



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de L'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université 20 août 1955 -SKIKDA

Faculté de Technologie
Département de Pétrochimie

Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

Master

Filière : Industries Pétrochimiques

Spécialité : Génie Pétrochimique

Thème:

**Dégradation du Cristal Violet par ZnO/TiO₂-CaAlg :
Approches Combinées d'Adsorption, Photocatalyse et
Procédés d'Oxydation Avancée**

Réalisé par:

M^{lle} CHETTI Kenza

M^{lle} BOUCHEHIT Inès

Encadré par:

M^{me} AMMOUCHI Nesrine

M^{lle} BOUZENAD Nawal

Année Universitaire 2023/2024

Remerciements

Nous tenons avant tout à exprimer notre profonde gratitude envers le Bon Dieu pour nous avoir accordé la patience, le courage et la volonté, ce qui nous a permis de réaliser ce travail dans les meilleures conditions.

*Nous remercions en premier lieu notre encadreur Madame **AMMOUCHI Nesrine** pour la confiance qu'elle nous a accordée en acceptant de nous encadrer et pour les précieux conseils qu'elle nous a donnée pour accomplir ce travail.*

*Nous tenons à remercier très sincèrement notre Co-encadrante Mademoiselle **BOUZENAD Nawel** pour ses conseils, sa disponibilité et de nous avoir formées à la recherche et à la maîtrise des techniques de laboratoire.*

*Nous remercions également la doctorante en génie de l'environnement à l'Université de Skikda Mademoiselle **HAMROUCHE Nada** pour son aide, sa disponibilité et le soutien morale qu'elle nous a accordée tout au long de ce travail.*

*Nous tenons à remercier l'ingénieure de laboratoire Mademoiselle **SLAMA Hamida** de nous avoir bien accueillies.*

Nous remercions vivement tous les membres du jury qui ont acceptés d'examiner notre travail de mémoire de fin d'étude.

Aussi nos remerciements s'adressent à l'ensemble des enseignants du département de Pétrochimie de l'université 20 Août 1955 de Skikda et surtout nos enseignants durant notre cursus universitaire.

Pour terminer, nous remercions toutes les personnes qui ont participées, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail ; un grand merci à tous.

Dédicace

Du tout profond de mon cœur, je dédie ce travail à tous ceux qui sont chers.

À ma chère Maman,

À ma mère, mon exemple et source d'inspiration, Pour tous tes sacrifices et tes prières incessantes qui m'ont soutenu tout au long de ce parcours. Ce mémoire témoigne de ma profonde gratitude pour ton amour, ta force et ton dévouement sans faille. Merci d'avoir été là pour moi, illuminant chaque étape de ma vie par ta force inspirante et ton amour infini. Tes sacrifices resteront gravés dans mon cœur pour toujours.

À l'âme de mon cher Papa,

À mon père, dont l'âme bienveillante continue de m'accompagner dans cette étape importante de ma formation. Bien que tu ne sois plus physiquement présent depuis mes trois ans, ton souvenir et ton influence demeurent vivants, me guidant avec force et détermination. Ce travail est un hommage à ton amour éternel.

À mes chères Sœurs,

À mes sœurs Hanna et Malek, Pour votre présence constante et vos encouragements inestimables qui ont illuminé chaque étape de ce parcours. Votre soutien et votre amour ont été une source de force et de motivation inépuisable. Merci d'être l'épaule sur laquelle je peux toujours compter. Je vous dédie ce travail en reconnaissance de tout ce que vous avez fait pour moi.

À ma famille,

Ce mémoire est dédié à vous tous pour votre soutien et votre amour infini. Vous avez été ma force et ma motivation tout au long de ce parcours. Chaque réussite est aussi la vôtre, car c'est grâce à vous que j'ai pu accomplir ces réalisations. Merci d'être toujours à mes côtés, de m'encourager et de croire en moi.

À mes chers Amis,

Votre amitié précieuse et votre soutien ont été une source constante de joie et de réconfort tout au long de ce parcours. Merci pour toutes les fois où vous avez été à mes côtés, me soutenant dans les moments difficiles et célébrant avec moi dans les moments de joie. Merci pour rendre cette expérience académique plus significative. Cette réussite est aussi la vôtre.

À ma chère Binôme,

À mon binôme et meilleure amie depuis nos 6 ans, ton encouragement et ta présence ont été des piliers sur lesquels j'ai pu compter. Ce mémoire est dédié à notre longue amitié et à toutes les aventures que nous avons partagées. Merci d'être toujours là pour moi.

CHETTI Kenza

Dédicace

En ce moment particulier dans ma vie je tiens à dédier ce travail à A tous ce qui me sont chers.

À mes chers parents,

La lumière de ma vie, ma raison d'être, ma force et ma joie. À ceux qui m'ont tout donné sans rien en retour. À mes chers parents ; votre amour, soutien inconditionnel et vos encouragements constants m'ont permis de réaliser cette étude. Vous avez toujours cru en moi et m'avez soutenu dans les moments de doute. J'oublierai à jamais vos sacrifices, c'est je suis là aujourd'hui c'est grâce à vous. Merci infiniment.

À ma chère grand-mère,

À ma chère grand-mère, dont l'amour, la douceur et la bienveillance ont profondément marqué ma vie. Vous avez été un modèle de résilience et de générosité, et votre souvenir continue de guider chacun de mes pas. Merci pour tout ce que vous avez fait pour moi. Votre influence et votre héritage vivent en moi chaque jour.

À mes chères tantes,

Vos encouragements, vos paroles bienveillantes et vos gestes attentionnés m'ont toujours réconforté et motivé pour surmonter les obstacles. Je suis reconnaissante de tout ce que vous avez fait pour moi. Merci du fond du cœur.

À mes chères cousines,

Vous êtes bien plus que des cousines pour moi ; vous êtes mes sœurs de cœur. Votre présence joyeuse, vos conseils précieux et votre soutien

inconditionnel ont enrichi ma vie d'une manière que je ne saurais exprimer. Ce mémoire est dédié à vous, en reconnaissance de notre lien spécial et de toutes les fois où vous avez été mes confidentes, mes conseillères et mes amies. Merci pour chaque moment partagé, chaque rire partagé et chaque épreuve surmontée ensemble. Vous êtes une source infinie de bonheur et d'inspiration dans ma vie.

À mes chers amis,

Votre amitié précieuse et votre soutien ont été une source constante de joie et de réconfort tout au long de ce parcours. Merci pour toutes les fois où vous avez été à mes côtés, me soutenant dans les moments difficiles et célébrant avec moi dans les moments de joie. Merci pour rendre cette expérience académique plus significative. Cette réussite est aussi la vôtre.

À ma chère Binôme,

À mon binôme et meilleure amie depuis nos 6 ans, ton encouragement et ta présence ont été des piliers sur lesquels j'ai pu compter. Ce mémoire est dédié à notre longue amitié et à toutes les aventures que nous avons partagées. Merci d'être toujours là pour moi.

BOUCHEHIT Inès.

Table des matières

Table des matières

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction générale..... 1

Chapitre I : Généralités sur les nanoparticules

I.1. Introduction..... 4

I.2. Définition des nanoparticules..... 4

I.3. Type des nanoparticules..... 6

I.3.1. Nanoparticules naturelles 6

I.3.2. Nanoparticules produites par l'homme de façon non intentionnelle..... 6

I.3.3. Nanoparticules produites par l'homme de façon intentionnelle..... 6

I.4. Classification des nanoparticules 7

I.4.1. Nanoparticules organiques 7

I.4.1.1. Système micellaire/lipidique 7

I.4.1.2. Nanoparticules à base de polymères..... 8

I.4.1.3. Les nanotubes de carbone et Les fullerènes 9

I.4.2. Nanoparticules inorganiques 10

I.4.2.1. Puits quantiques 10

I.4.2.2. Nanoparticules d'oxyde de fer magnétique et super-magnétique..... 11

I.4.2.3. Nanoparticules de diamants photoluminescents 11

I.4.2.4. Sondes Raman 11

I.5. Propriétés des nanoparticules..... 11

I.6. Application des nanoparticules 12

I.7. Méthodes de synthèse des nanoparticules..... 14

I.7.1. Procédés par voie physique 14

I.7.2. Procédés par voie chimique..... 15

I.7.3. Procédés par voie mécanique	15
I.8. Conclusion	15

Chapitre II : Généralités sur les procédés de traitement des eaux

II.1. Introduction	17
II.2. Généralités sur les colorants	17
II.2.1. Définition d'un colorant.....	18
II.2.2. Classification des colorants.....	18
II.2.3. Utilisation des colorants.....	18
II.2.4. Impact des colorants sur l'environnement et la santé humaine	19
II.2.4.1. Sur l'environnement.....	19
II.2.4.2. Sur la santé humaine.....	19
II.3. L'Adsorption	20
II.3.1. Bref historique du phénomène d'adsorption.....	20
II.3.2. Définition de l'adsorption	20
II.3.3. Mécanisme de l'adsorption	20
II.3.4. Différents types d'adsorption.....	21
II.3.4.1. Adsorption physique (ou physisorption)	21
II.3.4.2. Adsorption chimique (ou chimisorption)	22
II.3.5. Facteurs influençant l'adsorption.....	22
II.3.6. Modèles d'isothermes d'adsorption	23
II.3.7. Application de l'adsorption.....	24
II.4. La Photocatalyse	24
II.4.1. Définition de la photocatalyse.....	24
II.4.2. Principe de la photocatalyse.....	25
II.4.3. Facteurs influençant la photocatalyse	26
II.4.4. Application de la photocatalyse	26
II.4.5. Avantages de la photocatalyse	26

II.4.6. Types de la photocatalyse	27
II.4.6.1. La photocatalyse homogène	27
II.4.6.2. La photocatalyse hétérogène	27
II.5. Les procédés d'oxydation avancées (POA)	27
II.5.1. Définition du POA	27
II.5.2. Principe du POA	28
II.5.3. Principaux types des POA	28
II.5.4. Facteurs influençant le POA	28
II.5.5. Avantage du POA	29
II.6. Conclusion	29

Chapitre III : Matériels et méthodes

III.1. Introduction	31
III.2. Matériels et produits utilisés	31
III.3. Cristal violet	31
III.3.1. Propriétés physico-chimiques	31
III.3.3. Utilisation de cristal violet	32
III.3.4. Toxicité de cristal violet	33
III.3.5. Choix du colorant	33
III.4. Analyse par spectrophotométrie UV-visible	33
III.4.1. Principe	34
III.4.2. Appareillage	34
III.4.3. Loi de Beer-Lambert	35
III.4.4. Traçage de la courbe d'étalonnage	35
III.5. Extraction de l'alginate	36
III.5.1. Présentation de la région de collecte du matériel végétale	36
III.5.2. Identification des algues	37
III.5.3. Préparation du matériel végétale	37

III.5.4. Extraction des alginates	38
III.6. Protocole expérimentale	38
III.6.1. Procédure de Préparation du $\text{TiO}_2/\text{ZnO}-\text{CaAlg}$	38
III.6.2. Préparation de la solution mère de CV	39
III.6.4. Préparation de la solution de peroxyde d'hydrogène	40
III.6.6. Essai d'adsorption suivie de photocatalyse	41
III.6.7. Essai d'adoption suivi de photocatalyse et POA	41
III.6.8. La capacité d'adsorption.....	41
III.6.9. Le rendement d'adsorption du colorant.....	42
III.6.10. Effet de la concentration initiale de la solution	42
III.6.11. Effet de la masse du catalyseur.....	42
III.6.12. Effet de la variation du volume de H_2O_2	43
III.6.13. Effet du pH initial de la solution.....	43
III.6.14. Étude du Point de Charge Nulle (pHPCN)	43
III.7. Conclusion.....	43

Chapitre IV : Résultats et discussions

IV.1. Introduction.....	46
IV.2. Optimisation des conditions opératoires	46
IV.2.1. Effet de la concentration initiale et le temps de contact.....	46
IV.2.2. Effet de la masse du catalyseur	48
IV.2.3. Effet de la variation de H_2O_2	50
IV.2.4. Effet du pH initial de la solution	51
IV.2.5. Poin de charge zéro (pH_{PZC})	52
IV.3. Modélisation des isothermes de la photodégradation et l'adsorption du colorant CV ...	54
IV.3.1. Modèle de Langmuir	54
IV.3.2. Modèle de Freundlich.....	54
IV.4. Modélisation de la cinétique de la photodégradation du colorant CV	58

IV.4.1. Validation des modèles cinétiques	58
IV.4.1.1. Modèles cinétiques du pseudo-premier ordre et du pseudo-second ordre.....	58
IV.5. Conclusion	61
Conclusion générale	63
Perspectives	65
Liste des références bibliographique	
Résumé	

Liste des figures

Figure I.1 : Gammes de tailles des nanoparticules comparés à celles des principales structures chimiques et biologiques	6
Figure I.2 : Représentation d'un liposome, vésicule constituée d'un cœur aqueux entouré d'une couronne lipidique	7
Figure I.3 : Représentation d'une micelle, structure polymère de forme sphérique dont le cœur est hydrophobe et la couronne hydrophile	8
Figure I.4 : Différentes formes de balles (A) Fullerènes/Buck C60 et(B) C70.	9
Figure I.5 : Structure de base des nanoparticules inorganiques	10
Figure I.6 : Représentation schématique et visuelle d'un point quantique	11
Figure I.7 : Représentation schématique des deux types de préparation de nanoparticules « Bottom up» et « Top down »	14
Figure II.1 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux	21
Figure II.2 : Classifications des isothermes d'adsorption selon Giles et ses collaborateurs .	23
Figure II.3 : Le processus photocatalytique adopté par la littérature	25
Figure II.4 : Schéma du mécanisme de dégradation photocatalytique à la surface d'une nanoparticule de TiO ₂	25
Figure III.1 : Poudre de cristal violet.....	31
Figure III.2 : Spectrophotomètre UV-Visible de marque « SHIMADZU ».....	34
Figure III.3 : Schéma de principe d'un spectrophotomètre UV-Visible	35
Figure III.4 : Courbe d'étalonnage du Cristal Violet.....	36
Figure III.5 : Représentation géographique la Péninsule de Garda.....	36
Figure III.6 : Les espèces identifiées <i>Cystoseira compressa</i> (A) , <i>Sargassum vulgare</i> (B). ...	37
Figure III.7 : Les étapes d'extraction des alginates.....	38
Figure III.8 : Les étapes de formation des billes de ZnO/TiO ₂ -CaAlg.	39
Figure III.9 : Préparation de la solution mère du cristal violet.....	40
Figure IV.1 : Effet de la concentration initiale en fonction de temps sur l'élimination du colorant CV sur 3 différents catalyseurs.	47
Figure IV.2 : Effet de la masse du catalyseur sur la photodégradation et l'adsorption du CV par 2g ZnO/1g TiO ₂ -CaAlg. (V _{solution} = 300 ml, C _{solution} = 50 ppm, t = 70 min).....	49
Figure IV.3 : Effet de la variation du volume de H ₂ O ₂ sur la photodégradation et l'adsorption du cristal violet par 2g ZnO/1g TiO ₂ -CaAlg.(V solution = 300 ml, C solution = 50 ppm, m =	

0.1 g, t = 70 min).....	50
Figure IV.4 : Effet du pH sur la photodégradation et l'adsorption du cristal violet par 2g ZnO/1g TiO ₂ -CaAlg (V _{solution} = 300 ml, C _{solution} = 50 ppm, m = 0.1 g, V (H ₂ O ₂) = 1.5 ml, t = 70 min)	51
Figure IV.5 : Point de charge zéro (pHPZC) des nanoparticules-CaAlg.....	53
Figure IV.6 : Modélisation des isothermes de la photodégradation et l'adsorption du colorant CV.	56
Figure IV.7 : Modélisation cinétique de la photodégradation et l'adsorption du colorant CV dans les trois concentrations.....	59

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Définition de « Nanoparticule » et « Nanomatériel »	5
Tableau I.2 : Evolution des propriétés des particules à l'échelle nanométrique	12
Tableau I.3 : Applications des nanoparticules et des nanomatériaux en fonction des secteurs d'activité	13
Tableau II.1 : Classification des colorant.	18
Tableau II.2 : Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique	22
Tableau III.1 : Propriétés physico- chimique de cristal violet	32
Tableau IV.1 : Paramètres dérivés des modèles isothermes (Langmuir et Freundlich).	57
Tableau IV.2 : Résultats statistiques de l'application des modèles cinétiques (PPO et PSO).	60

Liste des abréviations

- **NP** : Nanoparticule ;
- **Nm** : Nano mètre ;
- **ISO** : International Organization for Standardization ;
- **ASTM** : American Society of Testing and Materials ;
- **NIOSH** : National Institute of Occupational Safety and Health ;
- **SCCP** : Scientific Committee on Consumer Products ;
- **BSI** : British Standards Institution ;
- **BAuA** : Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin ;
- **Å** : Ångström ;
- **PLA** : Polylactide ;
- **PGA** : Polyglycolide ;
- **PCL** : Polycaprolactone ;
- **PLGA** : Polylactic-co-glycolic acid;
- **CNT** : Nanotubes de carbone ;
- **IRM** : Imagerie par résonance magnétique ;
- **NV** : Nitrogen vacancy ;
- **CVD** : Chemical Vapor Deposition ;
- **PVD** : Physical Vapor Deposition ;
- **POA** : Procédé d'oxydation avancée ;
- **pH** : Potentiel d'hydrogène ;
- **H⁺** : Proton ;
- **e⁻** : électron ;
- **Eg** : Énergie de gap ;
- **BV** : Bande de valence ;
- **BC** : Bande de conduction ;
- **h** : Rapport d'hydrolyse ;
- **°C** : Degré Celsius ;
- **UV** : Ultra-Violet ;
- **CV** : Cristal violet ;
- **Alg** : Alginate ;
- **λ** : Longueur d'onde ;
- **R²** : Coefficient de corrélation ;
- **Ppm** : Partie par million ;
- **PPO** : Pseudo premier ordre ;
- **PSO** : Pseudo second ordre ;

Introduction générale

Introduction générale

Introduction générale

La pollution des ressources en eau est aujourd'hui une problématique environnementale critique à l'échelle mondiale. Elle résulte principalement de l'utilisation massive de polluants organiques et minéraux provenant d'activités agricoles, urbaines et industrielles [1]. Parmi ces polluants, les colorants synthétiques utilisés dans l'industrie du textile sont particulièrement préoccupants [2]. Ces colorants, tels que le cristal violet, sont souvent toxiques et difficiles à dégrader. Ils constituent une source majeure de contamination des eaux, causant des dégâts significatifs à la faune et à la flore aquatiques [3]. Leur persistance et leur toxicité posent des risques importants pour les écosystèmes et la santé humaine, ce qui rend nécessaire la mise en place de méthodes de traitement efficaces pour limiter leur impact environnemental [4].

Dans le but de réduire et d'améliorer la qualité des rejets des eaux usées contenant des colorants, des techniques avancées ont été développées utilisant des nanoparticules qui se révèlent être des outils prometteurs grâce à leurs propriétés physico-chimiques uniques, leur petite taille et leur grande surface spécifique [5]. Les nanoparticules à base d'oxydes métalliques, ont démontré une efficacité notable dans l'élimination des colorants des milieux aqueux. Intégrées aux procédés physico-chimiques de traitement des eaux tels que l'adsorption, la photocatalyse et les procédés d'oxydation avancée (POA) [6]. L'adsorption permet de piéger les molécules de colorant sur des surfaces solides [7], tandis que la photocatalyse utilise la lumière pour activer des catalyseurs qui dégradent les polluants [8]. Les procédés d'oxydation avancée, quant à eux, génèrent des radicaux libres très réactifs capables de minéraliser les substances organiques complexes [9]. La combinaison de ces techniques avec l'utilisation de nanoparticules peut ainsi offrir des solutions innovantes pour l'élimination efficace du cristal violet des eaux polluées.

Notre étude a pour but, d'étudier la dégradation du colorant cristal violet par adsorption, photocatalyse et procédés d'oxydation avancées sur le catalyseur ZnO/TiO₂-CaAlg. Les conditions opératoires tel que : la concentration initiale du colorant, la masse du catalyseur, la variation du volume de H₂O₂ ainsi que le pH initial de la solution ont été optimisées. Ce travail se compose principalement de deux parties :

Partie A : Une étude bibliographique détaillée, comprenant :

Introduction générale

- **Chapitre I** : Une revue sur les nanoparticules.
- **Chapitre II** : Une recherche sur les colorants ainsi que les méthodes de traitement des eaux contaminées employées dans cette étude.

Partie B : Une étude expérimentale, comprenant :

- **Chapitre III** : Une présentation du polluant CV, des méthodes d'analyse et des protocoles expérimentaux.
- **Chapitre IV** : Une interprétation des résultats expérimentaux obtenus.

Et se terminera par une conclusion de tous ces résultats et des perspectives future de cette étude.

Chapitre I

I.1. Introduction

Depuis quelques dizaines d'années, on entend de plus en plus parler des nanoparticules (NP) qui sont des structures composées de quelques centaines à quelques milliers d'atomes. En raison de leur taille extrêmement réduite, allant de 1 à 100 nanomètres, leurs propriétés physiques et chimiques diffèrent considérablement de celles des matériaux classiques. Cette dimension nanométrique confère aux nanoparticules des caractéristiques uniques. Leur champ de développement est vaste et prometteur, couvrant des domaines comme la médecine, l'énergie, et surtout l'environnement. En environnement, elles offrent des solutions innovantes pour la dépollution et le traitement des eaux usées, permettant de capturer et de neutraliser des polluants à des niveaux de concentration très faibles, rendant ces procédés plus efficaces que les méthodes traditionnelles.

I.2. Définition des nanoparticules

Les nanoparticules sont très variées, dans leurs formes, leurs compositions chimiques, et plus généralement leurs propriétés physiques et chimiques. Il existe donc également des variations dans leur définitions, et tous les textes ne s'accordent pas à ce sujet. Mais la définition la plus communément admise concerne leur taille : comme sur le nom indique, les nanoparticules sont des particules microscopiques, dont la taille est comprise entre 1 et 100 nanomètres (1 nm valant 10^{-9} ; c'est l'ordre d'une molécule) [1,2].

Tableau I.1 : Définition de « Nanoparticule » et « Nanomatériel » [12].

Définition	Nanoparticule	Nanomatériel
ISO (International Organisation for Standardisation).	Une particule de taille de 1 à 100nm en diamètre.	
ASTM (American Society of Testing and Materials).	Une particule ultrafine dont la longueur à 2 ou 3 endroits est de 1 à 100nm.	
NIOSH (National Institute of Occupational Safety and Health).	Une particule de diamètre entre 1 et 100nm, ou une fibre de taille entre 1 à 100nm.	
SCCP (Scientific Committee on Consumer Products).	Au moins une dimension est de l'ordre du nanomètre.	Un matériel dont au moins un côté de la structure interne est de l'ordre du nanomètre.
BSI (British Standards Institution).	Toutes les dimensions où diamètres sont de l'ordre du nanomètre.	Un matériel dont au moins un côté de la structure interne est de l'ordre du nanomètre.
BAuA (Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin).	Toutes les dimensions où diamètres sont de l'ordre du nanomètre.	Un matériel composé d'une nanostructure ou une nano substance.

Par la suite, nous allons considérer en tant que nanoparticule toute particule de taille comprise entre 1 et 100nm (dans les 3 dimensions), dont des phénomènes uniques lui permettent de nouvelles applications tels que le domaine médicale, énergétique et surtout dans le domaine environnemental [13].

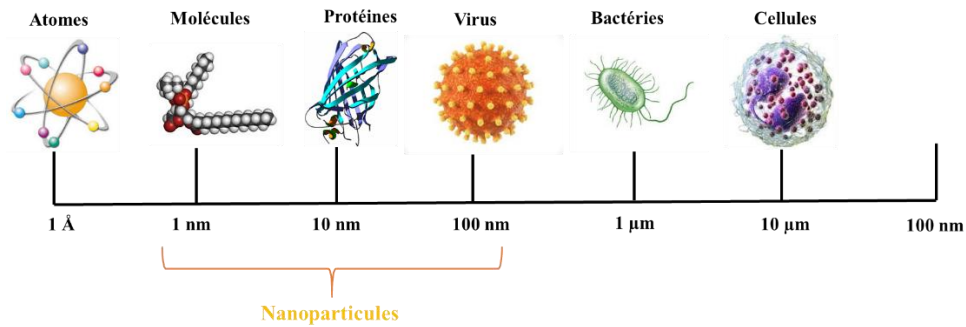


Figure I.1 : Gammes de tailles des nanoparticules comparés à celles des principales structures chimiques et biologiques [14].

I.3. Type des nanoparticules

Il existe trois types de sources d'émission ou de production des NP : une origine naturelle (éruptions volcaniques, incendies de forêts, pollution marine...) et une origine anthropogénique non intentionnelle (pollution industrielle, émissions Diesel, combustions diverses, pollution intérieure des bâtiments...) et une origine intentionnelle (NP manufacturées par l'industrie ou produites dans des laboratoires de recherche) [15].

I.3.1. Nanoparticules naturelles

Un grand nombre de nanoparticules d'origine naturelle sont présentes dans l'environnement résultent essentiellement des phénomènes de nucléation et de condensation des gaz et vapeurs dans l'atmosphère comme les fumées volcaniques, les incendies de forêt. Parmi elles, il existe Les imogolites et allophanes qui sont des aluminosilicates structurés à courte distance résultant de l'altération de verres et de cendres volcaniques [16].

I.3.2. Nanoparticules produites par l'homme de façon non intentionnelle

Résultent de produits de combustion (diesel, fumée de tabac, fumées domestiques, fumées industrielles, fumées de soudure...) et réactions « gaz-solide » dans l'atmosphère : gaz naturels ou provenant des émissions anthropiques [16].

I.3.3. Nanoparticules produites par l'homme de façon intentionnelle

Les nanoparticules produites intentionnellement par l'homme sont fabriquées dans des usines ou des laboratoires pour tirer parti de leurs propriétés uniques, différentes de celles des matériaux à l'échelle macroscopique. Ces nanoparticules incluent des métaux, des semi-

conducteurs et des oxydes métalliques, et sont utilisées dans divers domaines tels que la médecine, l'électronique et l'environnement. Leur production vise à améliorer les performances des matériaux et des dispositifs [17].

I.4. Classification des nanoparticules

Les NPs sont généralement classés en différentes catégories selon leur origine [18].

I.4.1. Nanoparticules organiques

Nanoparticules organiques inclus le système micellaire et lipidique, les nanoparticules à base de polymères et aussi les nanotubes de carbone et les fullerènes [19].

I.4.1.1. Système micellaire/lipidique

Récemment, les micelles polymériques de taille entre 10-200nm ont retenu l'attention en tant que véhicules de vectorisation du médicament. Les micelles polymériques sont formées par autoassemblage des copolymères consistant en 2 ou plusieurs chaînes polymériques à différents degrés de solubilité dans l'eau. Ces copolymères s'assemblent spontanément pour former une structure micellaire dans un milieu aqueux afin de minimiser l'énergie libre du système. Plus précisément, lors d'un contact direct avec de l'eau, la partie hydrophobe centrale minimise l'exposition au milieu aqueux, alors que la partie hydrophile forme l'enveloppe externe qui stabilise le centre de la micelle [11,12].

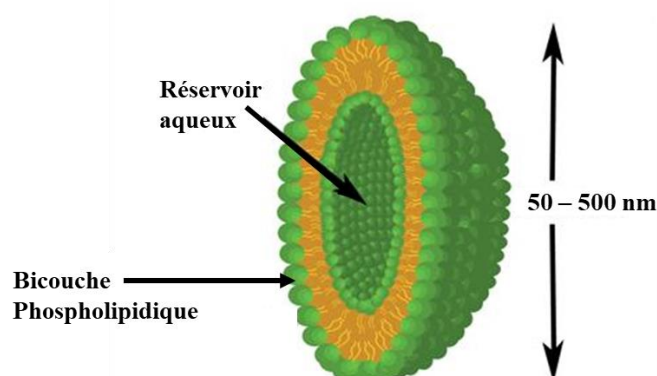


Figure I.2 : Représentation d'un liposome, vésicule constituée d'un cœur aqueux entouré d'une couronne lipidique [22].

Les liposomes se différencient des micelles par la présence d'une double couche lipidique délimitant un compartiment central hydrophile. Les micelles et les liposomes sont des NPs lipidiques qui permettent le transport de substances hydrophiles ou hydrophobes [23].

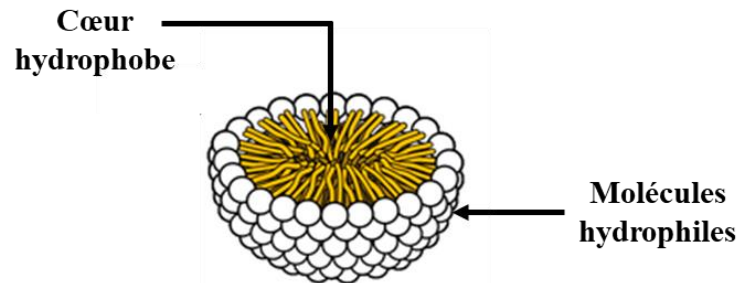


Figure I.3 : Représentation d'une micelle, structure polymère de forme sphérique dont le cœur est hydrophobe et la couronne hydrophile [24].

I.4.1.2. Nanoparticules à base de polymères

De nombreux polymères organiques courants peuvent être produits dans des dimensions nanométriques. Le chlorure de polyvinyle ou le latex ainsi produits, par exemple, peuvent être, dans certaines conditions, solubilisés ou modifiés chimiquement. Plusieurs de ces polymères organiques sont à même d'être préparés sous forme de nanofils, donnant lieu à leur utilisation dans l'élaboration de systèmes d'ultrafiltration en phase liquide ou gazeuse, ou comme senseurs notamment. Certaines nanofibres organiques biodégradables pourraient être utilisées en médecine pour la réingénierie tissulaire, la régénération osseuse ou encore pour contrôler le relargage de médicaments [25].

I.4.1.2.1. Polymères synthétiques

Les nanoparticules de polymères synthétiques comme le Polylactide (PLA), le Polyglycolide (PGA), la Polycaprolactone (PCL) et le copolymère Poly (lactic-co-glycolic acid) (PLGA) sont largement utilisées dans les systèmes de libération de médicaments en raison de leur biodégradabilité et de leur biocompatibilité. Ces nanoparticules peuvent encapsuler efficacement une variété de médicaments et peuvent être modifiées chimiquement pour améliorer leurs performances [26].

I.4.1.2.2. Biopolymères

Les nanoparticules de biopolymères comme le chitosane, l'alginate et l'acide hyaluronique sont également utilisées pour la délivrance de médicaments. Le chitosane,

dérivé de la chitine, présente des propriétés antimicrobiennes et une capacité de ciblage spécifique. L'alginate, extrait d'algues brunes, est apprécié pour ses propriétés gélifiantes et sa biocompatibilité. L'acide hyaluronique, un glycosaminoglycane, est connu pour ses propriétés hydratantes et cicatrisantes. Ces nanoparticules offrent des options prometteuses pour des applications médicales et environnementales [18,19].

I.4.1.2.1. Alginate comme matrice pour des nanoparticules de ZnO et TiO₂

L'alginate, un polysaccharide naturel extrait d'algues brunes, est utilisé comme matrice pour incorporer des nanoparticules de ZnO (oxyde de zinc) et TiO₂ (dioxyde de titane) en raison de sa biocompatibilité et de ses propriétés gélifiantes.

Les nanoparticules de ZnO et TiO₂, reconnues pour leurs propriétés photocatalytiques et antibactériennes, sont efficaces pour la dégradation des polluants organiques dans l'eau et l'air. Dispersées uniformément dans l'alginate, elles peuvent être utilisées dans des systèmes de filtration pour traiter les eaux usées et purifier l'air de manière écologique [29].

I.4.1.3. Les nanotubes de carbone et les fullerènes

Les fullerènes et les nanotubes de carbone (CNT) représentent deux grandes classes de nanoparticule à base de carbone. Les fullerènes contiennent des nanomatériaux constitués d'une cage globuleuse creuse, comme des formes allotropes de carbone. Ils ont créé un intérêt commercial remarquable en raison de leur conductivité électrique, leur haute résistance, leur structure, leur affinité électronique et leur polyvalence. Ces matériaux possèdent des unités pentagonales et hexagonales de carbone, tandis que chaque carbone est sp² hybridé (Figure 7) montre quelques-uns des fullerènes bien connus composés de C₆₀ et C₇₀ avec un diamètre de 7,114 et 7,648 nm, respectivement [30].

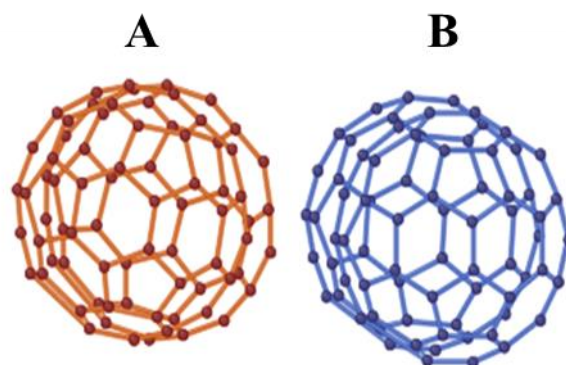


Figure I.4 : Différentes formes de balles (A) Fullerènes/Buck C₆₀ et (B) C₇₀ [31].

I.4.2. Nanoparticules inorganiques

Elles ont la même structure de base que les NPs organiques, avec un noyau aux propriétés fluorescentes, magnétiques ou optiques et une couche protectrice organique en surface. À cette pellicule de surface peuvent être attachées des molécules vectrices [32].

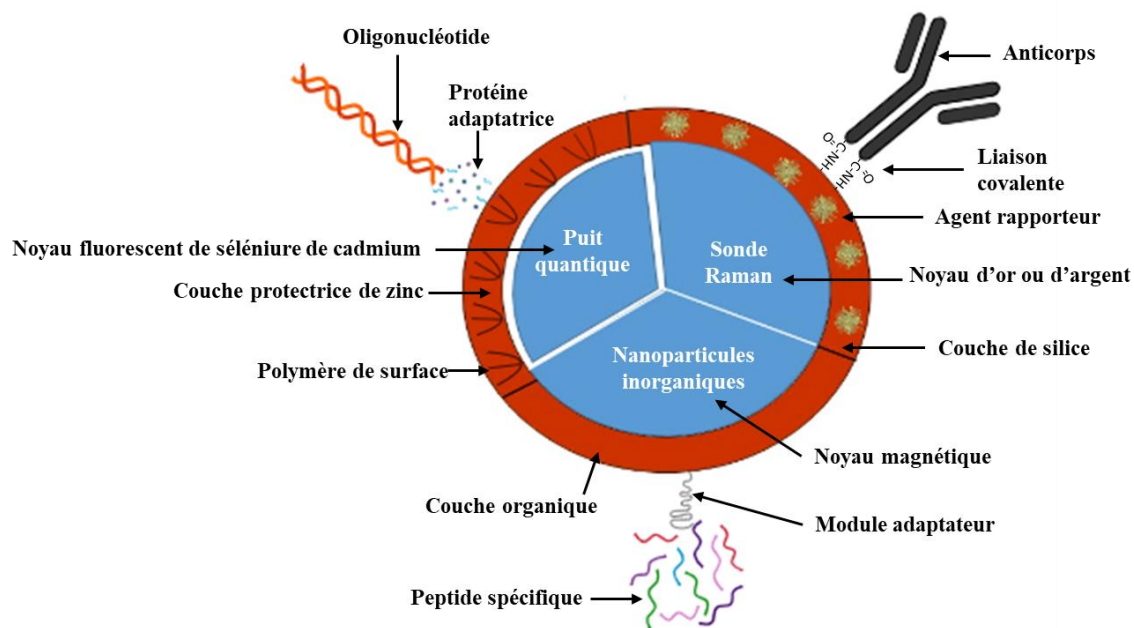


Figure I.5 : Structure de base des nanoparticules inorganiques [33].

I.4.2.1. Puits quantiques

Puits quantiques ou quantum dots ou encore les points quantiques sont typiquement composés de combinaisons d'éléments des groupes II et IV ou des groupes III et V du tableau périodique. Ils ont été élaborés sous forme de semi-conducteurs, d'isolants, de métaux, de matériaux magnétiques ou d'oxydes métalliques. Le nombre d'atomes des points quantiques, qui peuvent varier de 1 000 à 100 000, n'en font ni une structure solide étendue ni une entité moléculaire [25,26].

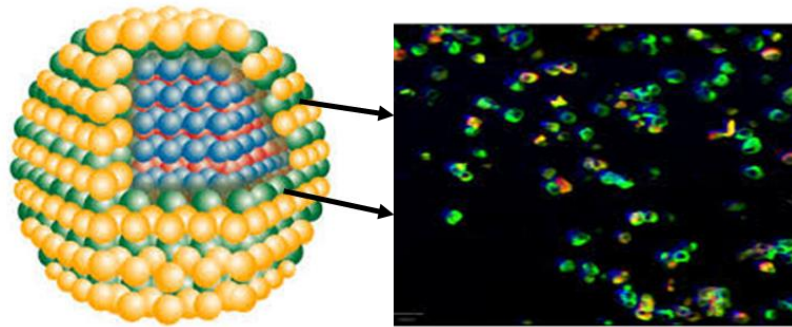


Figure I.6 : Représentation schématique et visuelle d'un point quantique [36].

I.4.2.2. Nanoparticules d'oxyde de fer magnétique et super-magnétique

Elles sont formées d'un noyau métallique magnétiquement actif et sont utilisées comme agent de contraste en imagerie par résonance magnétique (IRM). Elles sont couvertes d'une couche organique protectrice sur laquelle peuvent être attachées des molécules vectrices. Elles peuvent être encapsulées dans des micelles [37].

I.4.2.3. Nanoparticules de diamants photoluminescents

L'ajout d'une impureté (atome d'azote et/ou de nickel) lors de la production d'un diamant synthétique peut conduire à la formation de centres colorés photoluminescents (exemple : les centres azote-lacune (NV) [38].

I.4.2.4. Sondes Raman

Formées d'un noyau métallique (or, argent ou bismuth) possédant des propriétés physiques permettant l'étude spectroscopique en imagerie optique, elles sont recouvertes d'une couche de silice [39].

I.5. Propriétés des nanoparticules

Les nanoparticules présentent des propriétés qui sont en fonction de leur composition, leur structure, et de la surface exposée ainsi que de leur procédé de synthèse. Cependant, quelle que soit leur origine, les nanoparticules possèdent des propriétés physiques communes qui découlent notamment de leur dimension [40].

Tableau I.2 : Evolution des propriétés des particules à l'échelle nanométrique [32,33].

Propriétés	Exemple
Catalytique	Efficacité catalytique élevée due au rapport surface/volume élevé.
Electrique	Augmentation de la conductivité électrique des céramiques et des nano composites magnétiques Augmentation de la résistance électrique des métaux.
Magnétique	Augmentation de la coercivité magnétique, comportement super paramagnétique.
Mécanique	Augmentation de la dureté et de la solidité des métaux et des alliages, de la ductilité et de la Super élasticité des céramiques.
Optique	Changement spectral de l'absorption optique et des propriétés fluorescentes, augmentation de l'efficacité quantique des cristaux semi-conducteurs.
Stérique	Augmentation de la sélectivité Sphères creuses pour un transport spécifique de médicaments et une distribution contrôlée.
Biologique	Augmentation de la perméabilité vis-à-vis des barrières biologiques (membrane, barrière épithéliale), augmentation de la biocompatibilité.

I.6. Application des nanoparticules

Les nanoparticules se retrouvent dans l'industrie, l'électronique, l'informatique, le domaine de la santé... Passage en revue de quelques produits [43].

Les nanoparticules ont des applications larges champs indifférents comme les montres dans le tableau I.3 :

Tableau I.3 : Applications des nanoparticules et des nanomatériaux en fonction des secteurs d'activité [35,36].

Secteurs d'activité	Exemples d'applications actuelles et potentielles
Automobile, aéronautique et aérospatial.	Matériaux renforcés et plus légers ; peintures extérieures avec effets de couleur, plus brillantes, anti-rayures, anticorrosion et antisalissures ; capteurs optimisant les performances des moteurs ; détecteurs de glace sur les ailes d'avion ; additifs pour diesel permettant une meilleure combustion ; pneumatiques plus durables et recyclables.
Electronique et communications.	Mémoires à haute densité et processeurs miniaturisés ; cellules solaires ; bibliothèques électroniques de poche ; ordinateurs et jeux électroniques ultra-rapides ; technologies sans fil ; écrans plats.
Agroalimentaire.	Emballages actifs ; additifs : colorants, antiagglomérants, émulsifiants.
Chimie et matériaux.	Pigments ; charges ; poudres céramiques ; inhibiteurs de corrosion ; catalyseurs multifonctionnels ; textiles et revêtements antibactériens et ultra-résistant.
Construction.	Ciments autonettoyants et antipollution, vitrages autonettoyants et antisalissures ; peintures ; vernis ; colles ; mastics.
Pharmacie et santé.	Médicaments et agents actifs ; surfaces adhésives médicales anti-allergènes ; médicaments sur mesure délivrés uniquement à des organes précis ; surfaces biocompatibles pour implants ; vaccins oraux ; imagerie médicale.
Cosmétique.	Crèmes solaires transparentes ; pâtes à dentifrice abrasives ; maquillage avec une meilleure tenue.
Énergie.	Cellules photovoltaïques nouvelle génération ; nouveaux types de batteries ; fenêtres intelligentes ; matériaux isolants plus efficaces ; entreposage d'hydrogène combustible.
Environnement et écologie.	Diminution des émissions de dioxyde de carbone ; production d'eau ultrapure à partir d'eau de mer ; pesticides et fertilisants plus efficaces et moins dommageables ; analyseurs chimiques spécifiques...
Défense.	Détecteurs d'agents chimiques et biologiques ; systèmes de surveillance miniaturisés ; systèmes de guidage plus précis ; textiles légers et qui se réparent d'eux-mêmes.

I.7. Méthodes de synthèse des nanoparticules

Il existe deux approches de fabrication pour obtenir des nanoparticules : L'approche dite « ascendante » ou « Bottom-up » et l'approche dite « descendante » ou « top-down ». La première méthode, principalement utilisée dans les laboratoires, consiste à construire des nanomatériaux atome par atome. Alors que la seconde, utilisée dans l'industrie, consiste à fractionner et à réduire des structures de taille plus importante jusqu'à atteindre le stade nanométrique. Cette méthode est moins précise mais permet d'obtenir de plus grandes quantités de matière [37,38].

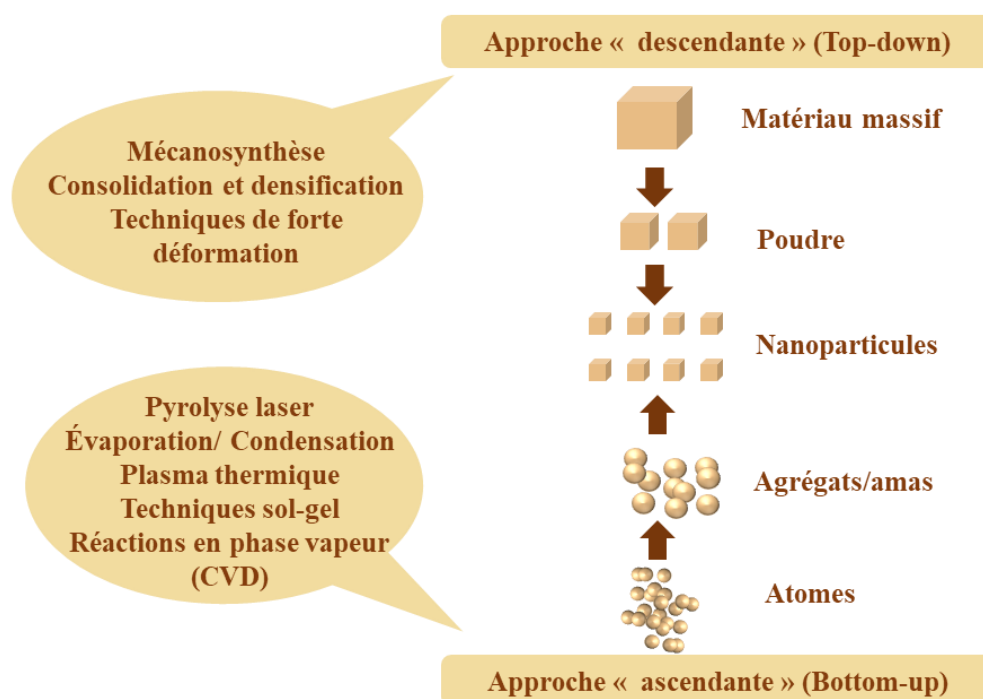


Figure I.7 : Représentation schématique des deux types de préparation de nanoparticules « Bottom up» et « Top down » [48].

Les procédés actuels, permettant la fabrication de nanoparticules sont classés en trois grandes catégories : procédé par voie physique, par voie chimique et par voie mécanique [49].

I.7.1. Procédés par voie physique

- L'évaporation/condensation ;
- L'ablation laser ;
- La décharge électrique ;
- Les flammes de combustion ;

- La pyrolyse laser ;
- Les micro-ondes ;
- L'irradiation ionique ou électronique ;
- La décomposition catalytique ;
- Les dépôts physiques en phase vapeur regroupés sous le terme de PVD (Physical Vapor Deposition) [50].

I.7.2. Procédés par voie chimique

- Les réactions en phase vapeur regroupées sous le terme de CVD (Chemical Vapor Deposition) ;
- Les réactions en milieu liquide : coprécipitation chimique, hydrolyse ;
- Les réactions en milieu solide ;
- Les fluides supercritiques avec réaction chimique ;
- Les techniques sol-gel : sol-gel à base de silice, alkoxyde de métal [51].

I.7.3. Procédés par voie mécanique

- Le broyage à haute énergie ou mécanosynthèse ;
- La consolidation et la densification ;
- Les techniques de forte déformation : torsion, friction, laminage [52].

I.8. Conclusion

Les nanoparticules sont un domaine d'activité prometteur et en plein croissance. Cette situation relève principalement du fait que les nanoparticules démontrent des Propriétés chimiques et physiques différentes du même matériel à plus grande dimension. Les Développements technologiques actuels dans ce domaine visent justement à tirer avantage de ces nouvelles propriétés, souvent uniques. Les nanoparticules, même si elles ont la même composition Chimique que leur homologue plus volumineux, peuvent souvent être considérées comme de nouvelles substances.

Chapitre II

II.1. Introduction

La préservation de l'environnement est un pilier fondamental du développement durable, un enjeu crucial pour l'avenir de l'humanité et de la planète. Cependant, nous faisons face à une croissance alarmante de la pollution par des matières organiques et inorganiques : pesticides, détergents, métaux lourds et autres substances toxiques qui menacent l'équilibre fragile de nos écosystèmes. Il est de notre responsabilité collective de prendre des actions concrètes pour réduire ces polluants, préserver la biodiversité et assurer un avenir viable pour les générations à venir. Parmi ces responsabilités est le traitement des colorants dans les effluents industriels.

Le traitement des colorants dans les effluents industriels est devenu un enjeu majeur dans la préservation de l'environnement. Parmi les techniques émergentes pour éliminer ces colorants, l'adsorption, la photocatalyse et le procédé d'oxydation avancée (POA) ont attiré l'attention en raison de leur efficacité et de leur faible impact sur l'écosystème. Ces méthodes offrent des solutions prometteuses pour éliminer les colorants des eaux usées, contribuant ainsi à la protection des ressources en eau et à la réduction de la pollution environnementale.

II.2. Généralités sur les colorants

Pendant des millénaires, les humains ont compté sur des sources naturelles pour créer des colorants, une pratique qui remonte à 1500 avant JC avec les Égyptiens. Ces artisans de l'Antiquité employaient une riche palette de colorants naturels, notamment le safran pour les nuances jaunes, le pastel pour les bleus et la garance pour les rouges vifs. Cette tradition s'est poursuivie jusqu'à la fin du 19^{ème} siècle, la majorité des colorants provenant du monde naturel : les plantes (extraits de fleurs, d'arbres ou de lichens), les animaux ou les pigments minéraux (oxydes de fer pour les jaunes, les ocres et les rouges, et oxydes de manganèse pour les bruns) [53].

L'évolution de l'industrie des colorants a été étroitement liée à la découverte de la mauvéine (aniline, colorant basique) par William Henry Perkin en 1856 et la fuchsine par Verguin en 1858. Les colorants ont été appliqués quotidiennement pour la peinture et la teinture du papier et du vêtement [2-4]

Au début de 20^{ème} siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplanté les colorants naturels [56].

II.2.1. Définition d'un colorant

Un colorant est un composé organique qui absorbe certaines radiations lumineuses et réfléchit ou diffuse les radiations complémentaires, lui donnant une couleur spécifique. Ces substances peuvent teindre les matériaux de manière durable grâce à la présence de chromophores, responsables de la couleur, et d'auxochromes, qui permettent leur fixation. La complexité et la variété des colorants proviennent de la diversité de ces groupes et de leurs associations, adaptées aux différents types de fibres à teindre [57].

II.2.2. Classification des colorants

A l'état naturel, on trouve qu'une dizaine de colorants, tandis qu'il existe des milliers d'autres synthétiques [56] Ces derniers sont classés selon :

- La classification chimique : selon la composition chimique du colorant, en particulier la nature de son groupe chromophore [58].
- La classification tinctoriale : basée sur le mode d'utilisation et d'application de la couleur qui dépende à son tour du groupe auxochrome [58].

Tableau II.1 : Classification des colorants [58].

Classification chimique	Classification tinctoriale
Les colorants anthraquinoniques	Les colorants acides ou anioniques
Les colorants indigoïdes	Les colorants basiques ou cationiques
Les colorants xanthène	Les colorants de cuve
Les phtalocyanines	Les colorants directs
Les colorants nitrés et nitrosés	Les colorants à mordants
	Les colorants réactifs
	Les colorants ou azoïques insolubles
	Les colorants dispersés

II.2.3. Utilisation des colorants

Les colorants ont de nombreuses utilisations dans divers secteurs, dont voici quelques-unes indispensables :

- Pigments (industrie des matières plastiques) ;
- Encre, papier (imprimerie) ;
- Colorants alimentaires (industrie agro-alimentaire) ;
- Pigments des peintures, matériaux de construction, céramiques (industrie du bâtiment) ;
- Colorants capillaires (industrie des cosmétiques) ;
- Colorants et conservateurs (industrie pharmaceutique) ;
- Carburants et huiles (industrie automobile etc....) ;
- Colorants textiles à usage vestimentaire, de décoration, du bâtiment, du transport, colorants textiles à usage médical etc [59].

II.2.4. Impact des colorants sur l'environnement et la santé humaine

Les colorants peuvent présenter des risques tant pour l'environnement que pour la santé humaine [60] :

II.2.4.1. Sur l'environnement

- Eutrophisation : Les colorants, sous l'influence des microorganismes, produisent des nitrates (NO_3^-) et des phosphates (PO_4^{3-}) dans l'environnement naturel. La présence excessive de ces ions minéraux peut être néfaste pour la vie des poissons et perturber la production d'eau potable. Les plantes aquatiques consomment ces substances, ce qui accélère leur prolifération anarchique et entraîne une diminution de l'oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les parties les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes.
- Couleur, turbidité, odeur : L'accumulation des matières organiques dans les rivières entraîne la formation de goûts désagréables, la prolifération des bactéries, des odeurs pestilentielles et des colorations anormales [60].

II.2.4.2. Sur la santé humaine

Les colorants sont dangereux pour la santé humaine, ils peuvent être :

- Mutagènes.
- Génotoxiques.
- Entraîner des cancers de la thyroïde.
- Entraîner des tumeurs des glandes surrénales.

- Contenir des substances cancérigènes.
- Avoir des actions sur le système nerveux central.
- Inhibition ou déficit de certaines enzymes.
- Augmentation de la perméabilité intestinale.[60]

II.3. L'Adsorption

II.3.1. Bref historique du phénomène d'adsorption

Pour la première fois, Keyser a employé le mot « adsorption » en 1881 afin de distinguer la condensation d'un gaz à la surface de son adsorption, processus où les molécules de gaz pénètrent dans la masse. [61]

II.3.2. Définition de l'adsorption

L'adsorption est un processus d'interface physique ou chimique qui consiste à fixer des molécules d'un fluide (gaz ou liquide), connu sous le nom d'adsorbat, sur la surface d'un solide, connu sous le nom d'adsorbant. Ce phénomène est influencé à la fois par cette interface et par les caractéristiques physico-chimiques de l'adsorbât [62].

En traitement des eaux, l'adsorption est un phénomène de surface où les atomes ou molécules des impuretés se fixent sur la surface solide d'un substrat par divers processus.[63]

II.3.3. Mécanisme de l'adsorption

L'adsorption se déroule essentiellement en quatre étapes principales [64]. La figure II.1. illustre un matériau (adsorbant) qui présente les divers domaines dans lesquels les molécules organiques ou inorganiques peuvent entrer en contact avec le solide.

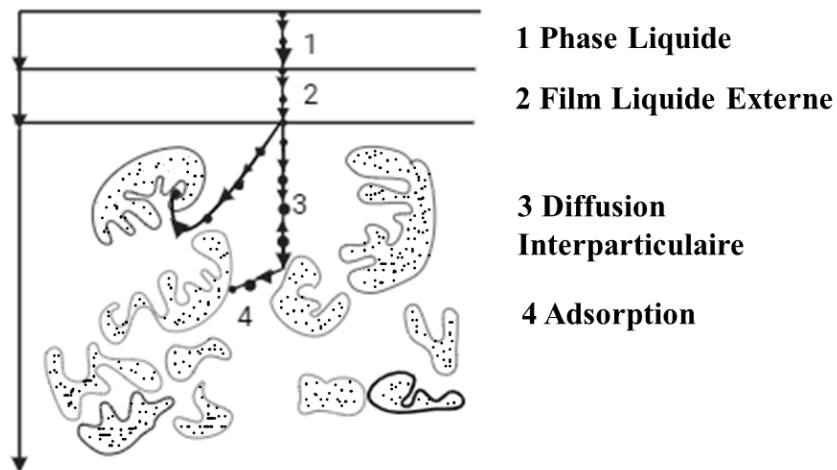


Figure II.1 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [65].

Avant d'être absorbé, le soluté va traverser différentes étapes :

- L'adsorbât se diffuse de la phase liquide externe vers celle qui se trouve à proximité de la surface de l'adsorbant ;
- Diffusion extra-granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains) ;
- Transfert intra-granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs) ;
- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée la molécule est considérée comme immobile.[66].

II.3.4. Différents types d'adsorption

L'adsorption peut être de deux natures différentes [64] :

II.3.4.1. Adsorption physique (ou physisorption)

Dans le processus d'adsorption physique, les faibles forces intermoléculaires, appelées forces de Van der Waals, jouent un rôle essentiel dans l'attraction et la fixation des matières dissoutes par le substrat solide. La vitesse d'adsorption est très rapide, ce qui rend ce processus instantané. Une réduction de la température favorise ce type d'adsorption, car il se distingue par sa réversibilité rapide [67].

II.3.4.2. Adsorption chimique (ou chimisorption)

L'adsorption chimique, en revanche, résulte de la formation de liaisons chimiques, souvent covalentes ou ioniques, comme dans le cas de l'échange d'ions (couple de charges opposées). Ce type d'adsorption peut être irréversible et entraîner une modification chimique de l'espèce adsorbée [68].

Le tableau II.2 illustre la comparaison entre les deux types d'adsorption qui peuvent jouer un rôle dans les processus d'adsorption.

Tableau II.2 : Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [69].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption Chimique
Type de liaison	Liaison de Van der Walls	Liaison chimique
Température du processus	Relativement faible comparée à la température d'ébullition de l'adsorbât	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbât
Individualité des molécules	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, indépendante de la température	Très lente
Chaleur d'adsorption	Inférieur à 10 Kcal.mole ⁻¹	Supérieur à 10 Kcal.mole ⁻¹
Énergie mise en jeu	Faible	Élevée
Type de formation	Formation en multicouches	Formation en monocouche

II.3.5. Facteurs influençant l'adsorption

L'adsorption est influencée par de nombreux facteurs, parmi lesquels les principaux sont :

- Les caractéristiques de l'adsorbant : la polarité, volume poreux, surface spécifique et fonctions superficielles ;
- Les caractéristiques de l'adsorbât : la polarité, solubilité et poids moléculaire ;
- Les paramètres physico-chimiques du milieu : la température et pH [70].

II.3.6. Modèles d'isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption de soluté à solubilité limitée ont été classées par Giles et ses Collaborateurs [71], en quatre principales classes présentées à la figure II.2 :

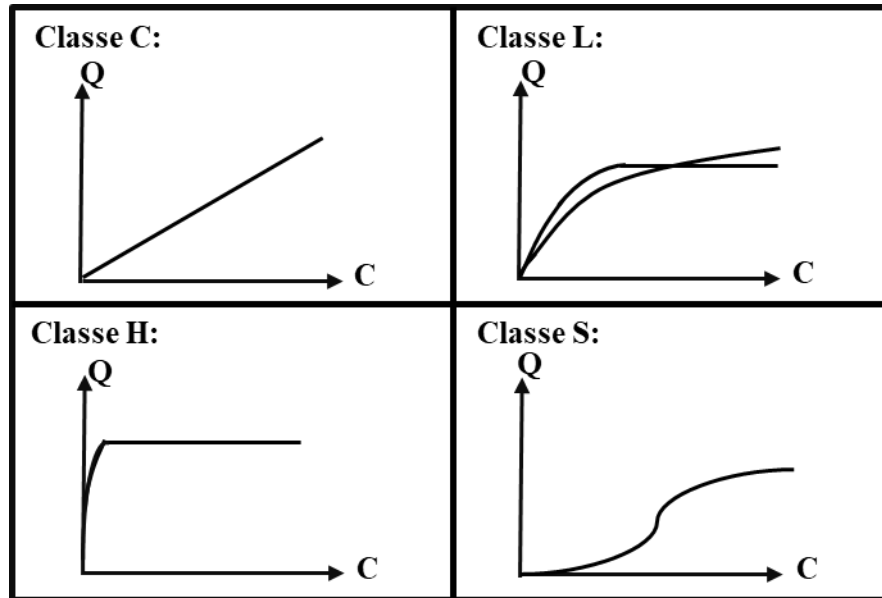


Figure II.2 : Classifications des isothermes d'adsorption selon Giles et ses collaborateurs [72].

- Classe S (Sigmoïde) : À faible concentration, cette classe d'isothermes présente une concavité dirigée vers le haut. Cela correspond à une orientation verticale des molécules d'adsorbat sur la surface de l'adsorbant. La classe S révèle une compétition entre le soluté, le solvant ou d'autres molécules présentes sur les sites d'adsorption [73].
- Classe L (Langmuir) : sont les plus fréquentes. Ce comportement se manifeste lorsque l'adsorption du solvant est faible, indiquant une forte affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant. Le soluté peut s'adsorber soit verticalement, soit horizontalement sur la surface de l'adsorbant. Cette classe est caractéristique d'un processus de chimisorption, modélisable par l'isotherme de Langmuir [74].
- Classe H (Haute affinité) : Il s'agit du cas extrême de l'isotherme de type L, où la partie initiale est presque verticale, indiquant une très forte affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant. Ce phénomène résulte de la chimisorption et, dans certains cas, d'un échange d'ions [74].
- Classe C (partition constante) : L'adsorption se présente sous la forme d'une ligne droite, l'adsorption est liée à la concentration, il s'agit d'une physisorption [72].

II.3.7. Application de l'adsorption

Il existe plusieurs exemples d'utilisation de l'adsorption, tels que :

- Le traitement d'air contenant des composés organiques volatils ;
- La récupération des métaux lourds des eaux résiduaires industrielles ;
- La désodorisation, le séchage et la purification des gaz ;
- Le raffinage des produits pétroliers ;
- La récupération des solvants volatils et de l'alcool dans le processus de fermentation ;
- La décoloration des liquides ;
- La chromatographie gazeuse (méthode de fractionnement basée sur les différences de vitesse d'absorption de diverses substances sur un adsorbant donné) [75].

II.4. La Photocatalyse

Poliakov publie en 1930 ses travaux sur la photocatalyse dans son ouvrage « Allgemeine photochimie ». La première cinétique de photo-oxydation n'a été connue qu'en 1950 et les premières réactions photocatalytiques avec le TiO_2 ou le ZnO ne sont apparues que vingt ans plus tard. Les premières investigations ont donc débuté au début des années 1970. Quant aux utilisations dans le domaine de l'environnement, elle a d'abord été conçue pour le traitement de l'eau. La photocatalyse a été introduite en Europe et aux États-Unis en 1973 [76].

II.4.1. Définition de la photocatalyse

La photocatalyse est un processus où une substance, appelée photocatalyseur, modifie la vitesse d'une réaction chimique sous l'influence de la lumière. Au cours de cette réaction, le catalyseur reste inchangé et n'est pas consommé [77].

La photocatalyse implique l'excitation d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction en traversant la bande interdite, créant ainsi un trou (H^+) dans la bande de valence et un électron (e^-) dans la bande de conduction [78].

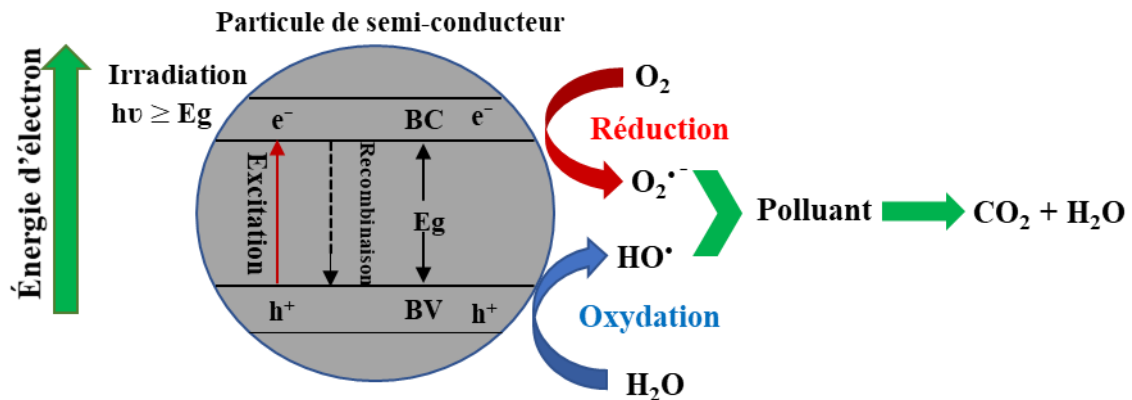


Figure II.3 : Le processus photocatalytique adopté par la littérature [79].

II.4.2. Principe de la photocatalyse

Le principe fondamental de la photocatalyse repose sur l'excitation d'un semi-conducteur par une source lumineuse, qu'elle soit naturelle comme le soleil ou artificielle comme une lampe. Pour activer le semi-conducteur, il est nécessaire d'utiliser un rayonnement dont l'énergie est égale ou supérieure à celle de sa bande interdite. L'absorption de ce rayonnement entraîne le transfert d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction, créant ainsi un trou (H^+) dans la bande de valence [80].

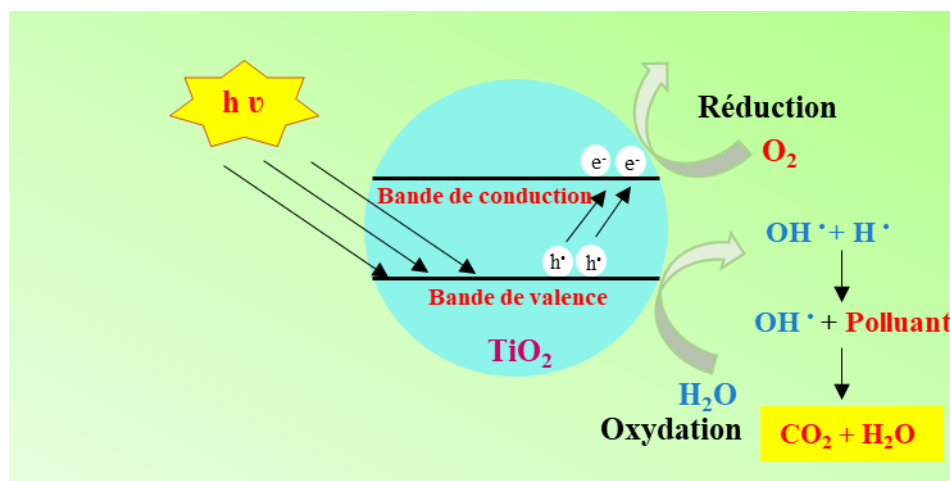


Figure II.4 : Schéma du mécanisme de dégradation photocatalytique à la surface d'une nanoparticule de TiO_2 [80].

Le trou créé a la capacité de réagir avec un groupe hydroxyle adsorbé à la surface du semi-conducteur afin de créer des radicaux (OH^\bullet) très oxydants qui peuvent décomposer la plupart des molécules organiques, en particulier les alcènes et les composés aromatiques [81].

II.4.3. Facteurs influençant la photocatalyse

Les principaux facteurs influençant la photocatalyse hétérogène sont :

- La concentration initiale du polluant ;
- La masse de photocatalyse ;
- Influence de l'intensité lumineuse ;
- Le pH [82].

II.4.4. Application de la photocatalyse

La photocatalyse est utilisée dans de nombreux domaines, notamment :

- Utilisation dans la préparation de surfaces autonettoyantes (verre, métaux, béton, ciments) ;
- Purification de l'eau ;
- Potabilisation de l'eau ;
- Purification de l'air ;
- Élimination des odeurs ;
- Détoxification des eaux de rinçage de matériel agricole ou industriel ;
- Décoloration d'effluents aqueux colorés (industries textiles) [83].

II.4.5. Avantages de la photocatalyse

La photocatalyse offre plusieurs avantages, parmi lesquels on peut mentionner :

- C'est une technologie qui agit de manière destructive et sans sélectivité ;
- Minéralisation totale possible : formation de H_2O et CO_2 et autres espèces ;
- Elle opère à des conditions de température et de pression ambiantes ;
- Catalyseur non toxique, disponible sous diverses formes physiques, à prix abordable ;
- Elle est efficace pour de faibles concentrations en polluants ;
- Elle nécessite une faible consommation d'énergie [84].

II.4.6. Types de la photocatalyse

La photocatalyse se décline en deux modes principaux : homogène et hétérogène. Dans les deux cas, le processus repose sur la génération d'espèces radicalaires, qui interviennent ensuite dans diverses réactions d'oxydation et de réduction [85].

II.4.6.1. La photocatalyse homogène

Dans la photocatalyse homogène, le catalyseur ou le photocatalyseur partage le même état physique que les réactifs, se trouvant en dissolution dans la phase liquide s'il s'agit d'une réaction en milieu aqueux. Cette proximité favorise les interactions entre le catalyseur et les molécules réactives, optimisant ainsi l'efficacité du processus photocatalytique. [86]

II.4.6.2. La photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène est un phénomène chimique où un catalyseur solide, généralement un semi-conducteur, est activé par la lumière pour déclencher des réactions chimiques à sa surface. Ce processus permet de transformer la lumière solaire directement en énergie chimique, ouvrant ainsi la voie à des applications telles que la purification de l'air et de l'eau, la dégradation des polluants organiques, et la synthèse de produits chimiques précieux de manière écologiquement durable [87].

II.5. Les procédés d'oxydation avancées (POA)

Glaze a défini les procédés d'oxydation avancée (POA) en 1987 comme des méthodes de traitement des eaux qui fonctionnent à température et pression ambiantes. Ils ont vu le jour en réponse à la demande grandissante de traiter les contaminants persistants et émergents présents dans l'eau. Depuis lors, les POA ont connu une évolution grâce à la recherche et aux progrès technologiques, devenant des instruments efficaces pour éliminer différents contaminants dans les eaux usées industrielles et municipales, ainsi que pour la désinfection de l'eau potable[88].

II.5.1. Définition du POA

Le Processus d'Oxydation Avancée (POA) est une méthode de traitement de l'eau qui utilise des agents oxydants puissants pour éliminer les contaminants organiques et inorganiques. Il implique l'utilisation d'oxydants tels que l'ozone, le peroxyde d'hydrogène ou

les radicaux hydroxyle pour dégrader les polluants présents dans l'eau, améliorant ainsi sa qualité [89].

II.5.2. Principe du POA

Le principe fondamental des POAs réside dans leur capacité à produire des espèces radicalaires hautement oxydantes, qui sont essentielles à la dégradation des polluants organiques. Les POAs se distinguent par la production de radicaux OH^\bullet , dotés d'un pouvoir oxydant surpassant celui des oxydants classiques tels que Cl_2 , ClO_2 ou O_3 . Ces radicaux puissants s'attaquent efficacement aux molécules organiques les plus résistantes, les décomposant en des composés biodégradables ou en minéraux simples tels que CO_2 et H_2O [32,33].

II.5.3. Principaux types des POA

Les principaux procédés d'oxydation avancée sont :

- L'ozonation (O_3) ;
- La peroxonation ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$) ;
- Le procédé Fenton ($\text{Fe}^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2$) ;
- La photolyse de l'ozone (O_3/UV) ;
- La photolyse de H_2O_2 ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) ;
- La photo-peroxonation ($\text{O}_3/ \text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$) ;
- La photocatalyse homogène ou procédé Photo-Fenton (système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/ \text{UV}$) ;
- Le procédé Electro-Fenton ;
- La photocatalyse hétérogène [92].

II.5.4. Facteurs influençant le POA

Les procédés d'oxydation avancée (POA) sont influencés par plusieurs facteurs, dont les principaux sont :

- Concentration initiale des polluants ;
- Le pH ;
- Influence de la luminosité ;
- La température.[93]

II.5.5. Avantage du POA

Parmi les avantages, on cite :

- Simple à réaliser ;
- Elimination rapide des polluants ;
- Production in-situ des radicaux réactifs ;
- Ne produisent pas de déchets secondaires ;
- Efficaces pour le traitement des composés récalcitrants, toxiques et non biodégradable [94].

II.6. Conclusion

En conclusion, l'élimination des colorants par adsorption, photocatalyse et procédé d'oxydation avancée (POA) ouvre la voie à des solutions innovantes et efficaces pour répondre aux défis de la pollution de l'eau. L'adsorption présente une capacité élevée d'élimination des colorants, tandis que la photocatalyse permet une dégradation efficace par l'action des rayons UV. Le POA, quant à lui, offre une solution prometteuse pour les contaminants persistants. Ces techniques, utilisées seules ou en combinaison, offrent des perspectives prometteuses dans le traitement des eaux contenant des colorants, contribuant ainsi à la préservation de l'environnement et à la santé publique.

Chapitre III

III.1. Introduction

Dans ce chapitre nous présentons le colorant, le biosorbant, et le matériel et les produits chimiques utilisés dans cette étude. Ainsi, nous avons fait la description des essais d'adsorption, de photocatalyse et de procédé d'oxydation avancé du colorant cristal violet en fonction des facteurs suivants : effet de la concentration et la masse, effet de variation de H_2O_2 et effet du pH.

Toutes ces expériences ont été faites au niveau de laboratoire du département de Pétrochimie et Génie des Procédés de l'université de Skikda.

III.2. Matériels et produits utilisés

III.3. Cristal violet

Les violets de méthyle sont une famille de composés organiques de la famille des triphénylméthanes, principalement utilisés comme colorants textiles et en peinture [95].



Figure III.1 : Poudre de cristal violet.

III.3.1. Propriétés physico-chimiques

Les quelques caractéristiques physico-chimiques de colorant étudié sont rassemblées dans le Tableau (III.1) suivant :

Tableau III.1 : Propriétés physico- chimique de cristal violet.

Formule brut	$C_{25}H_{30}ClN$
Structure chimique	
Synonyme	Basic violet 3 ; chlorure de méthylrosaniline
Masse moléculaire (g/mol)	407,97
État physique	Poudre
Couleur	verte foncée (Lorsqu'il est dissous dans l'eau, le colorant a une couleur violette)
Solubilité dans l'eau (g/l à 25°C)	4
Odeur	Inodore
Point de fusion (°C)	205
pH	2
Inflammabilité Explosibilité	Peut s'enflammer ou exploser si ses poudres ou poussières sont mélangées à l'air.

III.3.3. Utilisation de cristal violet

Les diverses applications du cristal violet s'entendent à plusieurs domaines industriels et scientifiques. Parmi ces utilisations, on peut citer [95] :

- Utilisé pour teindre les fibres naturels (le coton et la laine), et synthétique (le polyester et le nylon) [96] ;
- Employé dans la fabrication de peinture et d'encre pour imprimerie [97] ;
- Utilisé dans les laboratoires de microbiologie pour différencier les bactéries Gram positives et Gram négatives [98] ;
- Appliqué en médecine comme antiseptique topique pour traiter les infections cutanées et les plaies superficiels ;

- Utilisé dans divers tests biochimiques pour la détection et la quantification de substances spécifiques [99].

III.3.4. Toxicité de cristal violet

Bien que largement utilisé, le cristal violet présente plusieurs aspects de toxicité qu'il est important de comprendre :

- Il peut causer une irritation cutanée et des réactions allergiques chez certaines personnes lors d'un contact prolongé ou répété avec la peau ;
- En cas de contact avec les yeux, il peut provoquer une irritation sévère, une douleur et des lésions oculaires ;
- L'inhalation de poussières ou de vapeurs de cristal violet peut entraîner une irritation des voies respiratoires, des maux de gorge, une toux et des difficultés respiratoires ;
- L'ingestion du cristal violet est particulièrement dangereuse, pouvant causer des nausées, des vomissements, des douleurs abdominales et des effets systémiques graves ;
- Effets Mutagènes et Cancérogène [7,8].

III.3.5. Choix du colorant

Le choix du colorant utilisé dans notre étude repose sur :

- En raison de sa large utilisation dans les industries textiles et de la peinture, le Cristal Violet est fréquemment retrouvé dans les eaux usées industrielles ;
- Sa résistance aux techniques de traitement conventionnelles en fait un modèle pertinent pour tester l'efficacité de nouveaux procédés de traitement, tels que l'adsorption, la photocatalyse et les Poas ;
- Analyse aisée par UV-visible.

III.4. Analyse par spectrophotométrie UV-visible

Depuis longtemps, l'utilisation de l'UV-Visible en analyse quantitative est largement répandue dans le domaine du visible. Selon la loi de Beer-Lambert, les mesures sont basées sur l'absorption de la lumière et la concentration d'un composé en solution dans certaines conditions [102].

III.4.1. Principe

Les molécules qui possèdent une absorption UV-Visible sont celles qui absorbent des photons dont l'énergie correspond à des longueurs d'onde comprises entre 190 et 800 nm. Quand les molécules absorbent des photons de l'UV-Visible, leur énergie de valence augmente. L'absorption dans le domaine UV-Visible est associée aux changements d'énergie moléculaire pour les transitions électroniques [103].

III.4.2. Appareillage

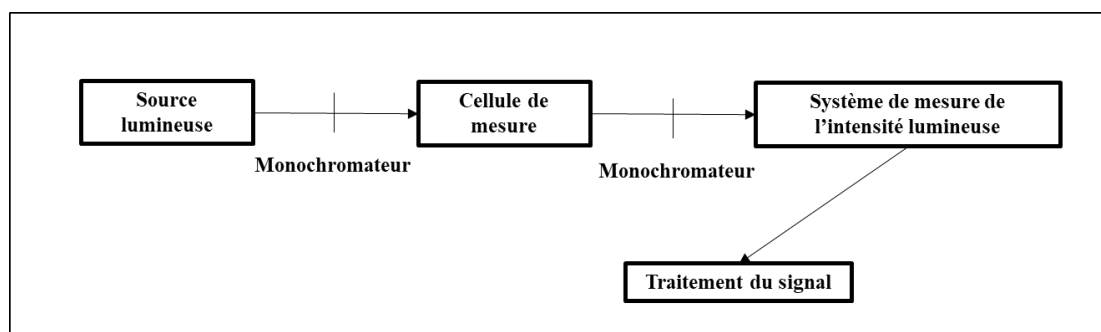
Le spectrophotomètre UV-Visible utilisé est un appareil de marque « SHIMADZU ». Les solutions sont dosées aux longueurs d'ondes maximales appropriées (590 nm pour le CV) en utilisant une cuve de quartz d'épaisseur 1 cm.



Figure III.2 : Spectrophotomètre UV-Visible de marque « SHIMADZU ».

Un spectrophotomètre UV-Visible est constitué schématiquement :

- Source lumineuse ;
- Cellule de mesure ;
- Sélecteur de longueur d'onde ou monochromateur ;
- Système de mesure de l'intensité lumineuse ou détecteur ;
- Dispositif d'affichage et de traitement du signal [104].



➤ **Figure III.3** : Schéma de principe d'un spectrophotomètre UV-Visible [104].

III.4.3. Loi de Beer-Lambert

La loi de Beer-Lambert, également connue sous le nom de loi de Beer, est une relation fondamentale en spectroscopie qui décrit la relation entre la concentration d'une solution et l'absorbance de la lumière qui la traverse. Elle est exprimée par l'équation suivante [105] :

$$A = \epsilon \cdot l \cdot C \quad (\text{III.1})$$

Avec :

- A : absorbance ;
- ϵ : coefficient d'extinction molaire (L /mole.cm) ;
- l : longueur du trajet optique (épaisseur de la cuve) (cm) ;
- C : concentration de la solution à analyser (mol/l).

III.4.4. Traçage de la courbe d'étalonnage

La courbe d'étalonnage est un graphique qui représente la relation entre l'absorbance d'une solution à différentes concentrations et les concentrations connues de cette solution. Elle est utilisée pour déterminer la concentration d'une substance dans une solution inconnue en comparant son absorbance à celle des solutions de concentrations connues.

A La valeur de longueur d'onde maximale mesuré $\lambda_{\text{max}} = 590 \text{ nm}$ de Cristal Violet, nous avons établis la courbe d'étalonnage représentant l'absorbance en fonction de la concentration de la solution aqueuse de CV. Cette droite d'étalonnage obéit à la loi de Beer-Lambert avec un coefficient de détermination R^2 proche de 1. La courbe d'étalonnage obtenue, relative à l'absorption du colorant CV, s'exprime par la relation suivante :

$$\text{ABS} = 0.0763 C + 0.1824 \quad (\text{III.2})$$

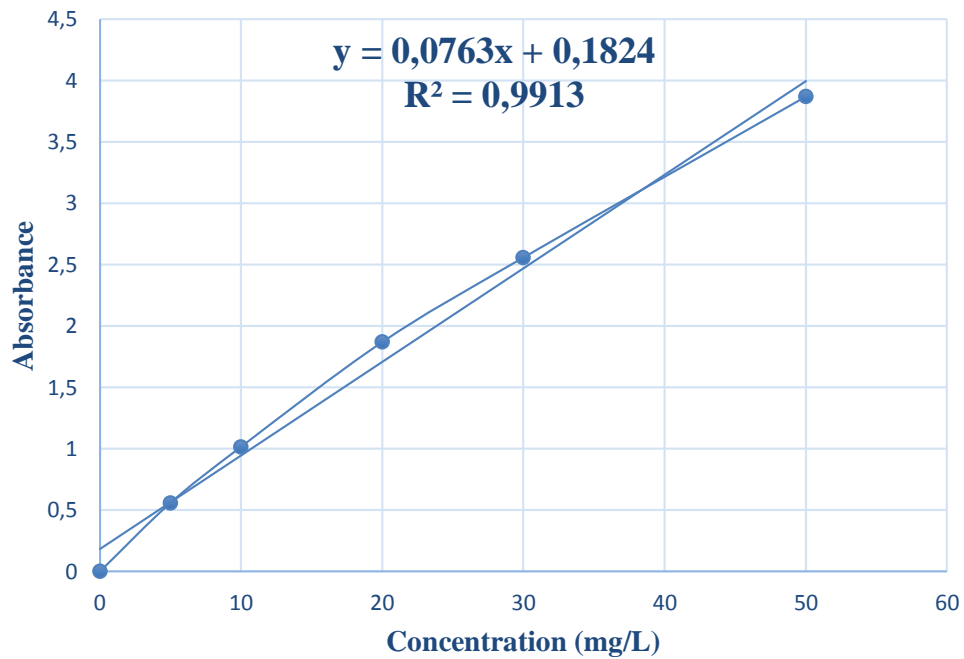


Figure III.4 : Courbe d'étalonnage du Cristal Violet.

III.5. Extraction de l'alginate

III.5.1. Présentation de la région de collecte du matériel végétale

Le site de collecte se situe dans la wilaya de Skikda, plus particulièrement dans la commune de Collo sur la côte de la plage de la Péninsule de Garda (6° 52'34''E 36° 54'94'' N). Les algues étudiées ont été collectées durant le mois d'Avril 2024.

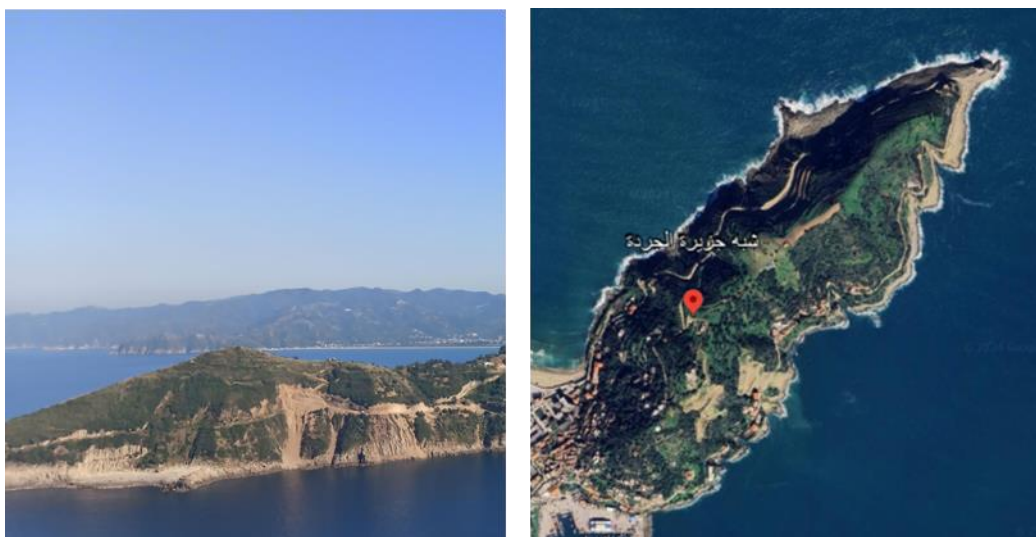


Figure III.5 : Représentation géographique la Péninsule de Garda.

III.5.2. Identification des algues

Après analyse macroscopique et microscopique et l'études des clés taxonomiques, les deux algues collectées on put être identifiées. La première espèce est la *Sargassum vulgare*, elle se caractérise par un thalle coriace pouvant atteindre jusqu'à 30 cm de longueur. Ses frondes sont ramifiées et munies de vésicules (petites bulles d'air) qui facilitent la flottaison. Ces caractéristiques permettent de distinguer *Sargassum vulgare*, une espèce commune des zones rocheuses intertidales et subtidales, où elle se fixe solidement.

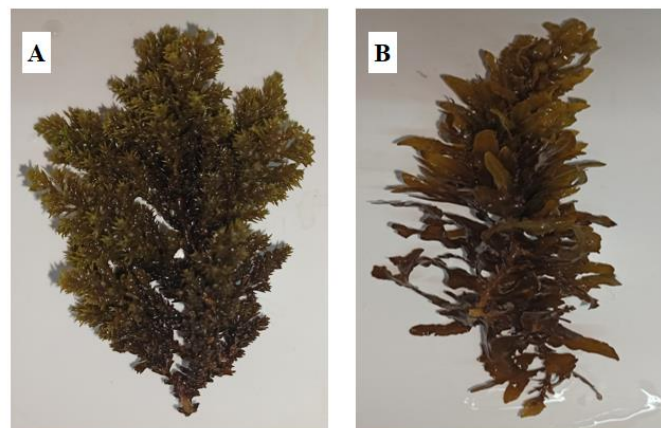


Figure III.6 : Les espèces identifiées *Cystoseira compressa* (A) , *Sargassum vulgare* (B).

La seconde espèce identifiée est *Cystoseira compressa*. Contrairement à *Sargassum*, *Cystoseira compressa* ne possède pas de vésicules. Son thalle est également coriace et présente des frondes très ramifiées et denses, disposées de manière compacte. Cette structure rappelle l'apparence de petites branches d'arbre. *Cystoseira compressa* est souvent rencontrée sur les rochers des zones intertidales et subtidales peu profondes, où elle forme des peuplements denses. La combinaison de ces caractéristiques morphologiques et écologiques a permis d'identifier avec précision ces deux espèces d'algues brunes dans la région étudiée.

III.5.3. Préparation du matériel végétale

Les algues collectées sont d'abord lavées à l'eau de mer, puis transportées directement au laboratoire dans des boîtes en plastique. Une fois au laboratoire, les algues sont triées manuellement afin d'éliminer toute source de contamination (épiphytes, larves, crustacées, sable...), lavées successivement à l'eau du robinet et rincés à l'eau distillée puis divisés en deux parties. La première a été séchée à l'air libre durant 48 à 72 heures puis dans l'étuve à

60°C pendant 24 heures, ensuite broyée dans un broyeur de laboratoire et calibrée à travers un tamis et conservés dans des sachets en plastique hermétiquement fermés.

III.5.4. Extraction des alginates

Les alginates ont été extraits des algues *C. compressa* et *S. vulgare* en suivant la méthode de Torres et al. [106] avec quelques ajustements. Les algues ont été traitées par trempage dans une solution de formaldéhyde à 2% pendant 24 heures, suivi d'un lavage répété à l'eau distillée et d'une filtration. Le résidu a été incubé dans de l'acide sulfurique 0,02 N à 60°C pendant 2 heures avec une agitation constante, suivi d'un lavage complet à l'eau distillée et d'une filtration. Les particules récupérées ont ensuite été carbonisées dans une solution de carbonate de sodium à 4 % à 60 °C pendant 2 heures, puis filtrées. Le filtrat contenant les polysaccharides a été dialysé pendant 48 heures à l'aide d'une membrane de dialyse avec un seuil de coupure de 3500 Da. Les polysaccharides ont ainsi été purifiés avant d'être séchés. Enfin, l'échantillon a été séché pour obtenir de l'alginate.

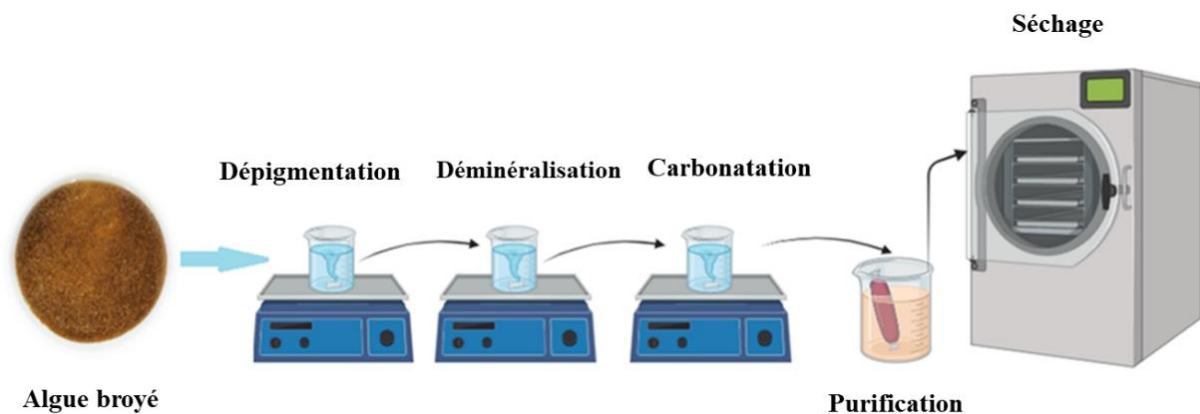


Figure III.7 : Les étapes d'extraction des alginates.

III.6. Protocole expérimentale

III.6.1. Procédure de Préparation du TiO₂/ZnO-CaAlg

Toutes les procédures de préparation du TiO₂/ZnO-CaAlg ont été adaptées d'Albarelli et al. (2009) avec de légères modifications.

- Une solution d'alginate de sodium (NaAlg) à 2 % a été agitée en continu pendant une nuit ;

- 50 ml de solution de NaAlg à 2 % ont été mélangés à différentes proportions de TiO_2/ZnO sous agitation continue à 200 tours/min ;
- Les rapports de masse de TiO_2/ZnO préparés sont les suivants : 2:2 (équivalent), 2:1 et 1:2, (non équivalent).
- La masse de TiO_2/ZnO pour le rapport 1 :1 était de 1g de TiO_2 et 1g de ZnO ;
- Le mélange comprenant le photocatalyseur NaAlg et TiO_2/ZnO a été agité en continu pendant 2 heures ;
- Le mélange NaAlg et TiO_2/ZnO a été ajouté goutte à goutte dans un bain contenant 50 ml de solution de CaCl_2 à 20 g/l à l'aide d'une burette, sous agitation constante ;
- La hauteur de chute des billes a été fixée à 5,5 cm.
- Les billes de TiO_2/ZnO -CaAlg obtenues ont été maintenues dans la solution de CaCl_2 pendant une nuit pour permettre leur formation complète et leur durcissement.
- Les billes résultantes ont été lavées avec de l'eau distillée, puis séchées à une température de 80°C pendant 24 à 48 heures dans une étuve.

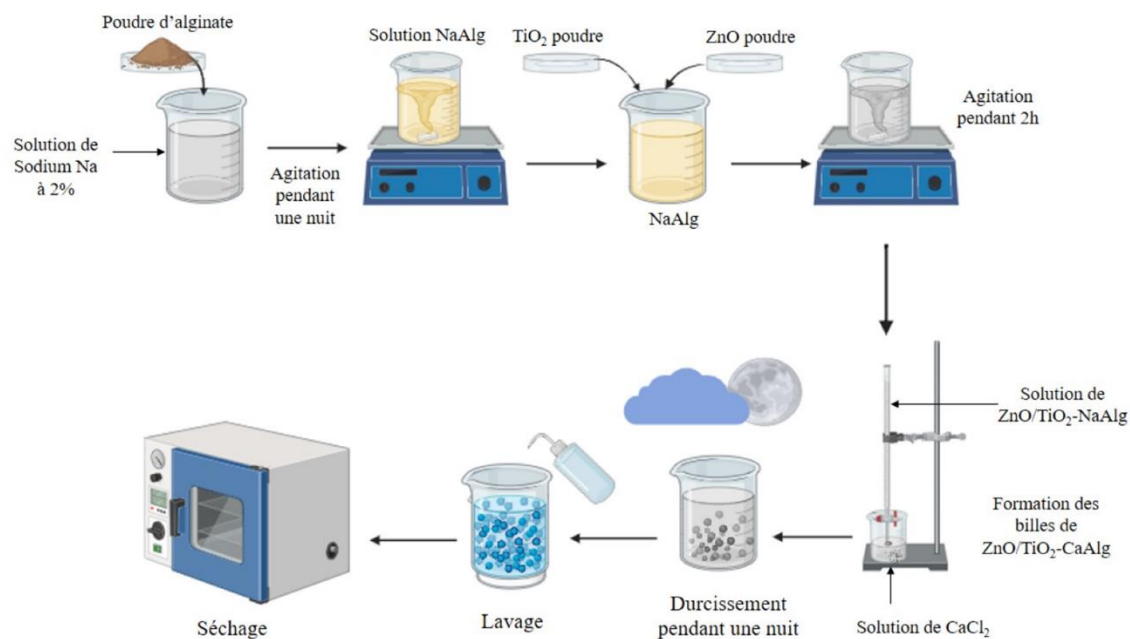


Figure III.8 : Les étapes de formation des billes de ZnO/TiO_2 -CaAlg.

III.6.2. Préparation de la solution mère de CV

La solution mère de CV a été préparée par dissolution de la poudre de CV de formule chimique $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{ClN}$ dans l'eau distillée sous agitation jusqu'à solubilisation totale de la

poudre. Nous obtenons une solution d'une concentration initiale de 1 g/L. Les solutions filles sont préparées par dilution de cette solution mère.

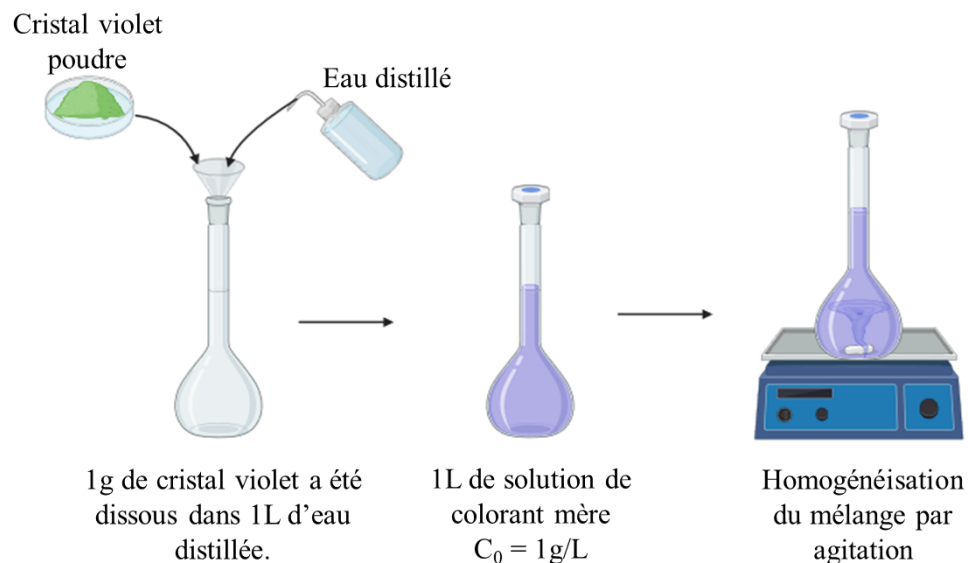


Figure III.9 : Préparation de la solution mère du cristal violet.

III.6.3. préparation des solutions filles de CV

Pour préparer les solutions filles à 10 ppm, 25 ppm et 50 ppm dans un volume de 300 ml à partir de la solution mère à 1g/L, on applique la relation suivante :

$$C_1 V_1 = C_2 V_2 \quad (\text{III.3})$$

Le volume prélevé est introduit dans une fiole de 300 ml et on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

III.6.4. Préparation de la solution de peroxyde d'hydrogène

Pour préparer une solution de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) à une concentration de 1 mol/l, une solution concentrée de H_2O_2 à 30 % (environ 9,8 mol/l) a été utilisée. Un volume précis de 10 ml de cette solution concentrée a été mesuré à l'aide d'une pipette graduée. Ce volume a été transféré dans une fiole jaugée de 100 ml. De l'eau distillée a ensuite été ajoutée jusqu'au trait de jauge pour obtenir un volume final de 100 ml.

III.6.5. Essai d'adsorption

Les expériences d'adsorption ont été effectuées dans des béchers avec un volume réactionnel total de 300 ml. Dans chaque bécher une masse du matériau a été soigneusement mélangée avec 300 ml des solutions CV pendant 2h sous agitation à 200 tr/min à température ambiante. Les prélèvements ont été effectués à $t=0$, $t=30\text{min}$ et $t=2\text{h}$. Ces derniers sont centrifugés puis procédés à lecture de l'absorbance à l'aide d'un spectrophotomètre UV.

III.6.6. Essai d'adsorption suivie de photocatalyse

Des expériences d'adsorption suivies de photocatalyse ont été menées en utilisant des béchers de 300 ml. Une masse de biomatériau a été mélangée avec 300 ml de solutions de colorée. Après un essai d'adsorption de 30 min, les échantillons ont été exposés à la lumière UV (254 nm) dans la chambre noire pour déclencher la photocatalyse pendant 80 min sous agitation à 200 tr/min et à température ambiante. Les prélèvements ont été effectués chaque 5 min pendant les 20 premières min, ensuite chaque 10 min pendant 1h. Ces derniers sont centrifugés avant lecture de l'absorbance à l'aide d'un spectrophotomètre UV.

III.6.7. Essai d'adsorption suivi de photocatalyse et POA

Dans cet essai, on reproduit les mêmes étapes de l'essai précédent dans les mêmes conditions opératoires avec la seule différence que pour cet essai, on injecte un volume total de 1 ml de peroxyde d'hydrogène à intervalle régulier. La première injection se fait après adsorption et avant photocatalyse et les autres injections se font après les prélèvements cités auparavant.

III.6.8. La capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption d'un matériau définit la quantité de polluants (adsorbat) que le matériau peut adsorber par unité de poids pour des conditions opératoires déterminées.

La capacité d'adsorption à l'équilibre q a été calculée à partir de l'équation suivante :

$$q = \frac{(C_0 - C_f) \cdot V}{m} \quad (\text{III.4})$$

Avec :

- q : Capacité d'adsorption du support.

- C_0 : Concentration initiale de l'adsorbant (g/l) à $t = 0$.
- C_f : Concentration de l'adsorbant (g/l) à l'instant t du processus d'adsorption.
- V : Volume de la solution (l).
- m : Masse du biosorbant (g).

III.6.9. Le rendement d'adsorption du colorant

Le rendement ou le taux d'élimination du colorant c'est le rapport de la quantité de colorant adsorbé à l'instant t donné sur la quantité initiale de la solution. Le pourcentage d'adsorption du colorant a été calculé comme suit :

$$R \% = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \cdot 100 \quad (\text{III.5})$$

Avec :

- $R\%$: Le taux de fixation du colorant sur le matériau.
- C_0 : La concentration initiale en colorant (g/l).
- C_f : La concentration du colorant à l'équilibre (g/l).

III.6.10. Effet de la concentration initiale de la solution

L'influence de la concentration initiale du colorant sur l'adsorption du cristal violet a été étudiée en agitant 300 ml de solution de CV à différentes concentrations (10 ppm, 25 ppm et 50 ppm) avec différentes masses d'adsorbant. Chaque niveau de concentration a été testé avec chaque niveau de masse sous une agitation constante de 200 tr/min pendant 80 minutes et à température ambiante.

III.6.11. Effet de la masse du catalyseur

L'impact de la masse de chaque adsorbant sur l'efficacité d'adsorption du cristal violet a été étudié en agitant 300 ml de solution de CV à différentes concentrations avec différentes masses d'adsorbant (0,05 g, 0,1 g et 0,2 g). Chaque niveau de masse a été testé avec chaque niveau de concentration sous une agitation constante de 200 tr/min pendant 80 minutes et à température ambiante.

III.6.12. Effet de la variation du volume de H₂O₂

Afin d'étudier l'influence de l'addition de H₂O₂ sur la dégradation du cristal violet, une série d'expériences a été effectuée pour des volumes en H₂O₂ : 1 ml ,1,5 ml et 2 ml. La concentration de CV ainsi que la masse de l'adsorbant ont été optimisées préalablement à ces expériences pour assurer des conditions homogènes. Les valeurs optimales ont été sélectionnées pour étudier spécifiquement l'impact de la variation de H₂O₂.

III.6.13. Effet du pH initial de la solution

Afin d'étudier l'effet du pH sur la capacité d'adsorption du CV par TiO₂/ZnO-CaAlg, nous avons mené une série d'expériences avec des pH variables : 2,4,8 et 12. L'ajustement de pH à ces valeurs a été effectué en utilisant une solution de HCl pour les pH acides et une solution de NaOH de pour les pH basiques. Les paramètres tels que la concentration initiale de CV, la masse de l'adsorbant et le volume de H₂O₂ ont été maintenus constants pour assurer la cohérence des conditions expérimentales.

III.6.14. Étude du Point de Charge Nulle (pHPCN)

Des volumes de 50 ml d'une solution de NaCl (0.01 M) sont introduits dans des béchers. Le pH (initial) de chacune des solutions est ajusté à un pH initial variant de 1 à 10 (1,2,3,4,5,6,7,8,9,10) par ajout de HCl ou de H₂SO₄ concentré, pour éviter le changement de volume. Une masse de 0,15 g de biomatériau est introduite dans un bécher où le pH de la solution est fixé. Ces derniers sont soumis à une agitation magnétique (200 trs/min) durant 24 heures à température ambiante. Après ce temps d'agitation, le pH (final) de chaque solution est mesuré. Le tracé du graphe pH (final) en fonction du pH(initial). Nous permettons de déterminer le pHPCN qui correspond au point où la courbe qui donne pH(final) = pH(initial)."

III.7. Conclusion

En conclusion, ce chapitre a permis de présenter le colorant cristal violet, le catalyseur utilisé, ainsi que les matériels et produits chimiques employés dans cette étude. Nous avons décrit également les différentes étapes des essais d'adsorption, de photocatalyse et de procédés d'oxydation avancée, en tenant compte des effets de la concentration initiale de la solution, de la masse du catalyseur, de la variation du volume de H₂O₂ et du pH initial. Cette mise en contexte permet de mieux comprendre les protocoles expérimentaux mis en œuvre et les

variables cruciales étudiées, posant ainsi les bases pour l'interprétation des résultats et des analyses approfondies dans les chapitres suivants.

Chapitre IV

IV.1. Introduction

Ce chapitre présente et discute tous les résultats expérimentaux obtenus. Nous y détaillons les résultats des différentes études menées, y compris l'optimisation de divers paramètres affectant l'élimination du CV, tels que la masse du matériau, la concentration initiale, la variation de H_2O_2 et le pH de la solution. Nous y déterminons également la nature des isothermes d'adsorption et la cinétique d'adsorption en utilisant les modèles de pseudo-premier ordre, de second ordre, ainsi que les modèles de Langmuir et de Freundlich.

IV.2. Optimisation des conditions opératoires

Cette section se concentre sur l'exploration détaillée des divers paramètres influençant le processus étudié, notamment la concentration initiale du colorant CV, le temps de contact, la masse du catalyseur, la variation du volume de H_2O_2 et le pH initial de la solution. Chaque paramètre cité joue un rôle essentiel dans la manière dont se déroule l'interaction et affecte l'efficacité globale du processus de photodégradation et d'adsorption.

IV.2.1. Effet de la concentration initiale et le temps de contact

L'étude de l'influence du temps de contact sur l'élimination du colorant CV à la surface des nanoparticules de $ZnO/TiO_2-CaAlg$, à différentes concentrations de CV, représente un premier facteur déterminant pour évaluer le temps requis pour atteindre l'équilibre et identifier la concentration optimale. La dégradation cinétique de ce colorant a été étudiée à un pH de 5.9, en utilisant des concentrations variant de 10, 25 et 50 ppm dans un volume de 300 ml de solution de colorant CV. Trois masses différentes du catalyseur ont été testées : 0.05 g, 0.1 g et 0.2 g. Cette analyse cinétique aidera à définir les paramètres idéaux pour la dégradation du CV tout en approfondissant notre compréhension des mécanismes impliqués dans ce processus. La figure IV.1 illustre comment le taux d'élimination du cristal violet (CV) varie en fonction de trois concentrations différentes et à trois masses distinctes.

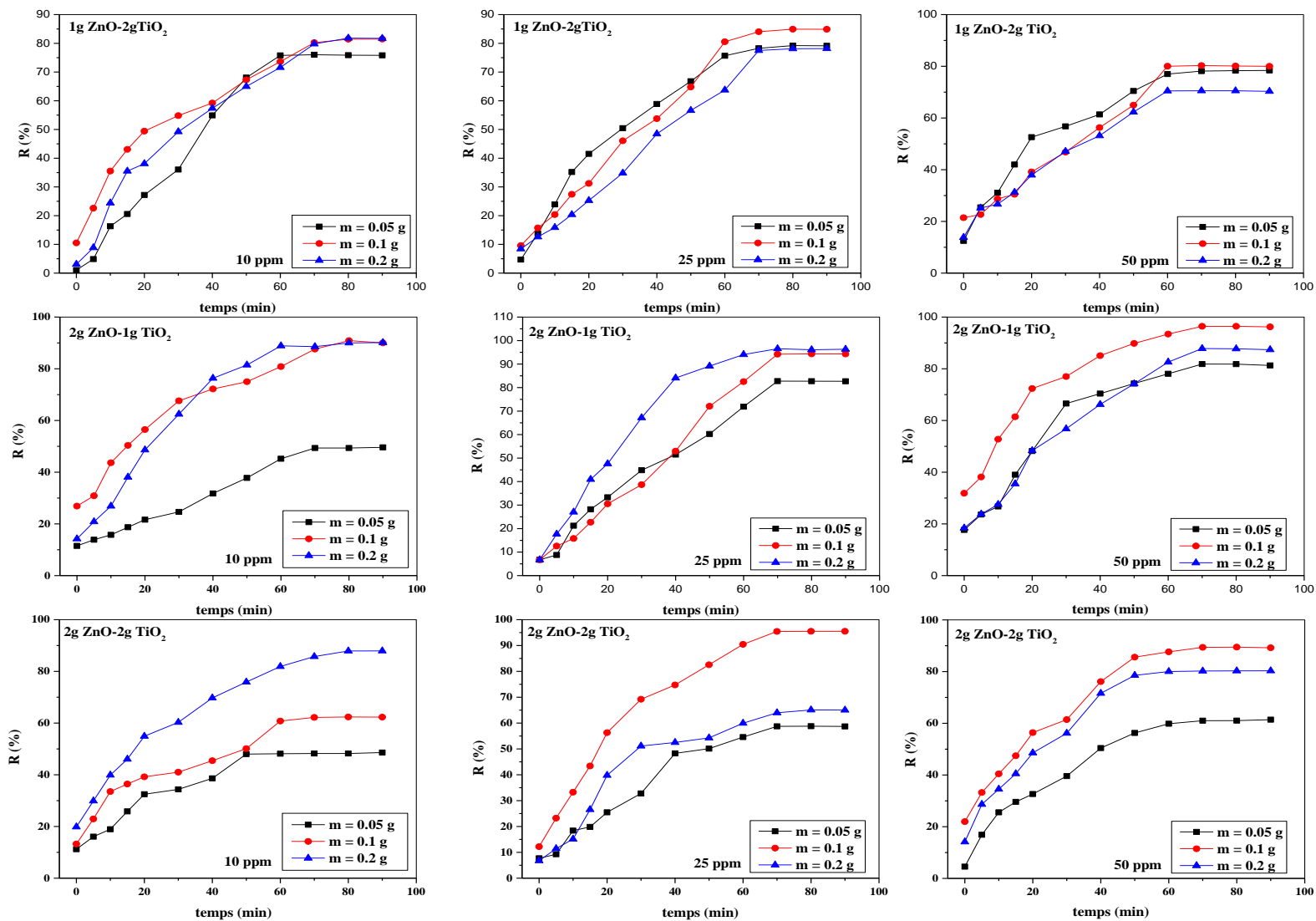


Figure IV.1 : Effet de la concentration initiale en fonction de temps sur l'élimination du colorant CV sur 3 différents catalyseurs.

Selon ces expériences, nous avons constaté que les matériaux traités atteignent rapidement des temps d'équilibre, dès 60 minutes. Les résultats de la cinétique d'élimination du CV sur la surface des catalyseurs montrent deux phases distinctes : une réaction initiale lente pour les différentes concentrations jusqu'à 40 minutes, suivie d'une phase moins rapide entre 40 et 60 minutes, et enfin une saturation atteinte entre 60 et 90 minutes.

Pour les nanoparticules 1g ZnO/2g TiO₂, les rendements d'élimination du CV obtenus sont 82.1% pour une concentration de 10 ppm, 85,5 % pour 25 ppm, et 80,8 % pour 50 ppm. En ce qui concerne les nanoparticules 2g ZnO/1g TiO₂, les rendements d'élimination sont respectivement 90.2 % pour 10 ppm, 96.3 % pour 25 ppm, et 98,5% pour 50 ppm, également pour les nanoparticules 2g ZnO/2g TiO₂ les rendements d'élimination sont respectivement 88.2 % pour 10 ppm, 93,3 % pour 25 ppm, et 86.3 % pour 50 ppm.

Ces résultats mettent en évidence l'importance des propriétés de surface et des caractéristiques texturales des nanoparticules dans le phénomène étudié. Lorsqu'on analyse les rendements d'élimination, la concentration idéale de CV pour une élimination maximale est de 50 ppm. Notamment, le matériau le plus performant est de 2g ZnO/1g TiO₂-CaAlg, avec un rendement d'élimination de 98.5 %.

IV.2.2. Effet de la masse du catalyseur

La masse du biosorbant est l'un des principaux paramètres influençant le processus de photodégradation et d'adsorption. L'effet de la variation de cette masse a été étudié avec des quantités de 0,05 g, 0,1 g et 0,2 g dans 300 ml de solution du polluant à éliminé à une concentration de 10 ppm. La figure IV.2 présente la variation du taux d'élimination du cristal violet en fonction de la masse du catalyseur 2g ZnO/ 1g TiO₂-CaAlg :

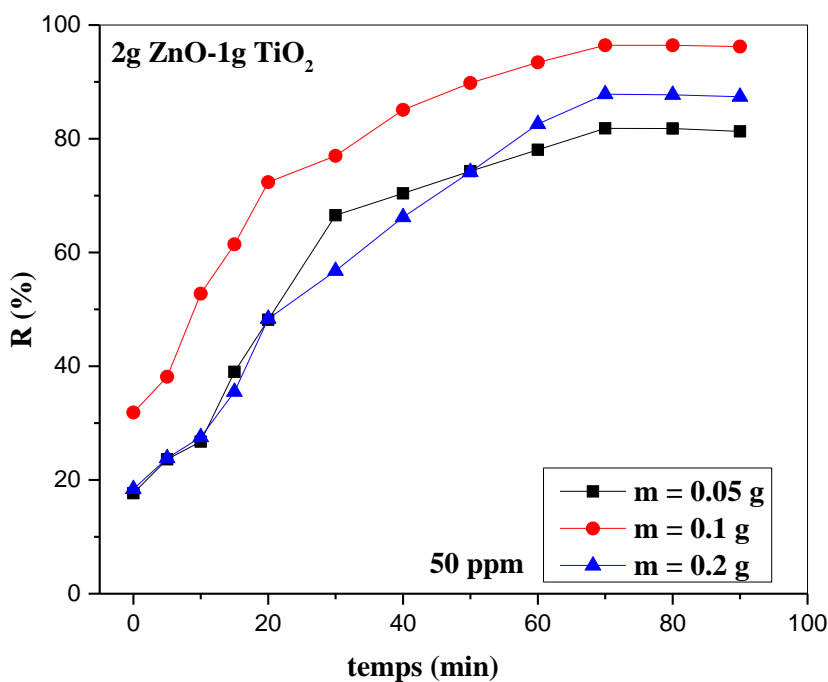


Figure IV.2 : Effet de la masse du catalyseur sur la photodégradation et l'adsorption du CV par 2g ZnO/1g TiO₂-CaAlg. ($V_{\text{solution}} = 300 \text{ ml}$, $C_{\text{solution}} = 50 \text{ ppm}$, $t = 70 \text{ min}$)

D'après les résultats obtenus, dans les 50 premières minutes la masse de 0,1 g des nanoparticules 2g ZnO/1g TiO₂-CaAlg montre une augmentation rapide de l'élimination de CV, atteignant 90,2 %. La masse de 0,2 g et 0,05 g résulte également une bonne performance, atteignant ≈ 75 %. Au cours de ces essais, la décoloration pour la masse de 0,1 g des nanoparticules 2g ZnO/1g TiO₂ continue d'augmenter significativement, atteignant 98,5 %, alors que la masse de 0,2 g atteint une décoloration similaire près de 85 % à la fin de l'essai. En revanche, la masse de 0,05 g ne montre pas d'amélioration significative après 60 min des performances. Ainsi, la masse de 0,1 g se distingue par une meilleure performance globale sur ce processus.

En conclusion, la masse de 0,1 g est la dose optimale pour les nanoparticules 2g ZnO/1g TiO₂-CaAlg, démontrant une efficacité supérieure et une décoloration rapide par rapport aux autres masses testées. Une masse optimale de catalyseur optimise l'utilisation du matériau catalytique tout en maximisant l'efficacité de la décoloration

IV.2.3. Effet de la variation du volume de H₂O₂

Le H₂O₂ est considéré comme une source majeure de génération des radicaux hydroxyles OH[•]. L'effet de la variation de H₂O₂ sur la dégradation du colorant, en utilisant des nanoparticules 2g ZnO/1g TiO₂-CaAlg comme catalyseur, a été étudié en faisant varier le volume de H₂O₂ : 1 ml, 1.5 ml et 2 ml.

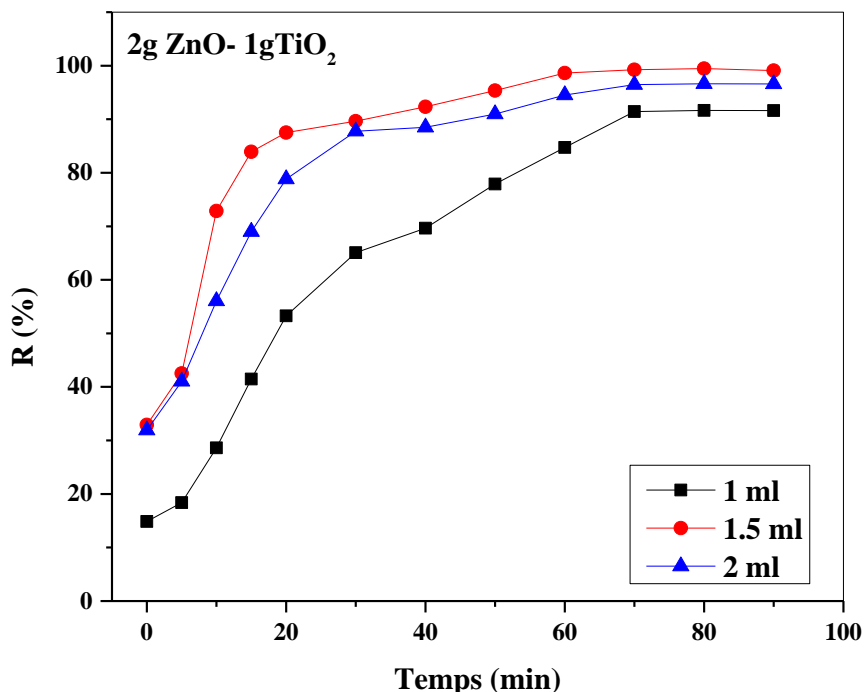


Figure IV.3 : Effet de la variation du volume de H₂O₂ sur la photodégradation et l'adsorption du cristal violet par 2g ZnO/1g TiO₂-CaAlg (V solution = 300 ml, C solution = 50 ppm, m = 0.1 g, t = 70 min)

D'après la figure IV.3, une augmentation rapide de la décoloration est observée dans tous les volumes de H₂O₂ pendant les 20 à 30 premières minutes, avec une augmentation remarquable pour les volumes de 1,5 ml et 2 ml. Après 70 minutes, un volume de 1,5 ml de H₂O₂ atteint une décoloration presque complète, proche de 100%. D'autre part, les volumes de 2 ml et 1 ml montrent également des niveaux élevés de décoloration, mais légèrement inférieurs à celui de 1,5 ml. Ainsi, un volume de 1,5 ml de H₂O₂ apparaît comme le plus efficace, optimisant l'utilisation de H₂O₂ et maximisant l'efficacité sans excès.

L'optimisation du volume de H₂O₂ est essentielle pour maximiser l'efficacité de la décoloration. Cette optimisation permet d'obtenir des résultats plus efficaces avec une quantité

adéquate de H_2O_2 , ce qui est crucial pour les applications pratiques et l'efficacité du traitement des eaux chargé en colorants.

IV.2.4. Effet du pH initial de la solution

Le pH du milieu étudié joue un rôle crucial dans la dégradation des polluants organiques par les procédés d'oxydation avancée car cela influence l'état de la charge superficielle à la fois de l'adsorbant et de l'adsorbat. Dans ce travail, nous avons étudié l'influence du pH sur l'élimination du CV par 2g ZnO/1g TiO_2 -CaAlg dans des milieux de pH différents allant de 2 à 10, tout en gardant constante la concentration du colorant CV à 50 ppm, une masse de l'adsorbant à 0.1 g et un volume de H_2O_2 à 1.5 ml pendant 90 min.

La figure IV.4 présente l'effet du pH initial de la solution sur le taux d'élimination de CV par 2g ZnO/1g TiO_2 – CaAlg.

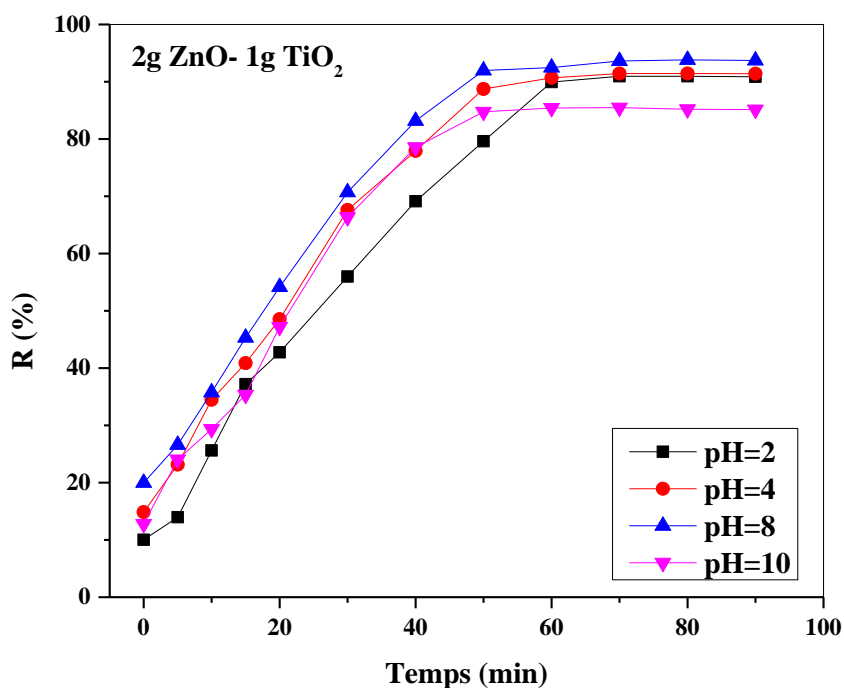


Figure IV.4 : Effet du pH sur la photodégradation et l'adsorption du cristal violet par 2g ZnO/1g TiO_2 -CaAlg ($V_{\text{solution}} = 300$ ml, $C_{\text{solution}} = 50$ ppm, $m = 0.1$ g, $V(\text{H}_2\text{O}_2) = 1.5$ ml, $t = 70$ min)

D'après les résultats obtenus dans la figure IV.3, on observe que les rendements d'élimination du colorant CV augmentent de 85 % à 95 %. Les courbes montrent que le

meilleur taux d'élimination de CV ($\approx 95\%$) est obtenu à $\text{pH} = 8$, donc le mécanisme d'adsorption est favorisé dans un milieu basique.

Les résultats démontrent également de manière évidente que la décoloration du CV varie en fonction du pH. Cela souligne l'importance d'optimiser le pH pour maximiser l'efficacité de l'élimination du CV.

IV.2.5. Poin de charge zéro (pH_{PZC})

Le pH_{PZC} , également appelé pH de point de charge nulle, est la valeur de pH à laquelle la charge nette de la surface du solide est nulle.

Un volume de 50 ml d'une solution de NaCl est placé dans des tubes fermés, le pH est ajusté de 1 à 10 en ajoutant l'hydroxyde de sodium (NaOH) et l'acide sulfurique (H_2SO_4) ; une masse de 0.05 g de 2g ZnO/1g TiO_2 -CaAlg est ensuite ajoutée aux solutions de NaCl de différents pH. Après 24 heures d'agitation le pH final est mesuré. On trace le pH final en fonction du pH initial. Le pH qui correspond au point d'intersection avec la ligne $\text{pH}(\text{final}) = \text{pH}(\text{initial})$ est le PZC du matériau. La figure IV.5 présente le point de charge zéro pH_{PZC} du catalyseur 2g ZnO/1g TiO_2 -CaAlg :

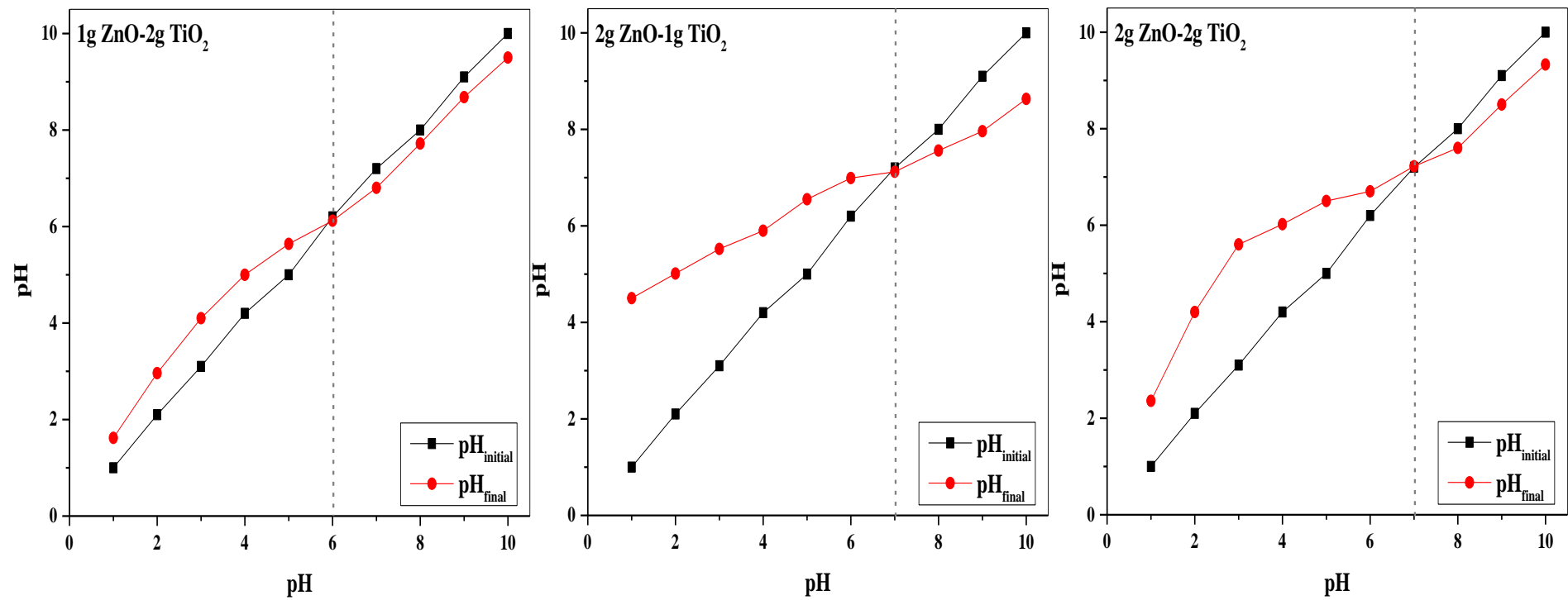


Figure IV.5 : Point de charge zéro (pHPZC) des nanoparticules-CaAlg.

D'après la figure IV.5, les résultats montrent que le pH_{PZC} de 1g ZnO/2g TiO₂-CaAlg est égal à 6, ce qui indique que la surface des particules a un caractère acide. En revanche, celui de 2g ZnO/1g TiO₂-CaAlg et 2g ZnO/2g TiO₂-CaAlg est égal à 7, ce qui indique que la surface des particules a un caractère neutre.

IV.3. Modélisation des isothermes de la photodégradation et l'adsorption du colorant CV

L'application des différentes équations d'isotherme aux données expérimentales est un élément essentiel de l'analyse des résultats d'adsorption et photocatalyse. Parmi les différents modèles, nous utilisons les deux modèles isotherme Langmuir et de Freundlich. Nous débuterons par l'analyse de ces deux modèles classiques afin de décrire les isothermes expérimentales.

IV.3.1. Modèle de Langmuir

Ce modèle s'applique à un processus monomoléculaire du soluté sur la surface solide, avec la quantité adsorbée à l'équilibre exprimée par l'équation suivante :

$$Q_e = \frac{K_L \cdot Q_{\max} \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (\text{IV.1})$$

Avec :

- Q_e : Concentration adsorbée (mg/g) ;
- C_e : Concentration à l'équilibre (mg/L) ;
- Q_{\max} : Capacité théorique d'une monocouche ;
- K_L : Constante reliée à l'énergie libre d'adsorption.

L'équation de Langmuir peut être exprimée par un paramètre d'équilibre adimensionnel appelé R_L :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (\text{IV.2})$$

C_0 : étant la concentration initiale de l'adsorbat.

IV.3.2. Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est utilisé pour décrire l'adsorption hétérogène sur des surfaces solides par un mécanisme mono ou multicouche du processus étudié. La relation

entre la quantité de soluté adsorbé à l'équilibre et la concentration du soluté en solution est donnée par l'équation suivante :

$$Q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (\text{IV.3})$$

Avec :

- Q_e : La quantité de soluté adsorbée (mg/g) ;
- C_e : Concentration à l'équilibre (mg/L) ;
- K_F : La constante de Freundlich indicative de la capacité d'adsorption ;
- $1/n$: Indicateur de l'intensité de l'adsorption.

Pour le colorant CV, les isothermes d'adsorption, effectuées à différentes concentrations, sont présentées sous la forme $Q_e = f(C_e)$ sur la figure IV. 6. L'estimation des paramètres des isothermes d'élimination de CV obtenus à l'aide de l'équation de Langmuir et Freundlich pour les nanoparticules-CaAlg étudié sont présentés aussi dans le tableau IV.1. Une valeur élevée de q_{\max} ou K_F indique une capacité d'élimination significative, tandis qu'une valeur de $1/n$ comprise entre 0 et 1 suggère une adsorption favorable.

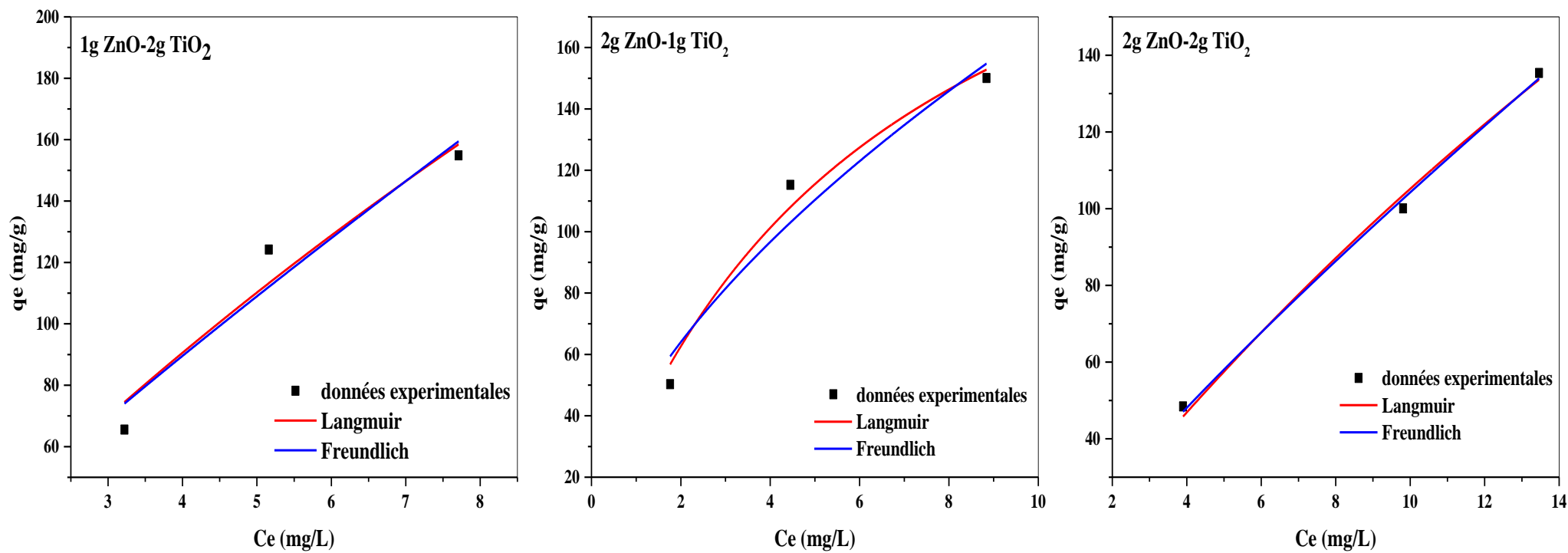


Figure IV.6 : Modélisation des isothermes de la photodégradation et l'adsorption du colorant CV.

Tableau IV.1 : Paramètres dérivés des modèles isothermes (Langmuir et Freundlich).

Modèles d'isothermes	Matériaux	Paramètres		R ²
		Q _{max} (mg/g)	K _L (L/mg)	
Langmuir	1g ZnO/2g TiO ₂	826.57	0.030	0.89
	2g ZnO/1g TiO ₂	663.78	0.15	0.96
	2g ZnO/2g TiO ₂	612.95	0.020	0.99
Freundlich		K _F (mg/g)	1/n	
	1g ZnO/2g TiO ₂	26.46	0.87	0.88
	2g ZnO/1g TiO ₂	42.43	0.59	0.90
	2g ZnO/2g TiO ₂	14.92	0.84	0.98

D'après le tableau IV.1, il est remarquable que les valeurs de coefficients de corrélation R² pour les deux modèles sont très importants et proches de l'unité (R² ≥ 0,90). Le modèle de Freundlich démontre une corrélation significative (R² = 0,98) pour 2g ZnO/2g TiO₂-CaAlg, ce qui suggère que les sites actifs à la surface des nanoparticules sont uniformément énergétiques et que l'adsorption se produit en une seule couche. Conformément à ces résultats, la capacité maximale (modèle de Langmuir) pour 2g ZnO/2g TiO₂ est de 612.95 mg/g, 663.78 mg/g pour 2g ZnO/1g TiO₂ et 826.57 mg/g pour 1g ZnO/2g TiO₂.

De plus, les résultats du tableau IV.1 montrent que le paramètre 1/n du modèle de Freundlich, qui est associé à l'hétérogénéité de surface selon la littérature, varie entre 0 et 1. Cette variation suggère l'élimination du colorant CV étudié est favorable.

Selon les résultats obtenus, les modèles de Langmuir et Freundlich sont plus importants dans cette étude. Les données expérimentales sont plus compatibles avec les paramètres ajustés et les coefficients de détermination R² élevés.

IV.4. Modélisation de la cinétique de la photodégradation du colorant CV

Afin d'expliquer le processus d'adsorption, nous avons employé deux modèles de cinétique non linéaires : le modèle de pseudo-premier-ordre (PPO) et le modèle de pseudo-second-ordre (PSO).

- Le modèle de pseudo-premier ordre (PPO) de Lagergren donné par l'équation :

$$q_t = q_e(1 - e^{-K_1 t}) \quad (\text{IV.4})$$

- Le pseudo-deuxième ordre (PSO) est donné par l'équation :

$$q_t = \frac{q_e^2 K_2 t}{1 + q_e K_2 t} \quad (\text{IV.5})$$

Avec :

- q_e : quantité du colorant adsorbé au temps d'équilibre (mg/g) ;
- q_t : quantité du colorant adsorbé en temps t (mg/g) ;
- K_1 : constante de la vitesse du pseudo premier ordre (min^{-1}) ;
- K_2 : constante de la vitesse du pseudo deuxième ordre (g/mg.min) ;
- t : le temps (min)

IV.4.1. Validation des modèles cinétiques

La cinétique de la photolyse des colorants a été analysée avec deux modèles (pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre). Les coefficients de détermination (R^2) sont des valeurs de conformité entre les données expérimentales et le modèle prédit. Par conséquent, la valeur de R^2 la plus proche de l'unité sera le modèle approprié pour décrire de manière précise le modèle cinétique. Une adaptation plus efficace au modèle PSO indique une adsorption chimique, tandis qu'une adaptation plus efficace au modèle PPO indique une adsorption physique.

IV.4.1.1. Modèles cinétiques du pseudo-premier ordre et du pseudo-second ordre

Après l'application des deux modèles cinétiques PPO et PSO. Les résultats sont présentés dans la figure IV.7 et les constantes cinétiques déduites de ces derniers sont présentés dans le tableau IV.2 :

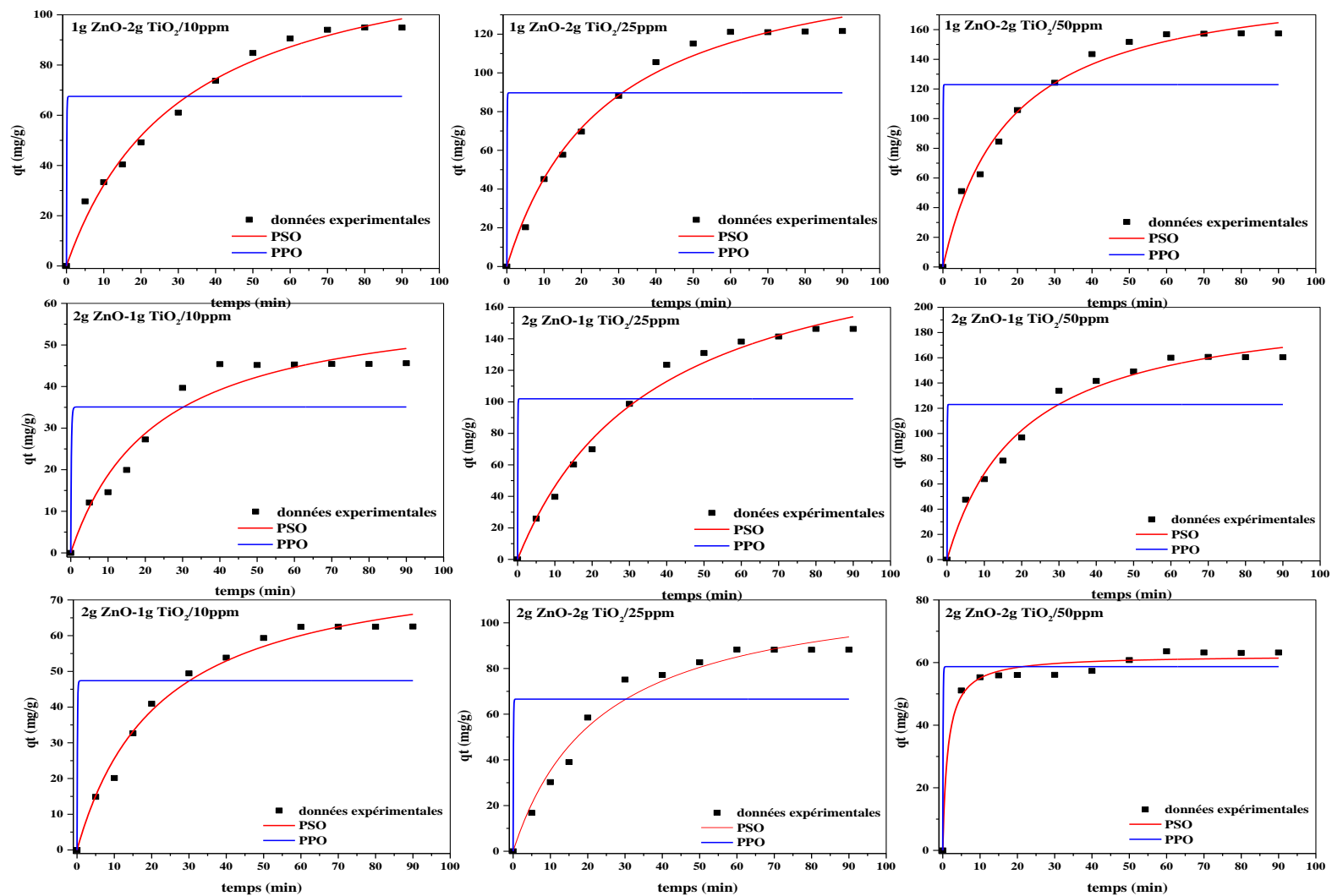


Figure IV.7 : Modélisation cinétique de la photodégradation et l'adsorption du colorant CV dans les trois concentrations.

Tableau IV.2 : Résultats statistiques de l'application des modèles cinétiques (PPO et PSO).

Concentration	Paramètre	PPO			PSO		
		1g ZnO-2g TiO ₂	2g ZnO-1g TiO ₂	2g ZnO-2g TiO ₂	1g ZnO-2g TiO ₂	2g ZnO-1g TiO ₂	2g ZnO-2g TiO ₂
10 ppm	q_{exp}	94.95	45.6	62.56	94.95	45.6	62.56
	K₁	12.63	5.97	9.75	2.42	7.07	5.49
	q_{cal}	67.52	35.08	47.38	132.45	61.6	82.21
	R²	0.60	0.67	0.63	0.98	0.95	0.96
25 ppm	q_{exp}	121.6	146.31	88.23	121.6	146.31	88.23
	K₁	17.51	19.72	13.43	2.24	1.24	3.60
	q_{cal}	89.71	101.93	66.59	167.03	217.21	118.27
	R²	0.58	0.53	0.61	0.97	0.89	0.97
50 ppm	q_{exp}	157.4	160.46	63.58	157.4	160.46	63.58
	K₁	23.49	23.60	11.94	2.87	2.40	0.01
	q_{cal}	122.93	122.99	58.69	197.03	205.91	62.32
	R²	0.63	0.68	0.88	0.98	0.90	0.98

A partir du tableau IV.2, on observe que le coefficient de corrélation (R^2) calculé pour le modèle de pseudo-deuxième ordre (PPO) est inférieur à celui du modèle de pseudo-premier ordre (PSO). Cependant, les valeurs de R^2 pour le PPO sont plus intéressantes que celles du PSO, puisqu'elles sont très élevées ($R^2 \geq 0,90$) et se rapprochent de l'unité. Il en ressort que l'équation de pseudo-premier ordre n'est pas adaptée aux résultats expérimentaux d'adsorption, en raison de coefficients de corrélation (R^2) faibles, variant entre 0,53 et 0,88 pour les trois concentrations initiales de CV. Nous remarquons également que les valeurs calculées de la quantité adsorbée à l'équilibre q_{cal} du modèle de pseudo-deuxième ordre sont très proches des données expérimentales q_{exp} , quelle que soit la concentration initiale de CV.

On peut conclure que les résultats expérimentaux concordent parfaitement avec le modèle de pseudo-second-ordre, ce qui suggère que la fixation du cristal violet par ZnO/TiO₂-CaAlg est principalement due à la chimisorption et cela montre que les interactions entre les nanoparticules et le cristal violet sont essentiellement chimiques, impliquant des forces plus puissantes (liaisons covalentes). Comprendre ce mécanisme est essentiel pour optimiser les conditions de traitement et améliorer l'efficacité de la photodégradation et l'adsorption.

IV.5. Conclusion

En conclusion, cette section a exploré en profondeur les divers paramètres influençant le processus de photodégradation et d'adsorption, incluant la concentration initiale du colorant cristal violet, le temps de contact, la masse du catalyseur, la variation du volume de H₂O₂ et le pH initial de la solution. Chaque paramètre a été démontré comme jouant un rôle crucial dans la dynamique de l'interaction et dans l'amélioration de l'efficacité globale du traitement. Cette analyse approfondie a permis de mieux comprendre l'impact individuel de ces variables et ouvre la voie à l'optimisation des conditions expérimentales pour atteindre des résultats optimaux dans le domaine de la dépollution environnementale par des procédés avancés.

Conclusion générale

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail a été consacré à l'élimination du colorant cristal violet par l'adsorption, la photocatalyse ainsi que les procédés d'oxydation avancées en utilisant un biomatériau alginate qui est extrait des algues brunes et deux oxydes métalliques de type ZnO et TiO₂.

Notre étude a conduit aux points suivants :

- Le procédé d'adsorption s'est révélé incapable de dégrader le CV, donnant de faibles taux de décoloration après deux heures d'agitation. Par conséquent, une deuxième approche a été testée, combinant l'adsorption avec la photocatalyse. Bien que cette méthode ait amélioré le taux de décoloration, elle n'a pas atteint le niveau souhaité. En raison de l'échec des deux premières méthodes, une troisième approche a été tentée, combinant l'adsorption, la photocatalyse et les procédés d'oxydation avancée (POA). Cette combinaison a permis d'atteindre un rendement de décoloration de 98,5 % pour une concentration initiale de CV de 50 ppm.
- L'optimisation de la cinétique des paramètres opératoires démontre que la photocatalyse dépend de ces facteurs ; la concentration initiale du colorant, la masse du catalyseur, la variation du volume de H₂O₂ et le pH initial de la solution. Les variables optimales de ces derniers sont comme suit :
 $V_{\text{solution}} = 300 \text{ ml}$, $C_{\text{solution}} = 50 \text{ ppm}$, $t = 70 \text{ min}$, $m_{\text{Catalyseur}} = 0.1 \text{ g}$, $V(\text{H}_2\text{O}_2) = 1.5 \text{ ml}$, $\text{pH} = 8$.
- Les résultats expérimentaux concordent parfaitement avec le modèle de pseudo-second ordre, suggérant que la fixation du cristal violet par ZnO/TiO₂-CaAlg est principalement due à la chimisorption, tandis que les modèles de Langmuir et Freundlich, avec des coefficients de détermination R² élevés, se révèlent cruciaux pour décrire les mécanismes d'adsorption observés.

L'étude expérimentale présentée dans ce mémoire montre l'efficacité du traitement des eaux chargées en polluants par les billes de ZnO/TiO₂-CaAlg préparées.

Perspective

Perspectives

Perspectives

Les résultats obtenus dans cette étude ouvrent la voie à plusieurs recherches et d'amélioration. Afin de maximiser l'efficacité du procédé de dégradation du cristal violet et de garantir sa viabilité à long terme, plusieurs perspectives peuvent être envisagées dont :

1. Tester ce procédé à une échelle plus grande, comme à l'échelle pilote ou industrielle, pour vérifier sa faisabilité pratique et économique dans des applications réelles.
2. Examiner les sous-produits formés lors de la dégradation du cristal violet afin de s'assurer qu'ils ne sont pas nocifs pour l'environnement.
3. Étudier la durabilité du catalyseur ZnO/TiO₂-CaAlg et sa capacité à être réutilisé après plusieurs cycles est essentiel pour garantir sa rentabilité et son efficacité à long terme.
4. Tester cette méthode sur d'autres colorants et polluants organiques pour vérifier sa polyvalence et son efficacité dans différents contextes de pollution.
5. Développer des modèles pour prédire les performances du système dans différentes conditions pourrait aider à optimiser le procédé et à mieux comprendre ses mécanismes.

Ces perspectives offrent des voies prometteuses pour améliorer et étendre les résultats de cette étude, tout en visant à rendre les procédés de traitement des eaux usées plus efficaces et durables.

Liste des références bibliographiques

Référence bibliographique

- [1] S. Madhav *et al.*, « Water Pollutants: Sources and Impact on the Environment and Human Health », in *Sensors in Water Pollutants Monitoring: Role of Material*, D. Pooja, P. Kumar, P. Singh, et S. Patil, Éd., Singapore: Springer, 2020, p. 43- 62. doi: 10.1007/978-981-15-0671-0_4.
- [2] J. Sharma, S. Sharma, et V. Soni, « Classification and impact of synthetic textile dyes on Aquatic Flora: A review », *Regional Studies in Marine Science*, vol. 45, p. 101802, juin 2021, doi: 10.1016/j.rsma.2021.101802.
- [3] A. Tkaczyk, K. Mitrowska, et A. Posyniak, « Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review », *Science of The Total Environment*, vol. 717, p. 137222, mai 2020, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.137222.
- [4] R. Al-Tohamy *et al.*, « A critical review on the treatment of dye-containing wastewater: Ecotoxicological and health concerns of textile dyes and possible remediation approaches for environmental safety », *Ecotoxicology and Environmental Safety*, vol. 231, p. 113160, févr. 2022, doi: 10.1016/j.ecoenv.2021.113160.
- [5] M. Shabir *et al.*, « A review on recent advances in the treatment of dye-polluted wastewater », *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 112, p. 1- 19, août 2022, doi: 10.1016/j.jiec.2022.05.013.
- [6] S. Natarajan, H. C. Bajaj, et R. J. Tayade, « Recent advances based on the synergetic effect of adsorption for removal of dyes from waste water using photocatalytic process », *Journal of Environmental Sciences*, vol. 65, p. 201- 222, mars 2018, doi: 10.1016/j.jes.2017.03.011.
- [7] Y. Gao, S.-Q. Deng, X. Jin, S.-L. Cai, S.-R. Zheng, et W.-G. Zhang, « The construction of amorphous metal-organic cage-based solid for rapid dye adsorption and time-dependent dye separation from water », *Chemical Engineering Journal*, vol. 357, p. 129- 139, févr. 2019, doi: 10.1016/j.cej.2018.09.124.
- [8] S. Weon, F. He, et W. Choi, « Status and challenges in photocatalytic nanotechnology for cleaning air polluted with volatile organic compounds: visible light utilization and catalyst deactivation », *Environ. Sci.: Nano*, vol. 6, n° 11, p. 3185- 3214, nov. 2019, doi: 10.1039/C9EN00891H.
- [9] M. Cheng *et al.*, « Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: A review », *Chemical Engineering Journal*, vol. 284, p. 582- 598, janv. 2016, doi: 10.1016/j.cej.2015.09.001.

Référence bibliographique

- [10] S. Mourdikoudis, R. M. Pallares, et N. T. K. Thanh, « Characterization techniques for nanoparticles: comparison and complementarity upon studying nanoparticle properties », *Nanoscale*, vol. 10, n° 27, p. 12871- 12934, 2018, doi: 10.1039/C8NR02278J.
- [11] S. A. M. Ealia et M. P. Saravanakumar, « A review on the classification, characterisation, synthesis of nanoparticles and their application », *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, vol. 263, n° 3, p. 032019, nov. 2017, doi: 10.1088/1757-899X/263/3/032019.
- [12] M. Boholm et R. Arvidsson, « A Definition Framework for the Terms Nanomaterial and Nanoparticle », *Nanoethics*, vol. 10, n° 1, p. 25- 40, avr. 2016, doi: 10.1007/s11569-015-0249-7.
- [13] I. Khan, K. Saeed, et I. Khan, « Nanoparticles: Properties, applications and toxicities », *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 12, n° 7, p. 908- 931, nov. 2019, doi: 10.1016/j.arabjc.2017.05.011.
- [14] A. Albanese, P. S. Tang, et W. C. W. Chan, « The Effect of Nanoparticle Size, Shape, and Surface Chemistry on Biological Systems », *Annual Review of Biomedical Engineering*, vol. 14, n° Volume 14, 2012, p. 1- 16, août 2012, doi: 10.1146/annurev-bioeng-071811-150124.
- [15] P. Andujar, S. Lanone, P. Brochard, et J. Boczkowski, « Effets respiratoires des nanoparticules manufacturées », *Revue des Maladies Respiratoires*, vol. 26, n° 6, p. 625- 637, juin 2009, doi: 10.1016/S0761-8425(09)74693-5.
- [16] A. Barhoum *et al.*, « Review on Natural, Incidental, Bioinspired, and Engineered Nanomaterials: History, Definitions, Classifications, Synthesis, Properties, Market, Toxicities, Risks, and Regulations », *Nanomaterials*, vol. 12, n° 2, Art. n° 2, janv. 2022, doi: 10.3390/nano12020177.
- [17] H. Goesmann et C. Feldmann, « Nanoparticulate Functional Materials », *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 49, n° 8, p. 1362- 1395, 2010, doi: 10.1002/anie.200903053.
- [18] * Ahmad Tajuddin Mohamad, J. * Kaur, Nor Azwadi Che Sidik, et * Saidur Rahman, « Nanoparticles: A review on their synthesis, characterization and physicochemical properties for energy technology industry », *Journal of Advanced Research in Fluid Mechanics and Thermal Sciences*, vol. 46, n° 1, Art. n° 1, juin 2018.
- [19] I. Ijaz, E. Gilani, A. Nazir, et A. Bukhari, « Detail review on chemical, physical and green synthesis, classification, characterizations and applications of nanoparticles »,

Référence bibliographique

- Green Chemistry Letters and Reviews*, vol. 13, n° 3, p. 223- 245, juill. 2020, doi: 10.1080/17518253.2020.1802517.
- [20] J. Cornier, A. Owen, A. Kwade, et M. V. de Voorde, *Pharmaceutical Nanotechnology, 2 Volumes: Innovation and Production*. John Wiley & Sons, 2017.
- [21] K. Kuperkar, D. Patel, L. I. Atanase, et P. Bahadur, « Amphiphilic Block Copolymers: Their Structures, and Self-Assembly to Polymeric Micelles and Polymersomes as Drug Delivery Vehicles », *Polymers*, vol. 14, n° 21, Art. n° 21, janv. 2022, doi: 10.3390/polym14214702.
- [22] D. Chapman, « Physico-Chemical Properties of Phospholipids and Lipid-Water Systems », in *Liposome Technology*, CRC Press, 1984.
- [23] S. Forouhari, Z. Beygi, Z. Mansoori, S. Hajsharifi, F. Heshmatnia, et S. M. Gheibihayat, « Liposomes: Ideal drug delivery systems in breast cancer », *Biotechnology and Applied Biochemistry*, vol. 69, n° 5, p. 1867- 1884, 2022, doi: 10.1002/bab.2253.
- [24] Y. Lu, J. Lin, L. Wang, L. Zhang, et C. Cai, « Self-Assembly of Copolymer Micelles: Higher-Level Assembly for Constructing Hierarchical Structure », *Chem. Rev.*, vol. 120, n° 9, p. 4111- 4140, mai 2020, doi: 10.1021/acs.chemrev.9b00774.
- [25] J. Ramos, J. Forcada, et R. Hidalgo-Alvarez, « Cationic Polymer Nanoparticles and Nanogels: From Synthesis to Biotechnological Applications », *Chem. Rev.*, vol. 114, n° 1, p. 367- 428, janv. 2014, doi: 10.1021/cr3002643.
- [26] H. Idrees, S. Z. J. Zaidi, A. Sabir, R. U. Khan, X. Zhang, et S. Hassan, « A Review of Biodegradable Natural Polymer-Based Nanoparticles for Drug Delivery Applications », *Nanomaterials*, vol. 10, n° 10, Art. n° 10, oct. 2020, doi: 10.3390/nano10101970.
- [27] N. Desai *et al.*, « Chitosan: A Potential Biopolymer in Drug Delivery and Biomedical Applications », *Pharmaceutics*, vol. 15, n° 4, Art. n° 4, avr. 2023, doi: 10.3390/pharmaceutics15041313.
- [28] M. Prasathkumar et S. Sadhasivam, « Chitosan/Hyaluronic acid/Alginate and an assorted polymers loaded with honey, plant, and marine compounds for progressive wound healing—Know-how », *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 186, p. 656- 685, sept. 2021, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2021.07.067.
- [29] I. R. S. Vieira, A. P. A. de de Carvalho, et C. A. Conte-Junior, « Recent advances in biobased and biodegradable polymer nanocomposites, nanoparticles, and natural antioxidants for antibacterial and antioxidant food packaging applications »,

Référence bibliographique

- Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, vol. 21, n° 4, p. 3673- 3716, 2022, doi: 10.1111/1541-4337.12990.
- [30] N. Slepíčková Kasálková, P. Slepíčka, et V. Švorčík, « Carbon Nanostructures, Nanolayers, and Their Composites », *Nanomaterials*, vol. 11, n° 9, Art. n° 9, sept. 2021, doi: 10.3390/nano11092368.
- [31] V. Oravczová, Z. Garaiová, et T. Hianik, « Nanoparticles and Nanomotors Modified by Nucleic Acids Aptamers for Targeted Drug Delivery », *Russ J Bioorg Chem*, vol. 47, n° 2, p. 344- 366, mars 2021, doi: 10.1134/S1068162021020187.
- [32] A. J. Shnoudeh *et al.*, « Chapter 15 - Synthesis, Characterization, and Applications of Metal Nanoparticles », in *Biomaterials and Bionanotechnology*, R. K. Tekade, Éd., in *Advances in Pharmaceutical Product Development and Research.* , Academic Press, 2019, p. 527- 612. doi: 10.1016/B978-0-12-814427-5.00015-9.
- [33] Z. Wu, S. Yang, et W. Wu, « Shape control of inorganic nanoparticles from solution », *Nanoscale*, vol. 8, n° 3, p. 1237- 1259, janv. 2016, doi: 10.1039/C5NR07681A.
- [34] J. M. Pietryga *et al.*, « Spectroscopic and Device Aspects of Nanocrystal Quantum Dots », *Chem. Rev.*, vol. 116, n° 18, p. 10513- 10622, sept. 2016, doi: 10.1021/acs.chemrev.6b00169.
- [35] J. Njuguna, F. Ansari, S. Sachse, V. M. Rodriguez, S. Siqqique, et H. Zhu, « 1 - Nanomaterials, nanofillers, and nanocomposites: types and properties », in *Health and Environmental Safety of Nanomaterials (Second Edition)*, J. Njuguna, K. Pielichowski, et H. Zhu, Éd., in *Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering.* , Woodhead Publishing, 2021, p. 3- 37. doi: 10.1016/B978-0-12-820505-1.00011-0.
- [36] S. J. Lee *et al.*, « A monolithically integrated plasmonic infrared quantum dot camera », *Nat Commun*, vol. 2, n° 1, p. 286, avr. 2011, doi: 10.1038/ncomms1283.
- [37] M. Salehipour, S. Rezaei, J. Mosafer, Z. Pakdin-Parizi, A. Motaharian, et M. Mogharabi-Manzari, « Recent advances in polymer-coated iron oxide nanoparticles as magnetic resonance imaging contrast agents », *J Nanopart Res*, vol. 23, n° 2, p. 48, févr. 2021, doi: 10.1007/s11051-021-05156-x.
- [38] Š. Masys, V. Jonauskas, et Z. Rinkevicius, « Geometries of defects in nanodiamonds optimized with the low-cost methods: How good are they for the electronic *g*-tensor calculations? », *Diamond and Related Materials*, vol. 136, p. 110009, juin 2023, doi: 10.1016/j.diamond.2023.110009.
- [39] R. Gaur *et al.*, « Noble Metal Ion Embedded Nanocomposite Glass Materials for Optical Functionality of UV–Visible Surface Plasmon Resonance (SPR) Surface-

Référence bibliographique

- Enhanced Raman Scattering (SERS) X-ray and Electron Microscopic Studies: An Overview », *Plasmonics*, vol. 16, n° 5, p. 1461- 1493, oct. 2021, doi: 10.1007/s11468-021-01413-w.
- [40] G. De Crozals, R. Bonnet, C. Farre, et C. Chaix, « Nanoparticles with multiple properties for biomedical applications: A strategic guide », *Nano Today*, vol. 11, n° 4, p. 435- 463, août 2016, doi: 10.1016/j.nantod.2016.07.002.
- [41] H. Sun *et al.*, « Nanoscale Cu particle evolution and its impact on the mechanical properties and strengthening mechanism in precipitation-hardening stainless steel », *Materials Characterization*, vol. 188, p. 111885, juin 2022, doi: 10.1016/j.matchar.2022.111885.
- [42] U. Ulusoy, « A Review of Particle Shape Effects on Material Properties for Various Engineering Applications: From Macro to Nanoscale », *Minerals*, vol. 13, n° 1, Art. n° 1, janv. 2023, doi: 10.3390/min13010091.
- [43] P. K. D. Pramanik, A. Solanki, A. Debnath, A. Nayyar, S. El-Sappagh, et K.-S. Kwak, « Advancing Modern Healthcare With Nanotechnology, Nanobiosensors, and Internet of Nano Things: Taxonomies, Applications, Architecture, and Challenges », *IEEE Access*, vol. 8, p. 65230- 65266, 2020, doi: 10.1109/ACCESS.2020.2984269.
- [44] Y. Khan *et al.*, « Classification, Synthetic, and Characterization Approaches to Nanoparticles, and Their Applications in Various Fields of Nanotechnology: A Review », *Catalysts*, vol. 12, n° 11, Art. n° 11, nov. 2022, doi: 10.3390/catal12111386.
- [45] K. Schmid, B. Danuser, et M. Riediker, « Nanoparticle Usage and Protection Measures in the Manufacturing Industry—A Representative Survey », *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, vol. 7, n° 4, p. 224- 232, févr. 2010, doi: 10.1080/15459621003609127.
- [46] N. Abid *et al.*, « Synthesis of nanomaterials using various top-down and bottom-up approaches, influencing factors, advantages, and disadvantages: A review », *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 300, p. 102597, févr. 2022, doi: 10.1016/j.cis.2021.102597.
- [47] A. Biswas, I. S. Bayer, A. S. Biris, T. Wang, E. Dervishi, et F. Faupel, « Advances in top-down and bottom-up surface nanofabrication: Techniques, applications & future prospects », *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 170, n° 1, p. 2- 27, janv. 2012, doi: 10.1016/j.cis.2011.11.001.

Référence bibliographique

- [48] B. P. Isaacoff et K. A. Brown, « Progress in Top-Down Control of Bottom-Up Assembly », *Nano Lett.*, vol. 17, n° 11, p. 6508- 6510, nov. 2017, doi: 10.1021/acs.nanolett.7b04479.
- [49] C. A. Charitidis, P. Georgiou, M. A. Koklioti, A.-F. Trompeta, et V. Markakis, « Manufacturing nanomaterials: from research to industry », *Manufacturing Rev.*, vol. 1, p. 11, 2014, doi: 10.1051/mfreview/2014009.
- [50] P. G. Jamkhande, N. W. Ghule, A. H. Bamer, et M. G. Kalaskar, « Metal nanoparticles synthesis: An overview on methods of preparation, advantages and disadvantages, and applications », *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, vol. 53, p. 101174, oct. 2019, doi: 10.1016/j.jddst.2019.101174.
- [51] A. V. Rane, K. Kanny, V. K. Abitha, et S. Thomas, « Chapter 5 - Methods for Synthesis of Nanoparticles and Fabrication of Nanocomposites », in *Synthesis of Inorganic Nanomaterials*, S. Mohan Bhagyaraj, O. S. Oluwafemi, N. Kalarikkal, et S. Thomas, Éd., in Micro and Nano Technologies. , Woodhead Publishing, 2018, p. 121- 139. doi: 10.1016/B978-0-08-101975-7.00005-1.
- [52] V. Harish *et al.*, « Nanoparticle and Nanostructure Synthesis and Controlled Growth Methods », *Nanomaterials*, vol. 12, n° 18, Art. n° 18, janv. 2022, doi: 10.3390/nano12183226.
- [53] A. Gürses, M. Açıkyıldız, K. Güneş, et M. S. Gürses, « Historical Development of Colorants », in *Dyes and Pigments*, A. Gürses, M. Açıkyıldız, K. Güneş, et M. S. Gürses, Éd., Cham: Springer International Publishing, 2016, p. 1- 12. doi: 10.1007/978-3-319-33892-7_1.
- [54] C. Cooksey et A. Dronsfield, « Fuchsine or magenta: the second most famous aniline dye. A short memoir on the 150th anniversary of the first commercial production of this well known dye », *Biotechnic & Histochemistry*, vol. 84, n° 4, p. 179- 183, janv. 2009, doi: 10.1080/10520290903081401.
- [55] A. S. Travis, « Perkins Mauve: Ancestor of the Organic Chemical Industry », *Technology and Culture*, vol. 31, n° 1, p. 51- 82, 1990.
- [56] L. D. Ardila-Leal, R. A. Poutou-Piñales, A. M. Pedroza-Rodríguez, et B. E. Quevedo-Hidalgo, « A Brief History of Colour, the Environmental Impact of Synthetic Dyes and Removal by Using Laccases », *Molecules*, vol. 26, n° 13, Art. n° 13, janv. 2021, doi: 10.3390/molecules26133813.
- [57] F. H. Kasten, « Introduction to dyes and stains », in *Conn's Biological Stains*, Taylor & Francis, 2002.

Référence bibliographique

- [58] H. Mansour, O. Boughzala, D. Dridi, D. Barillier, L. Chekir-Ghedira, et R. Mosrati, « Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement », *rseau*, vol. 24, n° 3, p. 209- 238, 2011, doi: 10.7202/1006453ar.
- [59] M. Shahid, Shahid-ul-Islam, et F. Mohammad, « Recent advancements in natural dye applications: a review », *Journal of Cleaner Production*, vol. 53, p. 310- 331, août 2013, doi: 10.1016/j.jclepro.2013.03.031.
- [60] J. Manzoor et M. Sharma, « Impact of Textile Dyes on Human Health and Environment », in *Impact of Textile Dyes on Public Health and the Environment*, IGI Global, 2020, p. 162- 169. doi: 10.4018/978-1-7998-0311-9.ch008.
- [61] O. Khelifi, « Etude de l'adsorption du nickel et du cuivre sur un charbon actif préparé à partir des boues de station d'épuration », Thesis, 2018. Consulté le: 21 mai 2024. [En ligne]. Disponible sur: <http://dspace.univ-guelma.dz/jspui/handle/123456789/6296>
- [62] P. Pourhakkak, A. Taghizadeh, M. Taghizadeh, M. Ghaedi, et S. Haghdoost, « Chapter 1 - Fundamentals of adsorption technology », in *Interface Science and Technology*, vol. 33, M. Ghaedi, Éd., in Adsorption: Fundamental Processes and Applications, vol. 33. , Elsevier, 2021, p. 1- 70. doi: 10.1016/B978-0-12-818805-7.00001-1.
- [63] E. Barry *et al.*, « Advanced Materials for Energy-Water Systems: The Central Role of Water/Solid Interfaces in Adsorption, Reactivity, and Transport », *Chem. Rev.*, vol. 121, n° 15, p. 9450- 9501, août 2021, doi: 10.1021/acs.chemrev.1c00069.
- [64] A. Dąbrowski, « Adsorption — from theory to practice », *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 93, n° 1, p. 135- 224, oct. 2001, doi: 10.1016/S0001-8686(00)00082-8.
- [65] K. Samborska-Goik et M. Pogrzeba, « A Critical Review of the Modelling Tools for the Reactive Transport of Organic Contaminants », *Applied Sciences*, vol. 14, n° 9, Art. n° 9, janv. 2024, doi: 10.3390/app14093675.
- [66] P. S. H. Henry et R. H. Pickard, « Diffusion in absorbing media », *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, vol. 171, n° 945, p. 215- 241, janv. 1997, doi: 10.1098/rspa.1939.0062.
- [67] M. Thommes et K. A. Cychosz, « Physical adsorption characterization of nanoporous materials: progress and challenges », *Adsorption*, vol. 20, n° 2, p. 233- 250, févr. 2014, doi: 10.1007/s10450-014-9606-z.

Référence bibliographique

- [68] A. M. Awad *et al.*, « Adsorption of organic pollutants by natural and modified clays: A comprehensive review », *Separation and Purification Technology*, vol. 228, p. 115719, déc. 2019, doi: 10.1016/j.seppur.2019.115719.
- [69] M. Xia *et al.*, « Removal of Hg(ii) in aqueous solutions through physical and chemical adsorption principles », *RSC Advances*, vol. 9, n° 36, p. 20941- 20953, 2019, doi: 10.1039/C9RA01924C.
- [70] E. Rápó et S. Tonk, « Factors Affecting Synthetic Dye Adsorption; Desorption Studies: A Review of Results from the Last Five Years (2017–2021) », *Molecules*, vol. 26, n° 17, Art. n° 17, janv. 2021, doi: 10.3390/molecules26175419.
- [71] C. H. Giles, A. P. D’Silva, et I. A. Easton, « A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm part. II. Experimental interpretation », *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 47, n° 3, p. 766- 778, juin 1974, doi: 10.1016/0021-9797(74)90253-7.
- [72] D. Bentarfa, « Preparation and characterization of activated carbon from date palm fibers: application as adsorbents and super capacity », Thesis, 2022. Consulté le: 21 mai 2024. [En ligne]. Disponible sur: <http://dspace.univ-ouargla.dz/jspui/handle/123456789/30409>
- [73] K. H. Chu, « Fixed Bed Adsorption of Water Contaminants: A Cautionary Guide to Simple Analytical Models and Modeling Misconceptions », *Separation & Purification Reviews*, vol. 52, n° 2, p. 75- 97, avr. 2023, doi: 10.1080/15422119.2022.2039196.
- [74] J. S. Piccin, T. R. S. Cadaval, L. A. A. de Pinto, et G. L. Dotto, « Adsorption Isotherms in Liquid Phase: Experimental, Modeling, and Interpretations », in *Adsorption Processes for Water Treatment and Purification*, A. Bonilla-Petriciolet, D. I. Mendoza-Castillo, et H. E. Reynel-Ávila, Éd., Cham: Springer International Publishing, 2017, p. 19- 51. doi: 10.1007/978-3-319-58136-1_2.
- [75] W. S. Chai *et al.*, « A review on conventional and novel materials towards heavy metal adsorption in wastewater treatment application », *Journal of Cleaner Production*, vol. 296, p. 126589, mai 2021, doi: 10.1016/j.jclepro.2021.126589.
- [76] N. Serpone, A. V. Emeline, S. Horikoshi, V. N. Kuznetsov, et V. K. Ryabchuk, « On the genesis of heterogeneous photocatalysis: a brief historical perspective in the period 1910 to the mid-1980s », *Photochem. Photobiol. Sci.*, vol. 11, n° 7, p. 1121- 1150, juin 2012, doi: 10.1039/C2PP25026H.
- [77] R. Ameta, M. S. Solanki, S. Benjamin, et S. C. Ameta, « Chapter 6 - Photocatalysis », in *Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment*, S. C. Ameta et R.

Référence bibliographique

- Ameta, Éd., Academic Press, 2018, p. 135- 175. doi: 10.1016/B978-0-12-810499-6.00006-1.
- [78] B. Ohtani, « Photocatalysis A to Z—What we know and what we do not know in a scientific sense », *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, vol. 11, n° 4, p. 157- 178, déc. 2010, doi: 10.1016/j.jphotochemrev.2011.02.001.
- [79] E. A. Elgohary *et al.*, « A Review of the Use of Semiconductors as Catalysts in the Photocatalytic Inactivation of Microorganisms », *Catalysts*, vol. 11, n° 12, Art. n° 12, déc. 2021, doi: 10.3390/catal11121498.
- [80] R. Ameta et S. C. Ameta, *Photocatalysis: Principles and Applications*. Boca Raton: CRC Press, 2016. doi: 10.1201/9781315372396.
- [81] J. Carlos Colmenares et R. Luque, « Heterogeneous photocatalytic nanomaterials: prospects and challenges in selective transformations of biomass-derived compounds », *Chemical Society Reviews*, vol. 43, n° 3, p. 765- 778, 2014, doi: 10.1039/C3CS60262A.
- [82] I. Khan, K. Saeed, N. Ali, I. Khan, B. Zhang, et M. Sadiq, « Heterogeneous photodegradation of industrial dyes: An insight to different mechanisms and rate affecting parameters », *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 8, n° 5, p. 104364, oct. 2020, doi: 10.1016/j.jece.2020.104364.
- [83] C. Hu, S. Tu, N. Tian, T. Ma, Y. Zhang, et H. Huang, « Photocatalysis Enhanced by External Fields », *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 60, n° 30, p. 16309- 16328, 2021, doi: 10.1002/anie.202009518.
- [84] M. Xiao *et al.*, « Hollow Nanostructures for Photocatalysis: Advantages and Challenges », *Advanced Materials*, vol. 31, n° 38, p. 1801369, 2019, doi: 10.1002/adma.201801369.
- [85] A. O. Ibhaddon et P. Fitzpatrick, « Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications », *Catalysts*, vol. 3, n° 1, Art. n° 1, mars 2013, doi: 10.3390/catal3010189.
- [86] C. G. Thomson, A.-L. Lee, et F. Vilela, « Heterogeneous photocatalysis in flow chemical reactors », *Beilstein J. Org. Chem.*, vol. 16, n° 1, p. 1495- 1549, juin 2020, doi: 10.3762/bjoc.16.125.
- [87] D. D. Thongam et H. Chaturvedi, « Advances in nanomaterials for heterogeneous photocatalysis », *Nano Ex.*, vol. 2, n° 1, p. 012005, mars 2021, doi: 10.1088/2632-959X/abeb8d.

Référence bibliographique

- [88] W. H. Glaze, F. Beltran, T. Tuhkanen, et J.-W. Kang, « Chemical Models of Advanced Oxidation Processes », *Water Quality Research Journal*, vol. 27, n° 1, p. 23- 42, févr. 1992, doi: 10.2166/wqrj.1992.002.
- [89] A. Giwa *et al.*, « Recent advances in advanced oxidation processes for removal of contaminants from water: A comprehensive review », *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 146, p. 220- 256, févr. 2021, doi: 10.1016/j.psep.2020.08.015.
- [90] J. Wang et S. Wang, « Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants », *Chemical Engineering Journal*, vol. 334, p. 1502- 1517, févr. 2018, doi: 10.1016/j.cej.2017.11.059.
- [91] I. Berruti, « Assessment of novel Advanced Oxidation Processes for the Simultaneous Disinfection and Decontamination of Water », Tesis doctoral, Universitat Politècnica de València, 2022. doi: 10.4995/Thesis/10251/183052.
- [92] Y. Deng et R. Zhao, « Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment », *Curr Pollution Rep*, vol. 1, n° 3, p. 167- 176, sept. 2015, doi: 10.1007/s40726-015-0015-z.
- [93] J. A. Garrido-Cardenas, B. Esteban-García, A. Agüera, J. A. Sánchez-Pérez, et F. Manzano-Agugliaro, « Wastewater Treatment by Advanced Oxidation Process and Their Worldwide Research Trends », *International Journal of Environmental Research and Public Health*, vol. 17, n° 1, Art. n° 1, janv. 2020, doi: 10.3390/ijerph17010170.
- [94] R. Dewil, D. Mantzavinos, I. Poulios, et M. A. Rodrigo, « New perspectives for Advanced Oxidation Processes », *Journal of Environmental Management*, vol. 195, p. 93- 99, juin 2017, doi: 10.1016/j.jenvman.2017.04.010.
- [95] D. C. Roy *et al.*, « Biodegradation of Crystal Violet dye by bacteria isolated from textile industry effluents », *PeerJ*, vol. 6, p. e5015, juin 2018, doi: 10.7717/peerj.5015.
- [96] J. Pukngam, P. Tootompong, J. Setthayanond, et P. Hansakulwat, « Development of Dyeing Process for Sulphatoethylsulphone Reactive-Disperse Dye on Natural and Synthetic Fibers », *Materials Science Forum*, vol. 1005, p. 116- 122, 2020, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.1005.116.
- [97] S. Mani et R. N. Bharagava, « Exposure to Crystal Violet, Its Toxic, Genotoxic and Carcinogenic Effects on Environment and Its Degradation and Detoxification for Environmental Safety », in *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology Volume 237*, W. P. de Voogt, Éd., Cham: Springer International Publishing, 2016, p. 71- 104. doi: 10.1007/978-3-319-23573-8_4.

Référence bibliographique

- [98] T. Tsukatani, H. Suenaga, T. Higuchi, M. Shiga, K. Noguchi, et K. Matsumoto, « Distinction of Gram-positive and -negative bacteria using a colorimetric microbial viability assay based on the reduction of water-soluble tetrazolium salts with a selection medium », *The Journal of General and Applied Microbiology*, vol. 57, n° 6, p. 331- 339, 2011, doi: 10.2323/jgam.57.331.
- [99] Z. Ł. Babalska, M. Korbecka-Paczkowska, et T. M. Karpiński, « Wound Antiseptics and European Guidelines for Antiseptic Application in Wound Treatment », *Pharmaceuticals*, vol. 14, n° 12, Art. n° 12, déc. 2021, doi: 10.3390/ph14121253.
- [100] L. Ayed, J. Cheriaa, N. Laadhari, A. Cheref, et A. Bakhrouf, « Biodegradation of crystal violet by an isolated *Bacillus* sp. », *Ann. Microbiol.*, vol. 59, n° 2, p. 267- 272, juin 2009, doi: 10.1007/BF03178327.
- [101] G. Vyavahare *et al.*, « Strategies for crystal violet dye sorption on biochar derived from mango leaves and evaluation of residual dye toxicity », *Journal of Cleaner Production*, vol. 207, p. 296- 305, janv. 2019, doi: 10.1016/j.jclepro.2018.09.193.
- [102] M. Malik, K. Ho Chan, et G. Azimi, « Quantification of nickel, cobalt, and manganese concentration using ultraviolet-visible spectroscopy », *RSC Advances*, vol. 11, n° 45, p. 28014- 28028, 2021, doi: 10.1039/D1RA03962H.
- [103] M. S. H. Akash et K. Rehman, « Ultraviolet-Visible (UV-VIS) Spectroscopy », in *Essentials of Pharmaceutical Analysis*, M. S. H. Akash et K. Rehman, Éd., Singapore: Springer Nature, 2020, p. 29- 56. doi: 10.1007/978-981-15-1547-7_3.
- [104] K. Cole et B. S. Levine, « Ultraviolet-Visible Spectrophotometry », in *Principles of Forensic Toxicology*, B. S. Levine et S. KERRIGAN, Éd., Cham: Springer International Publishing, 2020, p. 127- 134. doi: 10.1007/978-3-030-42917-1_10.
- [105] T. G. Mayerhöfer et J. Popp, « Beer's Law – Why Absorbance Depends (Almost) Linearly on Concentration », *ChemPhysChem*, vol. 20, n° 4, p. 511- 515, 2019, doi: 10.1002/cphc.201801073.
- [106] M. R. Torres *et al.*, « Extraction and physicochemical characterization of *Sargassum vulgare* alginate from Brazil », *Carbohydrate Research*, vol. 342, n° 14, p. 2067- 2074, oct. 2007, doi: 10.1016/j.carres.2007.05.022.

Résumé

L'étude réalisée dans ce travail s'intéresse à la dégradation par les procédés d'adsorption, la photocatalyse et les procédés d'oxydation avancées du colorant cristal violet, choisi comme modèle de polluant organique par les nanoparticules composite TiO_2/ZnO intégré dans un gel d'alginate de calcium (CaAlg), l'alginate étant extrait des algues brunes.

Plusieurs paramètres expérimentaux ont été analysés tels que : la concentration initiale du colorant, la masse du catalyseur, la variation du volume de H_2O_2 et le pH initial de la solution. Les résultats expérimentaux démontrent que notre étude dépend de tous ces facteurs.

La cinétique de la photodégradation et d'adsorption du cristal violet est décrite par une cinétique pseudo-second-ordre et le modèle de Freundlich explique mieux le type d'adsorption. Dans ce travail, on a montré qu'on peut améliorer l'efficacité de la dégradation d'un polluant (CV) par la combinaison de trois procédés cités auparavant.

Mots clés : alginate, cristal violet, adsorption, photocatalyse, procédés d'oxydation avancées.

Abstract

The study carried out in this work focuses on the degradation by adsorption processes, photocatalysis and advanced oxidation processes of crystal violet dye, chosen as a model organic pollutant by TiO₂/ZnO composite nanoparticles embedded in a calcium alginate gel (CaAlg), the alginate being extracted from brown seaweed.

Several experimental parameters were analyzed, such as: initial dye concentration, catalyst mass, H₂O₂ volume variation and initial solution pH. The experimental results show that our study depends on all these factors.

The kinetics of photodegradation and adsorption of crystal violet are described by pseudo-second-order kinetics, and the Freundlich model explains better the adsorption pattern. In this work, we have shown that the degradation efficiency of a pollutant (CV) can be improved by combining the three processes mentioned above.

Keywords: alginate, crystal violet, adsorption, photocatalysis, advanced oxidation processes.

ملخص

تركز الدراسة التي أجريت في هذا العمل على التحلل عن طريق عمليات الامتزاز والتحفيز الضوئي وعمليات الأكسدة المتقدمة للصبغة البنفسجية الكريستالية التي تم اختيارها كنموذج للملوثات العضوية بواسطة جسيمات نانوية مركبة TiO_2/ZnO من مدمجة في هلام ألجينات الكالسيوم (CaAlg)، حيث يتم استخلاص الألبينات من الطحالب البنية.

تم تحليل العديد من المتغيرات التجريبية، مثل: التركيز الأولي للصبغة، وكتلة العامل المحفز، والتغير في حجم H_2O_2 ودرجة حموضة المحلول. أظهرت النتائج التجريبية أن دراستنا تعتمد على كل هذه العوامل.

توصف حركية التحلل الضوئي وامتزاز البنفسج الكريستالي بحركية الدرجة الثانية الزائفة، ويوفر نموذج فروندليتش تفسيراً أفضل لنوع الامتزاز.. أظهرنا في هذا العمل أنه يمكن تحسين كفاءة تحلل الملوث الكريستال البنفسجي من خلال الجمع بين العمليات الثلاث المذكورة أعلاه.