution, Mémoire de Magister, Université Kasdi Merbah Ouargla, 2011.
- [21] : D. Marouf, “ Etude des méthodes de synthèse et les caractéristiques des mâtereaux utilisé en photocatalyse” thèse de master, faculté des sciences exacte informatique, Dép. de chimie, Université Mohamed Seddik Benyahia, 2020.

- [22] : H. boukrik, et A. khalefallah, “ Dégradation des colorant organique par procédés d’oxydation avancée en phases homogène et hétérogène” thèse de mastère, faculté Science et technologie, département génie des procédés, université de Mohammed sedik ben Yahia, 2019.
- [23] : Guergour S. Elimination des polluants organiques contenus dans les eaux usées par Electro-Fenton. Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas, Setif-1,2014 79.
- [24]: Boukhenoufa A., Bouhelassa M., Zoulalian A. Photocatalytic Degradation of Solophenyl Red 3 BL in an Aqueous Suspension of Titanium Dioxide. Journal of Advanced Chemical Engineering, 1, 8. 2011.
- [25]: Nam S., Renganathan V., Tratnyek P.G. Substituents effects on azo dye oxidation by the Fe<sup>3+</sup> -EDTA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system. Chemosphere, 2001 p: 59-65.
- [26] : Herrmann J. M., 2010. Environmental photocatalysis: Perspectives for China, Institut de Recherches sur la Catalyse et l’Environnement de Lyon, Université Lyon1. France. 53, 1831-1843.
- [27]: Zeghioud H., Khellaf N., Djelal H., Amrane A., Bouhelassa M., 2016. Photocatalytic Reactors Dedicated to the Degradation of Hazardous Organic Pollutants: Kinetics , Mechanistic Aspects , and Design- A Review. Chemical Engineering Communications, 203, 1415–1431.
- [28]: Simon Ing. J. C., Dauby Ir B., Nonet Ir S., Gramme., Cebedeau. Evaluation de l’efficacité de l’oxydation avancée par photocatalyse hétérogène UV/TiO<sub>2</sub> sur un effluent industriel contaminé par des composés organiques non biodégradables (colorants),2008.
- [29] : Helali S. Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l’eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A/UV-B) , Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard lyon1. France, 2012 p: 196.
- [30]: Ahmed S., Rasul M., Martens W.N., Richard B., Hashib M. A. Advances in Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Phenols and Dyes in Wastewater: A Review, 2010 p:27.

- [31]: Robinson et al. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresour Technol* 77, 2001 247-55.
- [32] : N.Ghalmi et A. Sifer, Essais d'adsorption du phénol et du cuivre sur charbon actif valorisé à base de grignon d'olives ". Mémoire d'Ingéniorat, Boumerdès.2006.
- [33] : S. Moreau, "L'adsorption et l'environnement ". ENS.2003.
- [34]: Sohi, S. P. Carbon storage with benefits. *Science* 338, 2006.
- [35]: Laird, D., Fleming, P., Wang, B., Horton, R. et Karlen, D. Biochar impact on nutrient leaching from a Midwestern agricultural soil. *Geoderma*. 2010 158: 436-442.
- [36]: Lima, H.N., Schaefer, C.E.R., Mello, J.W., Gilkes, R.J. et Ker, J.C. Pedogenesis and preColombian land use of «Terra Preta Anthrosols («Indian black earth») of Western Amazonia. *Geoderma*. 2002 110: 1-17.
- [37] : Mustin.M. Le biochar : Rôle agronomique et environnemental; XXIème Rencontres Professionnelles RITTMO Biomasses énergie: Biochar, 2013.
- [38] : Johannes Lehmann, Stephen Joseph. Biochar for environmental management: Science, London, 2009, 415 p, ISBN: 978-1-84407-658-1.
- [39] : Boutarène H, Djellouli S. Caractérisation et propriétés d'un adsorbant obtenu à partir de l'activation des boues d'épuration. Mémoire Master: Université Dr Moulay Tahar.SAIDA, 2015- 2016.
- [40] : M Douadi. Etude de l'adsorption d'une eau polluée par des hydrocarbures sur charbon actif, Mémoire Master Académique, Université Kasdi Merbah Ouargla, (2017).
- [41]: Keech,O., Carcaillet, C., Nilson, M. C. Adsorption of Allelopathic compounds by woodderived charcoal: The role of wood porosity, *Pant soil*, 2005, 272, 291-300.
- [42]: Byrne, C.e., Nagle, D.c. Carbonization of wood for advanced materials applications. *Carbon* 1997 35, 259–266.
- [43]: Downie, A., Crosky, A., Munroe, P. Physical properties of Biochar. In *Biochar for Environmental Management*, ed, Lehmann, J., and Joseph, S., London: Earthscan publications, 2009, 12-32.

- [44]: Prins, R., Wayne, T., Marier, J., Geoff, A., Tim, C., Brandon, D. Design, Construction, and Analysis of A Farm-Scale Biochar Production System, *Catalyzing Innovation*, 2011, 24-26.
- [45]: Lehmann, J. Bio-energy in the black. *Frontiers in Ecology and the Environment* 5, 2007 381–387.
- [46]: Liang, B., Lehmann, J., Solomon, D., Grossman, J., O’Neill, B., Skyemstad, J. O., Theis, J., Luizao, F. J., Peterson, J., and Neves, E. G. Black Carbon Increases Cation Exchange Capacity in Soils, *Soil Science Society of America Journal*, 2006, 70, 1719-1730.
- [47] : Lian-ming, S, Meunier, F, Adsorption - Aspects théoriques. *Technique d’ingénieur*, j2730, 2003.
- [48] : Boukhari.B. Fabrication et application du charbon actif à partir des noyaux des dattes. Mémoire de magister : Génie de l’environnement, Biskra : Université Mohamed Khider–Biskra, 2015, 33p.
- [49] : Sedira. N, Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes, Thèse de Magister en chimie physique et analytique, université de Mohamed Chérif Massaaadia Souk-Ahras, 2013.
- [50] : Benamraoui F, Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l’agriculture, Thèse de Magister en génie chimique, Université Ferhat Abbas Setif-1 UFAS (ALGERIE), 2014.
- [51] : Nemchi F, Modification physico-chimique de deux algues marines *Ulve Lactuca* et *Cystoseira Stricta* en vue de l’élimination par adsorption du bleu de méthylène, thèse de magister en environnement et climatologie, université d’Oran. 2006.
- [52] : Ayral C. Thèse pour l’obtention du grade de Docteur de l’Université de TOULOUSE ; élimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur le charbon actif, 2009, chap1 p8 et 9.
- [53] : Rahmani Abdellah,incorporation des nanoparticules, thèse, Université Larbi Ben M’ hidi, D’Oum el Bouaghi ,2021, p20.

- [54]: G.Korotcenkov, Metaloxides for solid-state gas sensors: What determines our Choice, Materials Science and Engineering, Journal Article B: 1, 2007.
- [55] : Cyril Tropis, Analyse et Optimisation des performances d'un capteur de gaz à base de SnO<sub>2</sub> nano particulaire : Application à la détection de CO et CO<sub>2</sub>, Université Toulouse III – Paul Sabatier, 2009.
- [56]: P.T. Moseley BCT: Solid states gas sensors. Book. 1987.
- [57] : Berhal Mohamed , Élaboration et caractérisation d'un composite oxyde de fer/pyrochlore de formule Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bi<sub>1.5</sub>Sb<sub>1.5</sub>CuO<sub>7</sub> : Application catalytique, mémoire , Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf ,2017.
- [58]: I. Ezema et al, Department of Physics & Astronomy University of Nigeria p151.
- [59] : Kevin Laurent, Etude expérimentale de la microstructure et des propriétés électriques et optiques de couches minces et de nano fils d'oxydes métalliques ( $\delta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et ZnO) synthétisés par voie électrochimique, thèse, Université Paris-Est ,2008.
- [60] : Jules Pelouze, Edmond Fremy, Abrégé de chimie, livre, Volume 2 De 1878 - 331 pages, 1878.
- [61] : H Ibrahim . Y Ouazine , Utilisation De La Spectrophotométrie UV-Visible Pour L'étude De L'extraction Solide-Liquide Du Thym, Mémoire Master, Université A.Mira-Bejaia, 2014.
- [62]: A .Horn «Spectroscopy for surface science» Vol 3, Issue 5, p 458–466, 1998.
- [63]: A.Lecloux« Catalysis science and technology ». John R. Anderson, Michel Boudart Vol1 p309.
- [64] : Seyni.A, Propriétés physico-chimiques et d'usage de matériaux composites à charge dégradable produits par co-broyage .Thèse de doctorat. Université de Toulouse 2008.
- [65] : Z. gammouda, Effet de plasmas des ions d'argon (Ar<sup>+</sup>) sur l'interaction entre des couches minces réfractaires et des substrats en acier, mémoire magister, université. K.M. Ouargla. 2010.
- [66] : Bougdah Nabil, « Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite», Mémoire de Magister, l'Université 20 Août 55, Skikda, 2007.

- [67]: S.B.Wang, Z.H. Zhu, A. Coomes, F. Haghseresht, G.Q. Lu « The physical and surface chemical characteristics of activated carbons and the adsorption of methylene blue from waste water » J. Coll. Inter. Sci. 284 (2), 2005, 440-446.
- [68]: S. S. Barton « The adsorption of methylene Blue by active carbon » Carbon 25, 1987, 243-350.
- [69]: S. Aerdizzone, G. Gabrielli, P. Lazzari « Adsorption of methylene blue at solid/liquid and water/air interfaces » Colloid Surface 76, 1993, 149-157.
- [70]: C. Kaewpravit, E. Hequet, N. Abidi, J.P. Gurlot, « Quality measurements. Application of methylene blue adsorption to cotton fiber specific surface area measurements. Part I. Methodology » J. Cotton. Sci. 2, 1998 164-173.
- [71]: Merabet, S., "Traitement Des Eaux Par Photocatalyse (UV/TiO<sub>2</sub>)": Éditions universitaires européennes, 2017.
- [72]: Fouzi, A., "Détoxification Des Eaux Usées Urbaines Par Photocatalyse Solaire". Thèse de doctorat université de Lorraine et de L'Université de Carthage, 2016.
- [73]: S.Messeaouda, Etude De La Capacité De Rétention Et D'élimination Des Cations Métalliques Par Des Adsorbants Naturels, Thèse De Doctorat, Université De Mustapha Stambouli, Mascara, 2015.
- [74]: Renata, K., Boštjan. K., Goran. D., Jože. D., Albin. P., "Simple synthesis of anatase/rutile/brookite TiO<sub>2</sub> nanocomposite with superior mineralization potential for photocatalytic degradation of water pollutants". Applied Catalysis B: Environmental.2016, 181: p. 465-474.
- [75]: M.A. Ibrahim, M.A. Khamirul, S. Elias, M.A. Alibe, Z. M. H. Mohd, The Influence of Calcination Temperature on Structural and Optical Properties of ZnO Nanoparticles via Simple Polymer Synthesis Route, Science of Si ntering.2017, 49, 263-275.