**République Algérienne Démocratique et Populaire**
**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**

**UNIVERSITE DE MEDEA**
Département de Génie des Procédés et Environnement
Laboratoire de Biomatériaux et Phénomènes de Transport (LBMPT)

# THESE DE DOCTORAT LMD

**Présenté par :**

**SARRAI ABDELAZIZ**

*License en Chimie pour les sciences de l'environnement : Université de Blida, Algérie*

*Master en Chimie pour les sciences de l'environnement : Université de Blida, Algérie*

***En vue de l'obtention du titre de Doctorat : Génie des Procédés***

## Thème

**Elimination des composés pharmaceutiques dans les effluents aqueux par un procédé de traitement basé sur le couplage de l'adsorption et les techniques d'oxydation avancée.**

Soutenue le, 13/06/2018 devant le jury composé de :

| | | |
|---|---|---|
| **Mr M. N. BOUAZIZ** | **Professeur à UYF de Médéa** | **Président** |
| **Mr O. BOURAS** | **Professeur à Université de Blida** | **Examinateur** |
| **Mr O. BENKORTBI** | **Docteur à UYF de Médéa** | **Examinateur** |
| **Mr S. HANINI** | **Professeur à Université de Médéa, Algérie** | **Directeur de thèse** |
| **Mme N. K. MERZOUK** | **Directrice de recherche à Unité de Développement des Equipement Solaire UDES/CDER** | **Co directeur de thèse** |

# *Remerciements*

Au terme de cette thèse, je tiens à remercier, tout naturellement en premier lieu, **Dieu Le Tout Puissant ALLAH** qui m'a donné la force, le courage et la patience de bien mener ce travail.

Ce travail a été réalisé sous la Direction de Monsieur **S. HANINI,** Professeur à UYF de Médéa, qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour ses compétences, ses encouragements, ses précieux conseils durant le déroulement de ce travail.

Un hommage Particulier au Co-directeur de cette étude Madame **N. K. MERZOUK**, directrice de recherche à l'Unité de Développement des Equipement Solaire UDES/CDER, qu'elle m'a beaucoup aidé et encouragé. Si ce travail a pu voir le jour, c'est bien grâce à ses directives et son soutien.

Je remercie Monsieur **M. N. BOUAZIZ**, Professeur à UYF de Médéa, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury.

Un grand merci à Monsieur **O. BOURAS**, Professeur à Université de Blida, à Monsieur **O. BENKORTBI,** Docteur à UYF de Médéa pour leur participation à ce jury et pour avoir accepté de juger ce travail.

Un hommage très Particulier à Monsieur **D. Tassalit**, Docteur à l'Unité de Développement des Equipement Solaires UDES/CDER, qui m'a beaucoup aidé et encouragé.

Ces travaux de recherche ont été réalisés au niveau du laboratoire d'Epuration et Valorisation des Eaux de Rejet "EVER" à l'Unité de Développement des Equipements Solaires UDES de Bou-Ismail. Je tiens à exprimer ma gratitude envers tout le personnel de l'UDES pour avoir mis à ma disposition le matériel nécessaire à la réalisation de cette étude.

Je voudrais remercier tout particulièrement Monsieur **László Nagy**, Maitre de conférence A à l'Université de Szeged, Hongrie, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire " Physique médicale et d'informatique". Il a toujours été disponible, à l'écoute de mes nombreuses questions, et s'est toujours intéressé à l'avancée de mes travaux. Les nombreuses discussions que nous avons eues ainsi que ses conseils sont pour beaucoup dans le résultat final de ce travail.

Un grand merci à tous ceux qui j'ai omis de citer et qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.

# *DEDICACES*

Je dédie cette thèse ...

***A la mémoire de mon père***

En témoignage de mon amour profond رحمه الله وغفر له وأسكنه فسيح جناته

***A ma mère***

Ma mère, qui a œuvré pour ma réussite, de par son amour, son soutien, tous les sacrifices consentis et ses précieux conseils, pour toute son assistance et sa présence dans ma vie, reçois à travers ce travail aussi modeste soit-il, l'expression de mes sentiments et de mon éternelle gratitude.

***A mes frères et mes sœurs***

J'exprime à travers ce travail mes sentiments de fraternité et d'amour. Veuillez trouver dans ce modeste travail ma reconnaissance pour votre compassion et mon pardon pour tous les chagrins que je vous ai causés.

***A mes amis et mes amies***

C'est lorsque mes temps sont dures et que rien ne va que l'on reconnait les vrais amis (amies). Ce sont ceux qui sont pour aider à passer les moments difficiles et qui sont là pour en rire lorsque ça va mieux. Merci d'être là dans les moments difficiles.

# SOMMAIRE

Introduction générale .....1

## Chapitre I : Etude bibliographique

I. Introduction…….....4

I.1 Les enjeux de l'eau ..... 4

I.1.1 Généralités sur l'eau ..... 4

I.1.2 Pollution de l'eau ..... 7

I.1.3 Caractérisation des eaux usées..... .....7

I.1.3.1 Pollution des eaux domestiques .....8

I.1.3.2 Pollution des eaux issues de 'industrie.....8

I.1.3.3 Pollution de des eaux usées issue de l'agriculture..... .....9

I.1.4 Techniques de traitement de l'eau ..... ..... 9

I.1.4.1 Traitements physiques..... 10

I.1.4.2 Traitements thermiques.....11

I.1.4.3 Traitements biologiques.....11

I.1.4.4 Traitements chimiques.....11

I.1.4.5 Procédés hybrides..... 12

I.2 Adsorption..... 13

I.2.1 Aspect historique ..... 13

I.2.2 Theorie d'adsorption..... 13

I.2.2.1 Définition .....13

I.2.2.2.a Adsorption physique (physisorption) .....14

I.2.2.2.b Adsorption chimique (chimisorption)…….....15

I.2.3 Mécanisme d'adsorption..... 16

I.2.3.1 Transfert de masse externe …….....16

I.2.3.2 Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne)…….....16

I.2.3.3 Diffusion de surface…….....17

I.2.4 Isotherme d'adsorption ..... 17

I.2.4.1 Le Type S.....19
I.2.4.2 Le Type L.....20
I.2.4.3 Le Type H.....20
I.2.4.4 Le Type C.....20
I.2.5 Modélisation mathématique des isothermes ..... 20
I.2.5.1 Modèle de Langmuir.....20
I.2.5.2 Modèle de Freundlich.....21
I.2.5.3 Modèle de Temkin.....23
I.2.6 Modélisation cinétique de l'adsorption..... .....23
I.2.6.1 Modèle du pseudo-premier ordre: modèle de.....24
I.2.6.2 Modèle du pseudo-second ordre: modèle de Ho et Mckay.....24
I.2.6.3 Modèle de diffusion intra-particulaire (modèle de Wiber et Moris).....25
I.2.7 Aspect énergétique de l'adsorption..... .25
I.2.8 Paramètres influant sur l'adsorption ..... 26
I.2.8.1 La structure poreuse et la surface spécifique..... 26
I.2.8.2 Le pH .....27
I.2.8.3 La température.....28
I.2.8.4 La taille et la concentration de l'adsorbat.....28
I.2.8.5 La concentration de l'adsorbant .....28
I.3 Procédés d'Oxydation Avancée (POAs)..... 29
I.3.1 Procédés non-photochimiques ..... 30
I.3.1.1 Procédé de Fenton ($Fe^{+2}/H_2O_2$)..... 30
I.3.1.2 Electro-Fenton..... 32
I.3.1.3 La sonolyse .....33
I.3.1.4 Radiolyse .....34
I.3.1.5 La peroxonation.....34
I.3.1.6 L'oxydation électrochimique.....35
I.3.2 Procédés photochimiques..... 36

I.3.2.1 Photolyse de l'eau (UV/$H_2O$)..... 36
I.3.2.3 Photolyse de l'ozone ($O_3$/UV)..... 37
I.3.2.4 Photocatalyse hétérogène ..... 37
I.3.2.5 Couplage réactif de Fenton/ultraviolet ($Fe^{2+}$/$H_2O_2$/UV)..... 38
I.4 Etat de l'art des travaux dans le domaine ..... .40
I.5 Conclusion……46
Références .....48

## Chapitre II : Techniques et méthodologies expérimentales

II. Introduction…….....59
II.1 Choix de la molécule de référence ..... 59
II.2 Techniques analytiques ..... 61
II.2.1 Méthodes d'analyse des solutions liquides ..... 61
II.2.1.1 La spectrophotométrie.....61
II.2.1.2 Le Carbone Organique Total (COT) ..... 61
II.2.2 Méthodes de caractérisation des catalyseurs solides..... 62
II.2.2.1 Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....62
II.2.2.2 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier…..……62
II.2.2.3 Mesure de la surface spécifique (méthode BET) .....63
II.2.2.4 Détermination du pH isoélectrique (pHpzc)..... 63
II.3 Etude expérimentales ..... 64
II.3.1 Etude expérimentale de l'adsorption..... 64
II.3.1.1 Synthèse et caractérisation du Son de Blé Déshydraté.....64
II.3.1.2 Mode Opératoire .....64
II.3.2 Etude expérimental de l'oxydation photo-Fenton..... 65
II.3.2.1 Mode opératoire .....65
II.3.3 Couplage adsorption-photoFenton ..... 67
II.4 Modélisation et optimization..... 68
II.4.1 Démarche méthodologique d'un Plan d'expérience ..... 69
II.4.1.1 Définition des objectifs et des réponses .....69

II.4.1.2 Choix des facteurs et du domaine expérimental.....69
II.4.1.3 Proposition d'un modèle.....69
II.4.1.4 Estimation des coefficients du modèle.....70
II.4.1.5 Validation du modèle.....70
II.4.1.6 Mise en œuvre et suivi.....70
II.4.2 Plan Central Composite..... 70
Références.....72

## Chapitre III : Résultats et discussion

III. Introduction……...74
III.1 Traitement de la Tylosin par adsorption ..... 75
III.1.1 Caractérisation de l'adsorbant..... 75
III.1.2 Etudes préliminaires..... 77
III.1.2.1 Etude de l'effet du pH..... 77
III.1.2.2 Effet de la concentration initiale de l'adsorbant ..... 79
III.1.2.3 Effet de la concentration initiale de la Tylosin ..... 80
III.1.2.4 Effet du temps de réaction ..... 81
III.1.3 Méthode des Surfaces de Réponses (MSR) ..... 82
III.1.3.1 Analyse des résidus..... 86
III.1.3.2 Analyses statistiques ..... 87
III.1.3.3 Surface de réponse et courbes de niveau ..... 89
III.1.3.3.a Effet combiné du pH et de la concentration initiale d'adsorbant..... 89
III.1.3.3.b Effet combiné du pH et de la concentration initiale de Tylosin ..... 90
III.1.3.3.c Effet combiné du pH et le temps de réaction ..... 92

III.1.3.3.d Effet combiné de la concentration de l'adsorbant et la concentration initiale de la Tylosin ..... 93
III.1.3.3.e Effet combiné de la concentration de l'adsorbant et du temps de réaction..... 94
III.1.3.3.f Effet combiné de la concentration initial de Tylosin et du temps ..... 95
III.1.3.4 Condition optimale de l'adsorption de Tylosin ..... 96
III.1.4 Effet de la température..... 96
III.1.5 Etude thermodynamique ..... 97
III.1.6 Etudes cinétiques et mécanismes d'adsorption ..... 98
III.1.6.1 Modèle du pseudo-premier ordre: modèle de Lagergreen (1er ordre):..... 98
III.1.6.2 Modèle du pseudo-second ordre: modèle de Ho et Mckay..... 99
III.1.6.3 Modèle de diffusion intra-particulaire (modèle de Wiber et Moris)..... 100
III.1.7 Isothermes d'adsorption ..... 102
III.1.7.1 Isotherme de Langmuir..... 103
III.1.7.2 Isotherme de Freundlich ..... 105
III.1.7.3 Modèle de Temkin..... 105
III.1.8 Performance de la régénération ..... 108
III.1.9 Conclusion ..... 109
III.2 Partie photo-Fenton..... 110
III.2.1 Etudes préliminaires..... 110
III.2.1.1 Stabilité du TYL en présence du peroxyde d'hydrogène $H_2O_2$ et en l'absence du catalyseur…….....110
III.2.1.2 Influence du rayonnement UV/visible..... 111
III.2.2 Etude de l'effet des variables par la méthodologie des plans d'expériences..... 112
III.2.2.1 Performance du système photo-Fenton..... 112
III.2.2.2 Méthode des Surfaces de Réponses (MSR)..... 113
III.2.2.3 Analyse des résidus..... 117

III.2.2.4 Analyse statistique: ..... 118
III.2.2.5 Effets des paramètres du modèle et les interactions ..... 118
III.2.2.6 Surface de réponse et courbes de niveau ..... 119
III.2.2.7 Condition optimale de l'élimination du *COT* ..... 122
III.2.3 Conclusion ..... 123
III.3 Partie couplage adsorption photo-Fenton ..... 124
III.3.1 Etape I : Performance du système photo-Fenton dans les points optimaux ..... 124
III.3.2 Etape II : Adsorption ..... 124
III.3.3 Caractérisation du l'adsorbant après la filtration ..... 127
III.3.4 Conclusion ..... 128
Références ..... 129
Conclusion générale ..... 134

## NOMENCLATURE

| | |
|---|---|
| $A_j$ | Influence de la variable *j* dans la réponse (terme linéaire) |
| $A_i$ | Influence de la variable *i* dans la réponse (terme linéaire) |
| $A_{ij}$ | Effet de l'ineraction entre les variables *i* et *j* |
| $A_{ii}$ | Effet quadratique |
| $b$ | Coefficient d' adsorption ($L.mg^{-1}$) |
| $b_i$ | Influence de la variable *i* dans la réponse (terme linéaire) |
| $b_{ij}$ | Effet de l'ineraction entre les variables *i* et *j* |
| $b_{ii}$ | Effet quadratique |
| $b_T$ | Variation de l'énergie d'adsorption ($kJ.mol^{-1}$); |
| $b_0$ | Terme d'interception |
| $B$ | Constante liée à la chaleur d'adsorption |
| $C_e$ | Concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre ($mg.L^{-1}$) |
| *COT* | Carbone Organique Total (ppm ou $mg.L^{-1}$) |
| $C_0$ | Concentration initiale du soluté adsorbat ($mg.L^{-1}$) |
| $d$ | Diamètre (nm) |
| *df* | Degré de liberté |
| *DCO* | Demande Chimique en Oxygène |
| $\Delta G°$ | Variation de l'énergie libre ($kJ.mol^{-1}$) |
| $\Delta H°$ | Variation de l'enthalpie ($kJ.mol^{-1}$) |
| $\Delta S°$ | Variation de l'entropie ($kJ.mol^{-1}$) |
| $F$ | Valeur de Ficher |

| | |
|---|---|
| *IRTF* | Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier |
| $k_{diff}$ | Constante de vitesse de diffusion |
| $k_f$ | Constante de Freundlich |
| $K$ | Constante de vitesse ($min^{-1}$) |
| $K_D$ | Constante de distribution |
| $K_T$ | Constante de l'isotherme de Temkin ($L.g^{-1}$) |
| $m$ | Masse de l'adsorbant (g) |
| *MEB* | Microscopie Electronique à Balayage |
| *MSR* | Méthode des Surfaces de Réponses |
| $P$ | Population |
| *POAs* | Procédés d'Oxydation Avancée |
| $q_e$ | Quantité du polluant adsorbée par unité de masse de l'adsorbant en ($mg.g^{-1}$) |
| $q_{max}$ | Quantité d'adsorption maximale ($mg.g^{-1}$) |
| $q_t$ | capacité d'adsorption au temps |
| $R$ | Constante des gaz parfaits (8.314 $J.mol^{-1}K^{-1}$) |
| $R_L$ | Facteur de séparation |
| $R^2$ | Coefficient de corrélation |
| $R^2_{adj}$ | Coefficient de corrélation ajustée |
| *SBD* | Son de Blé Déshydraté |
| $t$ | Temps (min) |
| $T$ | Température (K); |
| *TYL* | Tylosin |

| | |
|---|---|
| *UV* | Ultra-Violet |
| *V* | Volume de la solution (L) |
| *Xi* | variable indépendante codifiée |
| *Y* | Taux d’adsorption |
| *Z* | Epaisseur de la couche limite |

# Liste des Figures

## Chapitre I


**Figure I. 1** Distribution de l'eau dans le monde 5

**Figure I. 2** Disponibilité en eau douce 6

**Figure I. 3** Usages de l'eau à travers le monde 6

**Figure I. 2** Applications des technologies selon la teneur en matières 10

**Figure I. 3** Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain : **1** – diffusion externe ; **2** – diffusion interne (dans les pores) ; **3** – diffusion de surface 17

**Figure I. 4** Classification des isothermes d'adsorption selon *Giles et al* 19

**Figure I. 5** Spéciation des espèces de $Fe^{3+}$ en fonction du pH à T = 25 °C, $[Fe^{3+}]$ = 1 mM 32

**Figure I. 6** Principe des ultrasons 33

**Figure I. 7** Mécanisme d'activation du peroxyde d'hydrogène par l'ozone 35

**Figure I. 8** Photo-excitation d'un semi-conducteur 38


## Chapitre II


**Figure II.1** Structure de TYL. Le groupe diméthylamino est indiqué (pKa =7,1) 60

**Figure II. 2** Spectre d'émission de la lampe UV [type SYLVANIA, λmax = 350 nm, P = 11W] 65

**Figure II. 3** Photo montrent le dispositif de réaction photochimique 66

**Figure II. 4** Schéma du dispositif de réaction photochimique 66

**Figure II. 5** Dispositifs expérimentaux de la combinaison photo-Fenton et adsorption sur le son de blé déshydraté 67

**Figure II. 6** Représentation sous la forme d'un cube de la matrice d'expérimentation 71


## Chapitre III

**Figure III. 1** Image de son de blé déshydraté par la Microscopie Electronique à Balayage 75

**Figure III. 2** Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier du son de blé en état brut et en état traité avec l'acide sulfurique 76

**Figure III. 3** Images des pics EDX de Son de Blé Déshydraté 77

**Figure III. 4** Effet du pH sur le taux d'adsorption de la TYL (concentration de l'adsorbant = 1 $g.L^{-1}$ et concentration initiale de TYL = 10 $mg.L^{-1}$) 78

**Figure III. 5** Taux d'adsorption de la Tylosin sous différentes concentrations de l'adsorbant (pH = 5,0 et concentration initiale TYL = 10 $mg.L^{-1}$) 80

**Figure III. 6** Effet de la concentration initiale de la Tylosin sur le taux d'adsorption 81

**Figure III. 7** Comparaison entre les prédictions du modèle et les réponses expérimentales 86

**Figure III. 8** Diagramme des résidus 87

**Figure III. 9** Diagramme de Pareto 89

**Figure III.10** Illustration de l'effet interaction du pH et de la dose d'adsorbant sur le taux l'adsorption de la TYL en 3D (a1) et en 2D (a2) 90

**Figure III. 11** Illustration de l'effet interaction du pH et de la concentration initial de TYL sur le taux l'adsorption de la TYL en 3D (a1) et en 2D (a2) 91

**Figure III. 12** Illustration de l'effet interaction du pH et le temps de réaction sur le taux l'adsorption de la TYL en 3D (a1) et en 2D (a2) 92

**Figure III. 13** Illustration de l'effet interaction de la concentration de l'adsorbant et la concentration initiale de TYL, sur le taux l'adsorption de la TYL en 3D (a1) et en 2D (a2) 93

**Figure III. 14** Illustration de l'effet interaction de la concentration de l'adsorbant et le temps de réaction de la TYL sur le taux l'adsorption de la TYL en 3D (a1) et en 2D (a2) 94

**Figure III. 15** Illustration de l'effet interaction de la concentration initiale de TYL et du temps sur le taux l'adsorption de la TYL en 3D (a1) et en 2D (a2) 95

**Figure III. 16** Effet de la température sur la sorption de la Tylosin 96

**Figure III. 17** ln $K_D$ en fonction 1/T utilisé pour la détermination des paramètres thermodynamiques 97

**Figure III. 18** Diffusion intra-particulaire 101

**Figure III. 19** Isotherme d'adsorption de Tylosine sur le son de blé déshydraté 102

**Figure III. 20** Isotherme de Langmuir linéarisé pour l'adsorption de TYL par le son de blé déshydraté 103

**Figure III. 21** Variation du facteur de séparation $R_L$ en fonction de la concentration initiale de la TYL 104

**Figure III. 22** Isotherme de Freundlich linéarisé pour l'adsorption de TYL sur le son de blé déshydraté 106

**Figure III. 23** Isotherme de Temkin linéarisé pour l'adsorption de TYL sur le son de blé déshydraté 107

**Figure III. 24** Performances d'adsorption / désorption des adsorbants pour 4 cycles répétés 108

**Figure III. 25** Evolution de concentration de TYL (15. mg.L-1) en présence du $H_2O_2$ (0**,**1 Mol. $L^{-1}$) et du l'absence de catalyseur, sachant que le pH (2,9), T libre 110

**Figure III. 26** La photolyse de la TYL en présence et en absence de $H_2O_2$. Concentration de TYL (15. mg.L-1), H2O2 (0**,**1 Mol. L-1) et pH (2,9) 111

**Figure III. 27** Comparaison entre les prédictions du modèle et les réponses expérimentales 116

**Figure III. 28** Diagramme de Pareto 117

**Figure III. 29** Diagramme des résidus 118

**Figure III. 30** Effet du pH, la concentration initiale en $H_2O_2$ et en $Fe^{2+}$ sur le taux de dégradation de la TYL Sachant que (a) la concentration en $Fe^{2+}$, (b) la concentration en $H_2O_2$ et (c) le pH ont été maintenus constants à 4 $mg.L^{-1}$; 0,3 $g.L^{-1}$ et à 2,9, respectivement 122

**Figure III. 31** Minéralisation de la Tylosin en fonction du temps. Concentration initiale en peroxyde d'hydrogène de 0**,**4 g. $L^{-1}$, pH de 2,6 et la concentration d'ion ferreux de 6 mg. $L^1$ 125

**Figure III. 32** Photo montrant les solutions oxydées après la sorption (a) et avant la sorption (b) 126

**Figure III. 32** Images du SBD après l'adsorption à différentes résolutions 127

## Liste des tableaux

## Chapitre I

**Table I. 1** Principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique 16

**Table I. 2** Classification des procédés d'oxydation avancés 29

## Chapitre II

**Table II. 1** Propriétés physico–chimiques de TYL 61

## Chapitre III

**Tableau III. 1** Gamme expérimentale et les niveaux de variables indépendants pour la dégradation de la TYL 84

**Tableau III. 2** Plan d'expérience de l'adsorption de Tylosin par le SBD 85

**Tableau III. 3** Analyse de variance ANOVA 88

**Tableau III. 4** Comparaison des valeurs optimales du résultat prédictif et du résultat expérimental 96

**Tableau III. 5** Paramètres thermodynamiques 98

**Tableau III. 6** Constantes cinétiques du pseudo-premier ordre et du pseudo-second ordre pour l'adsorption de la Tylosin 99

**Tableau III. 7** Cinétique de diffusion intraparticulaire pour l'adsorption de TYL 101

**Tableau III. 8** Constantes d'isothermes pour l'adsorption de la Tylosin sur son de blé déshydraté avec les coefficients de corrélation 107

**Tableau III. 9** Gamme expérimentale et les niveaux de variables indépendants pour la dégradation de la TYL 114

**Tableau III. 10** Plan d'expérience de la dégradation de Tylosin par le procédé photoFenton après 210 min 115

**Tableau III. 11** Analyse de variance (ANOVA) 119

**Tableau III. 12** Prédiction du modèle et résulta expérimentalement obtenu à l'optimum 123

**عنوان البحث: معالجة المركبات الصيدلانية في المحاليل السائلة باستعمال المعالجة القائمة على اقتران الامتزاز وتقنيات الأكسدة المتقدمة.**


**ملخص:**

في هذا العمل، نشرح امكانية اقتران طريقة الامتصاص مع طريقة فنتن الضوئية لإزالة تيلوسين الذائب في الماء. في الجزء الأول من الدراسة، تم استخدام نخالة القمح المجففة المحضرة من نخالة القمح ، كمادة ماصة لإزالة تيلوسين من محلول مائي. و قد تم تحديد خصائص نخالة القمح المجففة بواسطة التحليل الطيفي، المجهر الإلكتروني الماسح، ادمصاص الغاز و مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية. و كانت الظروف المثلى التي تم العثور عليها لامتصاص التيلوسين هي كالاتي: درجة الحموضة 5,05 ، تركيز نخالة القمح المجففة 0,86 غ/ل، تركيز تيلوسين 14,27 ملغم/ل في فترة زمنية تقدر ب 111 دقيقة. في ظل الظروف المثلى، كفاءة إزالة التيلوسين اقتربت من 93,1 ٪. كشفت الدراسة الحرارية أن عملية الامتزاز هي عملية عفوية وطاردة للحرارة. وقد أظهرت الدراسة أن حركية الامتزاز تتبع نموذجا من الدرجة الثانية. وقد أظهرت نمذجة الامتزاز أن نموذج لانكماير هو أكثر ملاءمة لوصف عملية الامتزاز من نموذج فراندلش او نموذج تمكين. في الجزء الثاني من هذه الدراسة ، تم تقييم جدوى تطبيق عملية فنتن الضوئية لإزالة تيلوسين من محلول مائي. وكانت الظروف المثلى لتفاعل فنتن الضوئية كالآتي ، تركيز بيروكسيد الهيدروجيني 0,4 غ/ل، قيمة درجة الحموضة 2,6، تركيز أيون الحديد 6 ملغ/ل. باستخدام القيم المثلى، وصلت عملية التمعدن ل 97,1٪ في الجزء الأخير من الدراسة، تم اختبار إزالة التيلوسين بواسطة عملية فنتن الضوئية تليها عملية ترشيح من خلال نخالة القمح المجففة. باستخدام القيم المثلى، وصلت عملية التمعدن ل 97,14٪. و قد اظهرت نتائج التحليل بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح و مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية لنخالة القمح المجففة بعد ترشيح المحلول المعالج بواسطة عملية فنتن الضوئية على امتصاصها لشوارد الحديد في المسامات الداخلية. وجود الحديد في المسامات الداخلية يدل على امكانية استخدام نخالة القمح كممتص لإزالة الحديد المتبقي عن عملية فنتن الضوئية.



**كلمات المفاتيح**: نخالة القمح المجففة، التيلوسين، فنتن الضوئية، الامتصاص

**Thèse intitulée: Elimination des composés pharmaceutiques dans les effluents aqueux par un procédé de traitement basé sur le couplage de l'adsorption et les techniques d'oxydation avancée.**


## Résumé

Dans ce travail, nous démontrons la faisabilité de coupler le procédé d'adsorption avec le procédé photo-Fenton pour le traitement de la Tylosin (TYL) dissous dans l'eau. Dans la première partie, le Son de Blé Déshydraté (SBD) préparé à partir de son de blé a été utilisé comme adsorbant pour le traitement la Tylosine de la solution aqueuse. Le SBD a été caractérisé par IRTF, MEB, BET et EDX. Les conditions optimales retrouvées pour l'adsorption de Tylosin étaient à pH 5,05, concentration de SBD de 0,86 $g.L^{-1}$, concentration initiale de TYL de 14,27 $mg.L^{-1}$, dans une période de 111 min. Dans les conditions optimales, l'efficacité d'élimination de TYL s'est approchée de 93,1%. L'étude thermodynamique a révélé que le processus d'adsorption est spontané et exothermique. L'étude de la cinétique a montré que le processus d'adsorption suit le modèle du deuxième ordre. La modélisation des isothermes d'adsorption a montré que le modèle de Langmuir est plus adéquat à la description du processus d'adsorption que les modèles de Freundlich et Temkin. Dans la deuxième partie de cette étude, la faisabilité de l'application du procédé Photo-Fenton pour le traitement de la TYL d'une solution aqueuse a été évaluée. Les conditions optimales trouvées pour la réaction photo-Fenton étaient ; une concentration en $H_2O_2$ de 0,4 $g.L^{-1}$, une valeur de pH de 2,6 et une concentration en $Fe^{2+}$ de 6 $mg.L^{-1}$. En utilisant les valeurs optimales, la minéralisation a atteint 97,1%. La dernière partie de l'étude, le traitement de Tylosin par le procédé photo-Fenton suivi d'une filtration sur DWB a été testé. En utilisant les valeurs optimisées, la minéralisation de TYL par le procédé photo-Fenton atteint 97,14%. Les résultats de l'analyse MEB et EDX du SBD après la filtration de la solution minéralisée ont indiqué que le Fe (III) était adsorbé dans les pores internes du DWB. La présence de fer dans les pores adsorbants montre que le DWB peut être utilisé comme adsorbant pour l'élimination du fer résiduel généré par le procédé photo-Fenton.



**Mots clé**: Son de Blé Déshydraté; Tylosin; photo-Fenton; Adsorption.

**Thesis entitled: Elimination of pharmaceutical compounds in aqueous effluents by a treatment process based on oupling of the adsorption and the advanced oxidation techniques.**


**Abstract:**

In this work, we demonstrate the feasibility to couple adsorption with photo-Fenton process for the treatment of Tylosin (TYL) dissolved in water. The first part of the study, Dehydrated Wheat Bran (DWB) has been used as adsorbent for Tylosin removal from aqueous solution. DWB was characterized FT-IR, SEM, BET and EDX. The optimal conditions found for TYL adsorption were; pH value of 5,05, DWB concentration of 0,86 $g.L^{-1}$, TYL initial concentration of 14,27 $mg.L^{-1}$, in a period time of 111 min. Under the optimized conditions, the removal efficiency of TYL approached 93,1 %. Thermodynamics study revealed that adsorption process is spontaneous and exothermic. The kinetics study has shown that the adsorption process follows the second order model. Langmuir isotherm model was found to be more appropriate to describe the adsorption process then Freundlich and Timken models. In the second part of this study, the feasibility of the application of the photo-Fenton process for the treatment of TYL from aqueous solution was evaluated. The optimal conditions found for the photo-Fenton reaction were, $H_2O_2$ concentration of 0,4 $g.L^{-1}$, pH value of 2,6 and $Fe^{2+}$ concentration of 6 $mg.L^{-1}$. By using optimized values, the mineralization reached 97,1%. The last part of the study, the treatment of Tylosin by photo-Fenton process followed by filtration on DWB was tested. By using the optimized values, the mineralization of TYL by photo-Fenton process reached 97,14%. The results from SEM and EDX analysis of DWB after the filtration of the mineralized solution indicated that Fe (III) was adsorbed into the inner pores of DWB. The presence of iron within the adsorbent pores shows that DWB can be used as an adsorbent for the removal of residual iron generated by photo-Fenton process.



**Keywords:** Dehydrated Wheat Bran; Tylosin; photo-Fenton; Adsorption.

# *Introduction générale*

# Introduction générale

La présence avérée de nombreux micropolluants dans les eaux de surface pose actuellement un problème environnemental et sanitaire majeur. Ces micropolluants proviennent de l'activité humaine (rejets industriels et domestiques). Afin de diminuer leur impact sur la santé et l'environnement, des normes plus strictes en termes de qualité des eaux de rejet ont été édictées dans la plupart des pays du monde.

Les composés pharmaceutiques (toxiques pour l'environnement, perturbateurs endocriniens,…) sont donc directement concernés. Ils font d'ailleurs partie des polluants dits émergents et sont actuellement au centre des préoccupations.

En général, les médicaments ingérés par les patients sont excrétés principalement sous leur forme inactivée (métabolites). Cependant, pour certaines molécules, les produits évacués peuvent présenter une activité biologique une fois dans l'environnement après excrétion de la forme parent, de la forme active (pour les pro-drogues) ou des métabolites si eux-mêmes sont actifs. Ces produits se retrouvent alors dans les réseaux d'eaux usées et sont traités avec une efficacité variable, selon les molécules dans les stations d'épuration. Ils proviennent donc essentiellement des eaux de rejets des hôpitaux et des eaux usées domestiques.

De récentes études ont mis en évidence des concentrations élevées de certains de ces résidus de médicaments dans les eaux de sorties de stations d'épuration, démontrant que ces composés sont réfractaires aux traitements conventionnels. La mise en place de techniques innovantes de traitement semble être nécessaire pour respecter les normes de rejets de ces polluants.

Le traitement idéal et économique est celui qui consiste (après filtration, décantation des particules en suspensions et des déchets solides) à éliminer voir minéraliser les composés organiques par voie biologique. Malheureusement, ce type de traitement a ses limites car certains produits organiques ne peuvent être éliminés par cette voie, ce sont les produits appelés Produits Organiques persistants (POPs).

Les techniques d'oxydation avancée (TOA) les plus efficaces sont celles qui conduisent à la formation de radicaux hydroxyles $OH^{\cdot}$, qui ont un pouvoir oxydant très fort. C'est le cas de la photocatalyse par le procédé photo-Fenton. Au cours des 20 dernières années, les études ont démontré que la plupart des composés organiques sont complètement ou partiellement transformés en produits non toxiques en utilisant le procédé photo-Fenton.

Cependant, le procédé photo-Fenton ne peut pas être utilisé comme procédé unique de traitement de l'eau. Pour être efficace à l'échelle économique viable, elle doit être combinée à une technologie qui a déjà montré son efficacité dans le traitement des effluents aqueux, comme l'adsorption sur matériaux carbonés (par exemple issu du traitement de son de blé, un déchet végétale très abondant en Algérie).

L'originalité de ce travail réside dans la combinaison de deux types de traitement pour l'élimination et la minéralisation des POPs. Cette combinaison permettra d'obtenir un effet de synergie conduisant à une élimination totale du carbone organique. Le procédé que nous étudierons constitue un outil privilégié pour la protection de l'environnement et la valorisation des déchets agricoles. Donc le présent projet de recherche consiste à l'élimination d'un polluant organique de nature pharmaceutique par un procédé de couplage adsorption-photocatalyse.

Ce travail s'organise principalement autour de trois chapitres:

Dans le premier chapitre nous donnons une généralité sur l'eau, le problème de la pollution de l'eau, et nous présentons les différentes techniques utilisées pour le traitement des eaux usées.

Dans le deuxième chapitre, le choix du polluant modèle, le matériau précurseur, le choix du polluant modèle, la méthode d'activation de l'adsorbant, Les modes opératoires, les techniques de caractérisation, les réactifs utilisés, les protocoles expérimentaux utilisés ainsi que la méthodologie de plan d'expérience sont présentés.

Le troisième chapitre de la thèse comprend trois parties

1. Dans la première partie, le traitement de la Tylosin par adsorption sur le Son de Blé Déshydraté est étudié. L'adsorbant synthétisé a été analysé par le MEB, FTIR, EDX, $pH_{pzc}$. Afin de démontré son efficacité comme adsorbant, une étude préliminaire suivie par optimisation avec le plan d'expérience a été effectuée. L'étude thermodynamique, l'étude de la cinétique d'adsorption avec le mécanisme, et l'étude d'isothermes d'adsorption ont été faites pour mieux comprendre ce phénomène de traitement.
2. Dans la deuxième partie, le traitement de la Tylosin par le procédé photo-Fenton est étudié. Une optimisation avec le plan d'expérience est réalisée afin de déterminer les conditions optimales de ce type traitement.

3. La troisième partie porte sur la vérification de l'efficacité de traitement de la Tylosin par le couplage de l'adsorption avec le procédé photo-Fenton. Cette étude est basée sur les résultats obtenus lors du traitement par adsorption et par le procédé photoFenton. Des tests ont été effectués pour les points optimaux afin de montrer la capacité de traitement photo-Fenton suivi par adsorption à une élimination totale de la Tylosin de la solution aqueuse.

Enfin, les perspectives de ce travail seront évoquées en conclusion, en vue d'un complément de travaux et d'une exploitation future des données acquises au cours de cette étude.

# *Chapitre I.*

# *Etude bibliographique*

# I. Introduction

L'ampleur de la crise mondiale en eau douce et les risques qui y sont associés ont été largement sous-estimés. Environ 2,1 milliards de personnes, soit 30% de la population mondiale, n'ont toujours pas accès à des services d'alimentation domestique en eau potable et 4,5 milliards ne disposent pas de services d'assainissement gérés en toute sécurité [1]. Les impacts environnementaux de la crise de l'eau sont alarmants. Des problèmes multiples, cumulatifs et complexes avec l'approvisionnement et la qualité d'eau convergent globalement. La progression démographique croissante est déjà en concurrence avec la nature pour des ressources en eau limitées. D'autre part, il y a des eaux superficielles et souterraines étendues qui sont contaminées qui rend l'approvisionnement en eau impropre pour d'autres utilisations.

Face à cette situation, aujourd'hui si lourde de conséquence pour l'ensemble du potentiel hydrique et dont les impacts sont dangereusement inquiétants pour l'homme et l'environnement en général, les autorités mondial ont agi en établissant des lois, en fixant des normes et en imposants des restrictions de plus en plus rigoureuses [2]. Dans ce contexte, la Directive Cadre Européenne sur l'eau (DCE) a appliqué une approche novatrice de la protection de l'eau fondée sur des limites géographiques naturelles. Son objectif est de faire en sorte que les rivières, les lacs, les eaux côtières et les eaux souterraines atteignent un « bon état » d'ici 2027. Cela signifie que les masses d'eau ne contiennent que des polluants minimaux et devraient fournir un habitat naturel pour les plantes et les animaux [3].

Dans leur coté, les chercheurs scientifiques dans différents domaines dont la chimie, l'écologie, la géologie, l'agronomie, la médecine,… concentrent leurs études dans le développement de nouvelles technologies, permettant l'élimination de composés toxiques de l'eau.

## I.1 Les enjeux de l'eau

### I.1.1 Généralités sur l'eau

L'eau est vitale pour l'homme. De nombreuses études ont été menées afin de caractériser cette ressource [4]. Il ressort que 97,5% de l'eau de la planète est salée (mers et océans) et donc impropre à la consommation, aux usages domestiques et industriels ou à l'irrigation. Quant à l'eau douce, 99,4% est piégée dans la glace ou située dans des nappes souterraines plus ou moins profondes (**Figure I. 1**) [5].

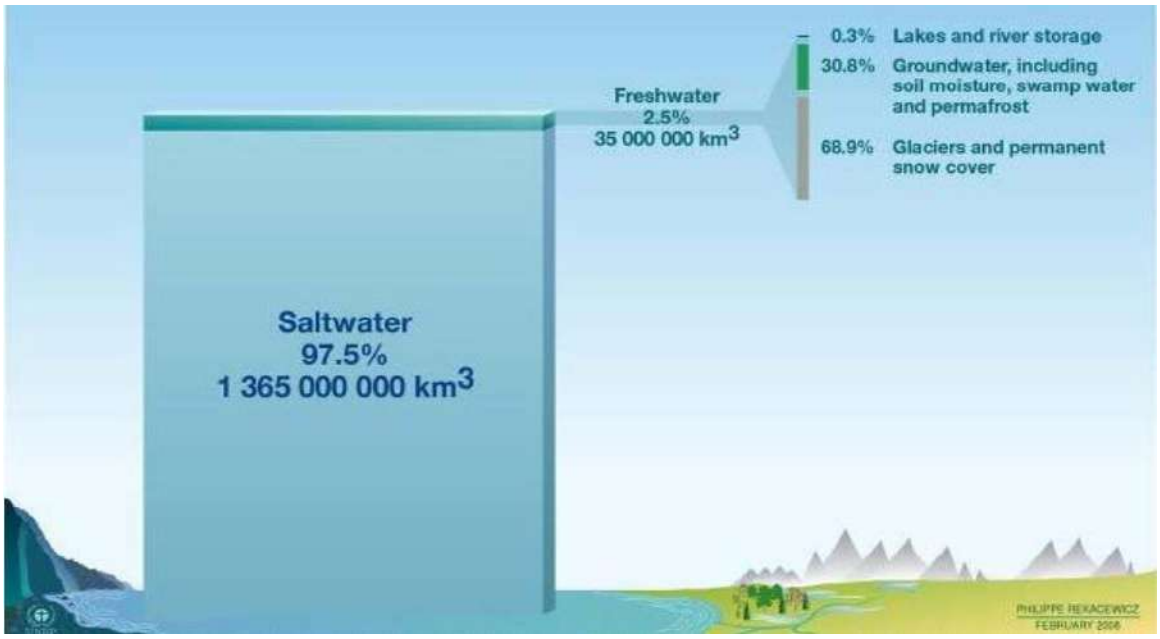



**Figure I. 1** Distribution de l'eau dans le monde, [5]

Il ne reste plus que moins de 0,2‰ d'eau douce de surface, directement accessible. Cette eau douce est utilisée pour l'irrigation, l'industrie et à la consommation humaine. De plus la répartition de l'eau douce sur la terre est très inégale (**Figure I. 2**). En effet, le Canada est très riche en eau douce, alors que d'autres régions souffrent d'une pénurie sévère d'eau douce comme le nord de l'Afrique. Pour un pays en voie de développement comme l'Algérie, l'usage de l'eau douce est utilisée principalement pour l'agriculture agricole, alors que pour les pays développés, son usage est essentiellement industriel (**Figure I. 3**).

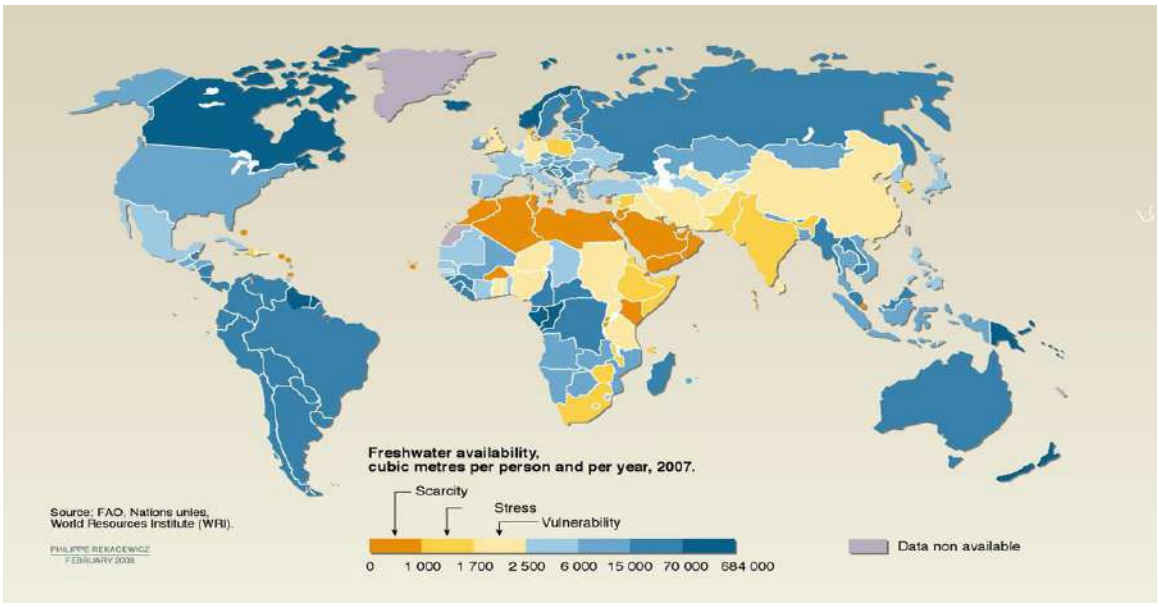



**Figure I. 2** Disponibilité en eau douce, [6]

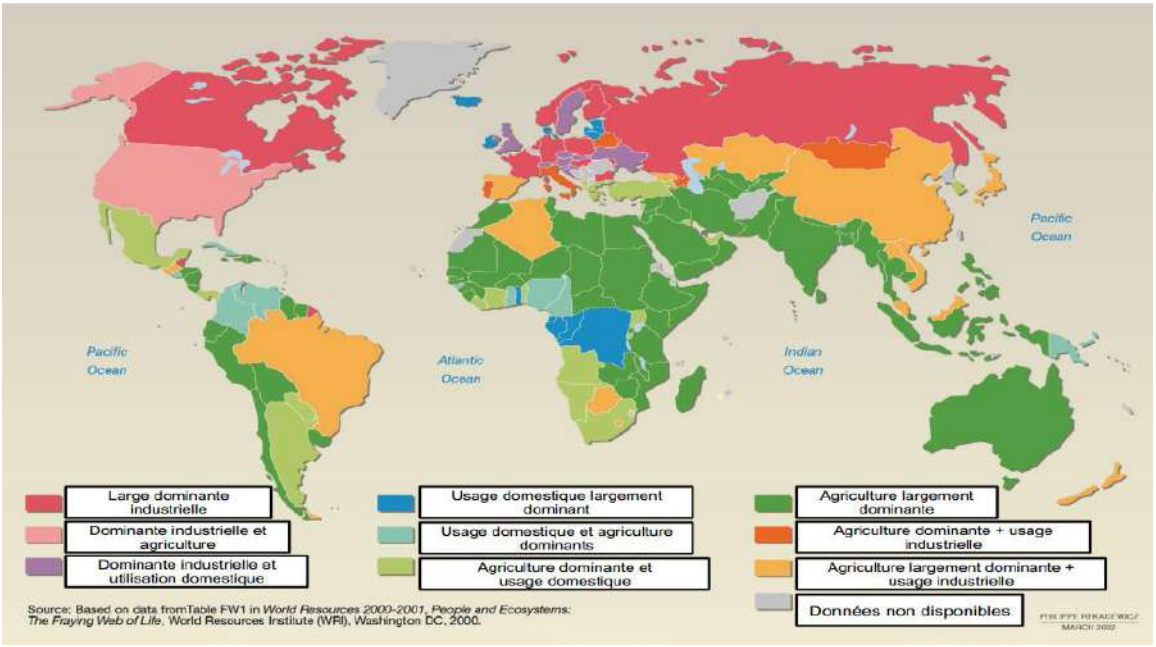



**Figure I. 3** Usages de l'eau à travers le monde, [7]

L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) et de l'UNICEF, estiment que 2,1 milliards de personnes, soit 30 % de la population mondiale, n'ont toujours pas accès à des services d'alimentation domestique en eau potable et 4,4 milliards, soit 60 %, ne disposent pas de services d'assainissement gérés en toute sécurité [1]. L'eau potable constitue donc une denrée rare, et elle doit être préservée des substances toxiques portant atteinte à la santé humaine et aux écosystèmes. La prévention de la pollution de l'eau doit donc être la première des priorités pour préserver la qualité de l'eau, elle doit être préservée de la pollution par une utilisation raisonnée et des traitements efficaces et durables de la ressource exploitée avant rejet.

### I.1.2 Pollution de l'eau

La pollution de l'eau est devenue une préoccupation importante. En effet, il ne s'agit plus de réagir à des pollutions accidentelles telles que les marées noires au golfe du Mexique en 2010 [8], ou à des incendies tel que celui des entrepôts de produits phytosanitaires au sud de Bâle en Suisse où 30 tonnes de produits toxiques se sont déversées dans le fleuve du Rhin provoquant un anéantissement de la vie aquatique sur plus de 250 km [9], mais de purifier les eaux quotidiennement usées et rejetées dans la nature. Des solutions techniques existent actuellement pour préserver les eaux de surface telles que les stations d'épuration à boues activées, filtres à charbon, Photocatalyse, etc. Cependant la demande en eau ne fait que s'accroitre et les normes internationales deviennent de plus en plus drastiques quant à la qualité des rejets.

### I.1.3 Caractérisation des eaux usées

Les eaux résiduaires urbaines, ou eaux usées, sont des eaux chargées de polluants, solubles ou non, provenant essentiellement de l'activité humaine. Une eau usée est généralement un mélange de matières polluantes répondant à ces catégories, dispersées ou dissoutes dans l'eau qui a servi aux besoins domestiques ou industriels. Les eaux usées peuvent être contaminées par des polluants de type organique, inorganique ou microbien, pouvant avoir des effets préjudiciables pour les environnements dans lesquelles ces eaux usées sont déversées. Les polluants dans les eaux usées sont dissous, en suspension ou sous forme colloïdal [10]. Donc sous la terminologie d'eau résiduaire, on groupe des eaux d'origines très diverses qui ont perdu leurs puretés; c'est-à-dire leurs propriétés naturelles par l'effet des polluants après avoir été utilisées pour des activités humaines (domestiques, industrielles ou agricoles).

### I.1.3.1 Pollution des eaux domestiques

Les eaux usées domestiques sont essentiellement porteuses de polluants organiques répartis dans des eaux ménagères ou grises (salles de bains et cuisines), qui sont généralement chargées en détergents, en graisses, en solvant et en débris organiques; et en eaux de vannes (rejets des toilettes), caractérisées par une importante charge en diverses matières minérale, matières organiques azotées et en germes fécaux et pathogènes. Les matières minérales sont notamment les chlorures, les phosphates, les sulfates, etc. Les matières organiques sont constituées de composés ternaires, tels que les sucres et les graisses. Elles sont formées de carbone, oxygène et hydrogène, mais aussi d'azote et, dans certains cas, de soufre, phosphore, fer, etc. Outre les matières organiques courantes, les eaux usées domestiques contiennent également des contaminants émergents tels que les résidus pharmaceutiques et les produits de soins personnels, des perturbateurs endocriniens, etc.

### I.1.3.2 Pollution des eaux issues de l'industrie

Les eaux usées industrielles sont des rejets liquides issues des procédés de transformation des matières premières en vue de fabriquer des produits industriels ou des biens de consommation [11]. Leurs caractéristiques varient d'une industrie à l'autre. En plus des matières organiques, azotées ou phosphorées, elles sont chargées en différentes substances chimiques organiques et métalliques. Selon leur origine industrielle elles peuvent également contenir :

- Des graisses (industries agroalimentaires, équarrissage) ;
- Des hydrocarbures (raffineries) ;
- Des métaux (traitements de surface et métallurgie) ;
- Des acides, des bases et divers produits chimiques (industries chimiques diverses, tanneries) ;
- De l'eau chaude (circuit de refroidissement des centrales thermiques) ;
- Des matières radioactives (centrales nucléaires, traitement des déchets radioactifs).

Avant d'être rejetées dans les réseaux de collecte, les eaux usées industrielles doivent faire l'objet d'un traitement. Elles ne sont mélangées aux eaux domestiques que lorsqu'elles ne présentent plus de danger pour les réseaux de collecte et ne perturbent pas le fonctionnement des stations d'épurations. Le traitement de ces rejets présente plusieurs difficultés. La première provient de la

diversité des polluants présents dans ces effluents (métaux, hydrocarbures, solvants, polymères, huiles, graisses, sels, …) et la seconde de la diversité de la composition qui dépendent du type d'industries. Une autre difficulté provient de la variabilité de la charge et des débits à traiter en sortie d'usine qui nécessite une technique suffisamment flexible.

#### I.1.3.3 Pollution de des eaux usées issue de l'agriculture

L'agriculture est une source non négligeable de pollution des eaux car elle apporte les engrais et les pesticides. Elle est la cause essentielle de pollution diffuse. Les eaux agricoles issues de terres cultivées sont généralement chargées d'engrais nitratés et phosphatés, sous une forme ionique ou en quantité telle, qu'ils ne peuvent pas être retenus par le sol ou assimilés parles plantes. Elles ruissèlent et contribuent à l'enrichissement des nappes les plus superficielles et des eaux des cours d'eau ou des retenues, en matières azotées ou phosphatées.

### I.1.4 Techniques de traitement de l'eau

Le terme "traitement de l'eau" englobe à la fois l'épuration des eaux de rejets et la purification de l'eau pour la rendre propre à la consommation humaine. C'est un domaine d'importance croissante depuis de nombreuses années puisque l'eau potable est une ressource vitale et fragile. Le traitement d'une eau brute dépend de sa qualité, laquelle est fonction de son origine et peut varier dans le temps. L'eau à traiter doit donc être en permanence analysée car il est primordial d'ajuster le traitement d'une eau à sa composition et, si nécessaire, de le moduler dans le temps en fonction de la variation observée de ses divers composants. Un procédé peut s'avérer non efficace et inadapté contre une autre pollution. Donné par exemple, la non-biodégradabilité voire la toxicité de certains polluants peut proscrire l'utilisation d'un traitement par boues activées. De plus, la concentration de matières organiques et le débit de l'effluent sont des facteurs importants à prendre en considération. La **Figure I. 4** résume les domaines d'application des différents traitements, en fonction de la charge en polluants organiques (mesurée par le Carbone Organique Total ou TOC) et du débit des effluents à traiter.

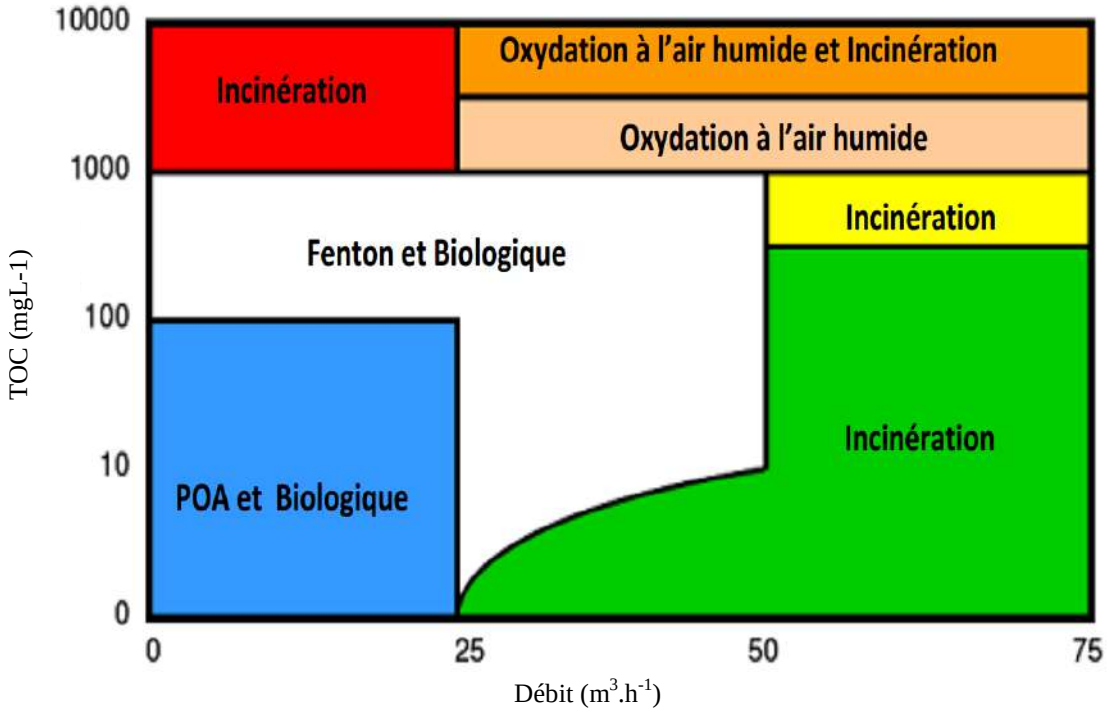



**Figure I. 4** Applications des technologies selon la teneur en matières, [5]

Il existe plusieurs procédés différents pouvant être classés en quatre catégories à savoir les traitements physiques, thermiques, biologiques et chimiques. Le plus souvent, un même rejet est soumis à plusieurs de ces traitements en série.

### I.1.4.1 Traitements physiques

Les traitements physiques utilisent des techniques séparatives pour séparer les polluants de l'eau à traiter. Ils sont efficaces pour éliminer les solides en suspension, les liquides non miscibles et les polluants organiques dissous. Nous pouvons citer comme exemple la décantation, la sédimentation, la floculation, la filtration (sur sable ou sur membranes), la flottation, l'extraction, l'adsorption et les techniques membranaires (osmose inverse et électrodialyse) [12,13]. Ces traitements présentent l'avantage d'être basés sur des principes simples et sont donc facilement applicables. Leur inconvénient majeur réside dans le fait qu'il s'agit d'un simple déplacement de la pollution d'un milieu à un autre. Cependant il peut être pallié par un couplage avec un processus de destruction du polluant récupéré [14].

### I.1.4.2 Traitements thermiques

Les traitements thermiques utilisent de hautes températures pour décomposer les molécules organiques en dioxyde de carbone, eau et halogènes. Le procédé thermique le plus employé en industrie est l'incinération. Ces procédés génèrent de fortes dépenses énergétiques et devraient donc être limités au traitement d'effluents fortement concentrés en matière organique dont la combustion compense au mieux l'énergie de vaporisation de l'eau. Par ailleurs, ils peuvent nécessiter la mise en place d'un dispositif de traitement des fumées émises.

### I.1.4.3 Traitements biologiques

Les traitements biologiques réalisent la dégradation de contaminants par des microorganismes et comprennent notamment les procédés anaérobies et aérobies (boue activée, lagunage, lit bactérien). Leur faible coût opératoire lié à leur faible consommation énergétique est un grand avantage. De plus ils peuvent détruire la plupart des composés carbonés présents sous forme soluble tels que sucres, graisses, protéines, etc., pour lesquels les procédés physico-chimiques sont souvent peu efficaces, coûteux ou difficiles à mettre en œuvre. Ce sont actuellement les procédés de traitement d'effluents les plus répandus dans l'industrie. Néanmoins, les procédés biologiques ne peuvent pas être utilisés sur certains polluants au-delà d'une concentration seuil, sous peine d'une inhibition de l'activité microbienne voire d'une destruction des microorganismes pour les composés les plus toxiques. Par exemple, les composés phénolés peuvent inhiber la croissance des micro-organismes présents dans les boues activées dès 400 $mg.L^{-1}$ [15,16].

### I.1.4.4 Traitements chimiques

Les méthodes chimiques de traitement reposent sur l'interaction chimique entre les polluants à traiter et les réactifs qui aident à la séparation des polluants de l'eau, à la destruction ou à la neutralisation des effets nocifs associés à ces polluants. Ce type de traitement est utilisé lorsque les concentrations de polluants sont assez faibles et que la quantité d'oxydant requise n'est donc pas très importante. Ces procédés présentent certains inconvénients qui freinent leur emploi dans l'industrie, comme le problème de coût, et aussi, la minéralisation assez faible due aux réactions secondaires qui consomment l'oxydant. Cependant, une oxydation partielle peut être suffisante

comme traitement préalable au traitement biologique: l'oxydation partielle des polluants produit des molécules pouvant être biodégradables. Par ailleurs, la combinaison de ces procédés avec l'irradiation UV ou des catalyseurs peut en améliorer l'efficacité. Les oxydants les plus fréquemment utilisés sont l'ozone, le permanganate, le chlore et ses dérivés, le ferrate, le peroxyde d'hydrogène (oxydations avancées), l'oxygène de l'air (oxydation en voie humide.

### I.1.4.5 Procédés hybrides

Chaque traitement présente des avantages et des limites, ainsi, un traitement unique peut difficilement suffire à dépolluer un effluent généralement constitué d'un mélange polluants d'origines diverses. Aussi, l'hybridation des procédés existants permet de bénéficier de leurs avantages respectifs, tout en réduisant leurs inconvénients. A titre d'exemple :

- Le procédé oxydation avancée couplé à un procédé biologique ou l'adsorption sur charbon actif [17–20].
- Le couplage de la photocatalyse avec les procédés membranaires de purification [21,22].
- Le couplage de procédé de coagulation–nanofiltration [23].

.

## I.2 Adsorption

### I.2.1 Aspect historique

Le charbon actif est un matériau utilisé depuis longtemps, d'abord comme adsorbant et, ultérieurement, comme catalyseur. Les propriétés d'adsorption du charbon ont été utilisées très tôt, par les Egyptiens en 1550 avant JC, en médecine et pour le traitement des odeurs. Un siècle plus tard, les Phéniciens furent les précurseurs de son utilisation pour rendre l'eau potable. La première utilisation du charbon sous sa forme activée n'est apparue qu'au 18 $^{ème}$ siècle, lorsque la capacité de décoloration des os calciné ont été découverte en Angleterre [24]. Aujourd'hui, l'adsorption sur charbon actif est une opération utilisée dans des domaines très variés comme la chimie fine, la pétrochimie, l'agroalimentaire, mais aussi dans des applications liées à l'environnement comme le traitement d'effluents. Dans ce domaine, les utilisations les plus courantes du charbon en tant qu'adsorbant sont le traitement de l'eau de stations d'épuration industrielles et le traitement des gaz en général [24].

### I.2.2 Théorie d'adsorption

#### I.2.2.1 Définition

L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'aire. Au cours de ce processus les molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant [6]. Les propriétés de l'adsorbat et de l'adsorbant sont assez spécifiques et dépendent de leurs constituants [25]. L'adsorption peut être physique ou chimique selon la nature des interactions qui se produisent entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant.

Ce phénomène s'explique par le fait que toute surface est constituée d'atomes dont certaines liaisons chimiques ne sont pas établies. Ces anomalies locales sont à l'origine d'interactions entre les atomes de surface et les constituants de l'environnement liquide ou gazeux: des molécules de liquide ou gaz sont piégées et stabilisent le système. Par conséquent, lorsqu'une phase liquide ou gazeuse et un solide entrent en contact, la concentration du fluide ou d'un de ses composants (le plus sensible aux interactions) croît à l'interface [26].

Les interactions entre molécules de liquide et le solide objet du présent travail, peuvent être modélisées de deux façons différentes selon que la molécule est simplement fixée sur le solide (schéma 1) ou qu'elle réagit avec lui (schéma 2). Le premier phénomène est appelé adsorption.

**Schéma 1** :

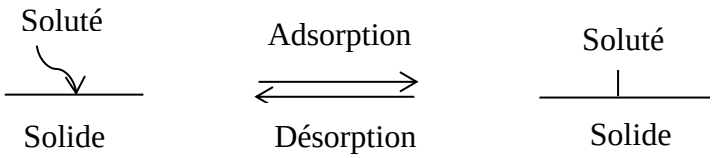
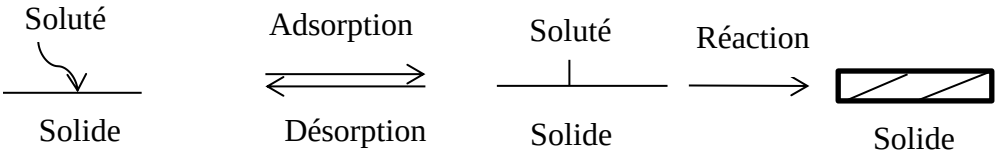



**Schéma 2** :

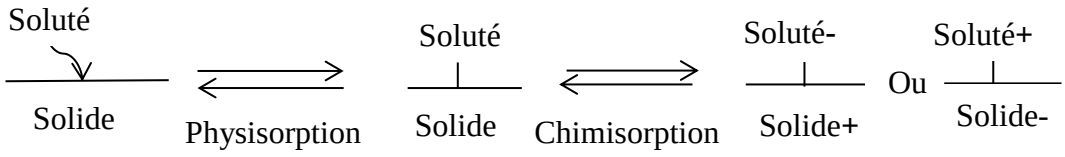



Dans le premier schéma, les interactions soluté/solide se limitent au phénomène d'adsorption. Dans le deuxième, le phénomène d'adsorption ne constitue qu'une étape de la réaction globale.

### I.2.2.2 Types d'adsorption

Concernant le phénomène d'adsorption, il peut se manifesté en deux étapes renversables qui sont la physisorption et la chimisorption. Ce sont deux processus successifs et contrôlés par les conditions thermodynamiques (schéma 3) [27].

**Schéma 3** :




#### I.2.2.2.a Adsorption physique (physisorption)

La physisorption le type d'adsorption, au cours duquel, l'adsorbat est fixé sur la surface de l'adsorbant, par des interactions de nature physique. C'est un phénomène réversible dû principalement aux forces de van der Waal et aux liaisons hydrogènes entre les molécules

d'adsorbat et les atomes de la surface de l'adsorbant. L'adsorption physique est rapide et est généralement limitée par les phénomènes de diffusion. Les molécules s'adsorbent sur monocouche ou plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 kcal/mole.

#### I.2.2.2.b Adsorption chimique (chimisorption)

La chimisorption est une réaction irréversible et lente qui se déroule à la surface de l'adsorbant. Les molécules adsorbées ont une localisation précise sur la surface due à la formation d'une liaison chimique entre la molécule d'adsorbat et un site spécifique sur la surface. L'adsorption chimique résulte d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques de la molécule adsorbée. Les forces de liaison sont du même type que celles qui sont impliquées lors de la formation des liaisons chimiques. L'énergie d'adsorption est entre 20 à 100 kcal.mol$^{-1}$. Il est a noté que la désorption est difficile.

L'adsorption chimique se fait uniquement en mono-moléculaire car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multi-moléculaires.

**Table I. 1** Principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique, [28,29]

| Propriétés | Adsorption physique | Adsorption chimique |
|---|---|---|
| Energie d'adsorption | 5 à 10 kcal/mole | 20 à 100 kcal/mole |
| Température de processus | Inférieure à la température d'ébullition de l'adsorbat | Elevée |
| Nature de liaison | Physique (Van der Waals) | Chimique |
| Désorption | Plus ou moins parfaite | Difficile |
| Energie d'activation | Non appréciable | Peut être mise en jeu |
| Cinétique | Très rapide | Lente |
| Etat de surface | Formation de multicouches | Conduit tout ou plus à Une monocouche |

### I.2.3 Mécanisme d'adsorption

C'est un transfert d'une phase aqueuse contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention des solutés à la surface du charbon actif appelé adsorbant. L'adsorption peut être décomposée en trois étapes principales (**Figure I. 5**).

#### I.2.3.1 Transfert de masse externe

Le transfert de masse externe correspond à la diffusion externe du soluté. Les molécules de soluté (molécules de la phase liquide) traversent les couches limites situés autour des grains d'adsorbant avant d'atteindre la surface du solide.

#### I.2.3.2 Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne)

Cette étape implique la diffusion de l'adsorbat dans le système poreux de l'adsorbant sous l'effet du gradient de la concentration. C'est une étape très lente et constitue l'étape limite de la cinétique d'adsorption.

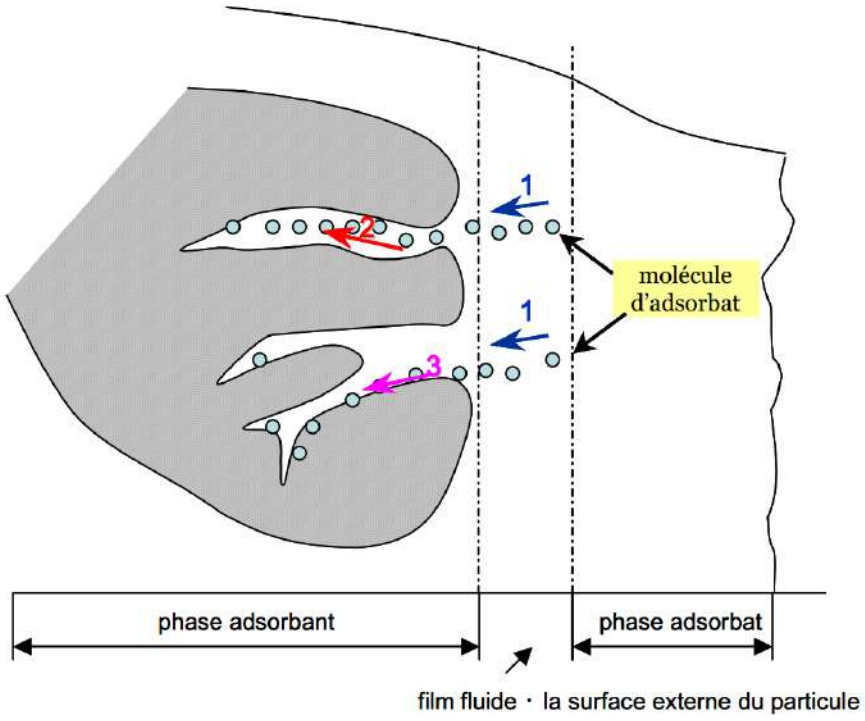



**Figure I. 5** Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain : **1** – diffusion externe ; **2** – diffusion interne (dans les pores) ; **3** – diffusion de surface, [24]

### I.2.3.3 Diffusion de surface

Pour certains adsorbants (charbons actifs, alumines activées, gels de silice etc.), il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant. Cette diffusion, appelée diffusion de surface.

## I.2.4 Isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont des courbes expérimentales qui représentent les variations (masse ou volume) du substrat adsorbé (gaz ou liquide) par poids d'adsorbant en fonction de la concentration (en phase liquide) ou de la pression (en phase gazeuse). Elle est obtenue en mesurant les volumes de molécules gazeuses ou les concentrations des solutés dissous dans des liquides, fixés à la surface du solide à une température fixe. Elle est représentée, dans le cas des gaz, par le volume adsorbé ($V_{ads}$) en fonction de la pression relative ($P/P_0$). Dans le cas des liquides, l'isotherme d'adsorption est représentée par la courbe donnant la capacité d'adsorption à l'équilibre $q_e$ ($mg.g^{-1}$) en fonction de la concentration à l'équilibre $C_e$ ($g.L^{-1}$) et permet

d'évaluer la capacité maximale d'adsorption, la surface spécifique de l'adsorbant, le volume et la taille des pores ainsi que la chaleur d'adsorption [30].

On peut calculer la capacité d'adsorption à l'aide de l'équation suivante :

$$q_e = \frac{(C_O - C_e).v}{m} \qquad \text{(I. 1)}$$

Où *:*

$C_0$ concentration initiale du soluté adsorbat en ($mg.L^{-1}$);

$C_e$**:** concentration d'acide à l'équilibre dans la solution en ($mg.L^{-1}$);

*m* **:** masse de l'adsorbant en (g);

$q_e$ **:** quantité du polluant adsorbée par unité de masse de l'adsorbant en ($mg.g^{-1}$);

*V* **:** volume de la solution en (L).

### I.2.4.1 Classification des isothermes

Les isothermes d'adsorption peuvent être classes en quatre classes nommées : **S** (Sigmoïde), **L**(Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante). Cette classification est schématisée en **Figure I. 6**.

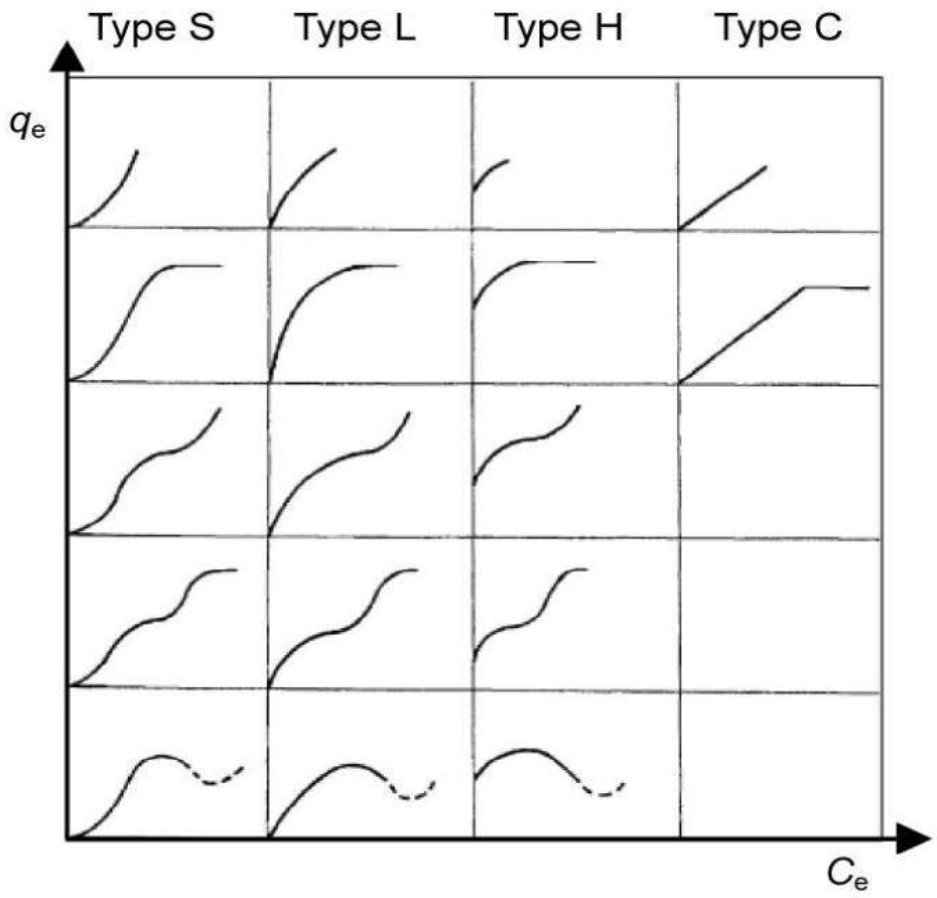



**Figure I. 6** Classification des isothermes d'adsorption selon ***Giles et al.,*** [31]

### I.2.4.2 Le Type S

La direction de courbure initiale montre que l'adsorption devient plus facile tandis que la concentration augmente. En pratique, la courbe S apparaît généralement lorsque trois conditions sont remplies :

1. La molécule de soluté est monofonctionnelle ;
2. A une attraction intermoléculaire modérée, l'amenant à s'accumuler verticalement dans un ordre régulier dans la couche adsorbée ;
3. Compétition, le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites de l'adsorbant.

#### I.2.4.3 Le Type L

Langmuir normal, indique l'adsorption à plat de molécules bifonctionnelles. Dans ce cas l'adsorption du solvant est faible et celle du soluté sur le solide se fait en monocouche. Le Type **L** montre l'affinité relativement élevée entre l'adsorbat et l'adsorbant.

#### I.2.4.4 Le Type H

Le Type **H** ne commence pas à zéro mais à une valeur positive, et indique une haute affinité souvent observée pour des solutés adsorbés sous forme de micelles. Cela signifie qu'aux faibles concentrations l'adsorption est totale.

#### I.2.4.5 Le Type C

La ligne droite, cela signifie qu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites, toujours avec le même partage. L'adsorption est proportionnelle à la concentration.

### I.2.5 Modélisation mathématique des isothermes

#### I.2.5.1 Modèle de Langmuir

Ce modèle, proposé par Langmuir en 1918 [32], repose sur une vision cinétique de l'adsorption de molécules de gaz ou du liquide sur une surface plane. Il n'y a pas d'accumulation des molécules, les molécules sont continuellement "bombardées" sur la surface et un équilibre d'adsorption et de désorption se met en place [33]. Les hypothèses de ce modèle sont les suivantes (**Annexe 1**):

- Les sites d'adsorption sur la surface solide sont homogènes d'un point de vue énergétique: on parle de "surface d'adsorption homogène ";
- Chacun de ces sites peut adsorber une seule molécule, et une seule couche de molécules peut se former ;
- Chacun des sites à la même affinité pour les molécules en solution ;
- Il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées. Le modèle est applicable à l'adsorption mono moléculaire et il est exprimé par la relation suivante:

$$qe = \frac{q_{max}\, bC_e}{1 + bC_e} \qquad \text{(I. 2)}$$

Où :

$q_e$ : est la quantité de substance adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant ($mg.g^{-1}$);

$q_{max}$ *:* est la quantité d'adsorption maximale ($mg.g^{-1}$);

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

$C_e$ : est la concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre ($mg.L^{-1}$).

La linéarisation de l'équation de Langmuir permet de déduire la capacité maximale $q_{max}$ et la constante de Langmuir $b$ tel que :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}\, b} + \frac{C_e}{q_{max}} \qquad \text{(I. 3)}$$

En devisant l'équation précédente (Eq I. 3) par $C_e$ on obtient l'équation suivante:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max}\, bC_e} + \frac{1}{q_{max}} \qquad \text{(I. 4)}$$

Les caractéristiques essentielles du modèle de Langmuir peuvent être exprimées en termes d'un facteur de séparation constant et sans dimension noté $R_L$. Ce facteur est utilisé pour prédire si un système d'adsorption est favorable ou défavorable. Il est donné par la relation suivante :

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_e} \qquad \text{(I. 5)}$$

Si, $R_L$>1, l'adsorption est défavorable, si $R_L$=1, l'adsorption est linéaire, Si 0 <$R_L$< 1, l'adsorption est favorable, si $R_L$=0, l'adsorption est réversible.

### I.2.5.2 Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est généralement utilisé pour décrire le phénomène d'adsorption en monocouches sur une surface hétérogène (**Annexe 1)**. C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption [34]. Elle se présente sous la forme :

$$qe = K_f C_{eq}^{\frac{1}{n}} \quad \text{(I. 6)}$$

$q_e$ : représente la quantité adsorbée à l'équilibre en ($mg.g^{-1}$);

$C_e$ : Concentration de l'adsorbat à l'équilibre d'adsorption en ($mg.L^{-1}$);

Les constantes de Freundlich indiquent la capacité et l'intensité de l'adsorption. Si la valeur de $\frac{1}{n}$ est égale à l'unité, l'adsorption est linéaire [35]. Si la valeur de $\frac{1}{n}$ est inférieure à l'unité, l'adsorption physique est favorable [35]. Si la valeur de $\frac{1}{n}$ est supérieure à l'unité, le processus d'adsorption est chimique. Plus la surface est hétérogène, plus la valeur de $\frac{1}{n}$ est proche de zéro [36].

L'isotherme de Freundlich est généralement représentée sous sa forme linéaire par l'équation suivante :

$$\ln(q_e) = \ln(k_f) + \frac{1}{n}\ln(C_{eq}) \quad \text{(I. 7)}$$

Ou $\frac{1}{n}$ représente la pente et $ln\ k_f$ l'ordonnée à l'origine.

D"après Halsey, la constante $k_f$. de Freundlich, peut se mettre sous la forme [34]:

$$k_f = \frac{q_m}{C_0^{\frac{1}{n}}} \quad \text{(I. 8)}$$

Pour atteindre la capacité maximale d'adsorption, il est nécessaire d'opérer à concentration initiale $C_0$ constante et des masses de charbon actif variables; ainsi ln $q_m$ est la valeur extrapolée de ln $q_e$ pour $C = C_0$.

### I.2.5.3 Modèle de Temkin

Ce modèle, proposé par Temkin 1940 [37], est basé sur l'hypothèse suivante : l'énergie de liaison décroit linéairement avec l'augmentation de la saturation de surface [38] (**Annexe 1)**. Il est présenté par l'équation suivante :

$$q_e = B\ln(K_T C_e) \qquad \text{(I. 9)}$$

Avec **:** $B = \frac{RT}{b_T}$

$R$ : Constante des gaz parfaits (8.314 J.mol$^{-1}$K$^{-1}$) ;

$T$ **:** Température (K) ;

$b_T$ : Variation de l'énergie d'adsorption (kJ.mol$^{-1}$) ;

$K_T$ est la constante de l'isotherme de Temkin (L.g$^{-1}$) ;

$B$ *:* Constante liée à la chaleur d'adsorption.

### I.2.6 Modélisation cinétique de l'adsorption

La cinétique d'adsorption est essentielle pour le traitement des eaux usées. La cinétique d'adsorption se définit comme étant une vitesse d'adsorption. Dans le but d'interpréter les données expérimentales, il est nécessaire d'identifier l'étape qui gouverne le processus d'adsorption [39]. En général, l'adsorption peut être décrite comme une série d'étapes à savoir:

1. Le transport de l'adsorbat à partir du fluide à la surface externe de l'adsorbant à travers la couche limite (diffusion du film);
2. La diffusion de l'adsorbat à travers les pores de l'adsorbant (diffusion des particules);
3. La réaction de l'adsorption elle-même sur la surface.

Les modèles de cinétiques d'adsorption les plus utilisés pour approcher les données expérimentales sont : le modèle de Lagergren (1$^{er}$ ordre), le modèle de Ho et McKay (2$^{ème}$ ordre) et le modèle de Weber et Morris (diffusion intraparticulaire) [40].

### I.2.6.1 Modèle du pseudo-premier ordre: modèle de Lagergreen (1$^{er}$ ordre)

Ce modèle a été proposé par Lagergreen en 1889. Il est basé sur l'hypothèse que l'adsorption est limitée par les liaisons crées entre l'adsorbat et l'adsorbant [41]. La loi de vitesse s'écrit:

$$\frac{dq(t)}{dt} = k_1(q_{eq} - q_t) \qquad \text{(I. 10)}$$

Avec:

$q_t$ et $q_e$ représentent respectivement la capacité d'adsorption à l'équilibre (en mg.g$^{-1}$) et au temps t; $k_1$ st la constante de vitesse (min$^{-1}$).

En intégrant et en appliquant les conditions aux limites que lorsque $t$=0, $q_t$=0 et que à $t$=$t$, $q_{eq}$= $q_t$ l'équation précédente (Eq I.10) se met sous la forme suivante :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \qquad \text{(I. 11)}$$

Ce modèle est appliqué lorsque le tracé de log ($q_{eq}$ - $q_t$) en fonction du temps donne une droite ou $k_1$ et $q_{eq}$ sont respectivement la pente et l'ordonnée.

### I.2.6.2 Modèle du pseudo-second ordre: modèle de Ho et Mckay [42]

Le modèle pseudo deuxième ordre suppose que la capacité d'adsorption est proportionnelle au nombre de sites actifs occupés par l'adsorbat. Le modèle est exprimé par:

$$\frac{dq(t)}{dt} = k_2(q_{eq} - q_t)^2 \qquad \text{(I. 12)}$$

Où : $k_2$ st la constante de vitesse (min$^{-1}$).

En intégrant et en appliquant les conditions limites $t$=0 et $q_t$=0 à $t$=$t$ et $q_{eq}$=$q_t$ l'équation I. 12 s'écrit :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{eq}^2} + \frac{t}{q_{eq}} \qquad \text{(I. 13)}$$

Les constantes $k_2$ et un $q_{eq}$ sont obtenues à partir de la droite linéaire ou elles représentent respectivement l'ordonnée à l'origine et de la pente respectivement.

### I.2.6.3 Modèle de diffusion intra-particulaire (modèle de Wiber et Moris) [43]

L'expression de ce modèle est généralement exprimée comme suit:

$$q_t = k_{diff} t^{0.5} + z \qquad \text{(I. 14)}$$

Avec:

$k_{diff}$*:* est la constante de vitesse de diffusion;

*z:* est l'épaisseur de la couche limite ( *z* est une indication sur l'épaisseur de la couche limite, plus l'interception *z* est grande, plus l'effet de la couche limite est important)[44].

$k_{diff}$ est obtenue à partir de la pente de la partie linéaire de la courbe, l'ordonnée à l'origine de la courbe indique l'épaisseur de la couche limite (*z*). Plus l'ordonnée à l'origine est grande, plus la contribution à l'adhérence de surface est grande dans l'étape limite de la vitesse [44].

## I.2.7 Aspect énergétique de l'adsorption

D'une façon générale, une variation ou transformation d'un système s'accompagne d'une variation de l'énergie libre. Dans le cas d'une réaction d'adsorption de molécule, la variation globale d'énergie libre qui en résulte peut s'écrire selon l'équation (I. 15) [45]:

$$\Delta G_{ads}^{\circ} = \Delta H_{ads}^{\circ} - T\Delta S_{ads}^{\circ} \qquad \text{(I. 15)}$$

*Avec :*

($\Delta G°_{ads}$) est l'énergie de Gibbs, qui est composée de l'enthalpie ($\Delta H^{\circ}$) et l'entropie ($\Delta S^{\circ}$) ;

($\Delta H°_{ads}$) exprime les énergies d'interactions entre les molécules et la surface absorbantes ;

($\Delta S°_{ads}$) exprime la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide et sur la surface.

Ces paramètres ont un rôle important pour déterminer la spontanéité et le changement de chaleur pour le processus d'adsorption. La constante d'équilibre peut être utilisée pour évaluer les paramètres thermodynamiques [46]. L'équation de Van't Hoff est utilisée pour déterminer la valeur de la constante d'équilibre avec les changements de température, l'équation est exprimée comme suit:

$$ln(K_D) = \frac{\Delta S^o}{R} - \frac{\Delta H^o}{RT} \quad \text{(I. 16)}$$

$K_D$ : est la constante de distribution ;

*R :* est la constante des gaz parfaits (8.314 $J.mol^{-1}.K^{-1}$) ;

*T :* est la température (*K*).

Le coefficient de distribution $K_D$ est calculé en utilisant l'équation suivante [47]:

$$K_D = \frac{q_e}{c_e} \quad \text{(I. 17)}$$

### I.2.8 Paramètres influant sur l'adsorption

Les facteurs principaux qui influencent le phénomène d'adsorption peuvent être présentés comme suit :

- La structure poreuse et la surface spécifique
- Le pH
- La température
- La taille et la concentration du l'adsorbat
- La taille et la concentration du l'adsorbat
- La concentration de l'adsorbant.
- Etc...

### I.2.8.1 La structure poreuse et la surface spécifique

L'adsorption est un phénomène de surface d'où l'intérêt des structures poreuses. L'essentiel des propriétés physiques d'un matériau adsorbant se rapporte à la description de sa porosité. Ainsi, un volume poreux important évoque une forte capacité d'adsorption [48]. La plus grande partie de la surface adsorbante est située dans les pores. Il faut signaler que certaines molécules ne peuvent être adsorbées par des pores trop petits par rapport à leur grosseur.

On définit selon la nomenclature IUPAC les différentes classes de pores suivantes:

- Macropores : $d_{pore} > 50$ nm
- Mésopores : $2 \text{ nm} < d_{pore} < 50$ nm
- Micropores : $d_{pore} < 2$ nm

La surface spécifique (en $m^2.g^{-1}$) est la surface totale par unité de masse d'adsorbant accessible aux molécules. Toute la surface des particules d'adsorbant est considérée, porosité ouverte comprise, pour le calcul de la surface spécifique qui cumule donc la surface intérieure de tous les pores constituant le grain d'adsorbant.

### I.2.8.2 Le pH

Le pH de la solution est une variable très importante en raison de son influence à la fois sur la structure de l'adsorbant et sur la solubilité de l'adsorbat [49,50]. Le pH de la solution affecte le rendement d'adsorption car la distribution de la charge à surface de l'adsorbant peut changer selon le pH de la solution (en raison de la composition en matières premières à la surface de l'adsorbant et aussi à la technique d'activation utilisée) [51–53]. D'autre part, certains nombre de produits organiques sont caractérisés par des propriétés d'acides faibles ou de bases faibles pKa. Le pH conditionne donc la forme sous laquelle se trouve la molécule (ionisée ou neutre). La majorité des études, montrent que la rétention est maximale lorsque le pH est égal au pKa [54]. Toutefois, il ne faut pas confondre le pH de l'eau et le pH à la surface des sédiments. En général, ce dernier est inférieur d'environ deux unités, car il dépend de la qualité de groupements carboxyliques et phénoliques [55]. Le pH reste cependant un facteur limitant du milieu puisqu'il ne peut pas être facilement modifié. Quelques études ont montré que le pH minimal pour l'obtention de la meilleure adsorption est situé entre 4,0 et 7,1 selon l'adsorbant étudié [56].

### I.2.8.3 La température

Température est aussi une variable majeur dans le processus d'adsorption. Si le processus est exothermique, une augmentation de la température entraine une diminution du rendement d'adsorption. Par contre l'augmentation de la température favorise le rendement du processus endothermique. Pour mieux comprendre le mécanisme d'adsorption, les grandeurs thermodynamique $\Delta G^{\circ}$, $\Delta H^{\circ}$ and $\Delta S^{\circ}$ doivent être déterminées aux températures d'étude.

### I.2.8.4 La taille et la concentration de l'adsorbat

Le processus d'adsorption dépend fortement de la taille et de la concentration initiale de l'adsorbat. La disposition des molécules sur la surface du matériau peut fortement affecter le processus d'adsorption. Nous citons comme exemple la fixation sur un support et à la verticale, où des acides et des alcools à longue chaîne carbonée par l'intermédiaire de leur groupement carboxylique (-COOH) et hydroxyle (-OH) respectivement dans le cas d'un recouvrement élevé (forte concentration du substrat).

Ceci conduit à une fixation forte du substrat [57]. En effet, d'un point de vue purement mécanique, il faut que la taille de la molécule soit inférieure au diamètre du pore d'adsorbant pour que celle-ci puisse diffuser rapidement dans le volume poreux et atteindre le site d'adsorption.

### I.2.8.5 La concentration de l'adsorbant

La vitesse, la capacité et la chaleur d'adsorption diminuent lorsque la charge (fraction adsorbée) de l'adsorbant augmente. Lorsqu'un adsorbant atteint la saturation, il est généralement procédé à sa régénération. A l'inverse de l'adsorption, cette opération de désorption est favorisée par de hautes températures et des faibles concentrations.

## I.3 Procédés d'Oxydation Avancée (POAs)

Dans le but de développer des techniques de traitement rapides, moins onéreuses et plus adaptées aux composés organiques réfractaires et/ou toxiques que les Procédés d'Oxydation Avancée (POAs) ont vu le jour. Les POAs ont été proposés pour réduire la DCO, la toxicité et l'amélioration de la biodégradabilité des effluents par la modification de la structure des molécules organiques [58]. Ces procédés reposent sur la production efficace d'espèces oxydantes hautement réactives, principalement les radicaux hydroxyle $OH^{\bullet}$, à température et pression ambiantes qui vont décomposer les molécules les plus récalcitrantes en molécules biologiquement dégradables ou en composés minéraux tels que $CO_2$ et $H_2O$ [59,60]. Ces radicaux hydroxyle $OH^{\bullet}$ peuvent être produit par des procédés photochimiques et non photochimiques **(Table I. 2)**. Les POAs sont utilisés lorsque les techniques conventionnelles d'oxydation sont insuffisantes, lorsque la cinétique du procédé est lente ou lorsque les polluants sont réfractaires aux procédés d'oxydation chimique en solution aqueuse et/ou que leur oxydation conduit à la formation d'intermédiaires stables et plus toxiques que la molécule initiale.

**Table I. 2** Classification des procédés d'oxydation avancés

| Procédés non-photochimiques | Procédés photochimiques |
|---|---|
| Procédé de Fenton ($Fe^{+2}/H_2O_2$) | Photolyse de l'eau ($UV/H_2O$) |
| Electro-Fenton | Photolyse du peroxyde d'hydrogène ($UV/H_2O_2$) |
| Sonolyse | Photolyse de l'ozone ($UV/O_3$) |
| Radiolyse | $Fe^{2+}$ /$UV/H_2O_2$ |
| Peroxonation ($O_3/H_2O_2$) | Photocatalyse hétérogène |
| Oxidation électrochimique | Photo Fenton ($Fe^{+2}$ /$H_2O_2$/UV) |

### I.3.1 Procédés non-photochimiques

#### I.3.1.1 Procédé de Fenton ($Fe^{+2}/H_2O_2$)

L'augmentation du pouvoir oxydant du $H_2O_2$ en présence de l'ion $Fe^{+2}$ (réactif de Fenton) a été observé par *H.J.H. Fenton* en 1894 [61]. En reportant l'oxydation de l'acide tartrique par peroxyde d'hydrogène en présence des ions ferreux. Ce n'est que quarante ans plus tard, que Haber et Weiss [62] émettent l'hypothèse que l'agent oxydant, dans la réaction de Fenton, était le radical hydroxyle ($OH^{\bullet}$) généré par la décomposition catalytique de $H_2O_2$ en milieu acide.

Le mécanisme de Fenton est basé sur la formation du radical hydroxyle via la réaction (I. 18).

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \longrightarrow Fe^{3+} + OH^- + OH^{\bullet} \qquad \text{(I. 18)}$$

Les ions $Fe^{2+}$ peuvent aussi réagis avec les $OH^-$ pour donner OH• selon l'équation (I. 19).

$$Fe^{2+} + OH\bullet \longrightarrow Fe^{3+} + OH^- \qquad \text{(I. 19)}$$

Le fer ferrique formé peut ensuite réagir avec le peroxyde d'hydrogène pour régénérer le fer ferreux via la réaction (I. 20).

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \longrightarrow Fe^{2+} + HO_2^{\bullet} + H^+ \qquad \text{(I. 20)}$$

La réaction (I. 20) est cinétiquement moins rapide que la réaction (I. 18) et présente un optimum en milieu acide [63].

Les radicaux $HO_2\bullet$ peuvent réagir avec $Fe^{3+}$ pour former $O_2$ (réaction I. 21), et $HO_2^-$ (réaction I. 22).

$$Fe^{3+} + HO_2^{\bullet} \longrightarrow Fe^{2+} + H^+ + O_2 \qquad \text{(I.21)}$$

$$Fe^{2+} + HO_2^{\bullet} \longrightarrow Fe^{3+} + HO_2^- \qquad \text{(I.22)}$$

Les radicaux $OH^{\bullet}$ généré vont dégrader les composés organiques selon la réaction (I. 23)

$$OH^{\bullet} + \text{organiques} \longrightarrow \text{minéralisation} \qquad (I.23)$$

En absence de composés organiques, le radicaux $OH^{\bullet}$ généré réagissent lentement avec le peroxyde d'hydrogène via la réaction (I. 24).

$$OH^{\bullet} + H_2O_2 \longrightarrow H_2O + HO_2^{\bullet} \qquad (I.24)$$

L'efficacité de ce procédé dépend fortement du pH. Une valeur de pH proche de 2.8 semble être la meilleur pH pour une dégradation optimale des polluants organique [64,65]. En effet, lorsque le pH est inférieur à 3, des complexes ferreux se forment diminuant ainsi l'efficacité du réactif de Fenton. Des valeurs de pH très acides favorisent la complexation du $Fe^{3+}$ et du $Fe^{2+}$ par $H_2O_2$ et entraînent une diminution de la concentration de ces ions libres dans le milieu réactionnel. Pour des valeurs de pH plus élevées (> 5), les ions ferriques se précipitent sous forme d'hydroxyde de fer $Fe(OH)_3$.

Selon la valeur du pH, les espèces suivantes sont prédominent, (voir la **Figure I.** 7) [66]:

- $[Fe(OH)]^{2+}$ : $2 < pH < 4$ ;
- $[Fe(OH)_2]^{+}$ : $4 < pH < 7$ ;
- $Fe(OH)_3$ : $pH = 8$ ;
- $[Fe(OH)_4]^{-}$ : $pH > 8$.

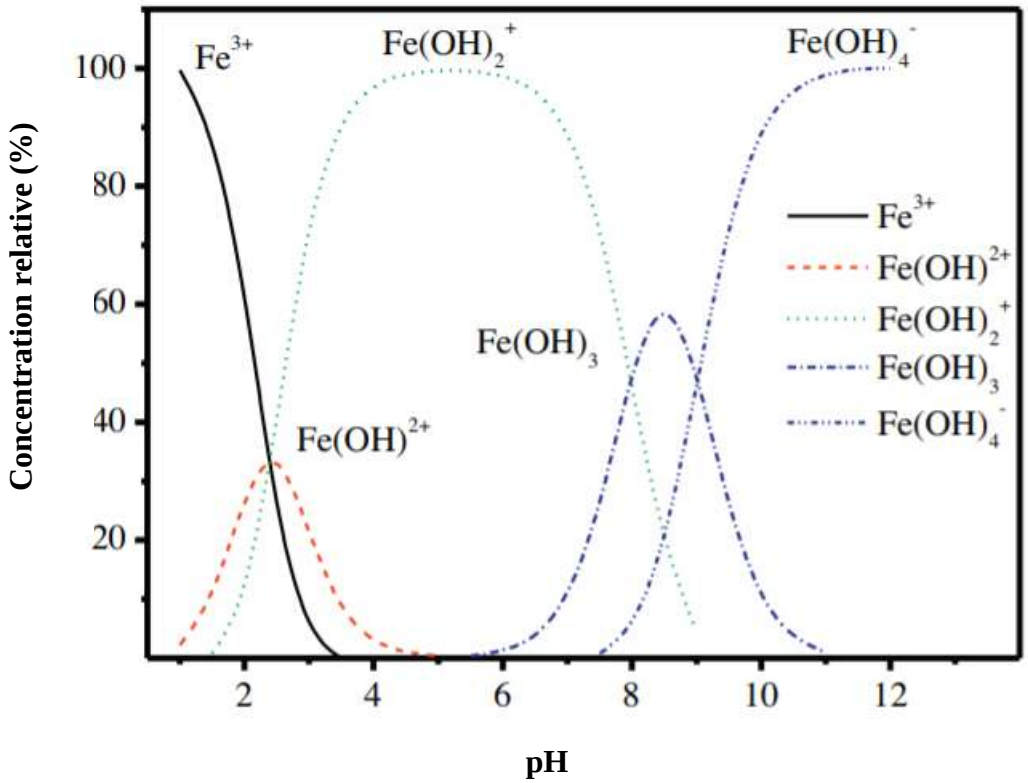



**Figure I. 7** Spéciation des espèces de $Fe^{3+}$ en fonction du pH à T = 25 °C, ($Fe^{3+}$) = 1 mM, [67]

### I.3.1.2 Electro-Fenton

Le procédé électro-Fenton est basé sur la production in situ du réactif de Fenton ($H_2O_2/Fe^{2+}$). Selon la réaction de Fenton, Le $H_2O_2$ et $Fe^{2+}$ réagissent ensemble au sein de la solution pour générer les radicaux hydroxyles [68,69] (Annexe 1).

L'oxygène moléculaire et les ions ferriques sont simultanément réduits au niveau de la cathode pour générer le peroxyde d'hydrogène et les ions ferreux selon la réaction (I. 25) et (I. 26)

$$O_2 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2O_2 \qquad (I.25)$$

$$Fe^{3+} + e^- \longrightarrow Fe^{3+} \qquad (I.26)$$

Le procédé électro-Fenton présente plusieurs avantages par rapport à la réaction chimique classique de Fenton [70] :

- Possibilité de contrôler la cinétique de dégradation;

- Taux d'élimination des polluants organiques plus élevé dus à la régénération continue du $Fe^{2+}$ à la cathode;
- Pas besoin de réactifs chimiques et pas de formation des dépôts de fer;
- Faisabilité de la minéralisation globale à un coût relativement.

### I.3.1.3 La Sonolyse

L'application des radiations ultrasons (US) dans le traitement des eaux usées a émergé comme une nouvelle technologie d'oxydation avancée pour la dégradation d'une grande variété de substances organiques, comme les composés aromatiques, les colorants et les composés phénoliques[71,72]. La sonolyse est principalement basée sur la cavitation acoustique comprenant la formation, croissance, et implosion des bulles dans un liquide, comme illustré sur la **Figure I 8.**

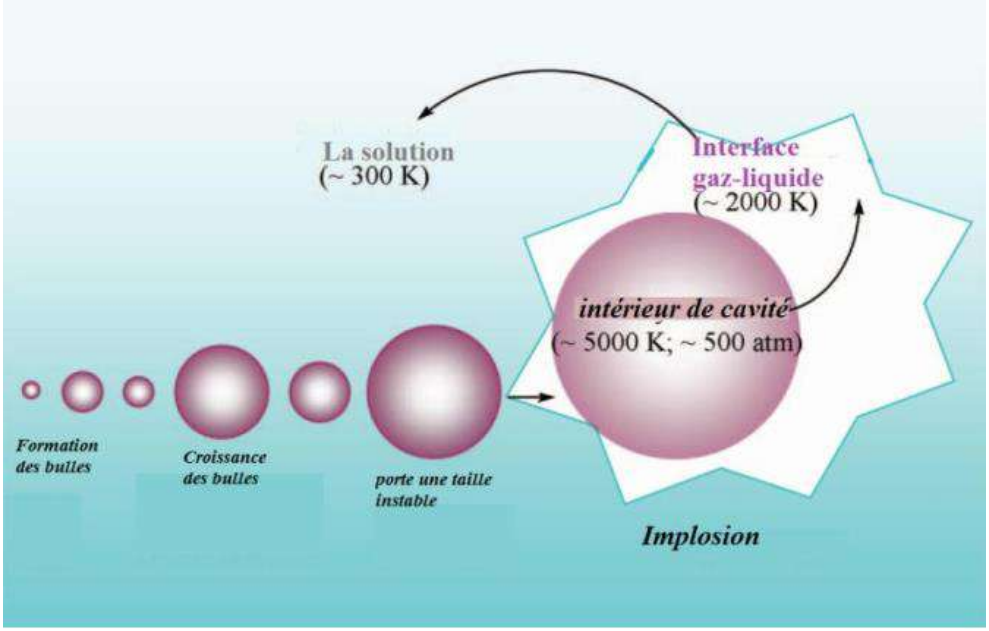



**Figure I. 8** Principe des ultrasons, [73]

La formation, la croissance et l'effondrement de bulles de cavitation, conduisant à des températures et des pressions locales élevées, sont considérées comme le principal mécanisme par lequel les réactions chimiques se produisent en sonochimie. Dans un système aqueux homogène, trois sites de réaction différente ont été postulé:

- Un noyau gazeux chaud auquel la température et la pression sont extrêmement élevées;
- Une région interfaciale avec un gradient radical de la température et de la densité radicale locale;
- La solution à la température ambiante, où de petites quantités de radicaux OH• diffusant à partir de l'interface peuvent contribuer à l'oxydation et aux réactions de destruction des contaminants organiques [71].

### I.3.1.4 Radiolyse

La technologie des radiations gamma est apparue comme une nouvelle technologie pour l'oxydation des composés organiques, des dégradations des colorants, de l'élimination des composés pharmaceutique et des pesticides [74] (voir l'Annexe 1). L'effet du rayonnement sur la dégradation d'un produit chimique spécifique dépend de la propriété du produit chimique lui-même et de la quantité d'énergie déposée dans le matériau exposé à un champ de rayonnement. La radiolyse de l'eau et la radiation des solutions aqueuses ont été très bien documenté par de nombreux auteurs[75–78]. Les composés organiques sont oxydés selon les réactions suivantes:

$$O_3 + HO_2 \xrightarrow{\gamma} HO_3^+ + OH^- \quad \text{(I. 27)}$$

$$HO_3^+ + OH^- \xrightarrow{\gamma} 2HO_2^\bullet \quad \text{(I. 28)}$$

$$O_3 + HO_2\bullet \xrightarrow{\gamma} HO^\bullet + 2O_2 \quad \text{(I. 29)}$$

$$\text{organiques} + OH\bullet \xrightarrow{\gamma} H_2O + CO_2 \quad \text{(I. 30)}$$

### I.3.1.5 La peroxonation ($O_3/H_2O_2$)

Le procédé de peroxonation repose sur le couplage entre l'ozone et le peroxyde d'hydrogène afin de produire des radicaux hydroxyles. Ce procédé est plus efficace que l'ozonation seule car le $H_2O_2$ a pour but d'accélérer la décomposition de l'ozone dans l'eau et produire ainsi beaucoup plus de radicaux hydroxyles selon la réaction suivante [79]:

$$O_3 + H_2O_2 \longrightarrow HO_2^\bullet + HO^\bullet + O_2 \quad \text{(I. 31)}$$

Le mécanisme d'activation du peroxyde d'hydrogène par l'ozone peut être illustré selon la **Figure I. 9** [80]**.**

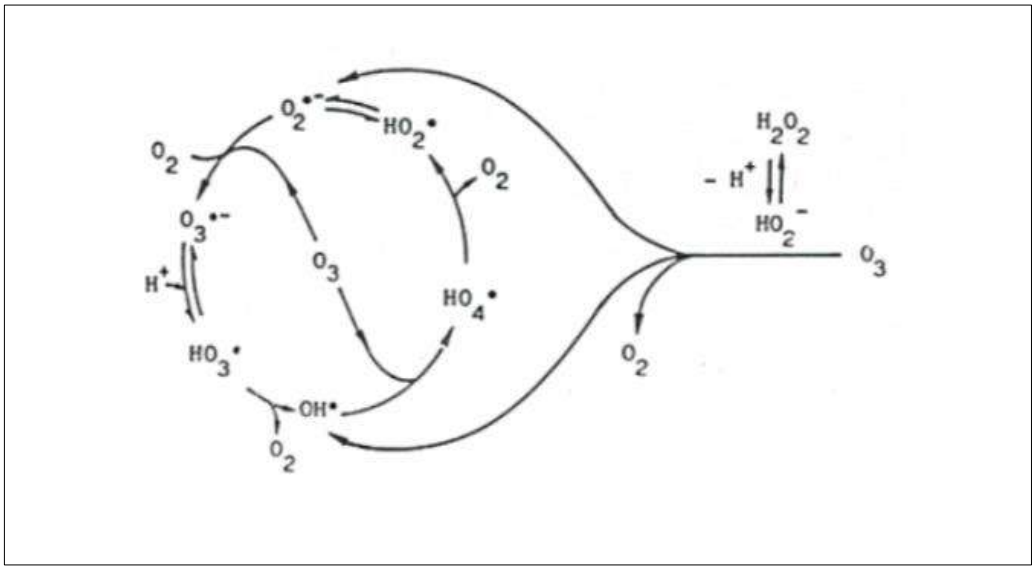



**Figure I. 9** Mécanisme d'activation du peroxyde d'hydrogène par l'ozone, [80]

### I.3.1.6 L'oxydation électrochimique

Les procédés électrochimiques représentent une alternative intéressante aux techniques classiques de traitements des eaux. Dans ce sens différents types d'électrodes ont été élaborées. Dans un premier cas, l'électrode est active et participe de façon directe à l'oxydation du produit organique. Dans l'autre cas, l'électrode est inerte et participe à l'oxydation par l'intermédiaire des radicaux hydroxyles formés pendant l'électrolyse de l'eau. L'un des avantages majeur de l'électrochimie est d'assurer une production ***in situ*** avec un contrôlé des radicaux hydroxyles sans introduction d'oxydants ni de grandes quantités de catalyseur dans le milieu de telle sorte que l'effluent puisse être directement rejeté dans l'environnement après traitement. Il existe deux types de procédés électrochimiques :

- **Les procédés électrochimiques d'oxydation directe** (oxydation anodique) [81,82]: pour lesquels une réaction de transfert d'électrons a lieu à la surface d'une électrode de travail.
- **Les procédés électrochimiques d'oxydation indirecte** [68,69]**:** dans lesquels un réactif rédox dissous existe ou est généré à partir de l'électrolyte ou à la surface de l'électrode dans le

but de participer à la réaction de dégradation. Ces procédés englobent l'électrocoagulation, l'électroflotation, l'électrofloculation et le procédé électro-Fenton.

### I.3.2 Procédés photochimiques

#### I.3.2.1 Photolyse de l'eau (UV/$H_2O$)

La photolyse de l'eau, employant une énergie élevée associée au rayonnement UV d'une longueur d'onde plus courte que 190 nm, produit des espèces d'oxydation puissantes et des espèces réduites qui peuvent dégrader le contaminant dans l'eau [83].

#### I.3.2.2 Photolyse de peroxyde d'hydrogène (UV/$H_2O_2$)

Le peroxyde d'hydrogène peut être photolysé par des rayonnements UV absorbés à des longueurs d'onde allant de 200 à 300 nm, elle provoque une coupure homolytique de la liaison O-O de la molécule $H_2O_2$ conduisant à la formation de radicaux $HO^{\bullet}$ qui peut également contribuer à la décomposition de $H_2O_2$ par des réactions secondaires [79,84]. Dans ces conditions, plusieurs étapes réactionnelles successives et compétitives peuvent avoir lieu.

$$HO^{\bullet} + H_2O_2 \longrightarrow HO_2^{\bullet} + H_2O_2 \quad \text{(I. 32)}$$

$$2HO_2^{\bullet} \longrightarrow H_2O_2 + O_2 \quad \text{(I. 33)}$$

$$2\ HO^{\bullet} \longrightarrow H_2O_2 \quad \text{(I. 34)}$$

$$HO_2^{\bullet} + HO^{\bullet} \longrightarrow H_2O + O_2 \quad \text{(I. 35)}$$

Cette méthode présente plusieurs avantages, tels que l'emploi de $H_2O_2$ qui est un oxydant pas cher, facile à utiliser, infiniment soluble dans l'eau et qui ne nécessite pas une séparation du milieu réactionnel puisque l'excès de $H_2O_2$ est transformé rapidement en composés non toxiques. Cependant, il présente plusieurs inconvénients liés à la valeur très faible du coefficient d'extinction de $H_2O_2$ en UV ainsi qu'au fait que ce réactif est extrêmement instable lorsqu'il est concentré et sa décomposition en eau et en oxygène est fortement exothermique (98,6 kJ. $mol^{-1}$). Par ailleurs, la production des radicaux est affectée par les conditions du milieu telles que la température, le pH, la concentration en $H_2O_2$ et la présence de consommateurs de radicaux.

### I.3.2.3 Photolyse de l'ozone ($O_3$/UV)

Des études ont montré que pour améliorer la réactivité de l'ozone vis-à-vis des composés organiques, on peut soit augmenter le pH du milieu soit irradier l'ozone sous UV à 254 nm [85]. L'objectif recherché dans tous les cas consiste à produire d'avantage des radicaux hydroxyles lesquels sont moins sélectifs. Lors de la photolyse ($\lambda$ < 300 nm), $O_3$ est décomposé en $O_2$ et l'atome d'oxygène selon la réaction (I. 36). L'atome d'oxygène est très réactif et réagit donc rapidement avec pratiquement tous les substrats imaginables, y compris l'eau (réaction I. 37), et il est estimé que O (atome) réagit principalement par insertion dans la liaison C-H ou O-H.

$$O_3 + h\nu \longrightarrow O_2 + O \qquad \text{(I. 36)}$$

$$O + H_2O \longrightarrow H_2O_2 \qquad \text{(I. 37)}$$

### I.3.2.4 Photocatalyse hétérogène

L'oxydation des polluants par la photocatalyse hétérogène a été l'objet de nombreuses études depuis quelques années. Une large revue bibliographique est d'ailleurs parue concernant les applications des semi-conducteurs en photocatalyse [86]. La photocatalyse hétérogène est une technologie basée sur l'irradiation d'un catalyseur, en général un semi-conducteur, qui peut être photo-excité pour former des sites électro-donneurs ou électro-accepteurs d'électrons et ainsi induire des réactions d'oxydoréduction. En effet, si les photons absorbés possèdent une énergie supérieure au gap d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction, des paires d'électron-trou se créent dans le semi-conducteur (des trous dans la bande BV et des électrons dans la bande BC), ce qui correspond au schéma du principe montré dans la **Figure I. 10.** Ces paires électron-trou peuvent se recombiner pour libérer de la chaleur ou migrer à la surface du semi-conducteur et, ainsi, réagir avec les espèces adsorbées à la surface.

La photocatalyse hétérogène peut être décrite à travers 5 étapes réactionnelles [87]:

- Transfert des réactifs de la phase fluide vers le photocatalyseur – diffusion matérielle;
- Adsorption des réactifs à la surface du photocatalyseur;
- Interactions entre réactifs adsorbés à la surface;
- Désorption des produits de la réaction;
- Transfert des produits réactionnels du photocatalyseur vers la phase fluide.

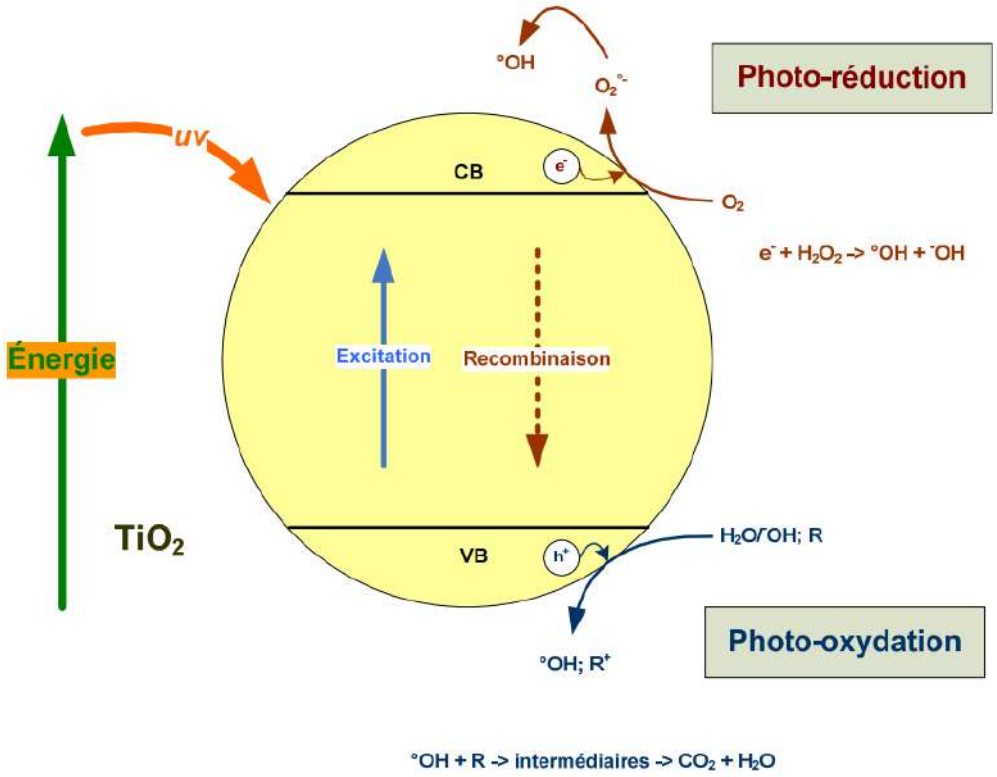



**Figure I. 10** Photo-excitation d'un semi-conducteur [84]

### I.3.2.5 Couplage réactif de Fenton/ultraviolet ($Fe^{+2}/H_2O_2/UV$)

Le procédé photo-Fenton est un couplage entre l'irradiation UV/ visible et la réaction Fenton (réaction I. 38). La source d'irradiation, généralement les ultraviolets entraine l'augmentation du taux de radicaux libres en stimulant la réduction du $Fe^{3+}$ en $Fe^{2+}$ Lors de ce procédé. L'irradiation permet une double fonctionnalité. Elle permet de décomposer par photolyse le peroxyde d'hydrogène pour former deux radicaux et elle permet aussi d'augmenter l'activité catalytique du fer.

$$Fe^{2+} + H_2O_2 + h\nu \longrightarrow Fe^{3+} + OH^- + OH^{\bullet} \qquad \text{(I. 38)}$$

En fait, la réaction limitant l'action catalytique du fer dans le procédé conventionnel de Fenton (sans irradiation) est la réaction de réduction de $Fe^{3+}$ (réaction plus lente). Ainsi, d'après la réaction (I. 21), l'irradiation permet de régénérer plus facilement $Fe^{2+}$ sans consommer du peroxyde d'hydrogène, tout en formant un radical hydroxyle. Le couplage du procédé Fenton à une source d'irradiation permet d'augmenter considérablement la production de radicaux libres et, ainsi, augmenter le taux de dégradation des contaminants organiques [88].

Ce procédé peut utiliser les UVA ($\lambda$ = 315-400 nm), UVB ($\lambda$ = 285-315 nm), et UVC ($\lambda$ < 285 nm) comme source d'énergie. L'intensité et la longueur d'onde de la radiation ont une grande importance dans la destruction des polluants organiques.

Après activation du photocatalyseur, les espèces adsorbées en surface subissent donc des réactions d'oxydo-réduction avec production de divers radicaux. Le radical $OH^{\bullet}$ se forme via une oxydation de l'eau ou de l'ion hydroxyde issu de son autoprotolyse par les trous photogénérés $h^+$ :

$$h^+ + HO_2 \longrightarrow H^+ + HO^{\bullet} \quad \text{(I. 39)}$$

$$h^+ + OH^- \longrightarrow HO^{\bullet} \quad \text{(I. 40)}$$

Concernant l'efficacité de la technique comme moyen de dépollution des eaux sur le plan pratique aussi bien à l'échelle du laboratoire ou industrielle, la cinétique de dégradation dépend de 05 principaux facteurs qu'il faudrait optimiser [87]:

- La masse de catalyseur mis en jeu lorsque ce dernier est sous forme de poudre ;
- La longueur d'onde et l'intensité du rayonnement lumineux ;
- L'intensité du rayonnement lumineux ;
- La concentration initiale en polluant ;
- La géométrie et les dimensions du réacteur.

## I.4 Etat de l'art des travaux dans le domaine

Dans la partie suivante, les principaux travaux effectués sur le couplage de l'adsorption et les procèdes d'oxydation d'avancée sont citées.

***H.K. Shon et al. (2005)*** [89] ont étudié les effets du couplage chimique de la floculation et de l'adsorption avec la photocatalyse dans le traitement des polluants organiques persistants dans les eaux usées. La photocatalyse seule a montré une réaction inverse lorsque l'oxyde de titane ($TiO_2$) a été utilisé comme catalyseur. L'effet du prétraitement de l'adsorption avec un Charbon Actif en Poudre (CAP) sur la photocatalyse a été étudié. Les résultats ont montré que l'adsorption suivie par la photocatalyse n'était pas efficace pour éliminer la réaction inverse, mais lorsque le CAP et le $TiO_2$ ont été ajoutés simultanément, la réaction inverse a été éliminée et la minéralisation des composés organiques a été bien améliorée. La floculation avec du chlorure ferrique ($FeCl_3$) a été utilisé comme prétraitement et l'élimination organique était supérieure.

***M. Kebir et al. (2011)*** [90] ont étudié l'adsorption de Cr (VI) sur des arachide à peau rouge et la réduction du Cr (VI) en $Cr^{3+}$.par voie photo-électrochimique. L'adsorption du cuire a été bien appliqué dans une suspension de poudre aqueuse à l'air équilibrée. La capacité maximale d'adsorption (44,05 $mg.g^{-1}$) a été déterminée à partir du modèle de Langmuir. L'étude thermodynamique a démontré que l'adsorption de chromate est spontanée et endothermique dans la nature. Le photocatalyseur $CuAl_2O_4$ a été élaboré par co-précipitation. Les résultats de couplage de l'adsorption avec la photocatalyse hétérogène ($CuAl_2O_4/TiO_2$) indiquent qu'une réduction de plus de 58% du cuir a été obtenue pour les conditions optimales. Les résultats du couplage adsorption avec la photocatalyse hétérogène ($CuAl_2O_4/TiO_2$) indiquent que le système couplé peut être une alternative viable et efficace pour l'élimination du Cr (VI).

***Jing Li et al. (2013)*** [91] ont préparé des photocatalyseurs P25-graphène (GN) nanocomposite par des méthodes hydrothermales. La réduction de l'oxyde de graphène et le chargement de $TiO_2$ (Degussa P25) sur GN ont été effectué au cours du processus hydrothermal. La quantité de P25 et la concentration de dispersions d'oxyde de graphène ont été contrôlé, afin de préparer un composite P25-graphène avec une teneur en graphène différente. Les résultats ont montré que le composite P25-graphène a une meilleure capacité d'adsorption et a une meilleure efficacité de

dégradation photocatalytique pour l'élimination des colorants bleu de méthylène et le réactif noir 5. Pour une concentration de 10 mg.$L^{-1}$ du bleu de méthylène, l'efficacité d'adsorption peut dépasser les 90% avec une dose de de 0,4 g $L^{-1}$ de P25-10% GN. Cette étude a apporté un éclaircissement sur l'utilisation de la P25-GN pour la dégradation photocatalytique des composés organiques tels que les colorants et les pesticides.

***Lin Gu et al. (2013)***[92] ont préparé des boues d'épurations dérivées du carbone poreux (SC) par activation physicochimique et par carbonisation a 600 °C. Les SG ont été utilisé pour l'adsorption et la dégradation du L'acide Diazo-2 Naphtol-1 Sulfonique en présence de $H_2O_2$ et la performance a été comparée à celle de nanoparticules magnétite ($Fe_3O_4$) pures (NMPs). Le SC préparé a montré une structure mésoporeuse avec des propriétés magnétiques, ce qui l'a rendu favorable à une application de séparation solide-liquide. Les résultats ont montré que le SC a une capacité d'adsorption et une efficacité de dégradation du Diazo-2 Naphtol-1 Sulfonique supérieures à celles du $Fe_3O_4$ seul. Les données d'isothermes ont été ajustées par le modèle de Langmuir et le modèle de Freundlich et ont montré que la quantité d'adsorption à l'équilibre de Diazo-2 Naphtol-1 Sulfonique Acide sur le SC (95,1 mg $g^{-1}$) était quatre fois plus grande de celle sur le $Fe_3O_4$ (26,4 mg.$g^{-1}$).

***Perla Tatiana Almazán-Sánchez et al. (2013)*** [93] ont appliqués un procédé traitement basé sur le procédé Fenton suivi par une adsorption afin d'améliorer la biodégradabilité des eaux usées issues de la fabrication de résines acryliques à base de méthacrylate de méthyle (MMA). L'amélioration de la biodégradabilité a été attribuée à l'élimination de l'ammonium et des polluants organiques des eaux usées. Dans les conditions optimales, les taux d'élimination du traitement Fenton-adsorption étaient de 96% des colorants, 58% de COT et 60% de DCO.

***Adriana Saldana-Robles et al. (2014)***[94] ont étudié l'application du la Méthode des Surfaces de Réponses (MSR) pour déterminer les conditions optimales de traitement des eaux usées synthétiques colorées par le procédé Fenton et par l'adsorption par le carbone végétal (CV).Le méthyl-orange et un colorant azoïque ont été utilisés comme des polluants modèles. L'étude a démontré que MSR pourrait fournir des résultats statiquement significatifs par les deux

traitements. Les conditions optimales ont été déterminées pour améliorer l'efficacité globale de dégradation des polluants organiques.

L'objectif du travail réalisé par ***Mohammad Irani et al. (2014)*** [95] a porté sur le couplage du procédé d'adsorption et celui du photo-Fenton afin d'éliminer simultanément le phénol et le paracétamol du système aqueux. Le procédé Photo-Fenton a montré une élimination complète du phénol et du paracétamol après 1 h de traitement. Le potentiel de nanoparticules NaX et les nanoparticules de ferrite de cobalt synthétisées par la méthode du chauffage par microondes a été examiné lors de couplage adsorption/ photo-Fenton. En optimisant les paramètres, les pourcentages d'élimination du phénol et du paracétamol ont été respectivement de 99,95% et 99,80%. Les résultats ont démontré que le couplage de l'adsorption et le procédé photo-Fenton est une méthode alternative pour éliminer les composés phénoliques.

***Lucas Guz et al. (2014)*** [96] ont démontré la faisabilité de combiner l'adsorption du Fenton et le procédé photo-Fenton pour séparer et minéraliser le cristal violet (CV) dissous dans l'eau. La montmorillonite (MMT) et la montmorillonite modifiée au fer (MMT-Fe) ont été étudiées respectivement en tant qu'adsorbant et catalyseur hétérogène (Fenton et photo-Fenton) pour le traitement du colorant cationique CV. Les deux argiles ont montré des capacités élevées d'adsorption du CV pouvant être modélisées par une équation de Langmuir à deux sites. La Montmorillonite modifiée au fer (MMT-Fe) s'oxyde plus rapidement que le colorant CV et présente un taux de minéralisation supérieur à celui de la montmorillonite (MMT) avec l'addition de Fe (II) ou de Fe (III) à l'extérieur. L'oxydation du colorant adsorbé a libéré des sous composés organiques dans la solution qui ont été par la suite minéralisés en solution. L'oxydation le procédé photo-Fenton a conduit à un taux de minéralisation plus élevé que le procédé Fenton.

***R. Thankappan et al. (2015)*** [97] ont étudiés l'élimination de solution aqueuse du tannage du cuir par un procédé de traitement basé sur l'oxydation de Fenton suivie par celle de l' adsorption par un charbon actif granulaire (GAC) en colonne à lit fixe. Les résultats ont montré que l'élimination du carbone organique est de 95% par le procédé oxydation-adsorption, tandis que l'élimination par l'oxydation de Fenton seule et l'adsorption de GAC seule était respectivement

de 55% et 70%. Les résultats ont montré aussi que l'élimination des fractions organiques individuelles était plus élevée par le traitement combiné que par le procédé de Fenton seule.

L'étude réalisée par ***Maria Visa et al (2015)*** [98] a porté sur la synthèse hydrothermal d'un nouveau matériau composite à base d'oxyde de tungstène et de cendres volantes pouvant être utilisé en tant que substrat dans le traitement avancé des eaux usées de l'industrie du textile. Les auteurs ont proposé un procédé de couplage photocatalyse et adsorption en une seule étape. Les résultats indiquent des meilleures taux d'élimination ont été obtenues lors de la combinaison du nouveau matériau composite dans l'adsorption et la photocatalyse, par rapport aux procédés séparés. L'élimination des colorants a été significativement améliorée en présence du peroxyde d'hydrogène.

***Yaowen Gao et al. (2016)*** [99] ont préparé une bentonite modifiée au fer (FeMB) qui ils ont utilisé comme adsorbant peu coûteux pour éliminer rapidement les polluants organiques (Rhodamine B et RhB) d'une solution aqueuse. Il a été observé que la modification du fer a amélioré significativement les performances d'adsorption de FeMB pour le RhB et a permis d'une séparation facile du FeMB des effluents traités. Le FeMB saturé a été séparé de la solution aqueuse et ensuite régénéré par le procédé photo-Fenton à la lumière visible pour éliminer le colorant adsorbé et à pH neutre. De cette manière, la capacité d'adsorption peut être restaurée et, plus important encore, le problème de l'élimination des solides contaminés peut être résolu de manière efficace. De plus, l'utilisation des FeMB à faible coût et des lampes LED visibles peut réduire le coût de la matière première et le coût de l'installation expérimentale. La capacité d'adsorption de FeMB a été maintenue après cinq cycles successifs d'adsorption-régénération, démontrant la combinaison d'adsorption sur de l'argile modifiée était une approche prometteuse pour dégrader les contaminants organiques dans l'eau.

***Dávila-Jiménez et al. (2016)*** [100] ont étudié la décomposition du l'isoproturon (un herbicide appartenant à la famille des urées substituées) et la possibilité d'adsorption de ses sous-produits par un matériau carboné à partir d'un déchet de l'industrie du jus. Les matériaux hybrides de carbone-$TiO_2$ ont été obtenus par l'imprégnant des graines de goyave carbonisées avec des gels de $TiO_2$ préparés à partir de $TiOSO_4 \cdot xH_2O$ et $NH_4OH$. Le glycérol a été utilisé comme liant et les

grains de goyave ont été traités thermiquement à 500 °C. Une bonne efficacité photocatalytique a été observée dans les matériaux avec des sites de carbone pour l'adsorption, car le contact avec le photocatalyseur a été amélioré. Une grande quantité de $TiO_2$ n'était pas nécessaire dans le matériau pour atteindre une activité photocatalytique élevée. Les matériaux saturées doivent être éliminés comme des déchets dangereux et en évitant toujours le contact avec les liquides car le processus de désorption réversible peut se produire.

***Gang Cheng et al. (2016)*** [101] ont synthétisé des nanostructures hybrides de $TiO_2$@RGO, TiO2@CNTs et de $TiO_2$@C (carbone glucosé) par la méthode hydrothermique, à partir du précurseur du glycolate de Titane et à partir des différentes ressources en carbone. Les résultats de l'adsorption et de la photocatalyse pour l'élimination de colorant RhB, montrent que le rapport des matériaux $TiO_2$/carbone dans le composite, détermine l'adsorption et les performances photocatalytiques. Les deux nanostructures hybrides $TiO_2$@RGO et $TiO_2$@CNTs à faibles quantités de matériaux carbonés ont affiché des performances photocatalytiques supérieures à celles des nanoparticules de $TiO_2$ pur. Par ailleurs, des concentrations plus élevées, amélioraient la capacité d'adsorption du RhB. La nanostructure hybride $TiO_2$@C à une faible concentration de carbone carbones, pourrait favoriser la performance photocatalytique et une quantité appropriée de ce matériau carboné pourrait améliorer l'efficacité d'adsorption.

***Mehdi Dastkhoon et al. (2017)*** [102] ont étudié l'adsorption des colorants sur des nouveaux nanocomposites en utilisant le plan central composite comme une méthodologie de travail. Une technique de couplage d'onde ultrasonique Cu@Mn-ZnS-NPs-AC a été utilisée pour l'élimination rapide du colorant. Les résultats ont démontré que l'adsorption assistée par ultrason est supérieure à celle assisté par un agitateur magnétique, et que le temps de sonication à un effet statistiquement significatif sur les réponses sélectionnées. Les cinétiques d'adsorption des différents colorants traités suivent le modèle du pseudo-second ordre et le modèle de Langmuir plus adéquat à la description du processus d'adsorption.

***A.M. Díez et al. (2017)*** [103] ont utilisé l'illite et la montmorillonite comme des adsorbants efficaces pour l'élimination d'un liquide ionique le Chlorure de 1-butyl-2,3-diméthylimidazolium, atteignant respectivement des capacité d'adsorption de 14 et 25 $mg.g^{-1}$. La

régénération des deux adsorbants a été effectuée par le procédé de Fenton, en utilisant l'action catalytique du fer naturellement présent dans les argiles. Les deux adsorbants ont été traités par un procédé électro-Fenton dans un réacteur à lit fluidisé et l'illite a été très régénérée. Les auteurs ont noté que le réacteur à lit fixe basé sur des phénomènes électrocinétiques été une solution appropriée pour la mise en œuvre de la régénération du Fenton à grande échelle.

***Yinqiao Zhang et al. (2018)*** [104] ont montré que le couplage du procédé électro Fenton avec un feutre de charbon actif comme régénérateur in-situ, était très rentable**.** Le système de couplage a permis d'obtenir une élimination plus élevée (5-44%) que celle du système électro fenton et le système a maintenu sa stable performance pendant 600 min de traitement. Pour une concentration initiale de Tétracycline (50 $mg.L^{-1}$), l'élimination de TC a atteint une valeur supérieure à 90%. Ce processus de couplage est non seulement plus rentable que le procédé électro Fenton, mais également avantageux pour les gammes de pH, offrant ainsi une approche prometteuse pour l'élimination des polluants organiques.

***Olga Sacco et al. (2018)*** [105] ont étudié la combinaison de l'adsorption et des processus photocatalytiques pour l'élimination de la substance psychoactive caféine des solutions aqueuses à une concentration initiale de polluant comprise entre 6 et 25 $mg.L^{-1}$. Un semi-conducteur ZnO a été posé sur des pastilles de zéolite commerciales (ZnO/ZEO), en utilisant un procédé d'imprégnation humide. L'étude a montré que les nanoparticules de ZnO sont en phase wurtzite et ils ont été incorporés dans la structure mésoporeuse des pastilles de zéolite. La comparaison entre les tests d'adsorption et le couplage adsorption photocatalyse réalisés avec des pastilles ZnO/ZEO, a montré que dans des conditions sombres, l'élimination de la caféine était de 60% après 120 min de fonctionnement, alors qu'en présence de lumière UV, l'élimination de la caféine était presque totale après le même temps de traitement.

***Haithem Bel Hadjltaief et al. (2018)*** [106] ont utilisé l'adsorption et le procédé photo-Fenton comme étant des outils pratiques pour déterminer la capacité des argiles naturelles à éliminer le cadmium (Cd) et le 2-chlorophénol (2-CP) de la solution aqueuse. Des argiles naturelles riches en Fer d'origine Tunisienne ont été utilisées comme des catalyseurs pour l'oxydation du 2-CP par le procédé photo-Fenton. Les échantillons d'argile ont été activés par un acide pour améliorer

leur capacité d'adsorption pour l'élimination du Cd. Les résultats ont démontré que les deux argiles (l'argile brute et traité) peuvent effectivement éliminer les cations Cd dans des conditions aqueuses. Le procédé PhotoFenton a été utilisé comme une technique facile pour la dégradation aquatique des polluants organiques. Les résultats ont montré que les argiles riches en fer du sud de la Tunisie sont des ressources naturelles prometteuses qui peuvent éliminer efficacement les polluants organiques et inorganiques dans des conditions aqueuses.

***Jessica Meijide et al. (2018)*** [107] ont développé des catalyseurs hétérogènes à base de fer-hydrogel. L'activité catalytique et la résistance physique des différents hydrogels ont été évaluées pour différentes conditions opérationnelles. Le catalyseur ayant donné les meilleures performances est un mélange d'alcool polyvinylique et de l'alginate-goethite. Après traitement de l'acétamipride par le procédé électro-Fenton, des polluants inorganiques $Cl^-$, $NO_3^-$ et $NH_4^+$ ont été détectés et un processus combiné d'électro-Fenton et d'adsorption a été développé pour une réhabilitation totale. Les résultats obtenus ont permis de conclure qu'un traitement combiné de l'électro-Fenton et du processus d'adsorption peut être une approche appropriée pour l'assainissement complet des cours d'eau.

## I.5 Conclusion

Après des généralités sur la pollution de l'eau, les différentes techniques utilisées pour le traitement des eaux usées comme l'adsorption et les procèdes d'oxydation avancées ont été présentés. En fait, un traitement idéal et économique est celui qui consiste (après filtration, décantation des particules en suspensions et des déchets solides) à éliminer voir minéraliser les composés organiques.

Les procédés d'oxydation avancés ont été développés comme une étape de prétraitement des eaux et des eaux usées, dans laquelle les polluants sont oxydés en sous-produits qui sont facilement biodégradables et moins toxiques, ce qui prévenir la mort des microorganismes présents dans les traitements biologiques ultérieurs [108]. Parmi les POAs, **le procédé photo-Fenton** est l'un des POA les plus utilisés, en raison de sa haute performance, sa simplicité de technologie et de la faible toxicité des réactifs [109,110].

Le procédé photo-Fenton est rarement utilisé comme un procédé unique de traitement de l'eau. Ce type traitement a un problème particulier lors de la séparation et la récupération des ions de fer à la fin de processus [111]. Pour être efficace à l'échelle économique et viable, il doit être combinées à une technologie qui a déjà démontré son efficacité dans le traitement des composés organiques comme l'**adsorption sur matériaux carbonés** (par exemple issu du traitement de son de blé, un déchet très abondant en Algérie) [111–113].

Le processus d'adsorption offre une conception et un fonctionnement souple et produit généralement des effluents traités de haute qualité. De plus, comme l'adsorption est parfois réversible, les adsorbants peuvent être régénérés par des processus de désorption appropriés, mais l'utilisation l'adsorption seul à grande échelle (dans les procédés d'ingénierie) est limitée en raison du coût élevé de la régénération [114].

Faces à ces multiples déficiences, liées à l'inefficacité des traitements, problème de pollution secondaire et le problème de coût, des alternatives plus efficaces, qui limiteront la pollution secondaires et qui sont peu chères sont sollicitées. Parmi les progrès les plus récents, de nombreuses études [86-103] ont montré que les traitements par les procèdes d'oxydation d'avancée peuvent être améliorés par le couplage aux procédés d'adsorption pour le traitement des polluants organiques.

A cet effet, l'adsorption et le procédé photo-Fenton ont été choisis pour la présente étude. Ces deux procèdes ont déjà prouvé leurs efficacité sur le traitement des polluants organiques présents dans les eaux usées. Cette démarche est basée sur l'étude du traitement d'un polluant organique présent dans une solution aqueuse par le procédé d'adsorption seul, par le procédé photo-Fenton seul et enfin par le couplage photo-Fenton/adsorption.

## Références

[1] Unicef France, 2,1 milliards de personnes n'ont pas accès à l'eau potable salubre, (2017). https://www.unicef.fr/article/21-milliards-de-personnes-n-ont-pas-acces-l-eau-potable-salubre.

[2] B.S. and Z.A. Bigas, Harriet Tim Morris, The Global Water Crisis: Addressing an Urgent Security Issue. Papers for the Interaction Council., Hamilton, Canada: UNU-INWEH, 2012.

[3] W. Brack, V. Dulio, M. Agerstrand, I. Allan, R. Altenburger, M. Brinkmann, D. Bunke, R.M. Burgess, I. Cousins, B.I. Escher, F.J. Hernández, L.M. Hewitt, K. Hilscherová, J. Hollender, H. Hollert, R. Kase, B. Klauer, C. Lindim, D.L. Herráez, C. Miège, J. Munthe, S. O'Toole, L. Posthuma, H. Rüdel, R.B. Schäfer, M. Sengl, F. Smedes, D. van de Meent, P.J. van den Brink, J. van Gils, A.P. van Wezel, A.D. Vethaak, E. Vermeirssen, P.C. von der Ohe, B. Vrana, Towards the review of the European Union Water Framework management of chemical contamination in European surface water resources, Sci. Total Environ. 576 (2017) 720–737. doi:10.1016/j.scitotenv.2016.10.104.

[4] J. Hofmann, D. Karthe, R. Ibisch, M. Schäffer, S. Avlyush, S. Heldt, A. Kaus, Initial characterization and water quality assessment of stream landscapes in Northern Mongolia, Water (Switzerland). 7 (2015) 3166–3205. doi:10.3390/w7073166.

[5] D. Tassalit, Degradation photocatalytique de polluants organiques dans une suspension aqueuse, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene U.S.T.H.B, Algerie. Thèse de doctorat, 2013.

[6] C. Ayral, Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif, Université de Toulouse, France. Thèse de doctorat, 2009.

[7] A.H. Kassam, People and Ecosystems: The Fraying Web of Life., 2002. doi:10.1017/S0014479702000194.

[8] D.R. Mishra, H.J. Cho, S. Ghosh, A. Fox, C. Downs, P.B.T. Merani, P. Kirui, N. Jackson, S. Mishra, Remote Sensing of Environment Post-spill state of the marsh : Remote estimation of the ecological impact of the Gulf of Mexico oil spill on Louisiana Salt Marshes, Remote Sens. Environ. 118 (2012) 176–185. doi:10.1016/j.rse.2011.11.007.

[9] F. Bensebaa, F. Boudier, Gestion des déchets dangereux et responsabilité sociale des

firmes : le commerce illégal de déchets électriques et électroniques, Développement Durable Territ. Économie, Géographie, Polit. Droit, Sociol. (2016) 0–19. doi:10.4000/developpementdurable.4823.

[10] R. François, Dictionnaire encyclopédique des pollutions : les polluants. De l'environnement à l'homme, Paris. (2000) 689.

[11] M. Aulinas, P. Tolchinsky, C. Turon, M. Poch, U. Corte, Engineering Applications of Artificial Intelligence Argumentation-based framework for industrial wastewater discharges management, 25 (2012) 317–325. doi:10.1016/j.engappai.2011.09.016.

[12] N. Luy, S. Gobert, S. Sartoretto, R. Biondo, J.M. Bouquegneau, J. Richir, Chemical contamination along the Mediterranean French coast using Posidonia oceanica (L.) Delile above-ground tissues: A multiple trace element study, Ecol. Indic. 18 (2012) 269–277. doi:10.1016/j.ecolind.2011.11.005.

[13] A. Pérez-Gonzàez, A.M. Urtiaga, R. Ibanez, I. Ortiz, State of the art and review on the treatment technologies of water reverse osmosis concentrates, Water Res. 46 (2012) 267–283. doi:10.1016/j.watres.2011.10.046.

[14] S.B. Bouranene, Etude de la rétention des solutés neutres et ioniques par des membranes de nanofiltration, 2008.

[15] B. Marrot, A. Barrios-Martinez, P. Moulin, N. Roche, Biodegradation of high phenol concentration by activated sludge in an immersed membrane bioreactor, Biochem. Eng. J. 30 (2006) 174–183. doi:10.1016/j.bej.2006.03.006.

[16] F. Kargi, A. Uygur, Nutrient removal performance of a five-step sequencing batch reactor as a function of wastewater composition, Process Biochem. 38 (2003) 1039–1045. doi:10.1016/S0032-9592(02)00236-4.

[17] S. Talwar, V.K. Sangal, A. Verma, Feasibility of using combined $TiO_2$ photocatalysis and RBC process for the treatment of real pharmaceutical wastewater, J. Photochem. Photobiol. A Chem. 353 (2018) 263–270. doi:10.1016/j.jphotochem.2017.11.013.

[18] S.K. Mohamed, S.H. Hegazy, N.A. Abdelwahab, A.M. Ramadan, Coupled adsorption-photocatalytic degradation of crystal violet under sunlight using chemically synthesized grafted sodium alginate/ZnO/graphene oxide composite, Int. J. Biol. Macromol. (2017). doi:10.1016/j.ijbiomac.2017.11.028.

[19] S. Brosillon, H. Djelal, N. Merienne, A. Amrane, Innovative integrated process for the

treatment of azo dyes: coupling of photocatalysis and biological treatment, Desalination. 222 (2008) 331–339. doi:10.1016/j.desal.2007.01.153.

[20] A. Kumar, A. Kumar, G. Sharma, M. Naushad, F.J. Stadler, A.A. Ghfar, P. Dhiman, R. V. Saini, Sustainable nano-hybrids of magnetic biochar supported g-$C_3N_4$/$FeVO_4$ for solar powered degradation of noxious pollutants- Synergism of adsorption, photocatalysis & photo-ozonation, J. Clean. Prod. 165 (2017) 431–451. doi:10.1016/j.jclepro.2017.07.117.

[21] R. Hou, Y. Gao, H. Zhu, G. Yang, W. Liu, Y. Huo, Z. Xie, H. Li, Coupling system of Ag/BiOBr photocatalysis and direct contact membrane distillation for complete purification of N-containing dye wastewater, Chem. Eng. J. 317 (2017) 386–393. doi:10.1016/j.cej.2017.02.085.

[22] J. Grzechulska-Damszel, S. Mozia, A.W. Morawski, Integration of photocatalysis with membrane processes for purification of water contaminated with organic dyes, Catal. Today. 156 (2010) 295–300. doi:10.1016/j.cattod.2010.06.033.

[23] W.L. Ang, A.W. Mohammad, A. Benamor, N. Hilal, C.P. Leo, Hybrid coagulation–NF membrane process for brackish water treatment: Effect of antiscalant on water characteristics and membrane fouling, Desalination. 393 (2016) 144–150. doi:10.1016/j.desal.2016.01.010.

[24] C.M. Creanga, procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique), Université de Toulouse, France. Thèse de Doctorat, 2007.

[25] S.D. Khattri, M.K. Singh, Removal of malachite green from dye wastewater using neem sawdust by adsorption, J. Hazard. Mater. 167 (2009) 1089–1094. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.01.101.

[26] L. Meljac, Etude d'un procédé d'imprégnation de fibres de carbone activées, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2004.

[27] C. Djeloul, Expérimentation, modélisation et optimisation de l'adsorption des effluents textiles, Université Mohamed Khider De Biskra, Algérie. Thèse de doctorat, 2004.

[28] B. Souheila, Eliminations des polluants spécifiques par adsorption sur charbon actif et argile traitée et non traitée, Université Mohamed Chérif Messaadia, Algérie. Mimoire de magistère, 2013.

[29] G. Hermosilla-Lara, Stockage de l'hydrogène par adsorption sur charbon actif : Etude des

effets thermiques lors de la charge dynamique d'un réservoir à lit fixe adsorbant, Université Joseph-Fourier - Grenoble I, France. Thèse de doctorat, 2007.

[30] T.F. De Oliveira, Étude d'un procédé de dépollution basé sur le couplage ozone / charbon actif pour l'élimination des phtalates en phase aqueuse, Université de Orleans, France. Thèse de Doctorat, 2011.

[31] C.H. Giles, T.H. MacEwan, S.N. Nakhwa, D. Smith, 786. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids, J. Chem. Soc. 846 (1960) 3973. doi:10.1039/jr9600003973.

[32] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, Am. Chem. Soc. 40 (1918) 1361–1403. doi:10.1021/ja02242a004.

[33] D.D. Do, Adsorption analysis: Equilibria and Kinetics, Chemical E, Imperial College Pr, 1998.

[34] H.M.F. Freundlich, Over the Adsorption in Solution, Phys. Chem. 57 (1906) 385–471.

[35] K. Fytianos, E. Voudrias, E. Kokkalis, Sorption-desorption behaviour of 2,4-dichlorophenol by marine sediments, Chemosphere. 40 (2000) 3–6. doi:10.1016/S0045-6535(99)00214-3.

[36] B.H. Hameed, A. Din, A. Ahmad, Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: Kinetics and equilibrium studies, J. Hazard. Mater. 141 (2007) 819–825. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.07.049.

[37] V. Temkin, M.J. and Pyzhev, Recent Modifications to Langmuir Isotherms, Acta Physiochim URSS. 12 (1940) 217–225.

[38] Y. Liu, Y.J. Liu, Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics, Sep. Purif. Technol. 61 (2008) 229–242. doi:10.1016/j.seppur.2007.10.002.

[39] X.-Q. Qiao, F.-C. Hu, F.-Y. Tian, D.-F. Hou, D.-S. Li, Equilibrium and kinetic studies on MB adsorption by ultrathin 2D $MoS_2$ nanosheets, RSC Adv. 6 (2016) 11631–11636. doi:10.1039/C5RA24328A.

[40] N. Gandhi, D. Sirisha, K.B.C. Sekhar, Adsorption of Fluoride ( F- ) from Aqueous Solution by Using Pineapple ( Ananas comosus ) Peel and Orange ( Citrus sinensis ) Peel Powders, 4 (2016) 55–67. doi:10.12691/ijebb-4-2-4.

[41] M. Özacar, I.A. Şengil, H. Türkmenler, Equilibrium and kinetic data, and adsorption

mechanism for adsorption of lead onto valonia tannin resin, Chem. Eng. J. 143 (2008) 32–42. doi:10.1016/j.cej.2007.12.005.

[42] Y.S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes, Process Biochem. 34 (1999) 451–465. doi:10.1016/S0032-9592(98)00112-5.

[43] Saruchi, V. Kumar, Adsorption kinetics and isotherms for the removal of rhodamine B dye and Pb+2 ions from aqueous solutions by a hybrid ion-exchanger, Arab. J. Chem. (2016). doi:10.1016/j.arabjc.2016.11.009.

[44] N. Kannan, M.M. Sundaram, Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons—a comparative study, Dye. Pigment. 51 (2001) 25–40. doi:10.1016/S0143-7208(01)00056-0.

[45] J. Romero-Gonzlez, J.R. Peralta-Videa, E. Rodrguez, M. Delgado, J.L. Gardea-Torresdey, Potential of Agave lechuguilla biomass for Cr(III) removal from aqueous solutions: Thermodynamic studies, Bioresour. Technol. 97 (2006) 178–182. doi:10.1016/j.biortech.2005.01.037.

[46] J.M. Smith, H.C. Van Ness, M.M. Abbott, Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics, 2001. doi:10.1021/ed027p584.3.

[47] L. Ji, W. Chen, L. Duan, D. Zhu, Mechanisms for strong adsorption of tetracycline to carbon nanotubes: A comparative study using activated carbon and graphite as adsorbents, Environ. Sci. Technol. 43 (2009) 2322–2327. doi:10.1021/es803268b.

[48] C.B. Beck, Physicochemical processes for water quality control, Walter J. Weber, Jr.(with eight contributors), Interscience, New York(1972). 640 pages. AIChE J. 19 (1973) 413–413. doi:10.1002/aic.690190245.

[49] G. Akkaya, A. Özer, Biosorption of Acid Red 274 (AR 274) on Dicranella varia: Determination of equilibrium and kinetic model parameters, Process Biochem. 40 (2005) 3559–3568. doi:10.1016/j.procbio.2005.03.048.

[50] M. Bhaumik, K. Setshedi, A. Maity, M.S. Onyango, Removal from water using fixed bed column of polypyrrole/$Fe_3O_4$ nanocomposite, Sep. Purif. Technol. 110 (2013) 11–19. doi:10.1016/j.seppur.2013.02.037.

[51] J. Gao, J.A. Pedersen, Adsorption of sulfonamide antimicrobial agents to clay minerals, Environ. Sci. Technol. 39 (2005) 9509–9516. doi:10.1021/es050644c.

[52] H. Mash, F. Rodríguez-Reinoso, Activated Carbon, (2006) 343–351.

doi:http://dx.doi.org/10.1016/B978-008044463-5/50022-4.

[53] M. Grassi, G. Kaykioglu, V. Belgiorno, Emerging Compounds Removal from Wastewater, (2012) 15–38. doi:10.1007/978-94-007-3916-1.

[54] N. Bouziane, Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre, Université Mentouri de Constantine, Algérie. Mimoire de Magistère, 2007.

[55] N. Senesi, Binding mechanisms of pesticides to soil humic substances, 124 (1992) 63–76.

[56] N.S. Abuzaid, G.F. Nakhla, Effect of solution pH on the kinetics of phenolics uptake on granular activated carbon, J. Hazard. Mater. 49 (1996) 217–230. doi:10.1016/0304-3894(96)01760-8.

[57] Bekouche S, Etude de l'adsorption du phénol sur le $TiO_2$, Mentouri Constantine, 2003.

[58] I. Hamida, Traitement des margines des huileries d'olive par les procédés d'oxydation avancée basés sur le système Fenton-like ($H_20_2$/Cu), Université de Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou, Algérie. Thèse de doctorat, 2014.

[59] O. Legrini, E. Oliveros, A.M. Braun, Photochemical Processes for Water Treatment, Chem. Rev. 93 (1993) 671–698. doi:10.1021/cr00018a003.

[60] H. Paillard, P. Roche, M. Prados, Hydroxyl Radical Oxidation Processes For The Removal Of Triazine From Natural Water, Ozone Sci. Eng. 17 (1995) 183–194. doi:10.1080/01919519508547545.

[61] M.. H. J. H. Fenton, LXXIII.—Oxidation of tartaric acid in presence of iron, J. Chem. Soc. Trans. 65 (1894) 899–910. doi:10.1039/CT8946500899.

[62] J.W. Fritz Harber, The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts, Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci. 147 (1934) 332–351.

[63] P.R. Gogate, A.B. Pandit, A review of imperative technologies for wastewater treatment I: Oxidation technologies at ambient conditions, Adv. Environ. Res. 8 (2004) 501–551. doi:10.1016/S1093-0191(03)00032-7.

[64] J.J. Pignatello, D. Liu, P. Huston, Evidence for an additional oxidant in the photoassisted Fenton reaction, Environ. Sci. Technol. 33 (1999) 1832–1839. doi:10.1021/es980969b.

[65] P.R. Gogate, A.B. Pandit, A review of imperative technologies for wastewater treatment II: Hybrid methods, Adv. Environ. Res. 8 (2004) 553–597. doi:10.1016/S1093-0191(03)00031-5.

[66] A. Safarzadeh-Amiri, J.R. Bolton, S.R. Cater, Ferrioxalate-mediated solar degradation of organic contaminants in water, Sol. Energy. 56 (1996) 439–443. doi:10.1016/0038-092X(96)00002-3.

[67] O. Oriekhova, S. Stoll, Investigation of $FeCl_3$ induced coagulation processes using electrophoretic measurement, nanoparticle tracking analysis and dynamic light scattering: Importance of pH and colloid surface charge, Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 461 (2014) 212–219. doi:10.1016/j.colsurfa.2014.07.049.

[68] E. Brillas, M.Á. Baños, J.A. Garrido, Mineralization of herbicide 3,6-dichloro-2-methoxybenzoic acid in aqueous medium by anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton, Electrochim. Acta. 48 (2003) 1697–1705. doi:10.1016/S0013-4686(03)00142-7.

[69] K. Macounova, J. Klima, C. Bernard, C. Degrand, Ultrasound-assisted anodic oxidation of diuron, J. Electroanal. Chem. 457 (1998) 141–147. doi:10.1016/S0022-0728(98)00310-6.

[70] M.A. Oturan, J.J. Aaron, Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: Principles and applications. A review, Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 44 (2014) 2577–2641. doi:10.1080/10643389.2013.829765.

[71] H. Ghodbane, O. Hamdaoui, Intensification of sonochemical decolorization of anthraquinonic dye Acid Blue 25 using carbon tetrachloride, Ultrason. Sonochem. 16 (2009) 455–461. doi:10.1016/j.ultsonch.2008.12.005.

[72] T. Sivasankar, V.S. Moholkar, Physical insights into the sonochemical degradation of recalcitrant organic pollutants with cavitation bubble dynamics, Ultrason. Sonochem. 16 (2009) 769–781. doi:10.1016/j.ultsonch.2009.02.009.

[73] F.Z. Saidi, Elimination du Bleu de Méthylène par des procédés d'oxydation avancée présenté, Université de Abou Bakr Belkaid, Tlemcen, Algérie. Thèse de Magistère, 2013.

[74] J.L. Wang, L.J. Xu, Advanced oxidation processes for wastewater treatment: Formation of hydroxyl radical and application, Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 42 (2012) 251–325. doi:10.1080/10643389.2010.507698.

[75] M. Wasiewicz, A.G. Chmielewski, N. Getoff, Radiation-induced degradation of aqueous 2,3-dihydroxynaphthalene, Radiat. Phys. Chem. 75 (2006) 201–209. doi:10.1016/j.radphyschem.2005.08.015.

[76] A.A. Basfar, K.A. Mohamed, A.J. Al-Abduly, T.S. Al-Kuraiji, A.A. Al-Shahrani,

Degradation of diazinon contaminated waters by ionizing radiation, Radiat. Phys. Chem. 76 (2007) 1474–1479. doi:10.1016/j.radphyschem.2007.02.055.

[77] S. Yu, B. Lee, M. Lee, I.H. Cho, S.W. Chang, Decomposition and mineralization of cefaclor by ionizing radiation: Kinetics and effects of the radical scavengers, Chemosphere. 71 (2008) 2106–2112. doi:10.1016/j.chemosphere.2008.01.020.

[78] L. Wojnárovits, E. Takács, Irradiation treatment of azo dye containing wastewater: An overview, Radiat. Phys. Chem. 77 (2008) 225–244. doi:10.1016/j.radphyschem.2007.05.003.

[79] R. Hernandez, M. Zappi, J. Colucci, R. Jones, Comparing the performance of various advanced oxidation processes for treatment of acetone contaminated water, J. Hazard. Mater. 92 (2002) 33–50. doi:10.1016/S0304-3894(01)00371-5.

[80] D. Marcel, Chimie des oxydants et traitement des eaux, Lavoisier, paris, France, 1989.

[81] A. Anglada, A. Urtiaga, I. Ortiz, Contributions of electrochemical oxidation to waste-water treatment: Fundamentals and review of applications, J. Chem. Technol. Biotechnol. 84 (2009) 1747–1755. doi:10.1002/jctb.2214.

[82] L. Gherardini, P.A. Michaud, M. Panizza, C. Comninellis, N. Vatistas, Electrochemical Oxidation of 4-Chlorophenol for Wastewater Treatment: Definition of Normalized Current Efficiency (φ), J. Electrochem. Soc. 148 (2001) D78. doi:10.1149/1.1368105.

[83] D.H. Kibanova D, Cervini-Silva J, Efficiency of clay-$TiO_2$ nanocomposites on the photocatalytic elimination of a model hydrophobic air pollutant., Env. Sci Technol. 43 (2009) 1500–6.

[84] F. Zaviska, P. Drogui, G. Mercier, J.-F. Blais, Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires, Rev. Des Sci. L'eau. 22 (2009) 535. doi:10.7202/038330ar.

[85] H.V.L. et R.M.S. Van Craeynest K., Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment, Londres, Angleterre, 2004.

[86] M.D. Redha, Traitement de colorant azoique et anthraquinonique par Procédes D'oxydation Avancée (POA), Universite des sciences et technologies de Lille et Universite Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, France-Algérie. Mimoire de Magistère, 2011.

[87] J. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal

of various types of aqueous pollutants, Catal. Today. 53 (1999) 115–129. doi:10.1016/S0920-5861(99)00107-8.

[88] A.E. Sarrai, S. Hanini, N.K. Merzouk, D. Tassalit, T. Szabo, K. Hernadi, L. Nagy, Using central composite experimental design to optimize the degradation of Tylosin from aqueous solution by photo-Fenton reaction, Materials (Basel). 9 (2016). doi:10.3390/ma9060428.

[89] H.K. Shon, S. Vigneswaran, H.H. Ngo, J.H. Kim, Chemical coupling of photocatalysis with flocculation and adsorption in the removal of organic matter, Water Res. 39 (2005) 2549–2558. doi:10.1016/j.watres.2005.04.066.

[90] M. Kebir, M. Chabani, N. Nasrallah, A. Bensmaili, M. Trari, Coupling adsorption with photocatalysis process for the Cr(VI) removal, Desalination. 270 (2011) 166–173. doi:10.1016/j.desal.2010.11.041.

[91] J. Li, S.L. Zhou, G.B. Hong, C.T. Chang, Hydrothermal preparation of P25-graphene composite with enhanced adsorption and photocatalytic degradation of dyes, Chem. Eng. J. 219 (2013) 486–491. doi:10.1016/j.cej.2013.01.031.

[92] L. Gu, N. Zhu, H. Guo, S. Huang, Z. Lou, H. Yuan, Adsorption and Fenton-like degradation of naphthalene dye intermediate on sewage sludge derived porous carbon, J. Hazard. Mater. 246–247 (2013) 145–153. doi:10.1016/j.jhazmat.2012.12.012.

[93] P.T. Almazán-Sánchez, I. Linares-Hernández, V. Martínez-Miranda, V. Lugo-Lugo, R.M. Guadalupe Fonseca-Montes De Oca, Wastewater treatment of methyl methacrylate (MMA) by Fenton's reagent and adsorption, Catal. Today. 220–222 (2014) 39–48. doi:10.1016/j.cattod.2013.09.006.

[94] A. Saldaña-Robles, R. Guerra-Sánchez, M.I. Maldonado-Rubio, J.M. Peralta-Hernández, Optimization of the operating parameters using RSM for the Fenton oxidation process and adsorption on vegetal carbon of MO solutions, J. Ind. Eng. Chem. 20 (2014) 848–857. doi:10.1016/j.jiec.2013.06.015.

[95] M. Irani, L.R. Rad, H. Pourahmad, I. Haririan, Optimization of the combined adsorption/photo-Fenton method for the simultaneous removal of phenol and paracetamol in a binary system, Microporous Mesoporous Mater. 206 (2015) 1–7. doi:10.1016/j.micromeso.2014.12.009.

[96] L. Guz, G. Curutchet, R.M. Torres Sánchez, R. Candal, Adsorption of crystal violet on

montmorillonite (or iron modified montmorillonite) followed by degradation through Fenton or photo-Fenton type reactions, J. Environ. Chem. Eng. 2 (2014) 2344–2351. doi:10.1016/j.jece.2014.02.007.

[97] R. Thankappan, T. V. Nguyen, S. V. Srinivasan, S. Vigneswaran, J. Kandasamy, P. Loganathan, Removal of leather tanning agent syntan from aqueous solution using Fenton oxidation followed by GAC adsorption, J. Ind. Eng. Chem. 21 (2015) 483–488. doi:10.1016/j.jiec.2014.03.008.

[98] M. Visa, C. Bogatu, A. Duta, Tungsten oxide - fly ash oxide composites in adsorption and photocatalysis, J. Hazard. Mater. 289 (2015) 244–256. doi:10.1016/j.jhazmat.2015.01.053.

[99] Y. Gao, Y. Guo, H. Zhang, Iron modified bentonite: Enhanced adsorption performance for organic pollutant and its regeneration by heterogeneous visible light photo-Fenton process at circumneutral pH, J. Hazard. Mater. 302 (2016) 105–113. doi:10.1016/j.jhazmat.2015.09.036.

[100] M.M. Dávila-Jiménez, M.P. Elizalde-González, E. García-Díaz, A.M. Santes-Aquino, Assessment of the effectiveness of combined adsorption and photocatalysis for removal of the herbicide isoproturon, Phys. Chem. Earth. 91 (2016) 77–86. doi:10.1016/j.pce.2015.09.011.

[101] G. Cheng, F. Xu, J. Xiong, F. Tian, J. Ding, F.J. Stadler, R. Chen, Enhanced adsorption and photocatalysis capability of generally synthesized $TiO_2$-carbon materials hybrids, Adv. Powder Technol. 27 (2016) 1949–1962. doi:10.1016/j.apt.2016.06.026.

[102] M. Dastkhoon, M. Ghaedi, A. Asfaram, A. Goudarzi, S.M. Mohammadi, S. Wang, Improved adsorption performance of nanostructured composite by ultrasonic wave: Optimization through response surface methodology, isotherm and kinetic studies, Ultrason. Sonochem. 37 (2017) 94–105. doi:10.1016/j.ultsonch.2016.11.025.

[103] A.M. Diez, M.A. Sanromán, M. Pazos, Fenton-based processes for the regeneration of catalytic adsorbents, Catal. Today. (2017) 0–1. doi:10.1016/j.cattod.2017.10.030.

[104] Y. Zhang, S. Zuo, M. Zhou, L. Liang, G. Ren, Removal of tetracycline by coupling of flow-through electro-Fenton and in-situ regenerative active carbon felt adsorption, Chem. Eng. J. 335 (2018) 685–692. doi:10.1016/j.cej.2017.11.012.

[105] O. Sacco, V. Vaiano, M. Matarangolo, ZnO supported on zeolite pellets as efficient catalytic system for the removal of caffeine by adsorption and photocatalysis, Sep. Purif.

Technol. 193 (2018) 303–310. doi:10.1016/j.seppur.2017.10.056.

[106] H. Bel Hadjltaief, A. Sdiri, W. Ltaief, P. Da Costa, M.E. Gálvez, M. Ben Zina, Efficient removal of cadmium and 2-chlorophenol in aqueous systems by natural clay: Adsorption and photo-Fenton degradation processes, Comptes Rendus Chim. 21 (2016). doi:10.1016/j.crci.2017.01.009.

[107] J. Meijide, S. Rodríguez, M.A. Sanromán, M. Pazos, Comprehensive solution for acetamiprid degradation: Combined electro-Fenton and adsorption process, J. Electroanal. Chem. 808 (2018) 446–454. doi:10.1016/j.jelechem.2017.05.012.

[108] H. Tekin, O. Bilkay, S.S. Ataberk, T.H. Balta, I.H. Ceribasi, F.D. Sanin, F.B. Dilek, U. Yetis, Use of Fenton oxidation to improve the biodegradability of a pharmaceutical wastewater, J. Hazard. Mater. 136 (2006) 258–265. doi:10.1016/j.jhazmat.2005.12.012.

[109] H. Lee, M. Shoda, Removal of COD and color from livestock wastewater by the Fenton method, J. Hazard. Mater. 153 (2008) 1314–1319. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.09.097.

[110] S. Wang, A Comparative study of Fenton and Fenton-like reaction kinetics in decolourisation of wastewater, Dye. Pigment. 76 (2008) 714–720. doi:10.1016/j.dyepig.2007.01.012.

[111] N. Jaafarzadeh, B. Kakavandi, A. Takdastan, R.R. Kalantary, M. Azizi, S. Jorfi, Powder activated carbon/$Fe_3O_4$ hybrid composite as a highly efficient heterogeneous catalyst for Fenton oxidation of tetracycline: degradation mechanism and kinetic, RSC Adv. 5 (2015) 84718–84728. doi:10.1039/C5RA17953J.

[112] M.J. Ahmed, B.H. Hameed, Removal of emerging pharmaceutical contaminants by adsorption in a fixed-bed column: A review, Ecotoxicol. Environ. Saf. 149 (2018) 257–266. doi:10.1016/j.ecoenv.2017.12.012.

[113] S. Álvarez-Torrellas, J.A. Peres, V. Gil-Álvarez, G. Ovejero, J. García, Effective adsorption of non-biodegradable pharmaceuticals from hospital wastewater with different carbon materials, Chem. Eng. J. 320 (2017) 319–329. doi:10.1016/j.cej.2017.03.077.

[114] L. Ai, J. Jiang, Fast removal of organic dyes from aqueous solutions by AC/ferrospinel composite, Desalination. 262 (2010) 134–140. doi:10.1016/j.desal.2010.05.059.

# *Chapitre II.*
# *Techniques et méthodologies expérimentales*

# II. Introduction

Le présent chapitre porte sur les techniques et méthodologies expérimentales utilisées. Le choix du polluant modèle, les techniques analytiques, les protocoles expérimentaux utilisés ainsi que la méthodologie de plan d'expérience sont présentés.

## II.1 Choix de la molécule de référence

Plusieurs études ont concernées les polluants organiques pharmaceutiques. Le choix de dégrader cette molécule résulte du fait de son utilisation majeure dans l'agriculture animale. De même, les dernières recherches qui portent sur la destruction des polluants organiques en phase aqueuse s'intéressent le plus souvent aux composés réfractaires au traitement conventionnel [1].

La Tylosine (TYL), choisie pour cette étude, est un antibiotique du groupe des macrolides produit par Streptomyces fradiae du producteur Sinochem Corporation. Elle est prescrite contre la plupart des bactéries à Gram positif, les mycoplasmes et certaines bactéries à Gram négatif [2,3]. La (TYL) est la drogue la plus couramment administrée pour la prévention et le traitement des maladies entériques et autres maladies chez les bovins, les ovins comme elle est utilisée au sein des fermes laitière [4]. En **Figure I. 1**, est représentée la structure chimique de la TYL. La valeur de sa constante de dissociation (pKa = 7,1) indique que c'est une base à concentration très faible [5,6].

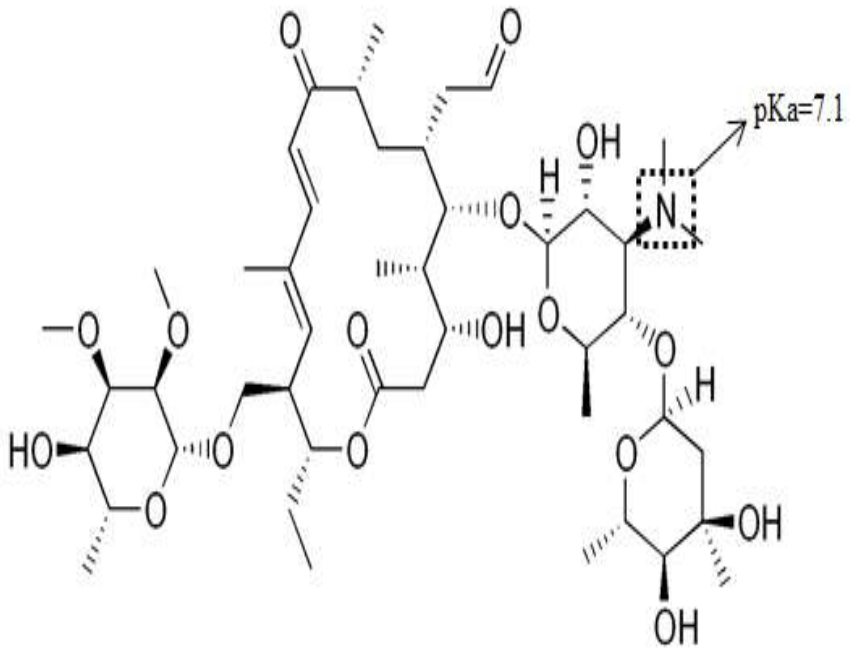



**Figure I. 1** Structure de TYL. Le groupe diméthylamino est indiqué (pKa =7,1), [7]

La TYL est largement utilisée par les vétérinaires en Algérie pour traiter:

- Les maladies respiratoires chroniques (syndrome MRC)[8];
- les colites chroniques chez les petits animaux [9];
- et les infections provoquées par les organismes sensibles à cet antibiotique chez le bétail, et les moutons [10].

Il faut signaler que l'Union Européenne a interdit depuis 2006, l'utilisation de tous les antibiotiques facteurs de croissance tel que la TYL [11]. L'utilisation comme additif dans l'alimentation des animaux ou en médecine vétérinaire ne devraient pas entrainer la présence de résidus déclarables dans les aliments de l'homme. Les méthodes de traitement et d'analyse recommandées, permettent le contrôle que la teneur en résidus d'aliments destinés à la consommation humaine n'excède pas 0,2 ppm. Dans le **Table II. 1** sont précisées certaines propriétés physico–chimiques de TYL.

**Table II. 1** Propriétés physico–chimiques de TYL, [3]

| | |
|---|---|
| **Formule brute** | $C_{46}H_{77}NO_{17}$ |
| **Poids moléculaire (g.L$^{-1}$)** | 916,10 |
| **Point d'ébullition (°C)** | 135-137 |
| **Solubilité (25 °C)** | Soluble dans une eau;<br>légèrement soluble dans l'éthanol;<br>très légèrement soluble dans le chloroforme ;<br>Soluble dans l'éther et le benzène. |
| **pKa** | 7,1 |
| **Spectre ultraviolet** | $\lambda_{max}$= 290 nm |

## II.2 Techniques analytiques

### II.2.1 Méthodes d'analyse des solutions liquides

#### II.2.1.1 La Spectrophotométrie

La spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance d'une substance chimique donnée, généralement en solution. Son principe est basé sur la mesure de la différence entre lumière incidente et lumière transmise par la solution. Un spectrophotomètre U.V-Visible à double faisceau de type SHIMADZU U.V.1800 couplé à un logiciel d'acquisition U.V. proab a été utilisé pour étudier l'évolution de la concentration des polluants en fonction du temps et l'enregistrement des spectres d'absorption. L'analyse des concentrations résiduelles de la Tylosin a été suivie par un défilement des spectres U.V-visible à des longueurs d'onde variant entre 200 nm et 400 nm. la bande d'absorption maximale de Tylosin étant située à une longueur d'onde de 290 nm [5]. L'équipement utilisé pour ces mesures est représenté en **Annexe 2**.

#### II.2.1.2 Le Carbone Organique Total (COT)

Le COT (Carbone Organique Total) est l'un des plus important paramètres composites dans l'évaluation de la pollution organique de l'eau. En effet, c'est une quantité absolue qui inclut tous les composés carbonés en une seule masse. Afin de vérifier si la Tylosin subit une minéralisation partielle ou totale, l'analyse du carbone organique total (COT) a été utilisée.

La minéralisation du carbone organique contenu dans l'échantillon est obtenue par combustion catalytique à 680°C avec un catalyseur à base de platine. Cette méthode permet une oxydation complète en $CO_2$ en prenant en compte même les molécules les plus réfractaires. Les teneurs en COT ont été mesurées grâce à un analyseur l'analyseur COT de type JENA MULTI N/C 3100 TOC/TNb. L'équipement utilisé pour ces mesures (analyseur COT de type JENA MUlTI N/C 3100 TOC/TNb) est représenté en **Annexe 2**.

### II.2.2 Méthodes de caractérisation des catalyseurs solides

#### II.2.2.1 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB ou SEM pour *Scanning Electron Microscopy* en anglais) est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière. La Microscopie Electronique à Balayage a été faite pour analyser la morphologie de Son de Blé Déshydraté. En effet, un microscope HITACHI S-4700 Type II FE SEM a été utilisé pour l'analyse de la dispersion de la poudre de l'échantillon sur une pastille adhésive de carbone placée sur un port échantillon en aluminium. Le MEB, assisté d'une microsonde électronique à Dispersion d'Energie de rayons X (EDX) a permis de réaliser une analyse de la composition chimique élémentaire de Son de Blé Déshydraté (SDF). La spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie a été effectuée par RÖNTEC XFLASH DETECTOR 3001 Système SDD. L'équipement utilisé (Microscopie Hitachi S-4700 Type II FE SEM) est représenté en **Annexe 2**.

#### II.2.2.2 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

La spectroscopie Infrarouge à Transformée De Fourier (IRTF) est une technique qui s'appuie sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par l'échantillon à analyser. Elle permet, par la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'identifier les fonctions chimiques présentes dans l'échantillon. Le domaine infrarouge entre 4000 $cm^{-1}$ et 400 $cm^{-1}$ correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. Pour cela, la molécule doit présenter un moment dipolaire permanent non nul. L'absorption d'un photon IR est alors associée à la variation au moment dipolaire de la molécule qui se traduit par la diminution de l'intensité réfléchie ou transmise. Afin de comprendre l'action de l'acide sulfurique sur la qualité de l'adsorbent préparé, nous avons fait appel à cette technique pour étudier et déterminer les

différents fonctions de surface présentes sur l'échantillon. Les groupes fonctionnels de surface du SDF préparé, ont été détectés par une spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) (SHIMADZU IRTF-8400). L'équipement utilisé pour ces mesures est représenté en **Annexe 2**.

### II.2.2.3 Mesure de la surface spécifique (méthode BET)

La surface spécifique du Son de blé déshydraté a été estimée par la méthode dite BET (Brunauer, Emet et Teller). Cette technique consiste à déterminer l'isotherme d'adsorption de l'azote gazeux à une température voisine de son point d'ébullition (77 K pour notre cas)[12]. Ces mesures d'adsorption nécessitent une surface bien dégazée et débarrassée de l'eau adsorbée afin que les surfaces soient accessibles aux molécules d'azote. Le modèle BET repose sur les hypothèses suivantes :

- L'adsorption est localisée sur des sites définis.
- La molécule d'adsorbat est suffisamment petite pour bien recouvrir la surface du solide.
- Les interactions entre les molécules adsorbées sont négligeables.
- A partir de la deuxième couche, l'énergie d'adsorption est constante et égale à la chaleur de liquéfaction.

La surface spécifique a été déterminée a l'aide de l'instrument BEL Japan, Inc. BELCAT-A.

### II.2.2.4 Détermination du pH point isoélectrique (pHpzc)

Le $pH_{PZC}$ est défini comme étant la valeur du pH pour laquelle la charge nette de la surface d'un adsorbant est nulle. Pour déterminer le pHpzc, la méthode de dérive du pH a été utilisée [13]. Des solutions à 0,1 $mol.L^{-1}$ de NaCl et de pH compris entre 2 et 10 ajusté par l'ajout d'une solution aqueuse de NaOH (0,1 M) ou de HCl (0,1 M) ont été initialement préparées. A cet effet, une masse de (0,15 g) de Son de blé déshydraté a été mise en contact avec 50 mL de solution NaCl de pH variable. Les suspensions ont été agitées pendant 24 h à température ambiante. Le $pH_{PZC}$ correspond alors au pH de la solution pour laquelle la courbe pH final (axe y) vs pH initial (axe x), traverse la première bissectrice.

Si le $pH_f > pH_i$ (le milieu est acide): les groupes fonctionnels de surface de l'adsorbant seront protonés par un excès de protons $H^+$, donc la surface acquiert une charge positive.

Si le $pH_f = pH_i$ : les proportions en $X\text{-}OH^{+2}$ et $X\text{-}O^-$ sont équivalentes. C'est le point de zéro charge (PZC), donc la surface est électriquement neutre.

Si le $pH_f<pH_i$ (le milieu est basique) : les groupes fonctionnels de surface seront déprotonés par la présence des ions $OH^-$ de la solution, donc la surface a une charge négative.

## II.3 Etude expérimentale

Avant d'étudier le couplage de l'adsorption avec le procédé photo-Fenton, il est nécessaire de démontrer l'efficacité de chaque procédé séparément. Pour cela, nous avons étudié efficacité du traitement de la TYL par l'adsorption et par le procédé photo-Fenton.

### II.3.1 Etude expérimentale de l'adsorption

#### II.3.1.1 Synthèse et caractérisation du Son de Blé Déshydraté [14]

Le Son de Blé utilisé a été fourni par la société SIM située à Blida. Il a été mélangé avec une solution d'acide sulfurique concentrée (un rapport de 1:2) (Son de blé / acide sulfurique). Le mélange a été agité manuellement pendant 2 heures pour permettre un bon contact entre le Son de Blé et l'acide. À la fin du processus de déshydratation et avant la filtration, une quantité suffisante d'eau distillée a été ajoutée au mélange pour éliminer la poussière, les impuretés et d'autres produits chimiques indésirables. Ce processus a été répété jusqu'à ce que le pH final du filtrat soit d'environ 5,0. Ensuite, la matière déshydratée rincée avec de l'eau distillée a été séchée pendant 24 h dans une étuve à 80 °C. Enfin, l'échantillon en poudre a été conservé dans un dessiccateur pour les futures utilisations.

#### II.3.1.2 Mode opératoire

Les expériences d'adsorption ont été réalisées à l'aide d'une série de béchers de 1 litre. La solution Tylosin mère a été préparée en dissolvant une quantité appropriée de la TYL dans l'eau distillée, les solutions filles ont été obtenues en diluant la solution mère jusqu'à la concentration requise. Le pH initial de la solution a été ajusté par addition de chlorure d'hydrogène 0,1 N (HCl) ou d'hydroxyde de sodium 0,1 N (NaOH). Pour les analyses, des échantillons de 10 mL ont été prélevées du mélange pendant l'agitation à des intervalles de temps bien déterminé pour mesurer la concentration dans le milieu. Les prélèvements ont été filtrés à l'aide des filtres Millipores

d'une porosité de 0,45 µm. Toutes les expériences ont été réalisées en double et les valeurs moyennes ont été prises.

### II.3.2 Etude expérimental de l'oxydation photo-Fenton

#### II.3.2.1 Mode opératoire

Pour les expériences photo-Fenton, le réacteur a été éclairé au centre par une lampe UV [type SYLVANIA, λmax = 350 nm, P = 11W] dont le spectre d'émission est présenté en **Figure II. 2**. La lampe a été placée verticalement au centre du réacteur (**Figure II. 3**) (**Annexe 2**). Le Schéma du dispositif de réaction photochimique est montré dans la **Figure II. 4.** La lampe UV a été utilisée comme une source de lumière artificielle UV. Avant le début de la réaction, la solution de TYL d'une concentration précise a été mélangée avec de l'eau ultra pure (Milli-Q) et a été homogénéisée pendant 25 minutes à l'obscurité. Un échantillon témoin a été prélevé directement pour l'analyse. L'incorporation de $FeSO_4$. $7H_2O$ à la solution a été faite sous agitation magnétique permanente jusqu'à la dissolution complète du catalyseur. Après cela, la solution de peroxyde d'hydrogène a été versée. Pour ajuster le pH, l'acide sulfurique $H_2SO_4$ (0,1 $mol.L^{-1}$) a été utilisé. A la fin du traitement, des gouttes de sulfite de sodium anhydre ($Na_2SO_3$) ont été ajoutées pour arrêter la réaction de Fenton. Le dosage de Fe (II), $H_2O_2$ (30% w/w) et $H_2SO_4$ a été déterminé à l'aide de la méthode du plan d'expérience.

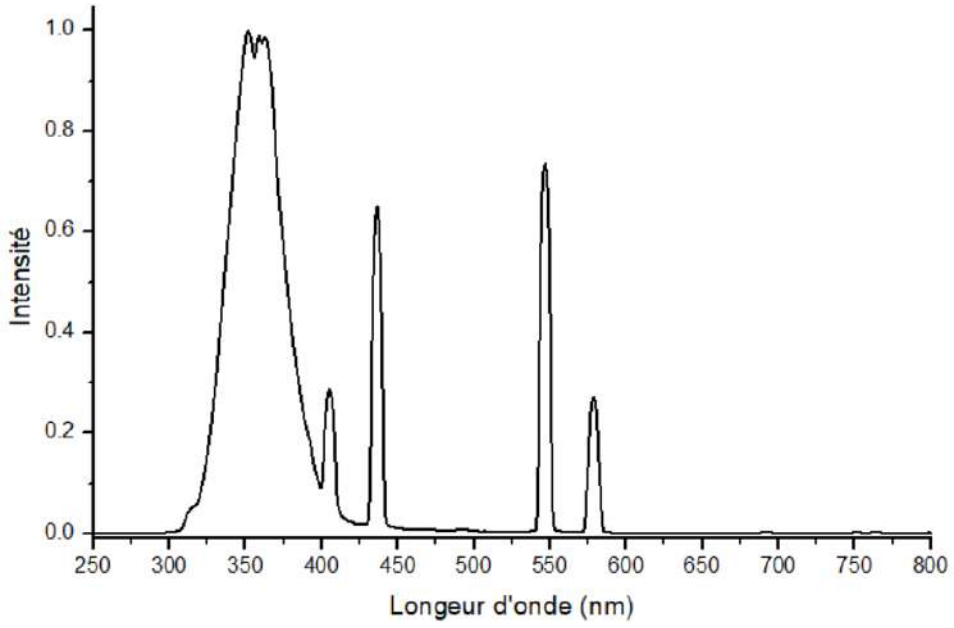



**Figure II. 2** Spectre d'émission de la lampe UV [type SYLVANIA, λmax = 350 nm, P = 11W]

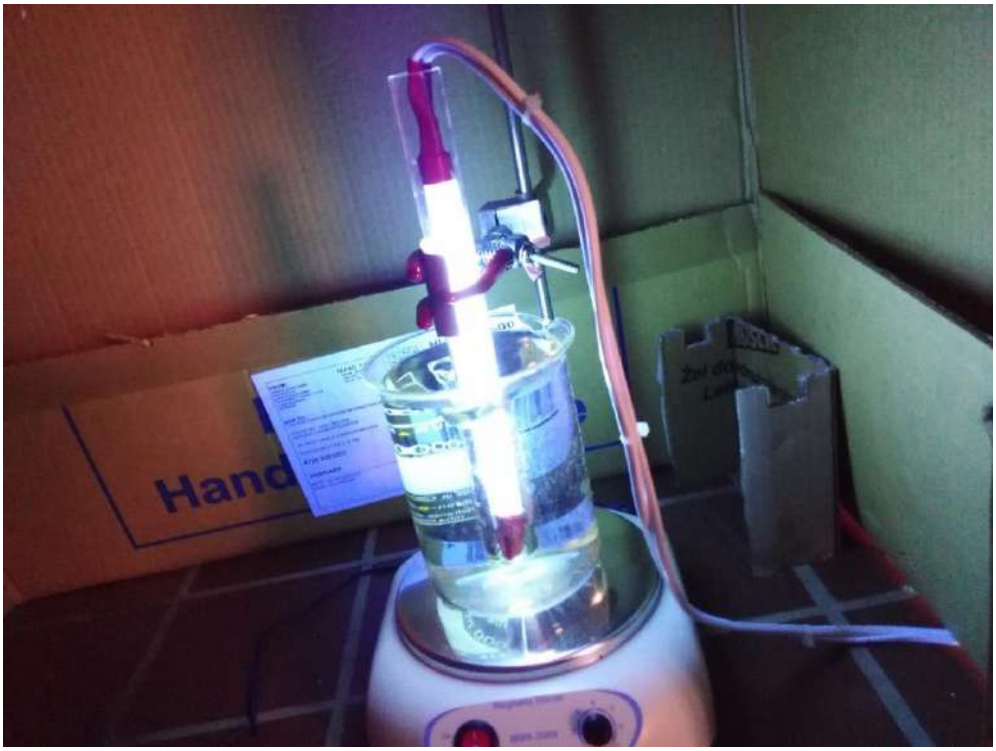


**Figure II. 3** Photo montrent le dispositif de réaction photochimique

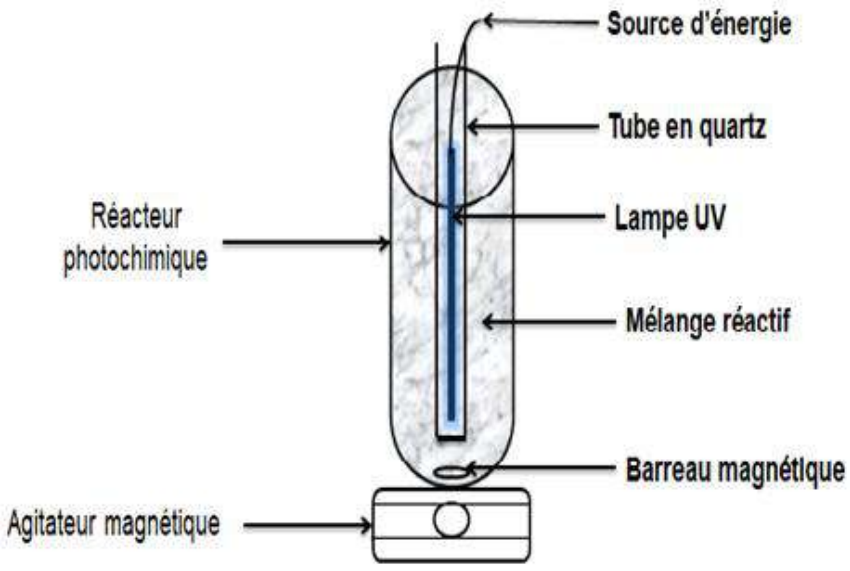



**Figure II. 4** Schéma du dispositif de réaction photochimique

### II.3.3 Couplage adsorption-photoFenton

Pour simuler l'élimination de Tylosin dans la solution aqueuse par le procédé photo-Fenton suivie d'une adsorption, la TYL a été d'abord oxydé par le procédé photo-Fenton, puis filtré à travers de l'adsorbant synthétisé (**Figure II. 5)** (Annexe 2). La procédure expérimentale peut être résumée comme suit: une solution de TYL d'une concentration de 15 mg $L^{-1}$ a été diluée avec de l'eau ultra pure (Milli-Q) et a été homogénéisée pendant 25 minutes à l'obscurité puis un échantillon témoin a été prélevé directement pour l'analyse. L'incorporation de $FeSO_4$. $7H_2O$ à la solution a été faite sous l'agitation magnétique permanente jusqu'à la dissolution complète du catalyseur. Après cela, la solution de peroxyde d'hydrogène d'une concentration précise a été versée. Pour ajuster le pH, l'acide sulfurique $H_2SO_4$ (0,1 mol) a été utilisé. A la fin de réaction, la solution a subit une filtration sous vide, le filtre inclus avec 6 g d'adsorbant synthétisé afin d'éliminer le fer résiduel dans la solution déminéralisé.



**Figure II. 5** Dispositifs expérimentaux de la combinaison photo-Fenton et adsorption sur le son de blé déshydraté

## II.4 Modélisation et optimization

Afin de maximiser la rentabilité d'un procédé, il est utile d'optimiser les conditions opératoires. Pour ce faire, deux méthodes peuvent être utilisées :

- Optimisation paramétrique dite classique (étude paramétrique) ;
- Optimisation par plan d'expériences.

L'étude paramétrique est la première étape de toute étude. Il s'agit d'observer les variations d'un seul paramètre, les autres étant fixés et d'évaluer l'influence de ses variation sur l'ensemble du système. Pratiquement facile, cette méthode ignore les conséquences des interactions des divers paramètres sur l'expérience. Elle oblige également l'expérimentateur à réaliser un nombre considérable d'essais. Lorsqu'on désire étudier l'influence d'un paramètre sur la réponse, il existe une stratégie efficace qui facilite l'organisation progressive de l'acquisition des connaissances. C'est l'étude par plan d'expériences [15].

Le plan d'expérience est un outil utilisé particulièrement dans le domaine du développement de procédés afin d'appréhender correctement les différents mécanismes de fonctionnement d'un processus expérimental. En effet, la méthodologie du plan d'expérience consiste en une démarche statistique permettant avec un minimum d'essais expérimentaux de caractériser un processus par un modèle mathématique. Dans une optique d'optimisation, cette approche statistique permet de déterminer les éventuelles interactions entre les divers paramètres régissant ce processus, d'évaluer les erreurs expérimentales ainsi que les erreurs d'ajustement du modèle et de pouvoir prédire avec justesse n'importe quelle valeur comprise dans le domaine expérimental. En d'autres termes, la méthodologie de plan d'expérience permet d'extraire le maximum d'informations avec un minimum d'essais expérimentaux (l'expérience coûte cher en temps et en moyen) afin de caractériser un processus de manière la plus précise possible.

D'une manière générale, un Plan d'expérience consiste à mettre en évidence et à quantifier l'influence existant entre deux types de variables :

**Facteur:** une variable, ou un état, qui agit sur le système étudié, En général un facteur varie entre deux bornes : la borne inférieure et la borne supérieure. Dans le langage des plans d'expériences, on dit que le facteur varie entre le niveau bas (borne inférieure que l'on note le plus souvent par -1) et le niveau haut (borne supérieure que l'on note le plus souvent par +1).

**Réponse:** la grandeur mesurée afin de connaître les effets des facteurs sur le système. Il convient bien sûr que la réponse soit représentative du phénomène observé. Le choix des

réponses est un problème difficile qui ne relève pas de la théorie des plans d'expériences. Ce n'est qu'après une analyse minutieuse des phénomènes, des enjeux, des objectives et des contraintes de l'étude que l'on peut définir la ou les bonnes réponses.

### II.4.1 Démarche méthodologique d'un plan d'expérience

Toute expérience doit être l'objet d'une planification précise qui se concrétise sous la forme d'un plan d'expériences ou protocole expérimental. En effet, la construction et le choix d'une matrice d'expérience bien adapté à l'étude nécessite une réflexion approfondie qui balise la préparation de l'expérimentation et qui prépare l'interprétation des résultats.

#### II.4.1.1 Définition des objectifs et des réponses

Tous les choix et toutes les actions vont découler de l'objectif de l'étude. Et pourtant, c'est une étape souvent négligée car elle est difficile et nécessite l'accord de toutes les parties prenantes. Il peut y avoir plusieurs objectifs. Le problème devient alors plus compliqué et la construction du plan devra prendre en compte cette donnée. On vérifiera que les objectifs ne sont pas incompatibles.

#### II.4.1.2 Choix des facteurs et du domaine expérimental

C'est de loin l'étape la plus importante dans la conduite d'un plan d'expérience. Il faut :

- Sélectionner les paramètres, choisir les modalités et les interactions à étudier.
- Recenser les paramètres pouvant influencer la réponse.
- Identifier les interactions susceptibles d'être recherchées.
- Dissocier les facteurs principaux des facteurs bruits.
- Fixer le domaine d'étude pour chacun des facteurs.

#### II.4.1.3 Proposition d'un modèle

Lorsque la préparation a été menée avec soin, le choix du plan ne pose, en général, aucune difficulté. On choisit un plan classique, on adapte un classique et on l'adapte à une taille bien ajustée à l'étude.

#### II.4.1.4 Estimation des coefficients du modèle

La valeur de la réponse expérimentale doit pouvoir être estimée avec une qualité acceptable en n'importe quel point du domaine expérimental d'intérêt.

#### II.4.1.5 Validation du modèle

Deux possibilités existent.

- Soit le modèle est validé, ce qui signifie qu'il représente suffisamment bien le phénomène étudié dans le domaine expérimental et dans ce cas, les objectifs sont atteints : nous pouvons utiliser ce modèle pour faire de la prévision en n'importe quel point du domaine expérimental.
- Soit le modèle n'est pas validé et alors son utilisation n'est pas possible. Il faut donc s'acheminer vers la proposition d'un modèle différent.

#### II.4.1.6 Mise en œuvre et suivi

Le calcul de la réponse est possible en tout point du domaine expérimental.

A partir du modèle calculé, nous pouvons prédire les résultats correspondant à la configuration optimale du produit ou du processus.

### II.4.2 Plan Central Composite

Le plan central composite s'avère très intéressant d'un point de vue expérimental car celui-ci est basé sur un plan factoriel ($2^k$) complété par un plan en " étoile " où chaque facteur varie un à un à une distance ± α du centre (les autres facteurs sont au centre du domaine). Il permet ainsi à partir d'un plan factoriel d'évoluer progressivement vers un plan en surface de réponse. Cette matrice d'expériences peut être également représentée sous la forme de cube. Par exemple pour k= 3, on a la représentation donnée en **Figure II. 6**.

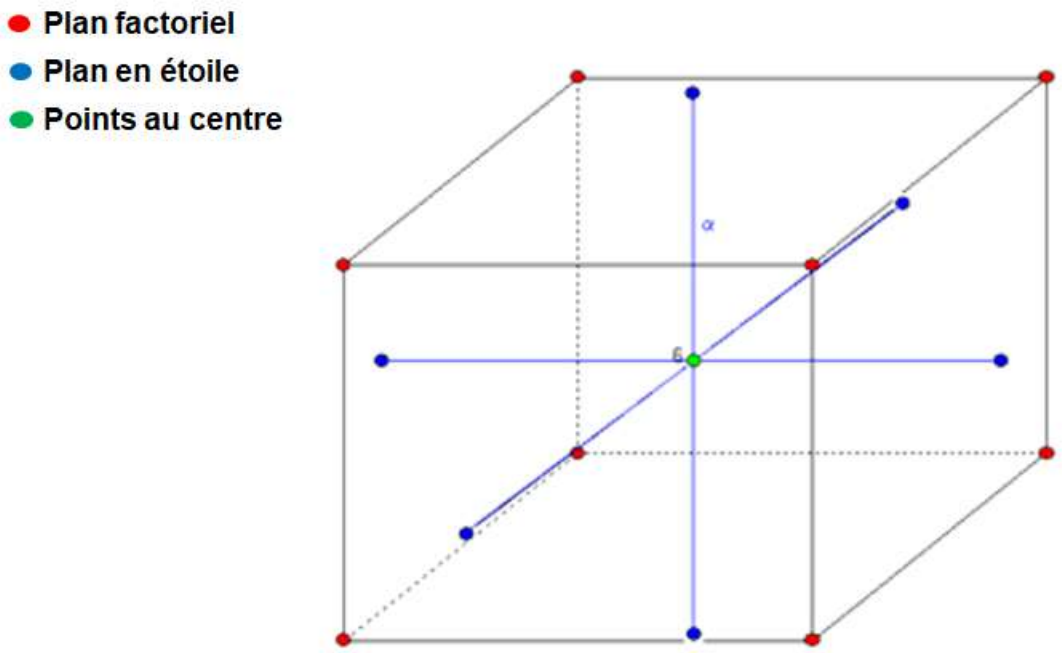



**Figure II. 6** Représentation sous la forme d'un cube de la matrice d'expérimentation

Les plans composites présentent donc trois parties :

1. Le plan factoriel. C'est un plan factoriel complet ou fractionnaire à deux niveaux par facteurs. Les points expérimentaux sont aux sommets du domaine cubique d'étude.
2. Le plan en étoile. Les points du plan en étoile sont sur les axes et ils sont, en général, tous situés à la même distance du centre du domaine d'étude.
3. Les points au centre du domaine d'étude. On ajoute toujours des points expérimentaux situés au centre du domaine d'étude, et cela aussi bien pour les plans factoriels que pour les plans en étoile.

Les coordonnées des points en étoiles dépendent des caractéristiques de l'étude et des objectifs à atteindre. En générale, les critères de "presque orthogonalité" ou "d'isovariance par rotation" sont retenus.

L'intérêt des plans composites réside dans le fait qu'ils sont faciles à construire en ajoutant des points à un plan factoriel complet (ou fractionnaire). Il suffit alors de réaliser seulement quelques expériences supplémentaires pour pouvoir estimer la surface de réponse du critère étudié.

## Références

[1] N. Prado, J. Ochoa, A. Amrane, Biodegradation and biosorption of Tetracycline and Tylosin antibiotics in activated sludge system, Process Biochem. 44 (2009) 1302–1306. doi:10.1016/j.procbio.2009.08.006.

[2] R.D. Mulle, Tylan Injection veterinarian's technical handbook: tylan 200 Injection, Tylan 50 Injection, Indianapolis, IN, 1892.

[3] L. Boyadzhiev, S. Alexandrova, N. Kirilova, A. Saboni, Pertraction continue de Tylosin dans un contacteur a films tournants, Chem. Eng. J. 95 (2003) 137–141. doi:10.1016/S1385-8947(03)00056-1.

[4] A.B. a Boxall, D.W. Kolpin, B. Halling-Sørensen, J. Tolls, Peer reviewed: Are veterinary medicines causing environmental risks?, Environ. Sci. Technol. 37 (2003) 286A–294A. doi:10.1021/es032519b.

[5] Q. Zhang, C. Yang, W. Huang, Z. Dang, X. Shu, Sorption of tylosin on clay minerals, Chemosphere. 93 (2013) 2180–2186. doi:10.1016/j.chemosphere.2013.07.081.

[6] F. Liu, G.G. Ying, J.F. Yang, L.J. Zhou, R. Tao, L. Wang, L.J. Zhang, P.A. Peng, Dissipation of sulfamethoxazole, trimethoprim and tylosin in a soil under aerobic and anoxic conditions, Environ. Chem. 7 (2010) 370–376. doi:10.1071/EN09160.

[7] A.E. Sarrai, S. Hanini, N.K. Merzouk, D. Tassalit, T. Szabo, K. Hernadi, L. Nagy, Using central composite experimental design to optimize the degradation of Tylosin from aqueous solution by Photo-Fenton reaction, Materials (Basel). 9 (2016). doi:10.3390/ma9060428.

[8] R.E. Alcock, a. Sweetman, K.C. Jones, Assessment of organic contanhnant fate in waste water treatment plants I: Selected compounds and physicochemical properties, Chemosphere. 38 (1999) 2247–2262. doi:10.1016/S0045-6535(98)00444-5.

[9] A. Menozzi, C. Pozzoli, E. Poli, M. Lazzaretti, A. Cantoni, D. Grandi, E. Giovannini, G. Coruzzi, Effect of the macrolide antibacterial drug, tylosin, on TNBs-induced colitis in the rat, Pharmacology. 74 (2005) 135–142. doi:10.1159/000084324.

[10] N. Bate, R. Butler, A.R. Gandecha, E. Cundliffe, Multiple regulatory genes in the Tylosin biosynthetic Streptomyces fradiae cluster of, Chem. Biol. 6 (1999) 617–623.

[11] C. Cogliani, H. Goossens, C. Greko, Restricting Antimicrobial Use in Food Animals:

Lessons from Europe, Microbe. 6 (2011) 274–279. doi:10.1128/microbe.6.274.1.

[12] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) 309–319. doi:10.1021/ja01269a023.

[13] Y. Dai, D. Zhang, K. Zhang, Nitrobenzene-adsorption capacity of NaOH-modified spent coffee ground from aqueous solution, J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 68 (2016) 232–238. doi:10.1016/j.jtice.2016.08.042.

[14] A. Özer, G. Dursun, Removal of methylene blue from aqueous solution by dehydrated wheat bran carbon, J. Hazard. Mater. 146 (2007) 262–269. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.12.016.

[15] D. Prudent, F. Perineau, J.M. Bessiere, G.M. Michel, J.C. Baccou, Analysis of the essential oil of wild oregano from martinique (Coleus aromaticus Benth.)—evaluation of its bacteriostatic and fungistatic properties, J. Essent. Oil Res. 7 (1995) 165–173. doi:10.1080/10412905.1995.9698492.

# *Chapitre III.*
# *Résultats et discussion*

# III. Introduction

Le présent chapitre porte sur les résultats et discussion. L'expérimentale consiste à traiter la Tylosin présent dans la solution aqueuse par adsorption, puis par le procédé photo-Fenton et enfin par le couplage du traitement par photo-Fenton suivi par adsorption.

Lors de l'investigation, trois étapes seront abordées :

1. Une première partie ou le traitement de la Tylosin par adsorption sur le Son de blé déshydraté est considéré. L'adsorbant synthétisé est analysé par le MEB, FTIR, EDX, $pH_{pzc}$. Afin de démontrer son efficacité comme adsorbant, une étude préliminaire suivie par optimisation à l'aide de la méthode du plan d'expérience est effectuée. L'étude thermodynamique, l'étude de la cinétique d'adsorption avec le mécanisme et l'étude d'isothermes d'adsorption sont réalisées pour mieux comprendre le phénomène de traitement.
2. Une deuxième partie dans laquelle le traitement de la Tylosin par le procédé photo-Fenton est étudié. Une optimisation avec le plan d'expérience a été réalisée pour déterminer les conditions optimales de ce type traitement.
3. Une troisième partie dans laquelle, l'efficacité de traitement de la Tylosin par le procédé photo-Fenton suivie par adsorption est vérifiée. Cette analyse est basée sur les résultats obtenus lors du traitement par le procédé photo-Fenton. Les tests sont effectués aux conditions optimales déterminées lors des traitements précédents afin de réduire les intervalles d'études des paramètres et montrer que la capacité de traitement photo-Fenton suivi par l'adsorbant entraine une élimination totale de la Tylosin de la solution aqueuse.

## III.1 Traitement de la Tylosin par adsorption

### III.1.1 Caractérisation de l'adsorbant

L'adsorbant étudié est le Son de Blé Déshydraté (SBD). La structure de sa surface a été analysée par la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) (**Annexe 3**). La **Figure III. 1** montre une porosité très développée sur toute la surface de l'échantillon avec une certaine hétérogénéité. Cette porosité peut se référer à l'évaporation de l'acide sulfurique à partir des cavités précédemment occupées par l'agent activant.

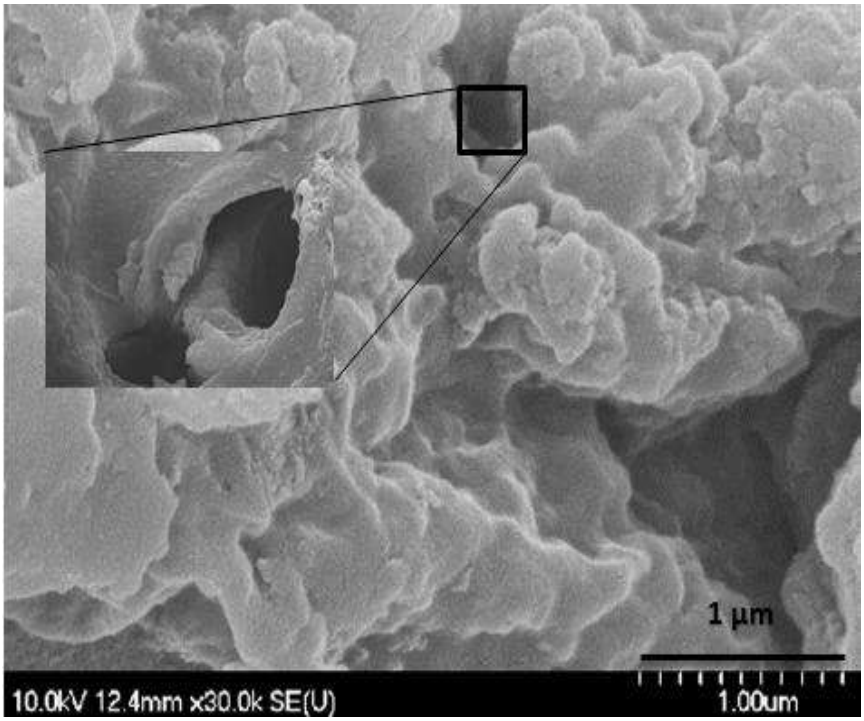



**Figure III. 1** Image de son de blé déshydraté par la Microscopie Electronique à Balayage

Les spectres infrarouges à transformée de Fourier du Son de Blé en état brut et en état traité par l'acide sulfurique ont été obtenus et ont été montrés sur la **Figure III. 2**.

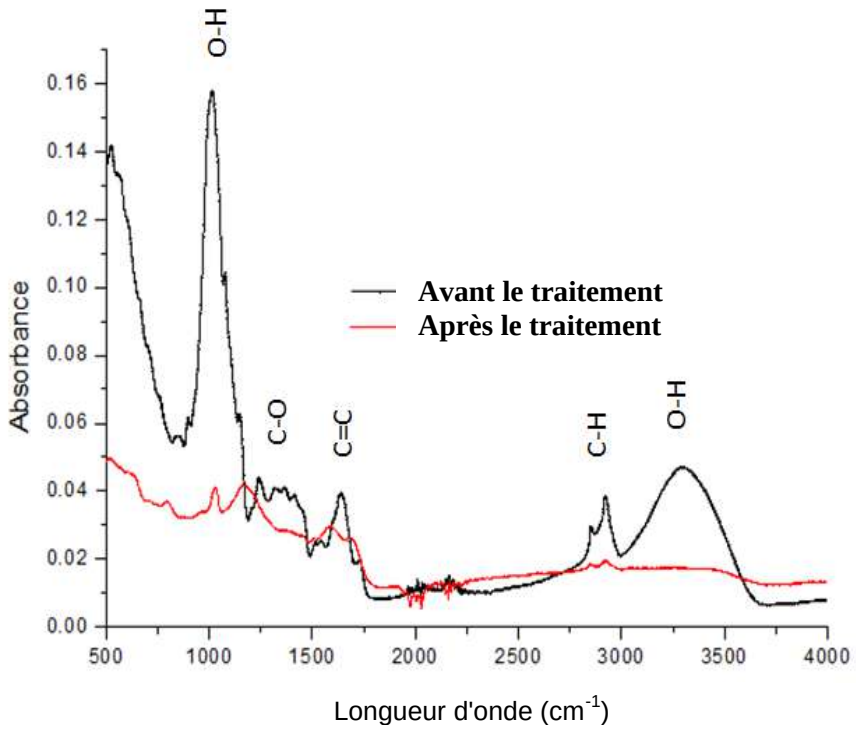



**Figure III. 2** Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier du son de blé en état brut et en état traité avec l'acide sulfurique

Le spectre de son de blé montre une bande large à 3300 $cm^{-1}$ correspondant à la vibration O–H dans les alcools. Le pic à 2925$cm^{-1}$ correspond à la vibration de l'élongation de C-H dans les alcanes. Le pic moyen large à 1650 $cm^{-1}$ correspond à la présence C=C d'un groupe alcène. Le pic à 1250 $cm^{-1}$ correspond aux vibrations du groupe C-O. Le pic prononcé à 1070 $cm^{-1}$ correspond aux groupes O-H. Après le traitement avec l'acide sulfurique, la bande à 3300 $cm^{-1}$ qui correspond à la vibration O-H dans l'alcool a été totalement réduite suite à l'interaction entre l'acide sulfurique et le son de blé. Il est fortement possible que l'acide sulfurique réagisse avec les groupes O-H du son de blé pour former les esters sulfuriques. Par ailleurs, les groupes ester sulfurique peuvent être formés suite à la réaction de l'acide sulfurique avec des doubles liaisons qui peuvent être présents en extrémité hydrophobe de la matière grasse dans le Son de Blé [1]. La **Figure III. 2** montre que l'estérification a réduit l'intensité des pics restants qui peut résulter de la lixiviation des minéraux correspondants à l'activation et au lavage à l'eau distillée [2]. La surface spécifique de SBD égale à 9 $m^2.g^{-1}$, a été mesurée à 200 °C. On constate que les résultats obtenus sont proches de ceux trouvés par *Ahmet Ozer et al*. [3]. Enfin, les résultats de l'analyse élémentaire avec les pourcentages (**Figure III. 3**) de SBD ont démontré la présence de carbone,

d'oxygène, de soufre et de sodium en petites quantités (voir l'**Annexe 3**). La petite quantité d'Aluminium réfère du porte-échantillon qui est en aluminium.

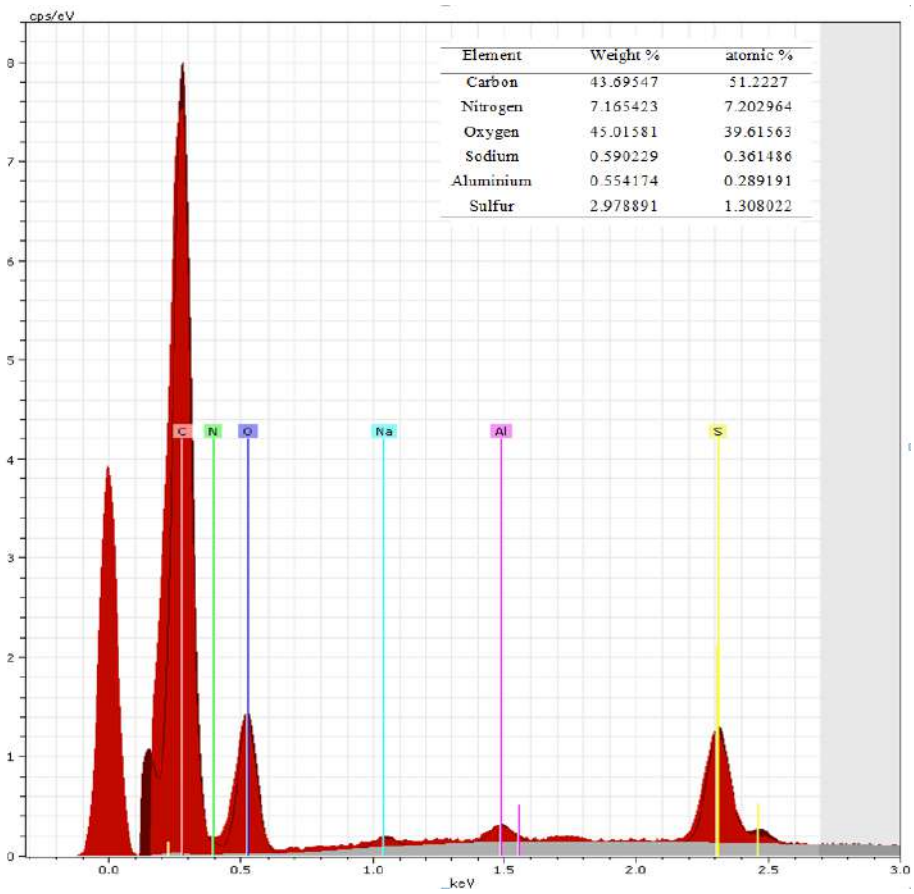



**Figure III. 3** Images des pics EDX de Son de Blé Déshydraté

### III.1.2 Etudes préliminaires

La méthode du plan d'expérience a été appliquée en considérant au minimum quatre paramètres ce qui entrainerait un protocole d'expérience important. Pour cela des essais préliminaires ont été effectués afin d'obtenir le traitement le plus convenable. Ces expériences constitueront un point de départ pour définir la gamme expérimentale et les niveaux des variables à étudier.

#### III.1.2.1 Etude de l'effet du pH

Le pH de la solution est un paramètre importants qui affecte le processus d'adsorption [4], en influençant la capacité d'adsorption et la solubilité de l'adsorbat [5]. Pour un pH < 7,1, les groupes fonctionnels de surface de l'adsorbant seront protonés par un excès de protons $H^+$, la surface acquiert ainsi une charge positive. Tandis que ces liaisons pourraient être transformées en

molécules non chargées lorsque le pH est supérieur à 7**,**1. Les résultats de l'adsorption de TYL sous différentes valeurs de pH sont présentés sur la **Figure III. 4**.

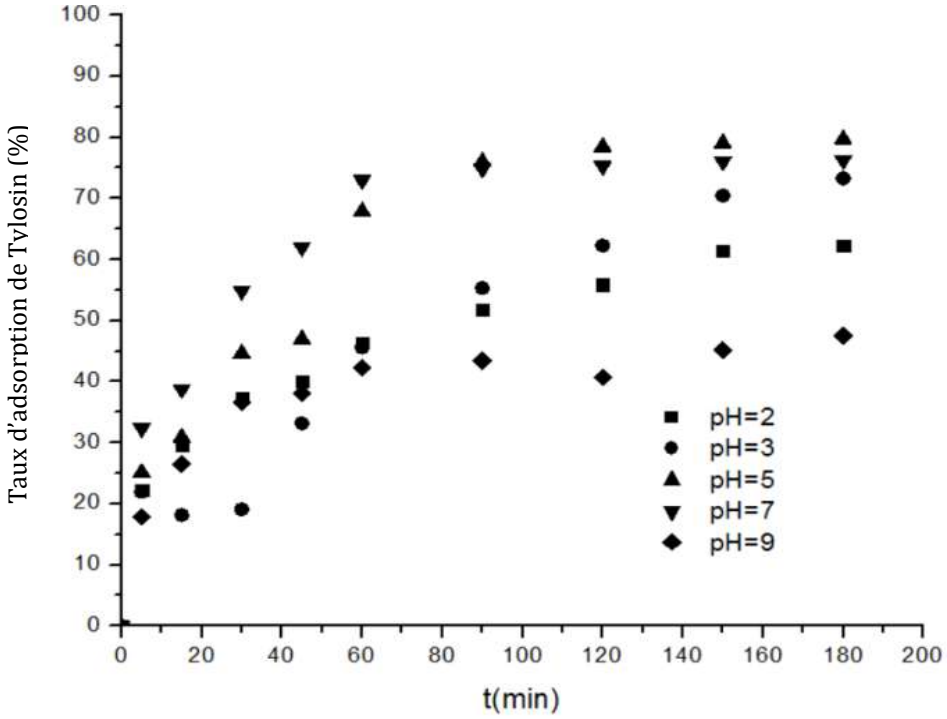



**Figure III. 4** Effet du pH sur le taux d'adsorption de la TYL (concentration de l'adsorbant = 1 $g.L^{-1}$ et concentration initiale de TYL = 10 $mg.L^{-1}$)

Les résultats montrent que le temps d'équilibre et le taux d'élimination de la TYL changent selon le pH initial de la solution. Le taux d'élimination de la TYL augmente légèrement lorsque la valeur du pH diminue de pH 7,0 neutre à un milieu acide pH 5,0. Cependant, le rendement de la sorption diminue légèrement pour un pH acide (pH 3,0) et diminue considérablement pour un pH basique (pH 9,0). A partir de **Figure III. 4**, on constate que la sorption de la TYL, atteint un équilibre après un temps de réaction égal à 120 min et ce pour les pH 5,0 et pH 7,0 et de 150 min pour un pH 2,0, pH 3,0 et pH 9,0. Sachant que le pH zéro d'un adsorbant est le pH auquel la charge à la surface globale est égale à zéro, le point de charge zéro ($pH_{PZC}$) de SBD déshydraté est égale à 3,01 (voir l'**Annexe 3** ) [6]. La charge à la surface du l'adsorbant est positive lorsque le pH <$pH_{PZC}$, alors qu'elle est négative lorsque le pH>$pH_{PZC}$.

Lorsque le pH varie entre (2,0 à 3,01), les molécules de la TYL sont principalement des espèces cationiques dans l'eau et la surface de l'adsorbant est entourée d'ions hydroniums (charge positive), ce qui engendre des forces répulsives qui vont empêcher l'adsorption de la TYL.

Lorsque le pH varie entre 3,01 à 7,0, les ions positivement chargés de la TYL sont toujours l'espèce dominante en solution qui peut être fortement attirée par la surface de l'adsorbant négativement chargée. L'adsorption de la TYL par le SBD peut être accélérer par l'attraction électrostatique existant entre les ions de la TYL chargés positivement et la surface de l'adsorbant chargés négativement. Ceci qui entraine la stabilité des liaisons chimiques qui est garantie par des interactions électrostatiques. Pour un pH qui varie entre (7,0 à 9,0), la concentration relative des espèces de la TYL chargée positivement a diminué et les espèces neutres sont devenues dominantes. En conséquence, les interactions électrostatiques entre l'ion positif de la TYL et l'adsorbant ont diminué, ce qui entraine une diminution de l'adsorption de la TYL par l'adsorbant. Du fait de la constation d'un effet très important à un pH égal à 5,0, le facteur identifié sous le niveau 0 pour le pH a été choisi au voisinage de cette valeur pour le plan d'expérience.

#### III.1.2.2 Effet de la concentration initiale de l'adsorbant

Pour étudier l'effet du dosage de l'adsorbant sur le taux d'adsorption, des expériences ont été effectuées sous différentes concentrations de SBD.

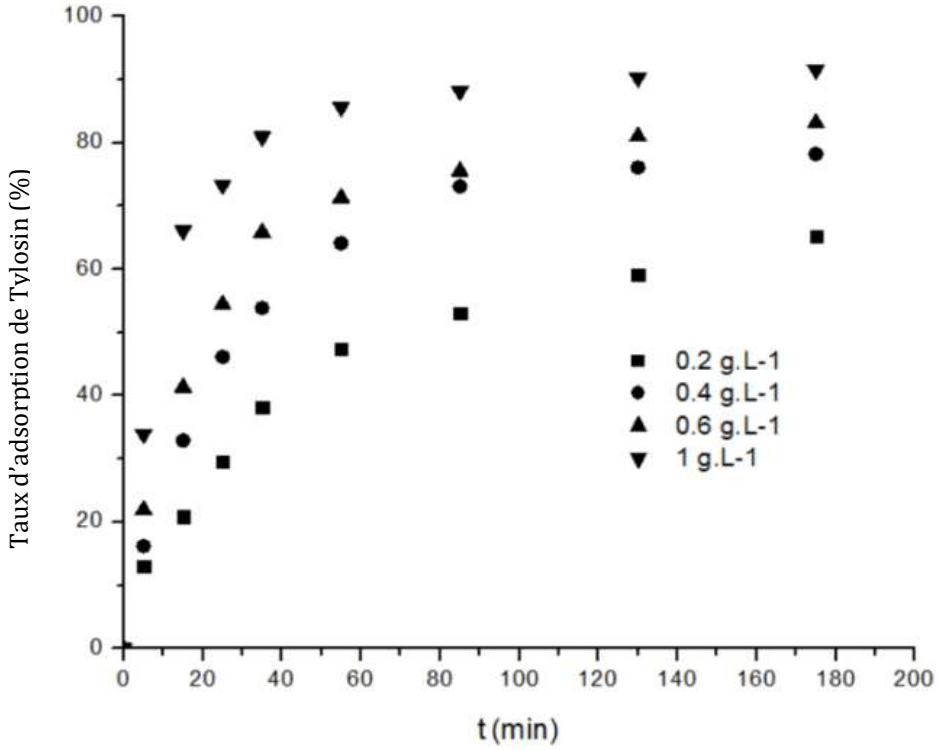



**Figure III. 5** Taux d'adsorption de la Tylosin sous différentes concentrations de l'adsorbant (pH = 5,0 et concentration initiale TYL = 10 mg.$L^{-1}$)

La **Figure III. 5** indique que le taux d'adsorption de la TYL augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de l'adsorbant. Cette augmentation peut être attribuée à celle du nombre de sites adsorbants avec l'augmentation de la concentration initiale de l'adsorbant. On observe aussi qu'une concentration de 1 g.$L^{-1}$ entraîne une élimination proche de 90%. A cet effet, la concentration a été considérée autour de la valeur (de 1 g.$L^{-1}$) comme le facteur identifié par le niveau +1 dans le plan d'expérience.

### III.1.2.3 Effet de la concentration initiale de la Tylosin

Pour déterminer l'effet de la concentration initiale de la TYL sur le taux d'adsorption, des expériences ont été effectuées à un pH=5 et à une concentration initiale de 1 g.$L^{-1}$.

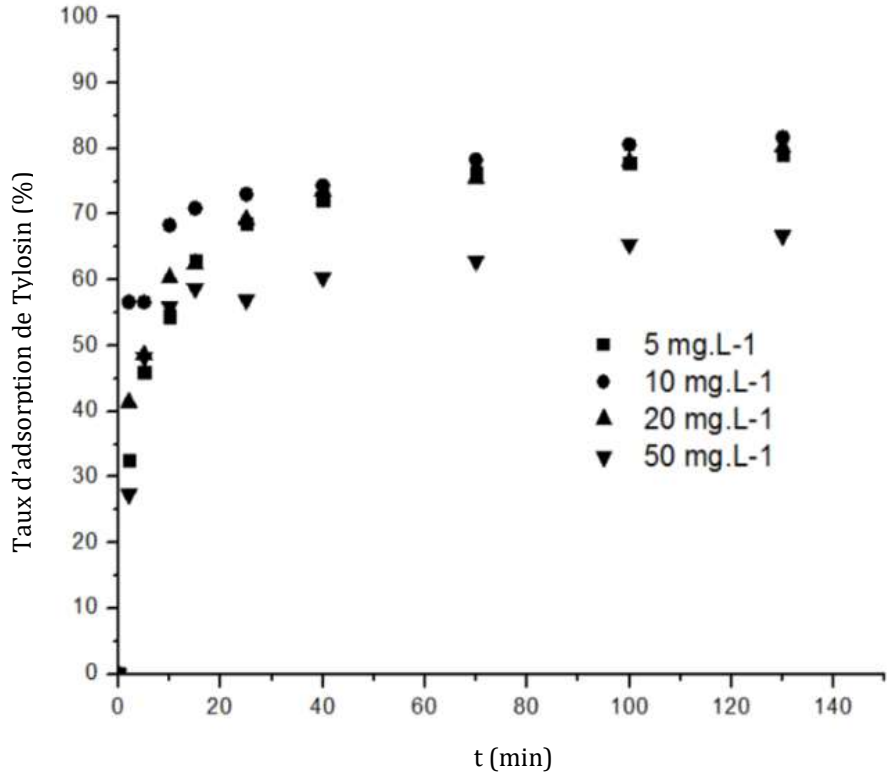



**Figure III. 6** Effet de la concentration initiale de la Tylosin sur le taux d'adsorption

A partir de la **Figure III. 6**, on peut voir qu'il y a une augmentation du taux d'adsorption de la TYL avec l'augmentation de la concentration initiale de TYL de 5 à 10 $mg.L^{-1}$. Un taux d'adsorption maximal a été observé pour une concentration initiale égale à 10 $mg.L^{-1}$. Au-dessus de cette concentration, l'efficacité d'élimination du TYL diminue, probablement en raison de la saturation des sites d'absorption. Comme l'adsorbant possède un nombre déterminé de site de liaison à la surface, l'adsorption de TYL a montré une tendance de saturation pour des concentrations initiales plus élevée à celle de 10 $mg.L^{-1}$. Ces résultats impliquent que le processus d'adsorption dépend fortement de la concentration initiale de la TYL. La concentration optimale pour l'élimination de la TYL est égale à 10 $mg.L^{-1}$. Ce paramètre a été considéré avec la valeur précédente comme le niveau central (0) du plan d'expérience.

### III.1.2.4 Effet du temps de réaction

En **Figure III (4-6)**, l'effet du temps de réaction sur le taux d'adsorption de la TYL est présenté. On observe que l'adsorption de la Tylosin est très rapide dans les vingt premières minutes, puis il diminue progressivement entre 20 à 120 min avant d'atteindre l'équilibre à 150 min. Le taux

d'adsorption rapide du premier intervalle de temps, correspond à la diffusion externe du soluté. En effet, les molécules de la TYL traversent les couches limites situées autour du grain de l'adsorbant avant d'atteindre la surface du solide pour y être adsorbés. Lorsque les sites actifs de la surface extérieure ont atteint la saturation, les ions de la TYL entrent dans les pores et sont adsorbés par les différents groupes fonctionnels dans la surface intérieure de l'adsorbant [7]. Suites aux résultats le facteur a été choisi autour du temps de 120 min comme facteur à niveau +1 dans le plan d'expérience.

### III.1.3 Méthode des Surfaces de Réponses (MSR)

La Méthode des Surfaces de Réponse (MSR) est une combinaison de méthodes statistiques et mathématiques utilisées pour sélectionner les meilleures conditions expérimentales, nécessitant le plus petit nombre d'expériences afin d'obtenir des résultats appropriés [8]. MSR est également utilisée pour déterminer les effets de plus un facteur sur la fonction de réponse, aussi leur importance relative dans un processus donné ainsi que les effets interactionnels de deux variables ou plus qui peuvent également être connus [2].

Pour cette étude, un Plan Composite Centré de quatre variables indépendantes a été appliqué pour étudier l'effet du pH, de la concentration initiale de l'adsorbant, de la concentration initiale de la Tylosine et du temps de réaction sur le taux d'adsorption de la Tylosin comme réponse.

vingt-huit expériences ont été effectuées pour calculer les coefficients du modèle de régression polynomiale de second degré pour quatre variables à cinq niveaux. Le modèle mathématique est un modèle du second degré avec interactions d'ordre deux.

Le modèle mathématique s'écrit

$$Y = b_0 + \sum_i^n b_i X_i + \sum_i^n b_{ii} X_i^2 + \sum_{j>i}^{n} \sum_{i=1}^{n} b_{ij} X_i X_j \qquad \text{(III. 1)}$$

Ou *Y* se réfère à la réponse prédite (Taux d'adsorption), *Xi* est la variable indépendante codifiée, $b_0$ est le terme d'interception, $b_i$ détermine l'influence de la variable *i* dans la réponse (terme linéaire), $b_{ii}$ est un paramètre qui détermine la forme de la courbe (effet quadratique) et $b_{ij}$ correspond à l'effet de l'interaction entre les variables *i* et *j*.

Le taux d'adsorption de la Tylosin (*Y*%) est calculé comme suit:

$$\mathrm{Y}(\%) = \frac{(C_O - C_F)}{C_O}.100 \qquad \text{(III. 2 )}$$

La quantité de Tylosin adsorbée à l'équilibre $q_e$ ($mg.g^{-1}$) est calculée comme suit:

$$qe = \frac{(C_O - Ce).v}{m} \qquad \text{(III. 3)}$$

$C_0$, $C_F$ et $C_e$ sont respectivement les concentrations initiale, finale et à l'équilibre de la TYL.

L'analyse statistique a été réalisée à l'aide du logiciel **MODDE** qui a permis le calcul des coefficients de l'équation d'ajustement du second ordre. Les données ont été analysées par l'analyse de variance (**ANOVA**) ou les valeurs moyennes ont été considérées signifiante lorsque la probabilité $p < 0,05$. En effet, l'adéquation du modèle a été vérifiée en utilisant le test ANOVA.

L'optimisation des quatre paramètres expérimentaux a été réalisée sur la base des informations préliminaires (facteur unique). La gamme expérimentale et les niveaux des variables indépendantes sont répertoriés dans le **Table III. 1**.

**Tableau III. 1** Gamme expérimentale et les niveaux de variables indépendants pour la dégradation de la TYL

| **Variable indépendante** | gamme expérimentale et les niveaux | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | **−α** | **-1** | **0** | **+1** | **+α** |
| pH ($X_1$) | 1,5 | 3 | 4,5 | 6 | 7,5 |
| Concentration de l'adsorbant ($X_2$, g.L$^{-1}$) | 0,25 | 0,5 | 1 | 1 | 1,25 |
| Concentration de Tylosine ($X_3$, mg.L$^{-1}$) | 0 | 5 | 15 | 15 | 20 |
| Temps ($X_4$, min) | / | 5 | 120 | 120 | 177,5 |

α = 2

L'ajustement a permis l'obtention de la solution suivante :

$$Y\% = 88{,}26 + 0{,}57X_1 + 1{,}48X_2 + 6{,}37X_3 + 3{,}46X_4 - 5{,}04X_1^2 - 3{,}20X_2^2 - 4{,}68X_3^2 - 1{,}55X_4^2 - 1{,}93X_1X_2 + 5X_1X_3 - 0{,}35X_1X_4 + 1{,}75X_2X_3 + 0{,}58X_2X_4 - 1{,}17X_3X_4 \quad \text{(III. 4)}$$

Les coefficients au degré 1 du modèle de régression obtenus, confirme que la valeur du pH $X_1$ = 0,57, de la concentration de l'adsorbant $X_2$ = 1,48, de la concentration de la TYL $X_3$ = 6,37 et celle du temps de réaction $X_4$ = 3,46. Les valeurs positives et négatives indiquent respectivement une augmentation ou une diminution de la réponse [9]. L'équation (III. 4) indique que:

- La concentration de la TYL est le facteur le plus influant, la valeur positive de son coefficient indique que la quantité de TYL adsorbée par le SBD est favorable à des concentrations élevées.
- Le temps de réaction est le second paramètre le plus influant ($X_4$= 3,46), la valeur positive de son coefficient indique que la réaction est favorable avec le temps.
- Le dosage de l'adsorbant ($X_2$= 1,48) est le troisième paramètre le plus influent. La réaction est favorable avec l'augmentation de sa concentration.
- Le pH est le paramètre le moins influant comme le ($X_1$=0,57) dans cette réaction.

Les résultats observés et prédits pour l'adsorption de la TYL sont représentés dans le **Tableau III. 2**.

**Tableau III. 2** Plan d'expérience de l'adsorption de TYL par le SBD

| Ordre d'exécution | Incl/Exl | $X_1$(pH) | $X_2$ (dosage de l'adsorbant) | $X_3$(concentration de la Tylosin) | $X_4$(temps) | Taux d'adsorption % | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | Valeur observée | Valeur prédite |
| 23 | Incl | 3 | 0,5 | 5 | 5 | 67,185 | 65,77 |
| 21 | Incl | 6 | 0,5 | 5 | 5 | 60,78 | 61,51 |
| 20 | Incl | 3 | 1 | 5 | 5 | 67,01 | 67,92 |
| 17 | Incl | 6 | 1 | 5 | 5 | 56,15 | 55,91 |
| 19 | Incl | 3 | 0,5 | 15 | 5 | 68,27 | 67,42 |
| 9 | Incl | 6 | 0,5 | 15 | 5 | 83,16 | 83,08 |
| 26 | Incl | 3 | 1 | 15 | 5 | 77,64 | 76,53 |
| 3 | Incl | 6 | 1 | 15 | 5 | 83,29 | 84,52 |
| 8 | Incl | 3 | 0,5 | 5 | 120 | 75,96 | 74,58 |
| 18 | Incl | 6 | 0,5 | 5 | 120 | 68,51 | 68,9 |
| 14 | Incl | 3 | 1 | 5 | 120 | 79,73 | 79,07 |
| 13 | Incl | 6 | 1 | 5 | 120 | 64,88 | 65,64 |
| 15 | Incl | 3 | 0,5 | 15 | 120 | 71,98 | 71,48 |
| 2 | Incl | 6 | 0,5 | 15 | 120 | 86,87 | 85,8 |
| 11 | Incl | 3 | 1 | 15 | 120 | 83,88 | 83,00 |
| 7 | Incl | 6 | 1 | 15 | 120 | 88,89 | 89,57 |
| 1 | Incl | 1,5 | 0,75 | 10 | 62,5 | 64,42 | 66,95 |
| 5 | Incl | 7,5 | 0,75 | 10 | 62,5 | 70,91 | 69,26 |
| 25 | Incl | 4,5 | 0,25 | 10 | 62,5 | 70,81 | 72,49 |
| 6 | Incl | 4,5 | 1,25 | 10 | 62,5 | 79,21 | 78,41 |
| 22 | Exl | 4,5 | 0,75 | 0 | 62,5 | / | / |
| 28 | Incl | 4,5 | 0,75 | 20 | 62,5 | 81,41 | 82,29 |
| 0 | Exl | 4,5 | 0,75 | 10 | 0 | / | / |
| 24 | Incl | 4,5 | 0,75 | 10 | 177,5 | 88,11 | 88,99 |
| 10 | Incl | 4,5 | 0,75 | 10 | 62,5 | 88,45 | 88,26 |
| 30 | Incl | 4,5 | 0,75 | 10 | 62,5 | 88,41 | 88,26 |
| 27 | Incl | 4,5 | 0,75 | 10 | 62,5 | 88,14 | 88,26 |
| 12 | Incl | 4,5 | 0,75 | 10 | 62,5 | 87,9 | 88,26 |
| 4 | Incl | 4,5 | 0,75 | 10 | 62,5 | 88,31 | 88,26 |
| 16 | Incl | 4,5 | 0,75 | 10 | 62,5 | 88,35 | 88,26 |

La comparaison entre les prédictions du modèle et les réponses expérimentales est donnée dans la **Figure III. 7**.

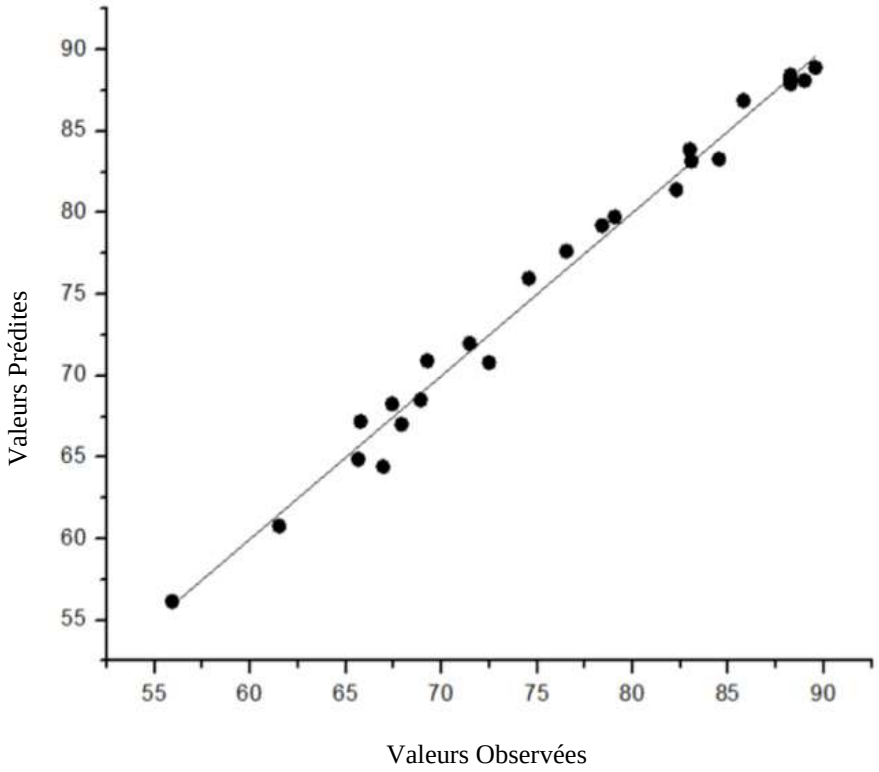



**Figure III. 7** Comparaison entre les prédictions du modèle et les réponses expérimentales

On voit que les valeurs observées (calculées) sont en corrélation avec les prédictions puisque les points sont proches de la première bissectrice. Ceci signifie que le modèle prédit représente bien les valeurs expérimentales.

### III.1.3.1 Analyse des résidus

Pour se convaincre que le modèle du second degré est accepté, le diagramme des résidus est tracé en **Figure III. 8**. Les valeurs des résidus sont faibles et elles sont réparties entre -3 et +2. Les points semblent disposés au hasard sans qu'apparaisse une relation entre les valeurs prédites et les résidus.

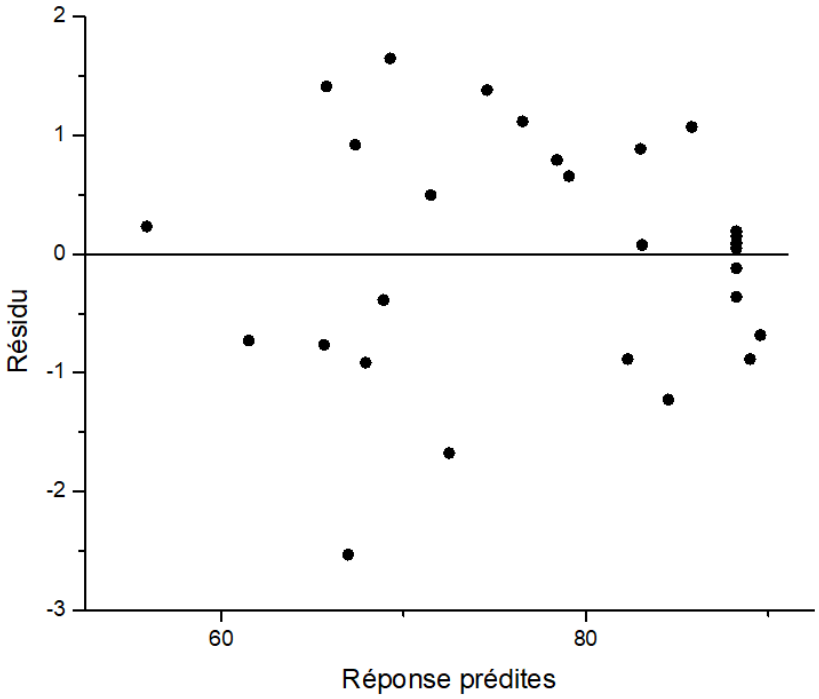



**Figure III. 8** Diagramme des résidus

### III.1.3.2 Analyses statistiques

Afin de tester la solidité du modèle, l'analyse de variance (ANOVA), a été menée et les résultats sont résumés dans le **Tableau III. 3**. L'analyse de variance (ANOVA) est une technique statistique qui subdivise la variation totale d'un ensemble de données en composants associés à des sources spécifiques de variation dans le but de tester des hypothèses sur les paramètres du modèle [10,11]. Les carrés moyens ont été obtenus en divisant la somme des carrés de chaque source de variation par leur degré de liberté. Un niveau alpha ($\alpha$) de 0**,**05 a été utilisé pour déterminer la signification statistique dans toutes les analyses [12]. Les résultats ont été évalués avec des diverses statistiques descriptives telles que la valeur de population (*p*), valeur de Ficher (*F*), le degré de liberté (*df*).

**Tableau III. 3** Analyse de variance ANOVA

| Source | Somme des carrés | Degré de liberté | moyenne des carrés | Valeur de *F* | *Valeur de P* | Remarque |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Model | 2699,22 | 16 | 168,701 | 76,01 | <0,0001 | Significant |
| $A_1$ | 7,98 | 1 | 7,98 | 3,599 | 0,0844 | |
| $A_2$ | 52,67 | 1 | 52,67 | 23,7355 | 0,0005 | Significant |
| $A_3$ | 676,08 | 1 | 676,08 | 304,65 | <0,0001 | Significant |
| $A_4$ | 203,63 | 1 | 203,63 | 91,7591 | <0,0001 | Significant |
| $A_{12}$ | 59,96 | 1 | 59,96 | 27,02 | 0,0003 | Significant |
| $A_{13}$ | 400,05 | 1 | 400,05 | 180,27 | <0,001 | Significant |
| $A_{14}$ | 2,02 | 1 | 2,02 | 0,9102 | 0,36 | |
| $A_{23}$ | 49,36 | 1 | 49,36 | 22,24 | 0,0006 | Significant |
| $A_{24}$ | 5,47 | 1 | 5,47 | 2,46 | 0,14 | |
| $A_{34}$ | 21,86 | 1 | 21,86 | 9,85 | 0,0094 | Significant |
| $A_{11}$ | 644,1 | 1 | 644,1 | 290,24 | <0,0001 | significant |
| $A_{22}$ | 257,82 | 1 | 257,22 | 116,18 | <0,0001 | Significant |
| $A_{33}$ | 325,87 | 1 | 325,87 | 325,87 | <0,0001 | Significant |
| $A_{44}$ | 38,02 | 1 | 38,02 | 17,13 | 0,0016 | Significant |
| Erreur pure | 0,04 | 3 | 0,013 | | | |
| Erreur total | 24,41 | 11 | | | | |
| Résiduel | 27,091 | 13 | 2,08377 | | | |
| Régression, | 2696,61 | 14 | 192,615 | | | |
| Total Corrigé | 2723,7 | 27 | 100,878 | | | |
| | $R^2$=0,990 | $R^2_{adj}$=0,979 | | | | |

Les résultats donnés au **Tableau III. 3**, permet de conclure que les variables indépendantes du modèle quadratique, y compris la concentration de Tylosin ($X_3$), le temps ($X_4$), l'interaction entre le pH et la concentration de TYL ($X_1X_3$), l'effet de second ordre de pH ($X_1^2$), l'effet de second ordre de la concentration d'adsorbant ($X_2^2$) et l'effet de second ordre de la concentration de Tylosine ($X_3^2$) sont des paramètres très significatifs (p <0**,**001). En outre, la concentration de l'adsorbant ($X_2$), l'effet du second ordre de temps ($X_4^2$), l'interaction entre le pH et la concentration de l'adsorbant ($X_1X_2$), l'interaction entre l'adsorbant et la concentration de Tylosin ($X_2X_3$) et entre la concentration de TYL et le temps ($X_3X_4$) sont significatives (p <0,05). On en déduit aussi que l'effet du premier ordre du pH ($X_1$), l'interaction entre le pH et le temps ($X_1X_4$) et l'interaction entre la dose d'adsorbant et le temps ($X_2X_4$) sont insignifiantes.

En **Figure III. 9** est présenté le diagramme de Pareto des effets standardisés à P=0**,**05. Ce diagramme permet de mettre en évidence les facteurs les plus importants par ordre décroissant.

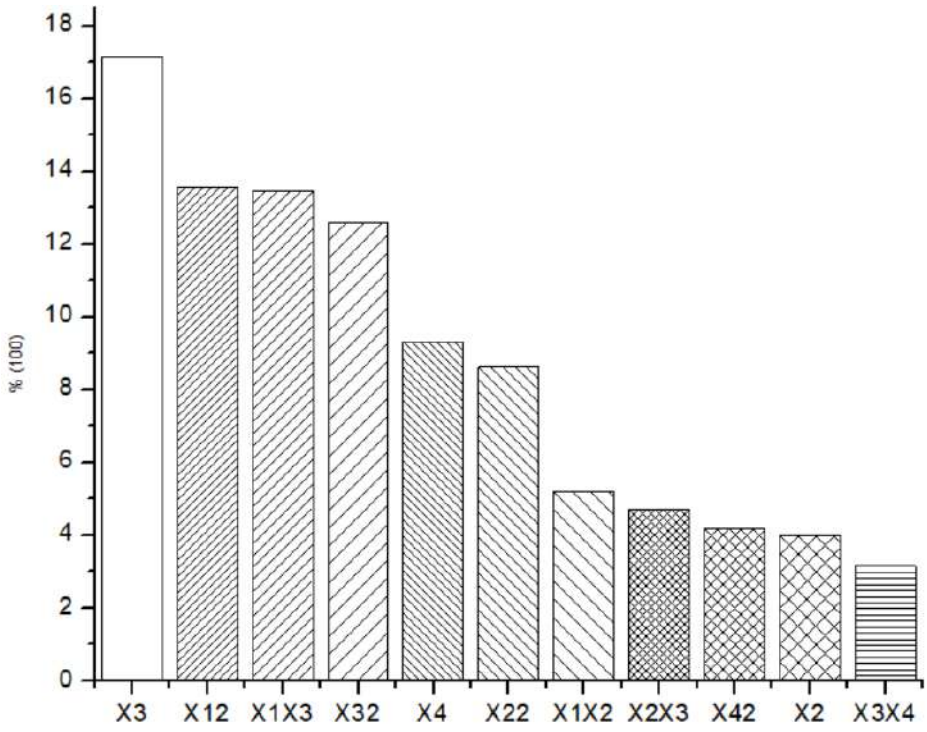



**Figure III. 9** Diagramme de Pareto

### III.1.3.3 Surface de réponse et courbes de niveau

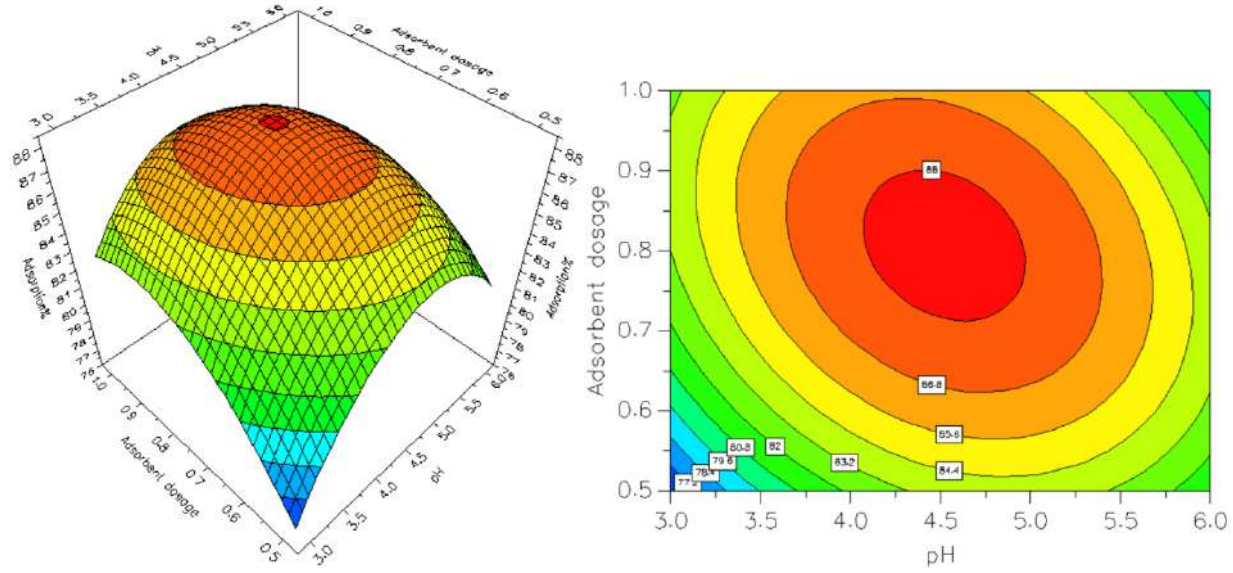
Le logiciel MODDE a été utilisé pour présenter les surfaces de réponse en 3D et les courbes de niveau en (2D). Les surfaces de réponse (3D) et les courbes de niveau (2D) sont des représentations graphiques de l'équation de régression pour optimiser les conditions de réaction. C'est l'approche la plus utile pour révéler les conditions du système réactionnel [13]. Deux réponses sont présentées pour chaque courbe alors que tous les autres réponses sont fixés au point central [14,15].

#### III.1.3.3.a Effet combiné du pH et de la concentration initiale d'adsorbant

La **Figure III. 10** (a1) représente en (3D) l'effet combiné du pH et de la dose d'adsorbant sur le taux d'adsorption de la TYL. Comme on peut le voir sur la figure, il existe une région maximale locale dans une certaine gamme de pH et de concentration d'adsorbant. En outre, le taux d'adsorption de la TYL augmente avec une augmentation du pH. Cependant, on remarque qu'un pH supérieur au niveau optimal entraîne une diminution du taux d'adsorption de la TYL.

On remarque que le taux d'adsorption de TYL augmente avec une augmentation de la dose d'adsorbant et qu'une valeur supérieure au niveau optimal entraine une diminution légère du taux d'adsorption. La légère diminution au-delà de l'optimum peut être due au chevauchement des sites actifs à concentration élevée ainsi qu'à la diminution de la surface effective.

Des informations supplémentaires sont obtenues à partir des courbes de niveau en **Figure III. 10** (a2) représentant l'interaction entre le pH et la concentration de l'adsorbant. Le taux d'adsorption augmente lorsque le pH varie de 3,0 à 5,3 et lorsque la concentration d'adsorbant varie entre 0,50 à 0,96 $g.L^{-1}$. Cependant, le taux d'adsorption diminue lorsque la valeur du pH et la dose d'adsorbant dépassent respectivement 5,30 et 0,96 $g.\ L^{-1}$. On en déduit que l'effet de l'interaction entre le pH et la dose d'adsorbant au-delà de la valeur optimale, ne peut pas améliorer le taux d'adsorption de TYL.



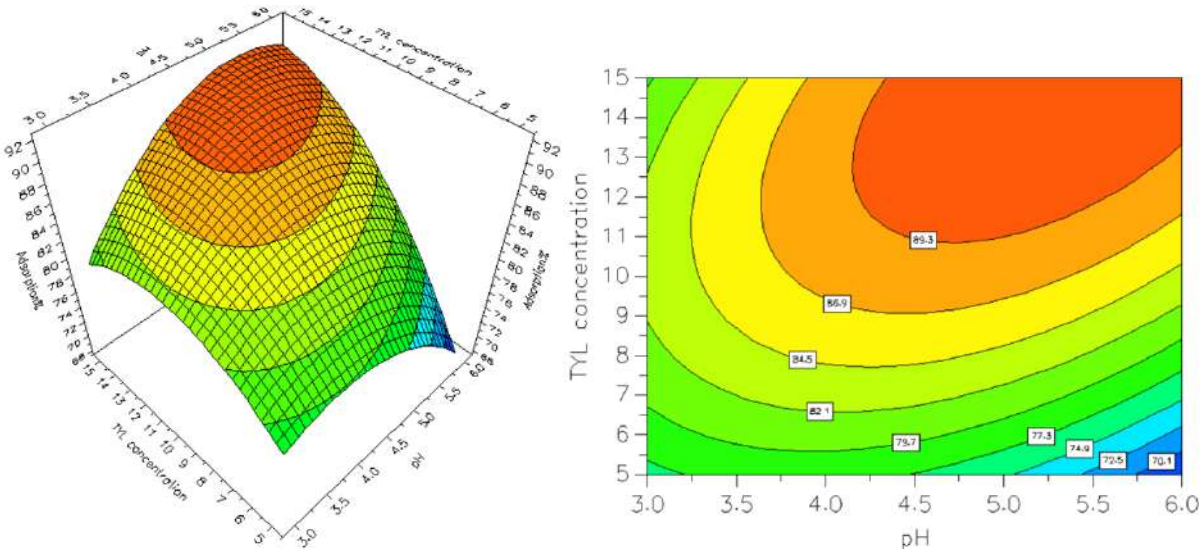

a1 a2

**Figure III. 10** Illustration de l'effet interaction du pH et de la dose d'adsorbant sur le taux l'adsorption de la TYL en 3D (a1) et en 2D (a2)

### III.1.3.3.b Effet combiné du pH et de la concentration initiale de Tylosin

En **Figure III. 11** (a1) est représenté en (3D) l'effet combiné du pH et de la concentration initiale de la Tylosine sur le taux d'adsorption .On y observe une région maximale locale dans une

gamme de pH et de concentration de TYL. La figure indique que quel que soit la valeur de pH, le taux d'adsorption de la TYL augmente avec l'augmentation de la concentration initiale. Cependant, une valeur de concentration initiale supérieure au niveau optimal, entraîne une diminution du taux d'adsorption de la TYL. En effet, l'augmentation de la concentration initiale de TYL fournit une force motrice importante pour que la résistance de transfert de masse soit négligeable, ce qui entraine une augmentation du taux de l'adsorption. Ceci peut également être due à une plus forte l'interaction avec la molécule de la TYL. Par ailleurs, on constate une légère augmentation du taux d'adsorption avec l'augmentation du pH. Cependant, la valeur du pH au-delà du niveau optimal entraîne une diminution du taux d'adsorption. A partir de courbes de niveau de la **Figure III. 11** (a2), on constate une augmentation du taux d'adsorption de TYL lorsque le pH varie de 3,0 à 4,5 et la concentration de TYL varie de 5,0 à 12,6 mg.L$^{-1}$. On en déduit que l'effet d'interaction entre le pH et la concentration de Tylosine au-delà de la valeur optimale peut améliorer le taux d'adsorption.

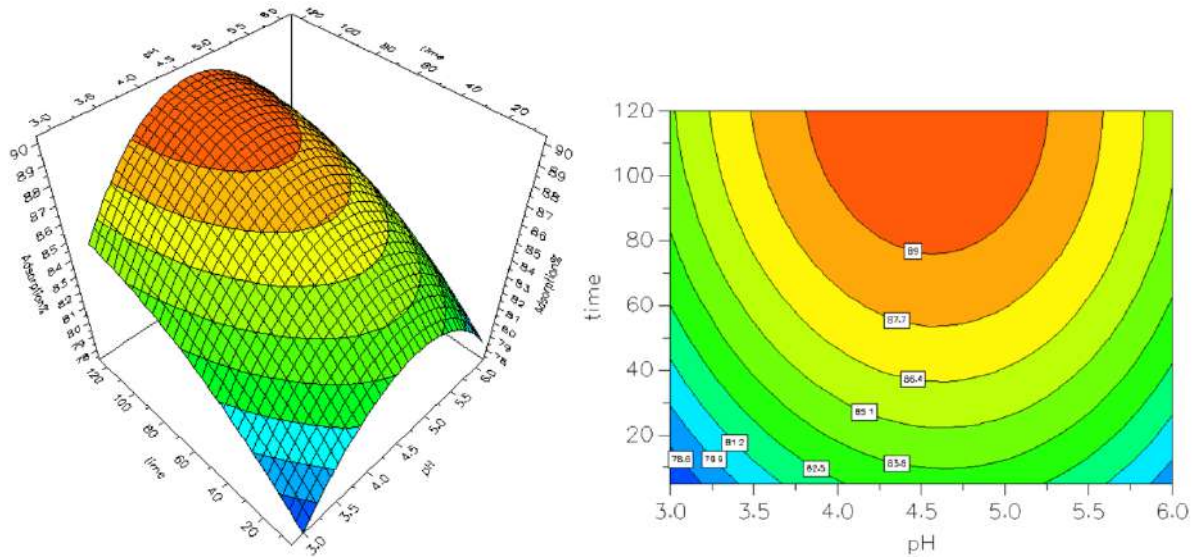



a1 a2

**Figure III. 11** Illustration de l'effet interaction du pH et de la concentration initial de TYL sur le taux l'adsorption de la TYL en 3D (a1) et en 2D (a2)

### III.1.3.3.c Effet combiné du pH et le temps de réaction

En **Figure III. 12** (a1), sont représenté en (3D) l'effet combiné du pH et de temps de réaction sur le taux d'adsorption. A partir de cette figure, on constate une région maximale locale dans un certain intervalle de pH et de temps. A partir de cette figure, on observe que le taux d'adsorption augmente avec l'augmentation du temps de réaction quel que soit la valeur du pH. Plus d'informations peuvent être obtenues à partir des courbes de niveau de la **Figure III. 12** (a2). En effet, elle montre que le taux d'adsorption de TYL augmente lorsque le pH varie de 3,00 à 5,43. Cependant, un pH supérieur au niveau optimal entraîne une diminution du taux d'adsorption de la TYL. On constate sur la **Figure III. 12** (a2) que l'effet d'interaction entre le pH et le temps, au-delà de la valeur optimale de pH ne peut pas améliorer le taux d'adsorption de la TYL.

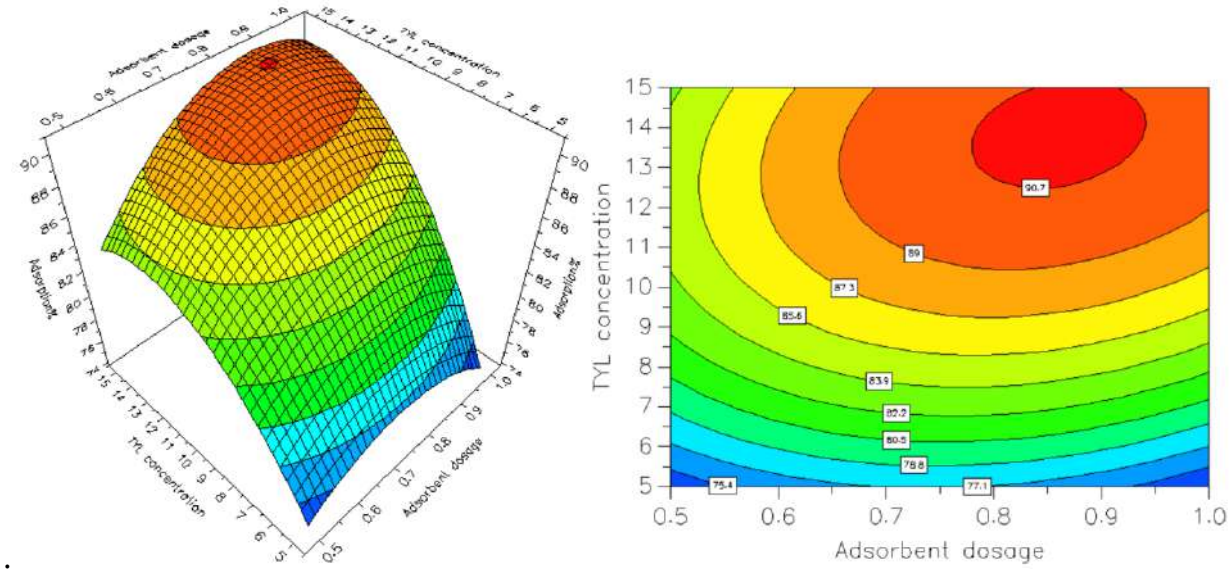



a1 a2

**Figure III. 12** Illustration de l'effet interaction du pH et le temps de réaction sur le taux l'adsorption de la TYL en 3D (a1) et en 2D (a2)

### III.1.3.3.d Effet combiné de la concentration de l'adsorbant et la concentration initiale de la Tylosin

En **Figure III. 13** (a1) est représenté en (3D), l'effet combiné de la concentration de l'adsorbant et la concentration initiale de Tylosine, sur le taux d'adsorption. Cette figure indique clairement que le taux d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de la TYL quel que soit la concentration de l'adsorbant. Cependant, une valeur de concentration initiale de la TYL supérieure au niveau optimal entraîne une légère diminution du taux d'adsorption. Par contre, le taux d'adsorption de TYL augmente légèrement avec l'augmentation de la dose d'adsorbant, et diminue au-delà du niveau optimal. A partir des courbes de niveaux de la **Figure III. 13** (a2), on déduit que l'effet de l'interaction entre la concentration du l'adsorbant et la concentration de la Tylosine au-delà de la valeur optimale, conduit à un taux d'adsorption maximum.

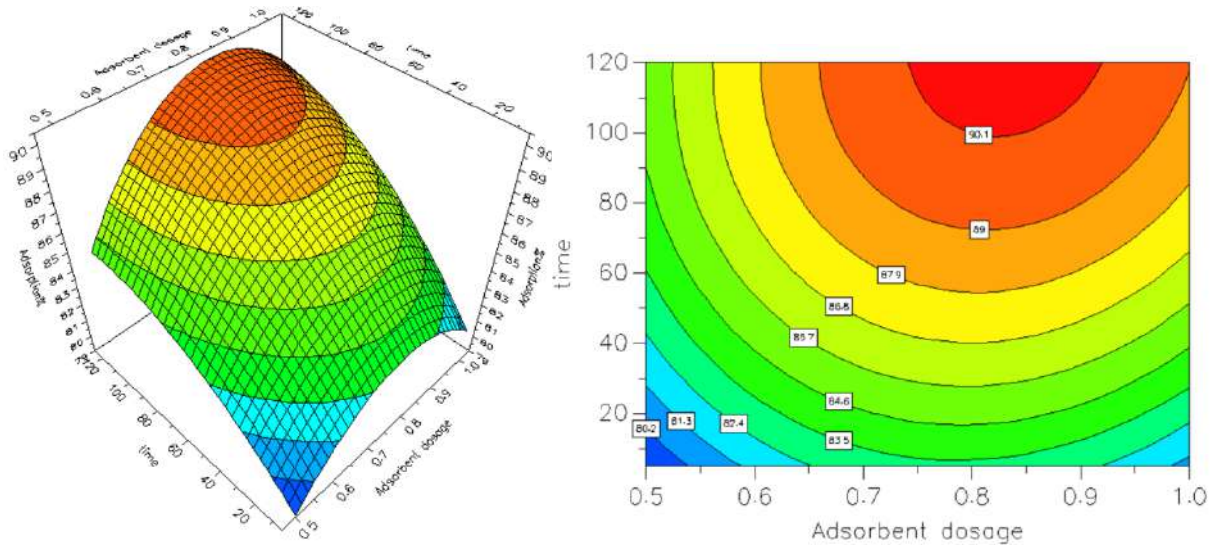



a1 a2

**Figure III. 13** Illustration de l'effet interaction de la concentration de l'adsorbant et la concentration initiale de TYL, sur le taux l'adsorption de la TYL en 3D (a1) et en 2D (a2)

### III.1.3.3.e Effet combiné de la concentration de l'adsorbant et du temps de réaction

En **Figure III. 14** (a1) est représenté en (3D), l'effet combiné de la concentration de l'adsorbant et le temps de réaction de la TYL sur le taux d'adsorption. On remarque une surface maximale locale dans un certain intervalle de concentration d'adsorbant et de temps. On constate aussi que le taux d'adsorption de la TYL augmente avec l'augmentation du temps de réaction, quel que soit la dose d'adsorbant. Par ailleurs, les courbes de niveaux de la **Figure III. 14** (a2), montrent que l'effet de l'interaction entre la concentration de l'adsorbant et le temps, au-delà de la valeur optimale de pH ne peut pas améliorer le taux d'adsorption de la TYL.

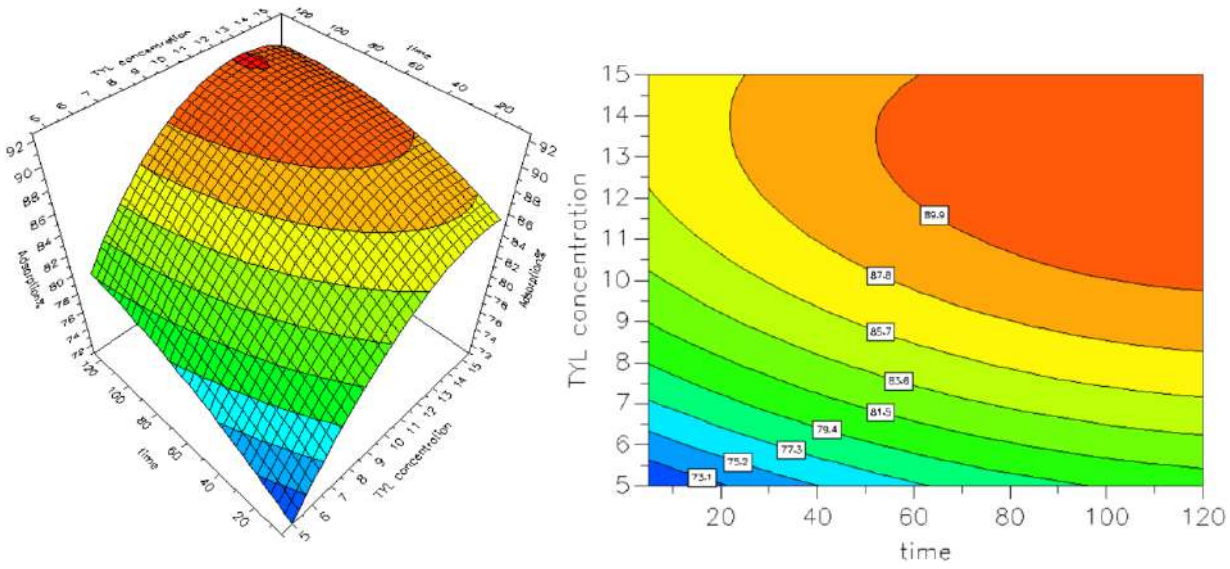



a1 a2

**Figure III. 14** Illustration de l'effet interaction de la concentration de l'adsorbant et le temps de réaction de la TYL sur le taux d'adsorption de la TYL en 3D (a1) et en 2D (a2)

### III.1.3.3.f Effet combiné de la concentration initiale de Tylosin et du temps

L'effet d'interaction de la concentration initiale de TYL et du temps sur le taux de d'adsorption est illustré en **Figure III. 15** (a1). Il en ressort clairement du graphique que le taux d'adsorption de la TYL augmente progressivement avec la concentration initiale de la TYL et le temps. Par ailleurs, les courbes de niveaux de la **Figure III. 15** (a2) montrent que l'effet d'interaction entre la concentration initial de Tylosin et le temps entrainent une augmentation du taux d'adsorption.




f1 f2

**Figure III. 15** Illustration de l'effet interaction de la concentration initiale de TYL et du temps sur le taux l'adsorption de la TYL en 3D (a1) et en 2D (a2)

### III.1.3.4 Condition optimale de l'adsorption de Tylosin

Pour confirmer l'adéquation du modèle de prédiction avec les résultats expérimentaux, une expérience supplémentaire utilisant l'optimum, comme indiqué dans le **Table III. 2** a été effectuée. Le résultat de **Table III. 3** montre qu'il existe un bon accord entre les résultats prédictifs et les résultats expérimentaux. Ce qui donne une haute validité au modèle.

**Table III. 4** Comparaison des valeurs optimales du résultat prédictif et du résultat expérimental

| Paramètres | Valeur optimale | Taux d'adsorption (%) | |
|---|---|---|---|
| | | Valeur prédite | Valeur expérimentale |
| $X_1$ (pH) | 5,05 | 92,85 (%) | 93,1 (%) |
| $X_2$ (Adsorbent dosage) | 0,86 | | |
| $X_3$(TYL concentration) | 14,27 | | |
| $X_4$ (time) | 111 | | |

### III.1.4 Effet de la température

La température est une variable majeure dans le processus d'adsorption. Afin d'étudier l'effet de la température sur le taux d'adsorption de la TYL, la concentration initiale de la TYL, la dose d'adsorbant et le pH ont été fixés à 10 $mg.L^{-1}$, 1 $g.L^{-}1$ et 4,5 respectivement. Les résultats obtenus sont présentés en **Figure III. 16**. La température a été variée de 30 à 70 °C pour un temps de réaction fixé à 120 min.

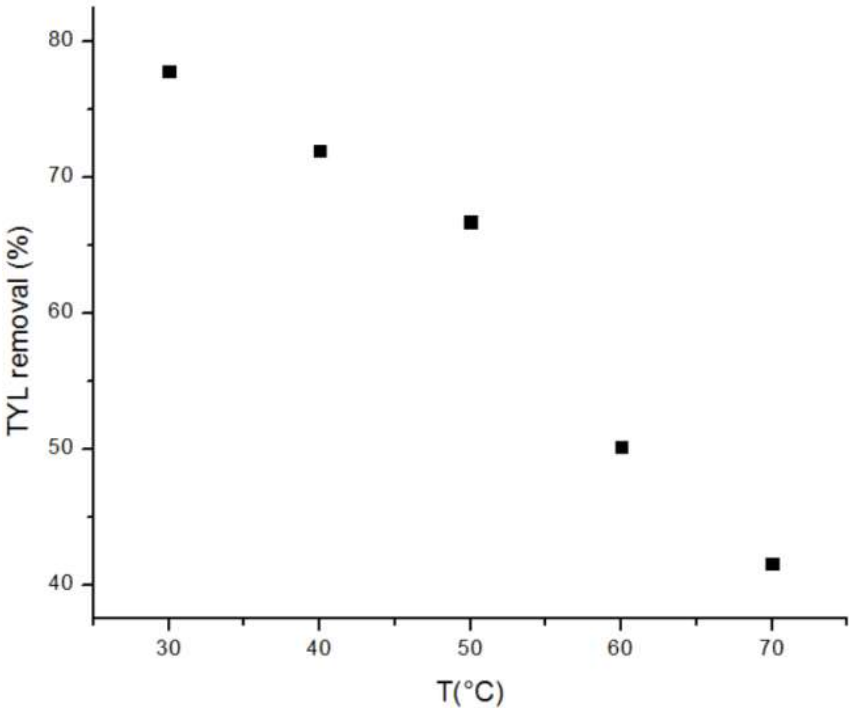



**Figure III. 16** Effet de la température sur la sorption de la Tylosin

La **Figure III. 16**, montre que l'adsorption de la TYL diminue avec l'augmentation de la température, ce qui implique que la température la plus basse est la température la plus favorable pour l'adsorption de TYL.

Pour mieux comprendre le mécanisme d'adsorption de la TYL, une analyse thermodynamique a été effectuée.

### III.1.5 Etude thermodynamique

La **Figure III. 17** montre la représentation linéaire l'équation de Van't Hoff. Les valeurs de $\Delta H^{\circ}$ et $\Delta S^{\circ}$ sont déduites à partir de la pente et de l'intersection de la droite. Elles sont égales respectivement à -50**,**75 kJ·mole$^{-1}$·K$^{-1}$ and -0,147 kJ·mole$^{-1}$.

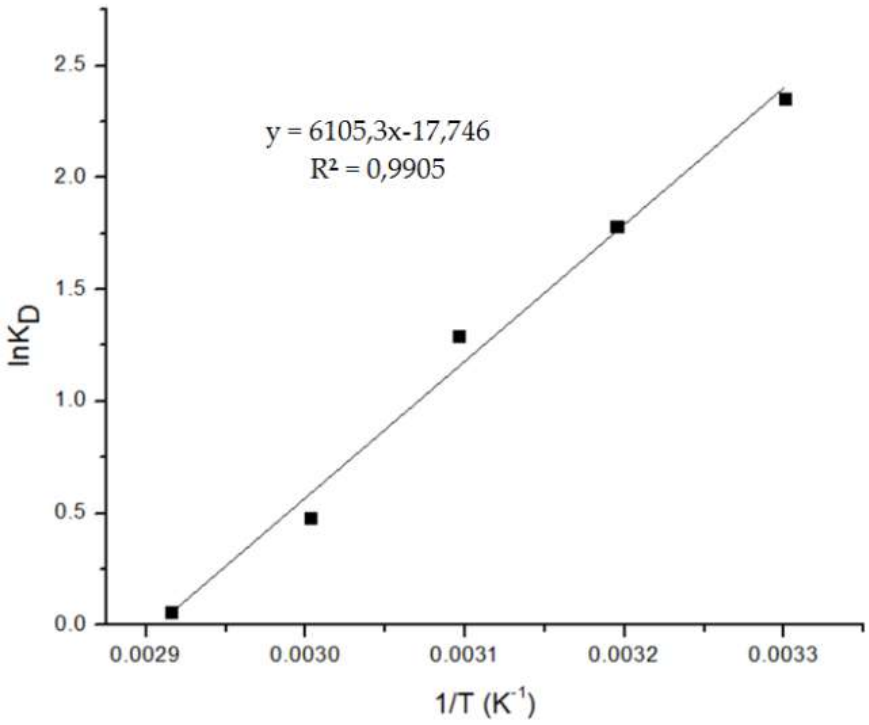



**Figure III. 17** ln $K_D$ en fonction de *1/T* utilisé pour la détermination des paramètres thermodynamiques

Les valeurs calculées de $\Delta G^{0}$ ont été présentées dans le **Tableau III. 5**.

**Tableau III. 5** Paramètres thermodynamiques

| T (K) | $K_D$ (L·g$^{-1}$) | $\Delta G°$ (kJ·mole$^{-1}$) | $\Delta H°$ (kJ·mole$^{-1}$) | $\Delta S°$ (kJ·mole$^{-1}$) |
|---|---|---|---|---|
| 303 | 10,52 | -6,0575 | | |
| 313 | 5,96 | -4,5825 | | |
| 323 | 3,64 | -3,1075 | -50,75 | -0,147 |
| 333 | 1,62 | -1,6325 | | |
| 343 | 1,07 | -0,1575 | | |

La valeur négative de l'enthalpie $\Delta H^{\circ}$ indique que l'adsorption de la TYL est un processus exothermique [16,17]. $\Delta G^{\circ}$ étaient négatives pour toutes les températures et elles augmentent avec l'augmentation de la température, ce qui indique la spontanéité du processus d'adsorption [16]. Cependant, les faibles valeurs négatives de $\Delta G^{\circ}$ et l'augmentation de $\Delta G^{\circ}$ avec la température suggèrent que la température la plus basse pourrait être la température la plus favorable pour l'adsorption de la TYL [17].

### III.1.6 Etudes cinétiques et mécanismes d'adsorption

La cinétique d'adsorption est essentielle pour le traitement des eaux usées car elle fournit les informations nécessaires sur la voie de réaction et pour bien comprendre le processus d'adsorption en termes de constante de vitesse [18].

#### III.1.6.1 Modèle du pseudo-premier ordre: modèle de Lagergreen (1$^{er}$ ordre)

Le premier modèle étudié est le modèle pseudo premier ordre. Les données cinétiques seront calculées et l'applicabilité sera déterminée pour ce cas. Le **Table III. 4** montre les constantes cinétiques du pseudo-premier ordre. On trace log ($q_{eq}$-$q_t$) en fonction du temps pour obtenir $k_1$ et $q_{eq}$ qui sont respectivement la pente et l'ordonnée.

D'après les résultats obtenus du modèle pseudo-premier-ordre, les données expérimentales et les données obtenues par le modèle sont très divergentes. La constante de vitesse a aussi une valeur très faible pour les trois concentrations étudiées. La capacité d'adsorption de SBD augmente

avec l'augmentation de la concentration initiale. Le coefficient de régression $R^2$ ne dépasse pas 0,935. On en déduit que la cinétique d'adsorption ne répond pas au modèle pseudo-premier-ordre.

### III.1.6.2 Modèle du pseudo-second ordre: modèle de Ho et Mckay

Les donnée son maintenant adaptés selon le modèle pseudo deuxième ordre. Ce modèle comme son nom l'indique comporte deux étapes dans le processus d'adsorption.

Le **Table III. 6** montre les constantes cinétiques du pseudo-second ordre pour l'adsorption de la Tylosin**,** les constantes $k_2$ et un $q_{eq}$ sont obtenues à partir de la droite linéaire ou elles représentent respectivement l'ordonnée à l'origine et de la pente respectivement.

**Table III. 6** Constantes cinétiques du pseudo-premier ordre et du pseudo-second ordre pour l'adsorption de la Tylosin

| | | **Pseudo-first ordre** | | | **Pseudo-second ordre** | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_0$ (mg·L$^{-1}$) | $q_e$ (exp) (mg·g$^{1}$) | $q_e$(cal) (mg·g$^{-1}$) | $k_1$ (min$^{-1}$) | $R^2$ | $q_e$ (cal) (mg·g$^{-1}$) | $k_2$ (min$^{-1}$) | $R^2$ |
| 5 | 4,35 | 2,22 | 0,038 | 0,935 | 4,47 | 0,052 | 0,999 |
| 10 | 7,36 | 2,57 | 0,033 | 0,863 | 7,47 | 0,052 | 0,999 |
| 20 | 14,63 | 6,54 | 0,03 | 0,876 | 14,85 | 0,017 | 0,999 |

Les résultats du modèle pseudo-second-ordre, montre que les valeurs théoriques de *qe (cal)* coïncident très bien avec les valeurs expérimentales *qe (exp)* pour toutes les concentrations étudiées. Ceci implique que le modèle du second ordre est en bon accord avec les données expérimentales et peut être utilisé pour expliquer favorablement l'adsorption de TYL sur le SBD. Ce modèle suppose que le taux d'adsorption est proportionnel au nombre carré de sites d'adsorption inutilisé.

Enfin, on peut dire que les modèles cinétiques de pseudo-premier ordre et de pseudo-deuxième ordre ne peuvent pas identifier le mécanisme de diffusion. C'est pour cela que le modèle de diffusion intraparticulaire a été utilisé pour prédire l'étape du contrôle de la vitesse [16].

### III.1.6.3 Modèle de diffusion intra-particulaire (modèle de Wiber et Moris)

Le modèle de diffusion intraparticulaire ou aussi appelé le modèle de Weber et Morris sera maintenant utilisé pour adapté les données. Les résultats de la cinétique de diffusion intraparticulaire pour l'adsorption de Tylosin ont été présentés dans le **Tableau III. 7**. La diffusion intra-particulaire de l'adsorption de la TYL est montrée dans la **Figure III. 18**. La courbe n'est pas linéaire et par conséquent le processus d'adsorption est gouverné par plusieurs mécanismes. En effet, la première partie de la courbe correspond à une adsorption sur la surface externe ou une adsorption instantanée [7]. La deuxième partie est une étape d'adsorption progressive ou la diffusion intra particulaire est l'étape déterminante [19]. Ces résultats impliquent que lors de la première étape, la quantité de TYL adsorbée est plus importante au début de processus d'adsorption alors que l'effet de la couche limite semble faible, Par la suite, le taux de diffusion intra-particulaire est devenu lent et l'effet de couche limite a augmenté [20]. La capacité de l'adsorbant est alors épuisée et le processus d'adsorption est contrôlé par la vitesse de l'absorbât transporté à partir de l'extérieur vers les sites intérieurs (micropores) de l'adsorbant.

**Tableau III. 7** Cinétique de diffusion intraparticulaire pour l'adsorption de TYL

| **Concentration** ($mg \cdot L^{-1}$) | $k_{diff}$ ($mg \cdot g^{1} \cdot min^{0,5}$) | | $C$ | | $R^2$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $k_{diff1}$ | $k_{diff2}$ | $C_1$ | $C_2$ | $R_1$ | $R_2$ |
| 5 | 0,567 | 0,111 | 1,243 | 3,151 | 0,994 | 0,872 |
| 10 | 0,801 | 0,131 | 3,398 | 5,894 | 0,925 | 0,973 |
| 20 | 1,582 | 0,240 | 5,536 | 11,852 | 0,910 | 0,985 |

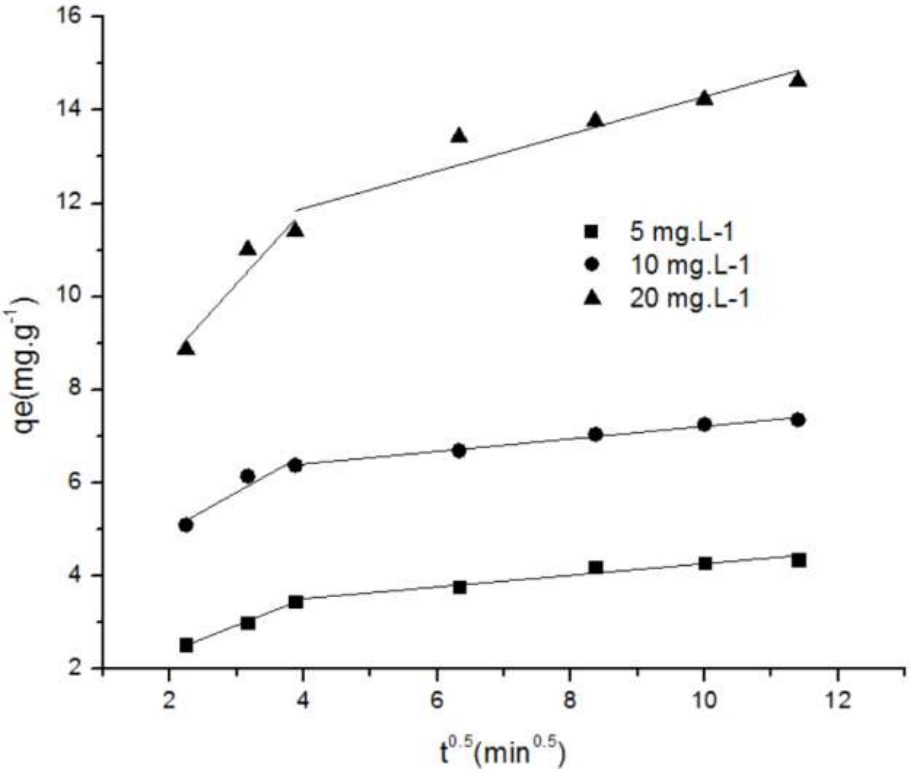



**Figure III. 18** Diffusion intra-particulaire

### III.1.7 Isothermes d'adsorption

La **Figure III. 19** montres l'isotherme d'dsorption du TYL sur le son de blé déshydraté. Ces résultats indiquent une forme de type L selon. Cette forme d'isotherme est du type Langmuir normal, indique qu'il n'y a pas de forte compétition entre le solvant et la TYL pour occuper les sites d'adsorption. Dans ce cas l'adsorption du solvant est faible et celle du soluté sur le solide se fait en monocouche.

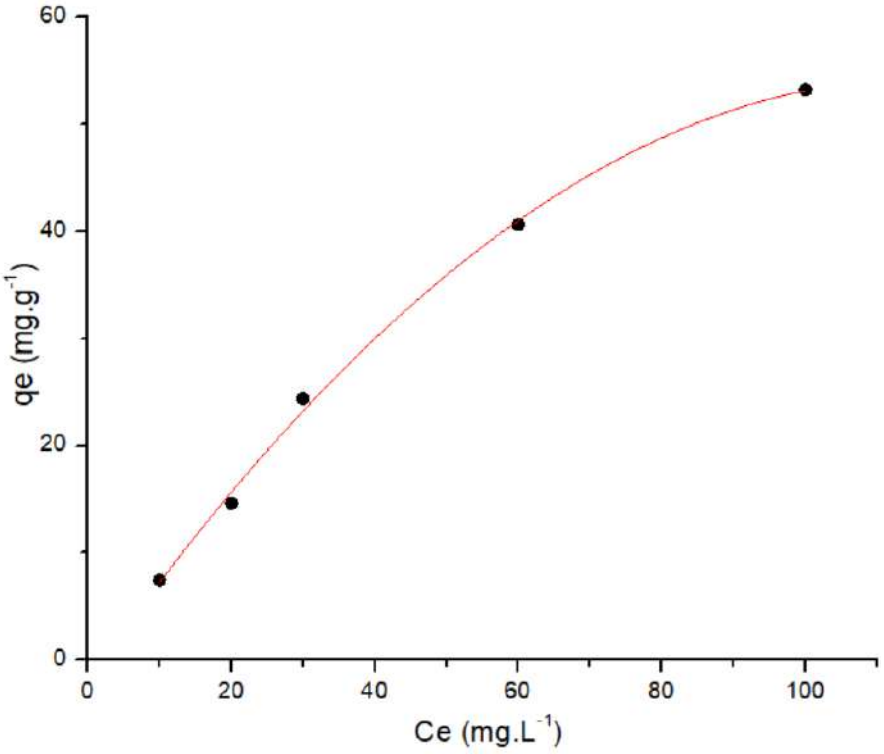



**Figure III. 19** Isotherme d'adsorption de TYL sur le SBD

L'interprétation de cette courbe doit s'effectuer avec les modèles pour l'adsorption. A savoir parmi les plus courants soit Langmuir, Freundlich et Temkin. Il faut linéariser les équations pour obtenir des droites dont la régression linéaire donnera une évaluation de la concordance avec un modèle donné. La régression linéaire la plus près de 1 sera le modèle choisi qui décrira le mécanisme d'adsorption.

### III.1.7.1 Isotherme de Langmuir

Le modèle de Langmuir est donné par l'équation

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}\, b} + \frac{C_e}{q_{max}} \qquad \text{(III. 5)}$$

La courbe à tracer est donc, $\frac{C_e}{q_e}$ en fonction de $C_e$ (voir la **Figure III. 20**). On obtient une droite de pente $\frac{1}{q_{max}\, b}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{q_{max}}$. Ainsi, on peut déterminer la capacité maximale d'adsorption $q_{max}$ et la constante de Langmuir *b*. Les paramètres calculés d'isotherme de Langmuir pour l'adsorption de Tylosin sur le SBD sont présenté dans le **Tableau III. 8**.

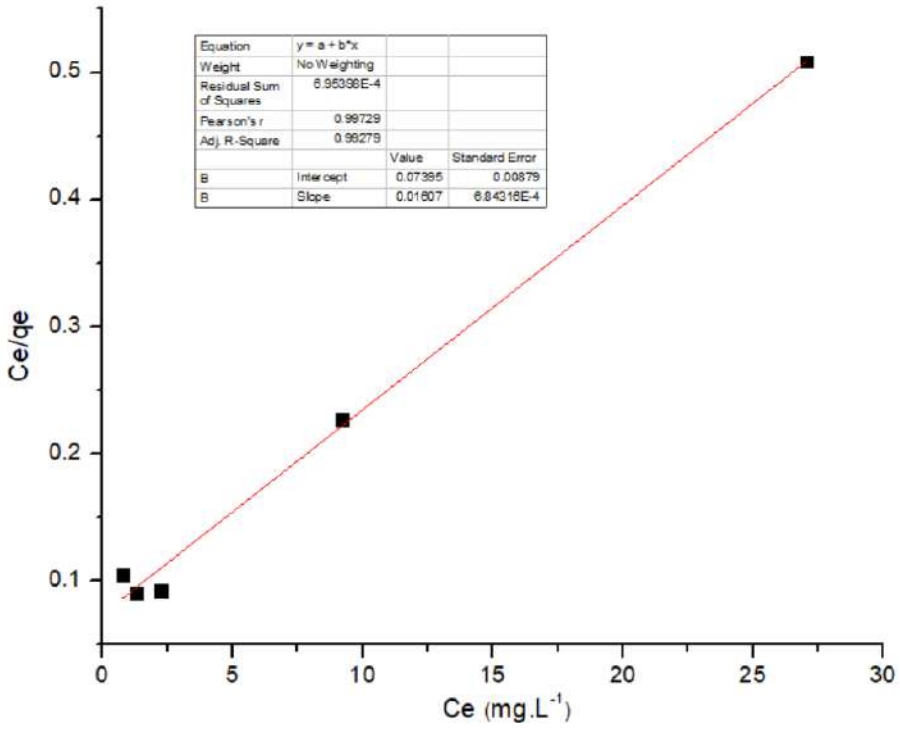



**Figure III. 20** Isotherme de Langmuir linéarisé pour l'adsorption de TYL par le SBD

La nature favorable de l'adsorption peut être exprimée en fonction du facteur de séparation adimensionnel d'équilibre, qui est défini par :

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_e} \quad \text{(III. 6)}$$

Les valeurs de $R_L$ indiquent le type d'isotherme comme étant irréversible ($R_L = 0$), favorable ($0 < R_L < 1$), linéaire ($R_L = 1$) ou non favorable ($R_L > 1$).

Les valeurs de $R_L$ sont présentées dans la **Figure III. 21**.

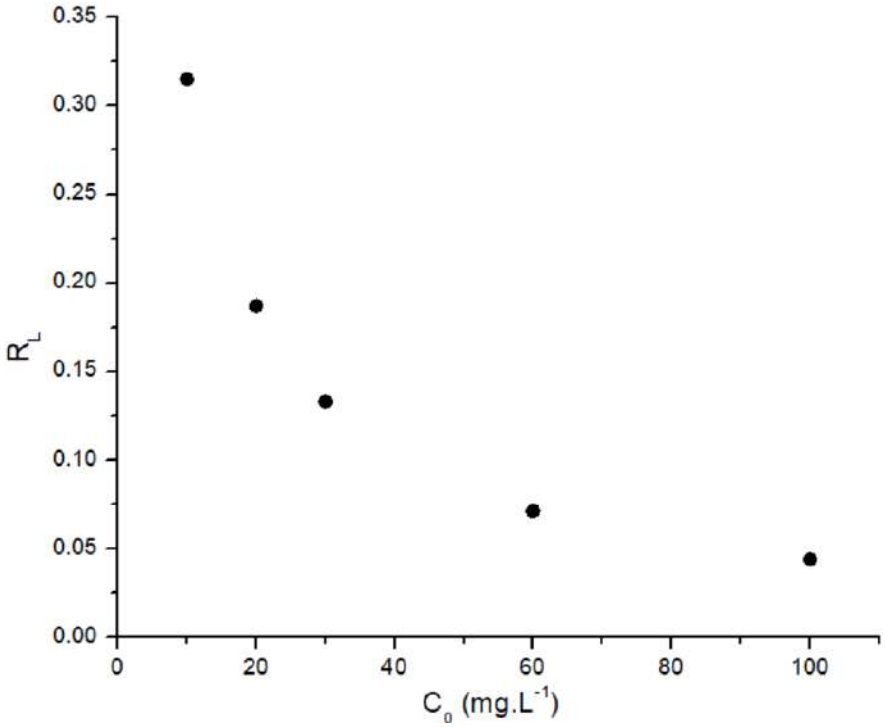



**Figure III. 21** Variation du facteur de séparation $R_L$ en fonction de la concentration initiale de la TYL

Les facteurs de séparation sans dimension calculés pour l'adsorption de TYL sur le son de blé déshydraté sont compris entre 0,04 et 0,31, ce qui indique que le processus d'adsorption est favorable. L'adsorption devient plus favorable à mesure que la concentration initiale en TYL augmente. La présence plus importante de molécules de TYL favorise l'adsorption sur le SBD.

### III.1.7.2 Isotherme de Freundlich

Le modèle de Freundlich est donné par l'équation

$$qe = k_f C_{eq}^{\frac{1}{n}} \quad \text{(III. 7)}$$

En linéarisant, on obtient :

$$\ln(q_e) = \ln(k_f) + \frac{1}{n}\ln(C_{eq}) \quad \text{(III. 8)}$$

Ou $1/n$ représente la pente et *ln* $k_f$ l'ordonnée à l'origine. La courbe est présentée à la **Figure III. 22**. Les paramètres calculés d'isotherme de Freundlich pour l'adsorption de Tylosin par le SBD sont présenté dans le **Tableau III**,**8**.

### III.1.7.3 Modèle de Temkin

Le modèle de Temkin est donné par l'équation

$$q_e = \frac{RT}{B_T}\ln(K_T C_e) \quad \text{(III. 9)}$$

En linéarisant, on obtient :

$$q_e = B\ln(K_T) + Bln(C_e) \quad \text{(III. 10)}$$

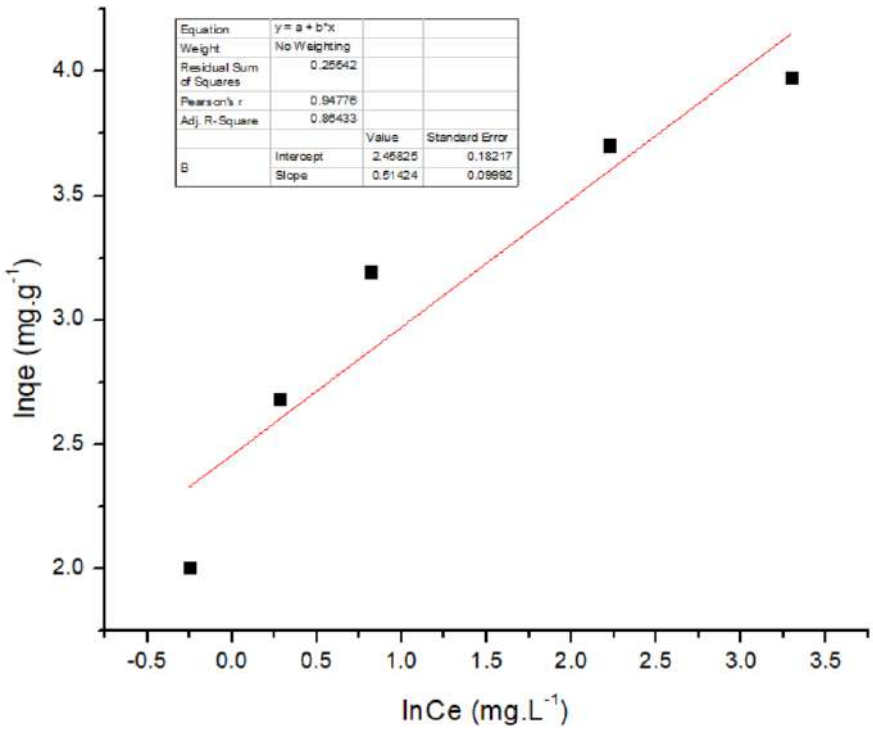



**Figure III. 22** Isotherme de Freundlich linéarisé pour l'adsorption de TYL sur le SBD

Avec, $B = (\frac{RT}{b_T})$, $B$ est une constante liée à la chaleur d'adsorption, La courbe est présentée à la **Figure III. 23**. Les paramètres calculés de isotherme de Temkin pour l'adsorption de Tylosin sur du son de blé déshydraté sont présenté dans le **Tableau III, 8**.

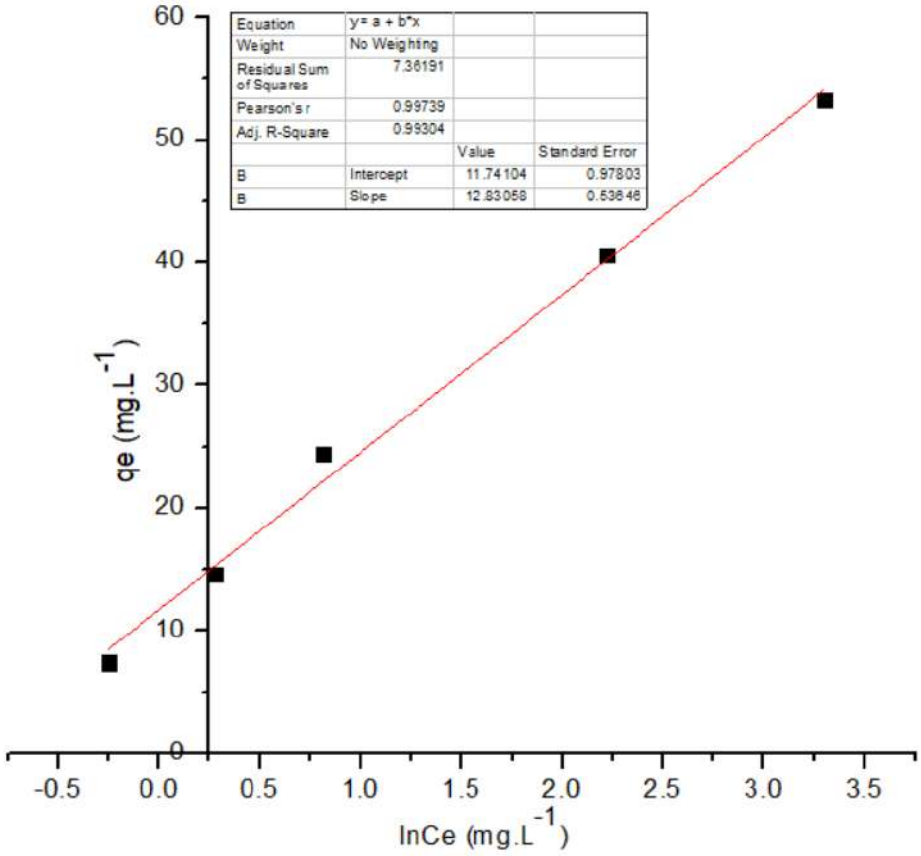



**Figure III. 23** Isotherme de Temkin linéarisé pour l'adsorption de TYL sur le SBD

**Tableau III. 8** Constantes d'isothermes pour l'adsorption de la Tylosin sur le Son de Blé Déshydraté avec les coefficients de corrélation

| Langmuir | Freundlich | Temkin |
|---|---|---|
| $q_{max}$=62,22 mg.g$^{-1}$ | $k_f$=11,58 mg.g$^{-1}$ | $K_T$=1,06 L.mg$^{-1}$ |
| $b$ =0,2173 L.mg$^{-1}$ | $1/n$=0,51 | $B_T$=0,193 kJ.mol$^{-1}$ |
| $R^2$=0,97 | $R^2$=0,947 | $R^2$=0,993 |

Le **Tableau III. 8** montres les constantes d'isothermes pour l'adsorption de la Tylosine sur son de blé déshydraté avec les coefficients de corrélation. L'adsorption de TYL par le SBD suit le modèle de Langmuir, ce modèle est le mieux approprié à la description du processus d'adsorption car il a la régression linéaire la plus élevée ($R^2$=0,997). Ceci indique que l'adsorption de la TYL sur la surface du Son de Blé Déshydraté est homogène. Ce modèle permet de prédire le nombre de molécule d'adsorbat pour couvrir le solide avec une simple couche moléculaire.

On note aussi que le modèle de Temkin peut décrire aussi le processus d'adsorption ($R^2$=0,993). La chaleur d'adsorption $B_T$ calculée est de 12,83. Cette valeur est positive, ce qui implique que la réaction d'adsorption est exothermique.

Le modèle de Freundlich décrit le processus d'adsorption d'une manière satisfaisante ($R^2$=0,947). La constante de Freundlich 1 / n est égale à 0,51, ce qui indique que l'adsorption de Tylosin était favorable dans les conditions expérimentales étudiées.

### III.1.8 Performance de la régénération

La performance de la régénération d'un adsorbant est un aspect important dans le développement des procédés de séparation. Pour cela, la réutilisation du SBD a été examinée pour quatre séries consécutives. En premier lieu, l'adsorbant saturé a été séparé de la solution traité par une filtration sous vide et a été agité à une vitesse de 200 tr/min pendant 60 min dans une solution désorbante ($H_2SO_4$ 0,5 M, 40 mL), suivi d'un lavage à avec de l'eau double-distillé. Les rendements d'adsorption / désorption obtenus après quatre cycles sont présentés sur la **Figure III. 24**.

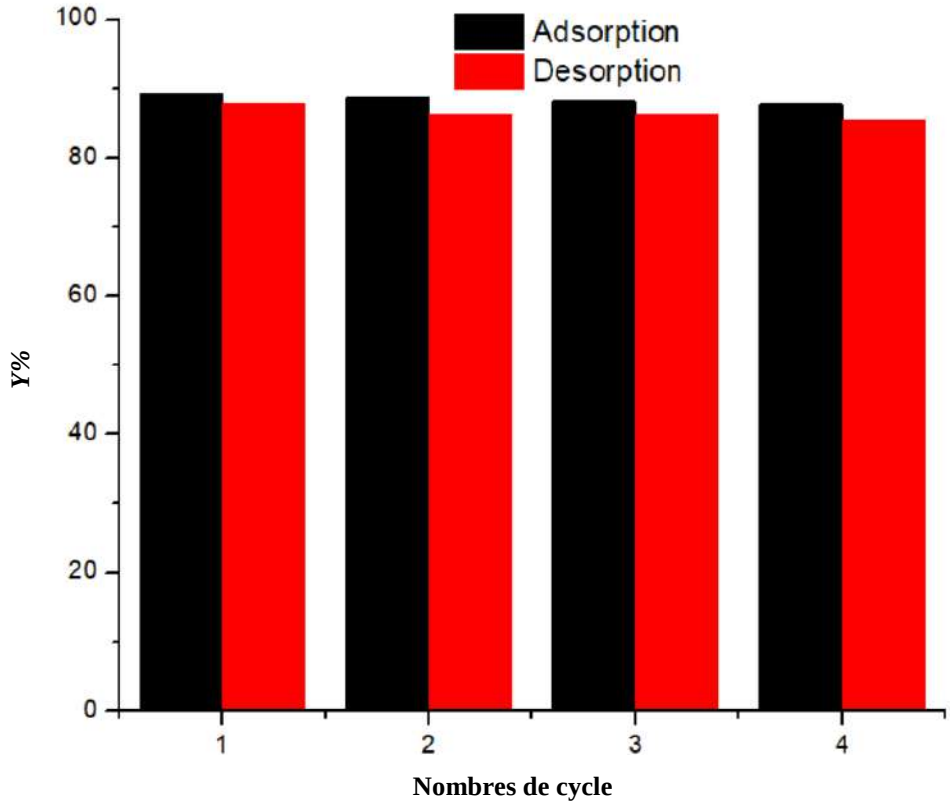



**Figure III. 24** Performances d'adsorption / désorption des adsorbants pour 4 cycles répétés

Après quatre cycles, on constate que la performance du son de blé déshydraté à l'élimination de TYL est consistent et que l'efficacité de la régénération de l'adsorbant est stable.

Ces résultats montrent que l'adsorbant synthétisé est très intéressant et peut être utilisé dans les processus industriels comme alternative aux charbons commerciaux.

### III.1.9 Conclusion

Un plan composite centré à quatre facteurs a été utilisé pour optimiser le taux d'adsorption de la Tylosin par le Son de Blé Déshydraté. La méthodologie des surfaces des réponses a été utilisée avec succès pour déterminer la signification des facteurs étudiés à différents niveaux au cours du processus d'adsorption. Les résultats ont montré que la concentration initiale de TYL était le facteur le plus influent sui par le temps, suivi par la dose d'adsorbant et le pH. Le modèle mathématique obtenu montre que les effets d'interactions principaux qui influencent l'efficacité du procédé sont: l'interaction pH et la concentration initiale de TYL, l'interaction pH et la concentration initiale de l'adsorbant, l'interaction concentration de l'adsorbant avec la concentration initial de TYL et l'interaction concentration initial de TYL avec le temps. Les conditions optimales trouvées pour le procédé d'adsorption de TYL par le Son de Blé Déshydraté étaient : une valeur du pH de 5**,**05, la dose d'adsorbant de 0,86 g $L^{-1}$, la concentration initiale de TYL de 14,27 $mg.L^{-1}$ et le temps de réaction de 111 minutes. Dans les conditions optimisées, l'efficacité d'élimination de TYL s'est approchée de 93,1%. L'analyse thermodynamique a montré que le processus d'adsorption de TYL était spontané et exothermique. La modélisation du phénomène d'adsorption de TYL sur le Son de Blé Déshydraté selon les modèles de Langmuir, de Freundlich et de Temkin a été étudiée. En se basant sur les coefficients de corrélation $R^2$ relatifs à la linéarité des droites des isothermes d'adsorption, le processus d'adsorption de TYL sur le Son de Blé Déshydraté suit le modèle de Langmuir. Les résultats de la performance de régénération ont montré que l'adsorbant synthétisé est très intéressant et peut être utilisé dans les processus industriels comme alternative aux charbons commerciaux.

## III.2 Partie photo-Fenton

Avant d'aborder l'étude de traitement de Tylosin par le procédé photo-Fenton des études préliminaires ont été effectuées pour l'obtention d'informations sur le système homogène de référence qui utilise le fer dissous.

### III.2.1 Etudes préliminaires

#### III.2.1.1 Stabilité du TYL en présence du peroxyde d'hydrogène $H_2O_2$ et en l'absence du catalyseur

L'évolution des concentrations de la TYL en présence de $H_2O_2$ est effectuée pendant un temps de réaction de 240 min. Les résultats obtenus (**Figure III. 25**) montrent que $H_2O_2$ seul ne dégrade quasiment pas la TYL durant le temps de réaction.

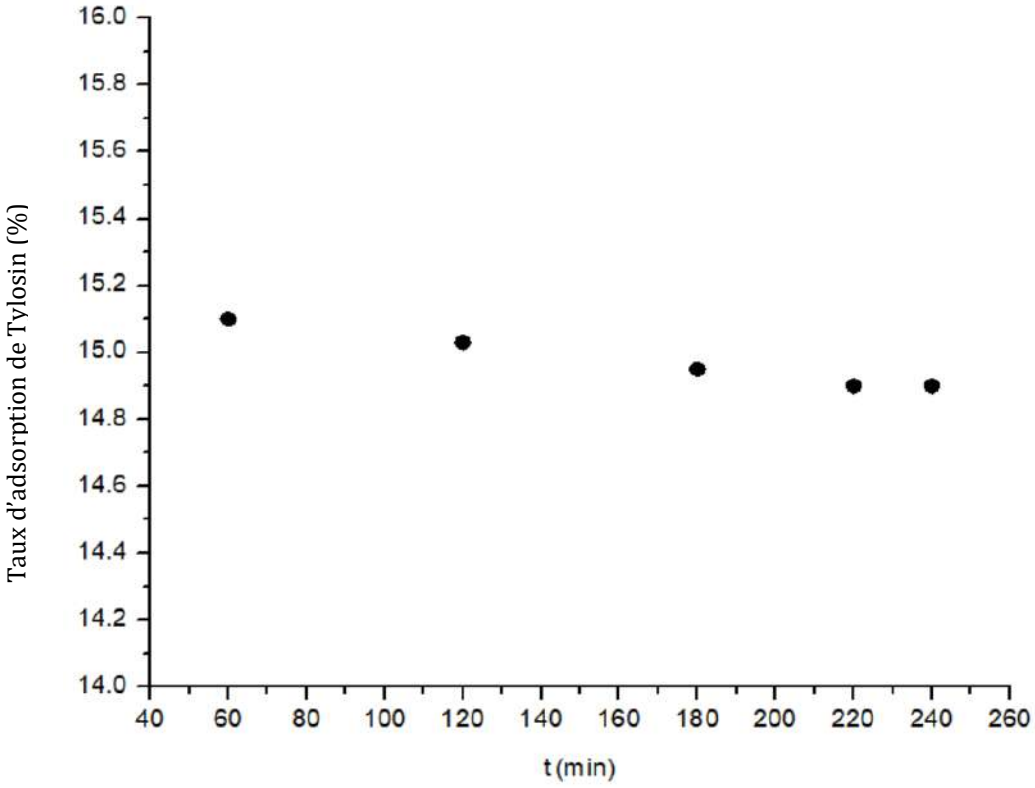



**Figure III. 25** Evolution de concentration de TYL (15. mg.$L^{-1}$) en présence du $H_2O_2$ (0,1 Mol. $L^{-1}$) et du l'absence de catalyseur, sachant que le pH (2,9), T libre

### III.2.1.2 Influence du rayonnement UV/visible

La photolyse de la TYL en présence et en absence de $H_2O_2$ a été effectuée pendant un temps de réaction de 240 min. Les résultats obtenus sont présentés dans la **Figure III. 26**.

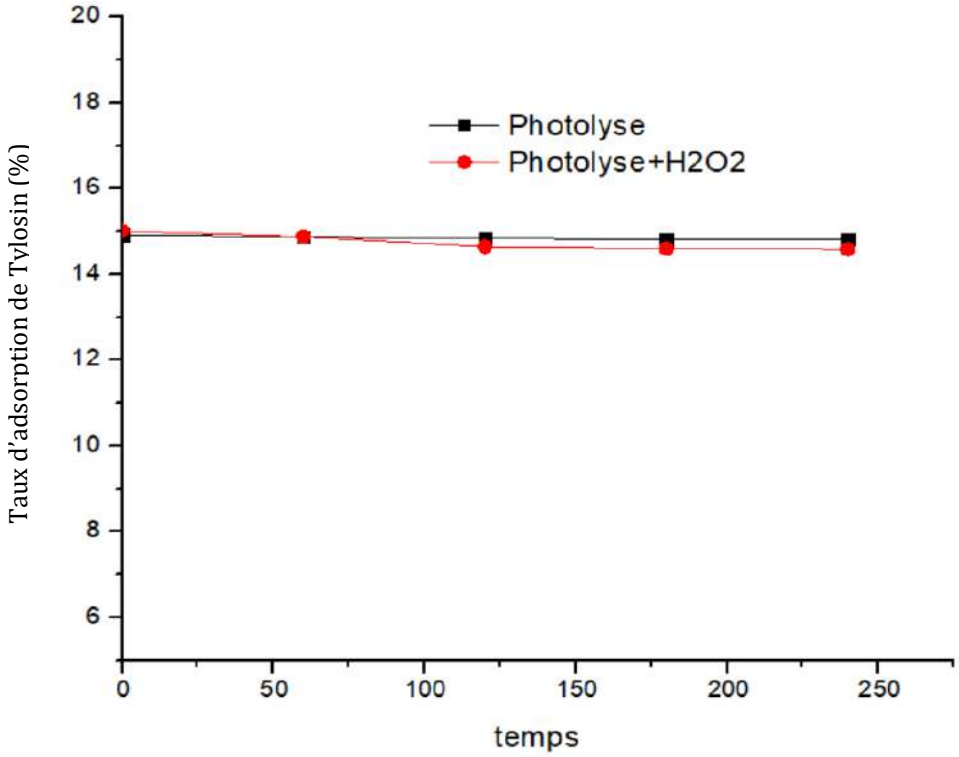



**Figure III. 26** La photolyse de la TYL en présence et en absence de H2O2. Concentration de TYL (15. mg.L-1), $H_2O_2$ (0,1 Mol. $L^{-1}$) et pH (2,9)

On constate que la minéralisions de la TYL par la photolyse et par la photolyse en présence de $H_2O_2$ est presque nulle (< 3%). Cette expérience que l'effet de la photocatalyse et de la photocatalyse en présence du peroxyde d'hydrogène à la minéralisation de TYL est quasiment négligeable.

### III.2.2 Etude de l'effet des variables par la méthodologie des plans d'expériences

#### III.2.2.1 Performance du système photo-Fenton

La performance du système photo-Fenton dépend de différentes variables telles que le pH, la concentration en fer et le dosage de peroxyde d'hydrogène [21]. Évidemment, définir les niveaux optimaux de ces trois variables nécessiterait un grand nombre d'expériences. Pour simplifier l'analyse expérimentale, les rôles de ces variables dans le processus a été déterminé.

Il est bien connu que la réaction de Fenton dépend fortement de la concentration en ions ferreux. Certaines études ont rapporté qu'une augmentation de la concentration en ions Ferreux (III) augmente le taux de dégradation par la suite, sans valeur optimale [22]. Cependant, cela n'a pas été confirmé par d'autres études[23]. Il est possible d'existence une concentration catalytique limitante de $Fe^{2+}$ au-dessus de laquelle la vitesse de la réaction n'augmente pas ou diminue. Cependant, l'hypothèse d'application d'une quantité optimisée de catalyseur est très importante puisque l'un des principaux inconvénients associé à la réaction photo-Fenton homogène est la formation de grandes quantités des boues contenant des métaux à la fin du processus [24]. Une telle boue ne fournit pas seulement un impact négatif sur l'environnement, mais aussi implique des coûts supplémentaires [25].

Le pH de de la solution est toujours l'un des facteurs cruciaux affectant les taux de dégradation. Une activité catalytique maximale a été observée autour de pH = 2,8 [26,27]. Cette activité diminue drastiquement avec une augmentation ou une diminution du pH. Pour les pH plus élevés, une faible activité catalytique est détectée en raison de la diminution des espèces de fer libre due à la précipitation d'oxyhydroxyde ferrique, à la formation de différentes espèces complexes et à la décomposition de $H_2O_2$ en $O_2$ et $H_2O$ [10,28]. Une faible activité aux valeurs de pH plus acide que le niveau optimal, résultant de la formation des différentes espèces complexes en solution à partir de Fe (III) [29].

La quantité de peroxyde d'hydrogène est un autre paramètre qui influence le processus photo-Fenton. Il a été démontré que l'augmentation de la concentration de $H_2O_2$ dans un pH optimal augmente le taux de la dégradation. Cependant, l'optimum de peroxyde d'hydrogène n'a pas été déterminé [26].

### III.2.2.2 Méthode des Surfaces de Réponses (MSR)

Un plan central composite avec trois variables indépendantes a été appliqué pour étudier l'effet de la concentration de peroxyde d'hydrogène, les ions ferreux et le pH sur le taux d'élimination du Carbone Organique Total (*COT*%).

Vingt expériences ont été effectuées pour calculer les coefficients du modèle de régression polynomiale de second degré pour trois variables à cinq niveaux. Le modèle mathématique postulé est un modèle du second degré avec interactions. On observe, en général, que les interactions sont d'ordre deux.

Le procède photo-Fenton est exprimé par le modèle suivant:

$$Y\% = A_0 + A_1X_1 + A_2X_2 + A_3X_3 + A_{12}X_1X_2 + A_{13}X_1X_3 + A_{23}X_2X_3 + A_{11}X_1^2 + A_{22}X_2^2 + A_{33}X_3^2 \quad \text{(III. 11)}$$

Taux d'élimination du Carbone Organique Total (*Y* %) est calculé comme suivant :

$$Y\% = \frac{COT_0 - COT_F}{COT_0} \quad \text{(III. 12)}$$

Sachant que: $A_0$ est le coefficient d'interception, $A_{11}$, $A_{22}$ et $A_{33}$ sont des termes quadratiques, $A_{12}$, $A_{13}$ et $A_{23}$ sont des coefficients d'interaction, et $X_1$, $X_2$ et $X_3$ sont les variables indépendants étudiés ($H_2O_2$, pH et $Fe^{2+}$ respectivement). $COT_0$ et $COT_F$ est le carbone organique total initial et final de la réaction. Le **Tableau III. 9** représente la gamme expérimentale et les niveaux de variables indépendantes pour la dégradation de la TYL.

**Table III. 9** Gamme expérimentale et les niveaux de variables indépendants pour la dégradation de la TYL

| | **Gamme expérimentale et les niveaux** | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| **Variable indépendant** | **-α** | **-1** | **0** | **+1** | **+α** |
| $H_2O_2$ ($X_1$, mg/L) | 0,132 | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,468 |
| pH ($X_2$) | 1,89 | 2,3 | 2,9 | 3,5 | 3,9 |
| Concentration de $Fe^{2+}$ ($X_3$, mg/L) | 0,64 | 2 | 4 | 6 | 7,36 |

$\alpha$ = 1,68

Les résultats observés et prédits pour le taux d'élimination du *COT* en pourcentages sont représentés dans le **Table III. 10**.

La comparaison entre les prédictions du modèle et les réponses expérimentales est donnée en **Figure III. 27**.

**Table III. 10** Plan d'expérience de la dégradation de Tylosin par le procédé photo-Fenton après 210 min

| Essai N | $X_1$ ($H_2O_2$) | $X_2$ (pH) | $X_3$ ($Fe^{2+}$) | *COT* (%) | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | Valeur observée | Valeurs prédite |
| 1 | 0,2 | 2,3 | 2 | 74,83 | 73,13 |
| 2 | 0,4 | 2,3 | 2 | 65,01 | 68,36 |
| 3 | 0,2 | 3,5 | 2 | 55,68 | 56,51 |
| 4 | 0,2 | 2,3 | 6 | 85,92 | 83,45 |
| 5 | 0,4 | 3,5 | 2 | 31,15 | 34,85 |
| 6 | 0,4 | 2,3 | 6 | 96,04 | 96,44 |
| 7 | 0,2 | 3,5 | 6 | 71,24 | 69,12 |
| 8 | 0,4 | 3,5 | 6 | 62,29 | 65,22 |
| 9 | 0,13 | 2,9 | 4 | 87,28 | 91,12 |
| 10 | 0,46 | 2,9 | 4 | 89,42 | 83,83 |
| 11 | 0,3 | 1,92 | 4 | 61,03 | 61,87 |
| 12 | 0,3 | 3,88 | 4 | 24,22 | 21,64 |
| 13 | 0,3 | 2,9 | 0,73 | 65,29 | 62,21 |
| 14 | 0,3 | 2,9 | 7,26 | 95,1 | 96,44 |
| 15 | 0,3 | 2,9 | 4 | 88,15 | 88,27 |
| 16 | 0,3 | 2,9 | 4 | 88,63 | 88,27 |
| 17 | 0,3 | 2,9 | 4 | 88,93 | 88,27 |
| 18 | 0,3 | 2,9 | 4 | 88,45 | 88,27 |
| 19 | 0,3 | 2,9 | 4 | 87,85 | 88,27 |
| 20 | 0,3 | 2,9 | 4 | 88,32 | 88,36 |

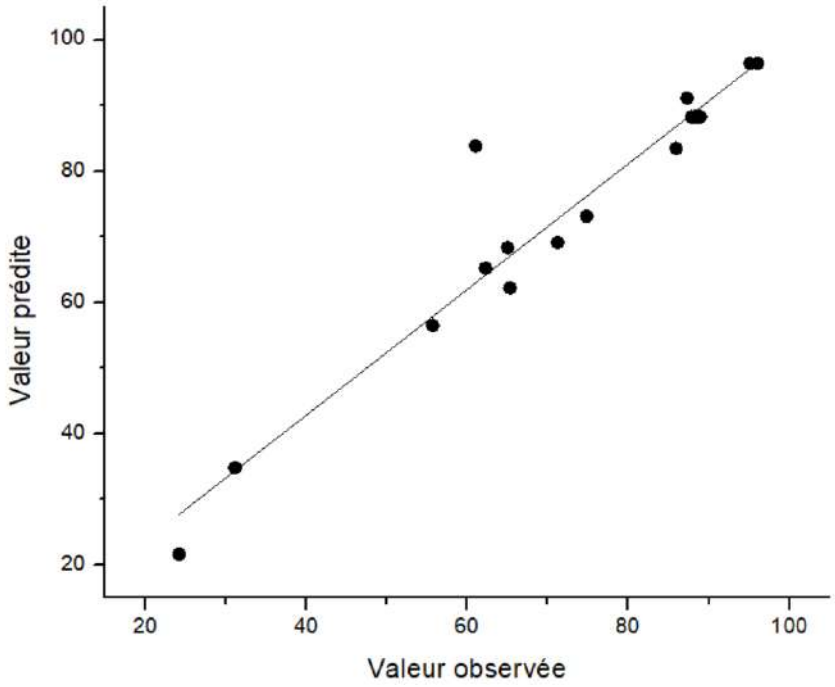



**Figure III. 27** Comparaison entre les prédictions du modèle et les réponses expérimentales

A partir de la **Figure III. 27**, on voit que les valeurs observé (calculée) sont en corrélation avec les valeurs prédites, ce qui signifié que le modèle prédit représente bien les valeurs expérimentales.

Le logiciel MODDE a été utilisé aussi pour calculer les coefficients de l'équation d'ajustement du second ordre. L'adéquation du modèle a été vérifiée en utilisant le test ANOVA. Par conséquent, le modèle de la réponse prédite par le logiciel est le suivant :

$$Y = 88{,}2 - 2{,}21 - 11{,}92 + 10{,}23 - 4{,}21X_2 + 4{,}41X_3 + 0{,}52X_3 - 0{,}312 - 16{,}422 - 3{,}2X_3^2 \quad \text{(III.15)}$$

Selon la valeur du coefficient monomial du modèle de régression équation on a obtenu, $X_1$ = -2,2 ($H_2O_2$), $X_2$ = -11,9 (pH) et $X_3$ = 10,2 (concentration en ions ferreux). L'ordre de priorité parmi l'effet principal des facteurs d'impact est la valeur du pH ($X_2$) > concentration en ions ferreux ($X_3$)> concentration en $H_2O_2$ ($X_1$). En **Figure III. 28** est présenté le diagramme de Pareto des effets standardisés à P = 0,05.

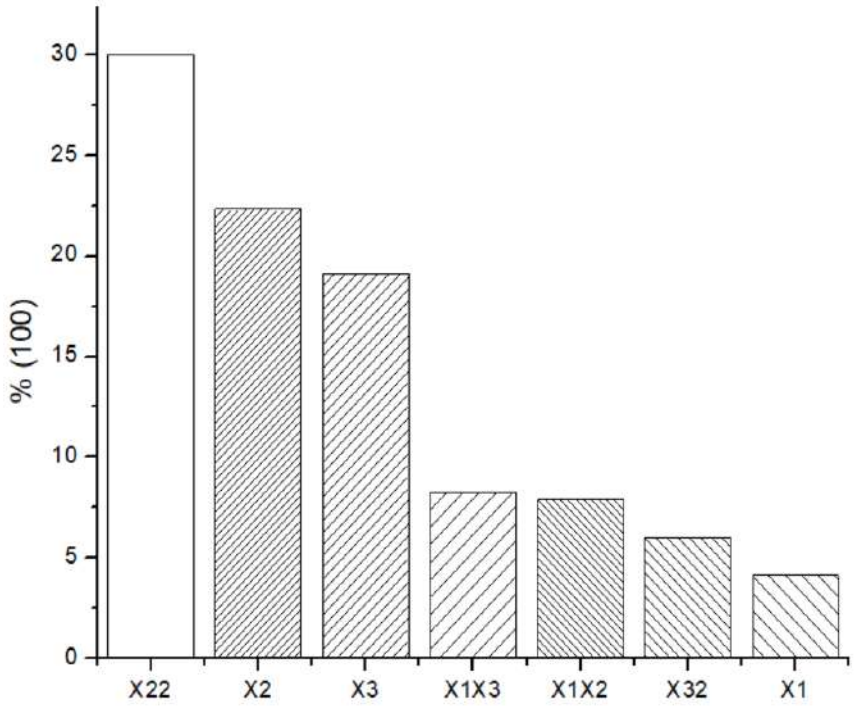



**Figure III. 28** Diagramme de Pareto

### III.2.2.3 Analyse des résidus

Sur la **Figure III. 29** sont affichés les résidus en fonction des réponses prédites. Etant donné la faible valeur des résidus, leur dispersion ne présente pas vraiment de tendance particulière. Nous considérons que rien de spécial n'apparait sur ce graphe et que les résidus sont bien répartis au hasard.

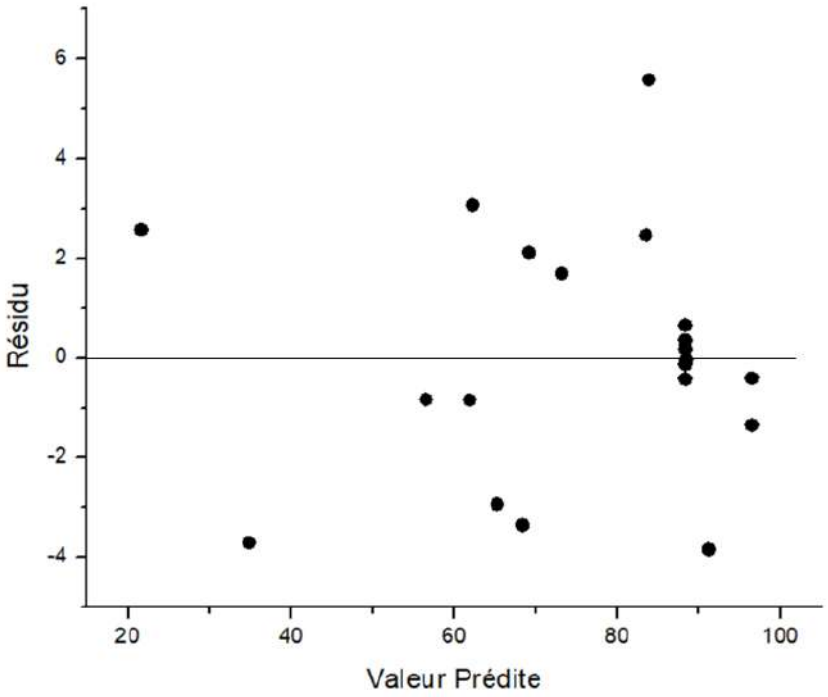



**Figure III. 29** Diagramme des résidus

### III.2.2.4 Analyse statistique

Les résultats l'analyse de variance (ANOVA) sont résumés dans **Tableau III. 11.** Une faible valeur de la probabilité ($p$ <0**,**001) indique que le modèle est très significatif et qui pourrait prédire avec précision la réponse. La qualité de l'ajustement du modèle a été évaluée par des coefficients de détermination $R^2$ (coefficient de corrélation) et des coefficients de détermination ajustés ($R^2_{adj}$). La grande valeur du coefficient de corrélation ($R^2$ =0,986) indique une grande fiabilité du modèle pour la prédiction des pourcentages d'élimination du *COT*, ou 98,6% des résultats peuvent être expliquée par le modèle.

### III.2.2.5 Effets des paramètres du modèle et les interactions

La signification de chaque paramètre du modèle a été déterminée selon la valeur F de Fischer et de la valeur p de la population. Plus la valeur de F est grande, plus la valeur de p est faible et plus le coefficient correspondant est important [32].

A partir du **Tableau III. 11,** nous avons conclu que les variables indépendantes du modèle quadratique, incluant la valeur du pH ($X_2$), la concentration en ions ferreux ($X_3$) et l'effet du deuxième ordre du pH ($X_2^2$) sont des paramètres très significatifs parce que $p$< 0,001. De plus,

La valeur $H_2O_2$ ($X_1$), l'interaction entre la concentration en $H_2O_2$ ($X_1$) et la valeur du pH ($X_2$), l'interaction entre la concentration en $H_2O_2$ ($X_1$) et la concentration en ions ferreux ferreuse ($X_3$) et l'effet du second ordre de concentration de $Fe^{2+}$ sont significatives car $p$ <0,05. Les autres variables sont insignifiantes car la valeur de p est supérieure à 0,05 tel que l'interaction entre le pH ($X_2$) et la concentration en ions ferreux ($X_3$), et la valeur de second ordre de $H_2O_2$.

**Tableau III. 11** Analyse de variance (ANOVA)

| Source | Somme des carrés | Degré de liberté | Carrés moyens | Valeur de *F* | Valeur de *p* | Remarque |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Modèle | 7698,9 | 9 | 855,4 | 75,7 | <0,001 | Significatif |
| $A_1$ | 66,1 | 1 | 66,1 | 5,6 | 0,038 | Significatif |
| $A_2$ | 1957,4 | 1 | 1957,4 | 166,8 | <0,001 | Significatif |
| $A_3$ | 1417,9 | 1 | 1417,9 | 120,9 | <0,001 | Significatif |
| $A_{12}$ | 142,6 | 1 | 142,6 | 12,1 | 0,005 | Significatif |
| $A_{13}$ | 157,7 | 1 | 157,7 | 13,4 | 0,005 | Significatif |
| $A_{23}$ | 2,6 | 1 | 2,6 | 0,2 | 0,640 | |
| $A_{11}$ | 0,0 | 1 | 0,0 | 0,0 | 0,7581 | |
| $A_{22}$ | 3901,9 | 1 | 3901,9 | 332,6 | <0,001 | Significatif |
| $A_{33}$ | 126,9 | 1 | 126,9 | 10,8 | 0,005 | Significatif |
| Résiduel | 112,9 | 10 | 11,3 | | | |
| Erreur pure | 0,4 | 5 | 0,0913 | | | |
| Total | 7811,8 | 19 | 411,147 | | | |
| | $R^2$=0,986 | $R^2_{adj}$=0,973 | | | | |

Valeur de $p$ <0,05 est considéré comme significatif.

### III.2.2.6 Surface de réponse et courbes de niveau

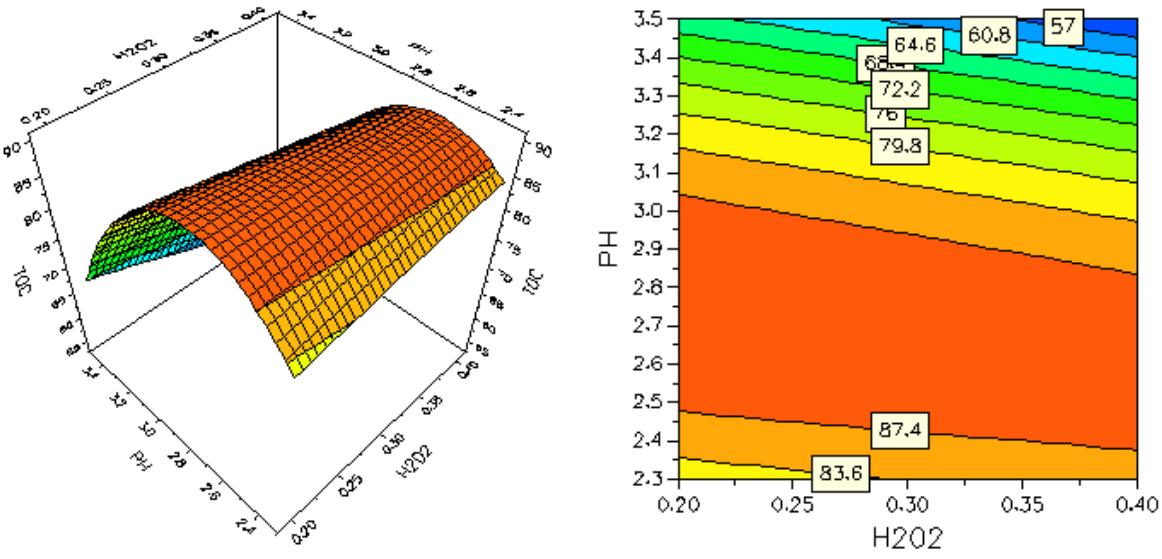
A partir du **Figure III. 30**, on peut voir que la concentration en $H_2O_2$, le pH et le la concentration en Fe (II) peuvent avoir des effets positives ou négatives sur le taux d'élimination du *COT*.

La **Figure III. 30** (a) montre l'effet d'interaction du pH et de la concentration en $H_2O_2$ sur le taux d'élimination du *COT*. Comme on peut le voir dans la courbe (3D), le taux de dégradation du Tylosin augmente avec l'augmentation du pH, avec un taux maximal d'élimination dans la gamme du pH entre 2**,**48 à 3,05. Au-delà de cette valeur, l'élimination du *COT* commence à diminuer avec l'augmentation du pH. Des études antérieures ont également rapporté une activité

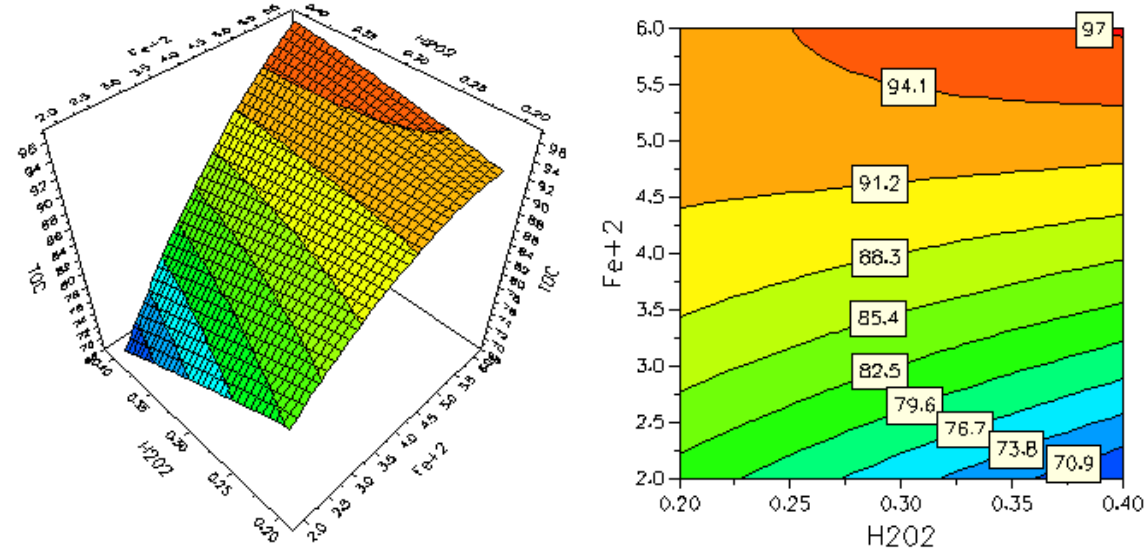
catalytique maximale autour de l'intervalle de pH de 2,8 [10,11]. D'autre part, l'effet de la concentration en $H_2O_2$ sur le taux d'élimination du *COT* a des tendances similaires quelle que soit la valeur du pH. Enfin le taux d'élimination du *COT* a légèrement augmenté avec l'augmentation de $H_2O_2$. On peut conclure à partir des courbes de niveau que la région optimale pour un taux d'élimination maximal est dans l'intervalle du pH 2,48 et 3,05.

La **Figure III. 30** (b) montre l'effet d'interaction de la concentration de $Fe^{2+}$ et $H_2O_2$ sur le taux d'élimination du *COT*. Comme on peut le voir dans la courbe (3D), l'augmentation de la concentration initiale en $Fe^{2+}$augmente le taux d'élimination du *COT*. L'ion ferreux agit à la décomposition du peroxyde d'hydrogène en tant qu'agent catalytique. Donc, l'augmentation de la concentration initiale de l'ion ferreux entraîne une décomposition importante du peroxyde d'hydrogène, et par conséquence une augmentation du taux de dégradation. La courbe de niveau indique que le taux de dégradation de la Tylosine est supérieur à 91**,**5% pour une concentration en $Fe^{2+}$variant entre 4,4-6,0 mg. $L^{-1}$, quel que soit la concentration en $H_2O_2$. Par contre, on peut voir que l'augmentation de la concentration de $H_2O_2$ baisse légèrement le taux d'élimination du *COT*. En effet, cette augmentation peut favoriser un effet inhibiteur des radicaux hydroxyles qui vont réagir avec le peroxyde d'hydrogène et à la formation d'un autre radical ($HO_2^{\bullet}$) [30], qui a un potentiel d'oxydation plus faible que le radical HO [31].

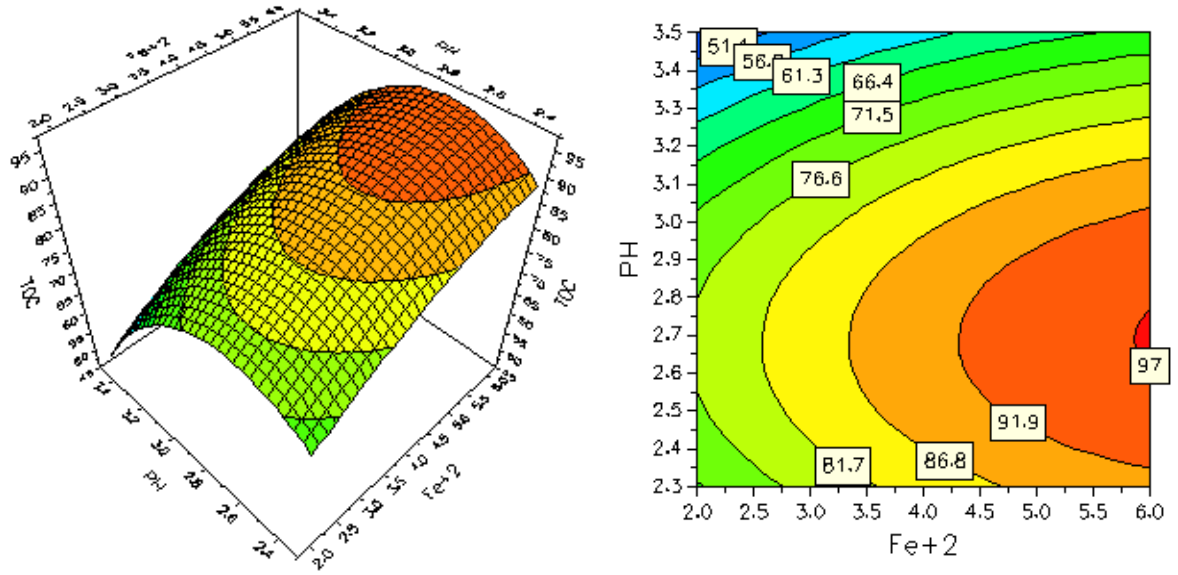
La **Figure III. 30** (c) montre l'effet de l'interaction du pH et de la concentration $Fe^{2+}$ sur le taux de dégradation. Pour un pH inférieur à 2,4, la quantité de fer soluble $Fe^{3+}$ diminue, inhibant la formation de radicaux OH **[**35]. Les pH supérieures à 3,0 conduisent à la précipitation d'hydroxydes de fer, et inhibent à la fois la régénération des espèces actives du $Fe^{2+}$ et la formation de radicaux hydroxyles OH. Les courbes de niveau montrent que la zone optimale de dégradation de la TYL et dans un intervalle de pH et $Fe^{2+}$entre 2,6-2,7 et 5,8-6,0 mg.$L^{-1}$, respectivement.


PH
H202
57
60.8
64.6
72.2
79.8
87.4
83.6

(a)


Fe+2
H202
97
94.1
91.2
88.3
85.4
82.5
79.6
76.7
73.8
70.9

(b)




(c)

**Figure III. 30** Effet du pH, la concentration initiale en $H_2O_2$ et la concentration initiale en $Fe^{2+}$ sur le taux de dégradation de la TYL. (a) la concentration initiale en $Fe^{2+}$ constante (4 $mg.L^{-1}$) ; (b) la concentration initiale en $H_2O_2$ constante (0,3 $g.L^{-1}$) ; (c) le pH constant ( 2,9)

### III.2.2.7 Condition optimale de l'élimination du *COT*

Pour confirmer l'adéquation du modèle à prédire l'élimination maximale du *COT*, une nouvelle expérience en utilisant l'optimum est effectuée, comme indiqué dans le **Table III. 12**. Les résultats de **Table III. 12** montrent qu'il existe un bon accord entre les résultats prédits et les résultats expérimentaux. Ce qui donne une haute validité au modèle.

**Tableau III. 12** Prédiction du modèle et résulta expérimentalement obtenu à l'optimum

| **Paramètre** | **Valeur optimale** | **Elimination de COT (%)** | |
|---|---|---|---|
| | | **Prédictive** | **Expérimentale** |
| $X_1$ ($H_20_2$, $g.L^{-1}$) | 0,4 | 100(%) | 97,1 (%) |
| $X_2$ (pH) | 2,6 | | |
| $X_3$ ($Fe^{2+}$, $mg.L^{-1}$) | 6 | | |

### III.2.3 Conclusion

La méthode de surface de réponse (MSR) basée sur le plan composite centré a été utilisée pour évaluer et optimiser l'effet de l'hydrogène peroxyde, le pH et la concentration initiale du fer. L'ordre de priorité parmi l'effet principal des facteurs d'impact était le pH suivi par la concentration en ions ferreux suivi par la concentration en peroxyde d'hydrogène. Il a été constaté que l'élimination du *COT* augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en ions ferreux et diminue pour des valeurs de pH en dehors de la gamme de 2,48 à 3,05. Le taux d'élimination du *COT* diminue légèrement avec l'augmentation de la concentration de $H_2O_2$. Les conditions optimales trouvées pour la réaction de photo-Fenton étaient un pH 2,6, une concentration en peroxyde d'hydrogène de 0,4 $g.L^{-1}$ et une concentration initial en ion ferreux de 6 $mg.L^{-1}$. En utilisant des valeurs optimisées, la dégradation atteinte 97%. Les résultats étaient en bon accord avec ceux prédits par le modèle.

### III.3 Partie couplage adsorption photo-Fenton

La troisième partie de l'étude consiste à étudier l'élimination de Tylosin dans la solution aqueuse par le procédé photo-Fenton suivi par adsorption sur le Son de Blé Déshydraté. La TYL a d'abord été oxydée par le procédé photo-Fenton puis la solution a été filtrée à travers de l'adsorbant synthétisé (le Son de Blé Déshydraté).

#### III.3.1 Etape I : Performance du système photo-Fenton dans les points optimaux

Une expérience a été menée pour étudier l'oxydation par le procédé photo-Fenton, en utilisant comme des conditions opératoires, les optimums déterminés au **Table III. 12**, à savoir une concentration initiale en peroxyde d'hydrogène de 0,4 g. $L^{-1}$, un pH de 2,6 et une concentration d'ion ferreux de 6 mg. $L^{-1}$. La cinétique de la minéralisation de la Tylosin est présentée dans la **Figure III. 31**, ou on constate que la minéralisation de la TYL par le procédé photo-Fenton est presque totale. Ceci confirme la capacité du procédé photo-Fenton à dégrader la TYL.

#### III.3.2 Etape II : Adsorption

Cette étude est consacrée à la filtration de la solution traitée par le procédé photo-Fenton en utilisant le Son de Blé Déshydraté comme un filtre pour adsorber le fer résiduel. 6 g d'adsorbant synthétisé a été utilisé comme filtre pour éliminer le fer résiduel dans la solution traité. Rappelons que l'un des principaux inconvénients associé à la réaction photo-Fenton homogène est la formation en fin du processus d'une grande quantité de métal contenant des boues. Une telle boue ne fournit pas seulement un impact négatif sur l'environnement, mais aussi implique des coûts supplémentaires [32,33]. La photo de la solution avant et après la filtration est présentée dans la **Figure III. 32**.

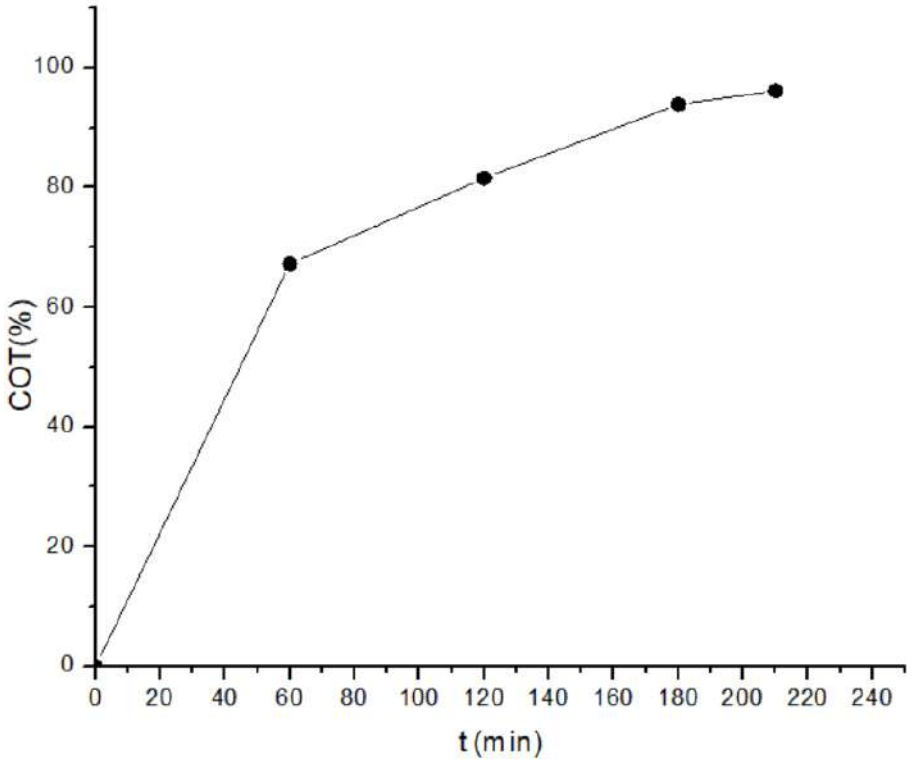
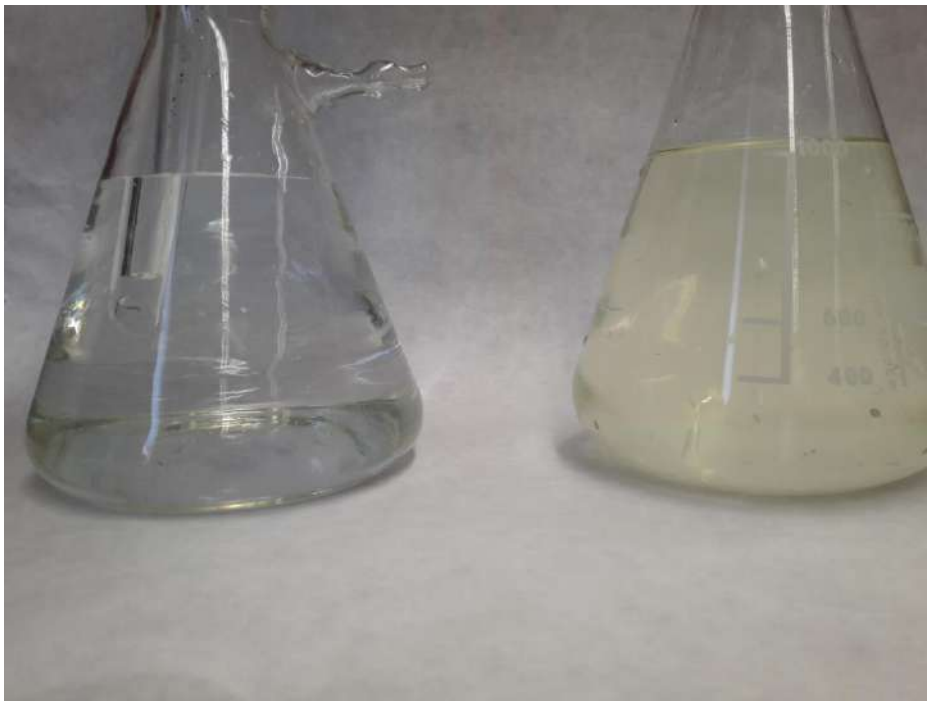



**Figure III. 31** Minéralisation de la Tylosin en fonction du temps. Concentration initiale en peroxyde d'hydrogène de 0,4 g. $L^{-1}$, pH de 2,6 et la concentration d'ion ferreux de 6 mg. $L^{-1}$



(a) (b)

**Figure III. 32** Photo montrant les solutions oxydées après la sorption (a) et avant la sorption (b)

D'après la **Figure III. 32**, on voit que la solution oxydée avant la filtration est d'une couleur verte claire, alors que la solution est transparente après l'adsorption. Lors de l'oxydation du TYL (solution b), l'eau oxydée prend une couleur vert claire associée à la présence des quantités de fer. Un paramètre dans lequel la législation impose des restrictions [24]. Après l'adsorption (solution a), on observe une décoloration totale de la solution traitée, suggérant une élimination de fer résiduel. Afin de confirmer l'élimination du fer résiduel, une analyse avec le MEB et EDX a été faite pour le SBD après la filtration.

### III.3.3 Caractérisation du SBD après la filtration

La structure de surface du SBD après l'adsorption était analysée par la Microscopie Electronique à Balayage (**Figure III. 33**) (Annexe 3). La surface de l'adsorbant après le traitement semblait être similaire de celle de SBD avant le traitement. Les surfaces visualisées n'ont pas présenté des différences distinctes, ce qui suggère que la plupart du fer était adsorbé dans les pores intérieur de SBD. Une analyse de la composition chimique élémentaire du SBD avant et après l'adsorption était faite afin de déterminer la différence entre l'adsorbant avant après son utilisation comme un filtre. Les résultats de l'analyse élémentaire ont montré la présence fer dans le SBD après l'adsorption (27% de carbone, 26% de fer) plus les d'autres minéraux tel que le : l'oxygène, le nitrogène et le soufre, sachant que le taux du carbone dans le SBD était de 53% avant la filtration (voir la **Figure III. 3**). Ces résultats indiquent que Fe (III) était adsorbé dans les pores intérieurs de SBD, probablement comme oxyhydroxyde de fer. La présence du fer au sein de l'adsorbant montre que le Son de Blé Déshydraté peut être utilisé comme adsorbant pour l'élimination du fer résiduel généré par la photocatalyse homogène.

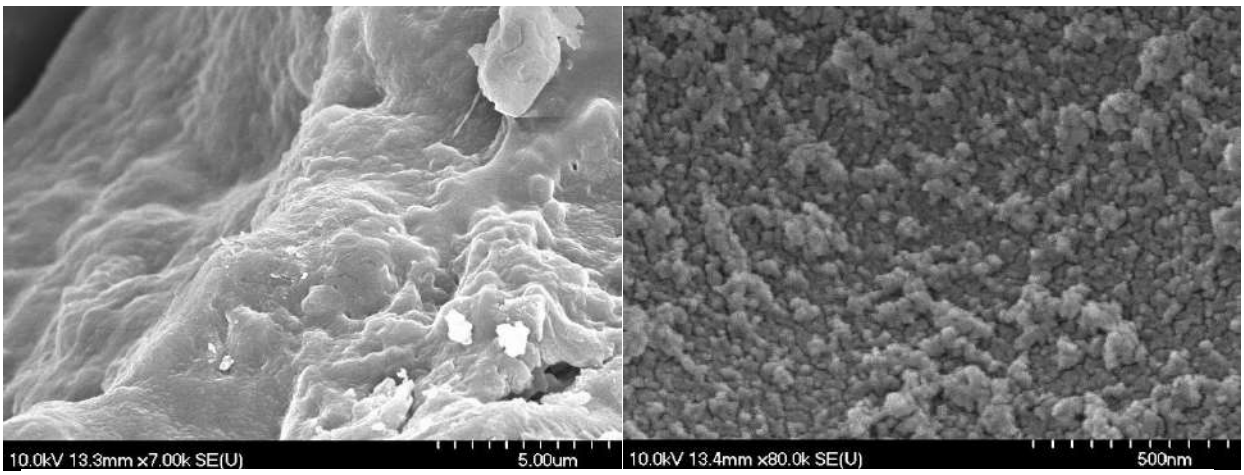



**Figure III. 33** Images du SBD après l'adsorption à différentes résolutions

### III.3.4 Conclusion

Le procédé photo-Fenton suivi par une séparation sur le son de blé déshydraté peu être efficacement utilisée pour élimination total de la Tylosin de l'eau. Le procédé photo-Fenton s'est avéré plus efficace pour minéraliser complètement la Tylosin. En utilisant les valeurs optimisées, la minéralisation atteinte 97%. L'adsorption sur le Son de Blé Déshydraté a montré une décoloration totale de la solution traitée, suggérant une élimination de fer résiduel. Les résultats du Microscopie Electronique à Balayage et de L'analyse élémentaire indiquent que Fe (III) a été adsorbé dans les pores intérieurs de Son de Blé Déshydraté, probablement comme oxyhydroxyde de fer. La présence du fer au sein de l'adsorbant montre que le Son de Blé Déshydraté peut être utilisé comme adsorbant pour l'élimination du fer résiduel généré par la photocatalyse homogène.

# References

[1] A. Özer, G. Dursun, Removal of methylene blue from aqueous solution by dehydrated wheat bran carbon, J. Hazard. Mater. 146 (2007) 262–269. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.12.016.

[2] A. Regti, M.R. Laamari, S.-E. Stiriba, M. El Haddad, Use of response factorial design for process optimization of basic dye adsorption onto activated carbon derived from Persea species, Microchem. J. 130 (2017) 129–136. doi:10.1016/j.microc.2016.08.012.

[3] D. Prudent, F. Perineau, J.M. Bessiere, G.M. Michel, J.C. Baccou, Analysis of the essential oil of wild oregano from martinique (Coleus aromaticus Benth.)—evaluation of its bacteriostatic and fungistatic properties, J. Essent. Oil Res. 7 (1995) 165–173. doi:10.1080/10412905.1995.9698492.

[4] M. Bhaumik, K. Setshedi, A. Maity, M.S. Onyango, Removal from water using fixed bed column of polypyrrole/$Fe_3O_4$ nanocomposite, Sep. Purif. Technol. 110 (2013) 11–19. doi:10.1016/j.seppur.2013.02.037.

[5] G. Akkaya, A. Özer, Biosorption of Acid Red 274 on Dicranella varia: Determination of equilibrium and kinetic model parameters, Process Biochem. 40 (2005) 3559–3568. doi:10.1016/j.procbio.2005.03.048.

[6] D.J. Akhurst, G.B. Jones, M. Clark, D. McConchie, Phosphate removal from aqueous solutions using neutralised bauxite refinery residues (BauxsolTM), Environ. Chem. 3 (2006) 65–74. doi:10.1071/EN05038.

[7] L.G. Wang, G.B. Yan, Adsorptive removal of direct yellow 161 dye from aqueous solution using bamboo charcoals activated with different chemicals, Desalination. 274 (2011) 81–90. doi:10.1016/j.desal.2011.01.082.

[8] X.Y. Mei, R.H. Liu, F. Shen, H.J. Wu, Optimization of fermentation conditions for the production of ethanol from stalk juice of sweet sorghum by immobilized yeast using response surface methodology, Energ Fuel. 23 (2009) 487–491. doi:10.1021/ef800429u.

[9] A.M.M. Vargas, A.C. Martins, V.C. Almeida, Ternary adsorption of acid dyes onto activated carbon from flamboyant pods (Delonix regia): Analysis by derivative spectrophotometry and response surface methodology, Chem. Eng. J. 195–196 (2012) 173–179. doi:10.1016/j.cej.2012.04.090.

[10] F. Torrades, J. García-montaño, Dyes and Pigments Using central composite experimental design to optimize the degradation of real dye wastewater by Fenton and photo-Fenton reactions, Dye. Pigment. 100 (2014) 184–189. doi:10.1016/j.dyepig.2013.09.004.

[11] P. Tripathi, V. Chandra, A. Kumar, Optimization of an azo dye batch adsorption parameters using Box – Behnken design, DES. 249 (2009) 1273–1279. doi:10.1016/j.desal.2009.03.010.

[12] E. Radaei, M.R. Alavi Moghaddam, M. Arami, Removal of reactive blue 19 from aqueous solution by pomegranate residual-based activated carbon: optimization by response surface methodology., J. Environ. Heal. Sci. Eng. 12 (2014) 65. doi:10.1186/2052-336X-12-65.

[13] J. Zhang Junwei, D. Fu Dafang, Y. Xu, C. Liu, Optimization of parameters on photocatalytic degradation of chloramphenicol using $TiO_2$ as photocatalyist by response surface methodology, J. Environ. Sci. 22 (2010) 1281–1289. doi:10.1016/S1001-0742(09)60251-5.

[14] A.R. Bagheri, M. Ghaedi, A. Asfaram, A.A. Bazrafshan, R. Jannesar, Comparative study on ultrasonic assisted adsorption of dyes from single system onto $Fe_3O_4$ magnetite nanoparticles loaded on activated carbon: Experimental design methodology, Ultrason. Sonochem. 34 (2017) 294–304. doi:10.1016/j.ultsonch.2016.05.047.

[15] L.R. Rad, M. Irani, F. divsar, H. Pourahmad, M.S. Sayyafan, I. Haririan, Simultaneous degradation of phenol and paracetamol during photo-Fenton process: Design and optimization, J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 47 (2015) 190–196. doi:10.1016/j.jtice.2014.10.014.

[16] L. Wang, J. Zhang, R. Zhao, C. Li, Y. Li, C. Zhang, Adsorption of basic dyes on activated carbon prepared from Polygonum orientale Linn: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, Desalination. 254 (2010) 68–74. doi:10.1016/j.desal.2009.12.012.

[17] S. Chegrouche, A. Mellah, M. Barkat, Removal of strontium from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon: kinetic and thermodynamic studies, Desalination. 235 (2009) 306–318. doi:10.1016/j.desal.2008.01.018.

[18] X.-Q. Qiao, F.-C. Hu, F.-Y. Tian, D.-F. Hou, D.-S. Li, Equilibrium and kinetic studies on MB adsorption by ultrathin 2D $MoS_2$ nanosheets, RSC Adv. 6 (2016) 11631–11636. doi:10.1039/C5RA24328A.

[19] F.C. Wu, R.L. Tseng, R.S. Juang, Comparisons of porous and adsorption properties of carbons activated by steam and KOH, J. Colloid Interface Sci. 283 (2005) 49–56. doi:10.1016/j.jcis.2004.08.037.

[20] H. Hocine, Elaboration de matériaux carbobés poreux à base de biomasse lignocellulosique, application à l'adsorption des métaux lourds en phase aqueuse, Sciences et de la Technologie Houri boumediene (U.S.T.H.B), Algérie. Thèse de Doctorat, 2013.

[21] V. Homem, A. Alves, L. Santos, Science of the Total Environment Amoxicillin degradation at ppb levels by Fenton oxidation using design of experiments, Sci. Total Environ. 408 (2010) 6272–6280. doi:10.1016/j.scitotenv.2010.08.058.

[22] J. Herney-ramirez, M.A. Vicente, L.M. Madeira, Applied Catalysis B : Environmental Heterogeneous photo-Fenton oxidation with pillared clay-based catalysts for wastewater

treatment : A review, "Applied Catal. B, Environ. 98 (2010) 10–26. doi:10.1016/j.apcatb.2010.05.004.

[23] W. Najjar, S. Azabou, S. Sayadi, A. Ghorbel, Catalytic wet peroxide photo-oxidation of phenolic olive oil mill wastewater contaminants Part I . Reactivity of tyrosol over ( Al – Fe ) PILC, 74 (2007) 11–18. doi:10.1016/j.apcatb.2007.01.007.

[24] F. Mijangos, F. Varona, N. Villota, Changes in solution color during phenol oxidation by fenton reagent, Environ. Sci. Technol. 40 (2006) 5538–5543. doi:10.1021/es060866q.

[25] A.N. Soon, B.H. Hameed, Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process, Desalination. 269 (2011) 1–16. doi:10.1016/j.desal.2010.11.002.

[26] P.R. Gogate, A.B. Pandit, A review of imperative technologies for wastewater treatment II: Hybrid methods, Adv. Environ. Res. 8 (2004) 553–597. doi:10.1016/S1093-0191(03)00031-5.

[27] J.J. Pignatello, D. Liu, P. Huston, Evidence for an additional oxidant in the photoassisted Fenton reaction, Environ. Sci. Technol. 33 (1999) 1832–1839. doi:10.1021/es980969b.

[28] L. Szpyrkowicz, C. Juzzolino, S.N. Kaul, A comparative study on oxidation of disperse dyes by electrochemical process , ozone , hypochlorite and fenton reagent, 35 (2001) 2129–2136.

[29] A. Safarzadeh-amiri, J.R. Bolton, S.R. Cater, S.E. Systems, R.C. Court, O.L.R. Canada, The Use of Iron in Advanced Oxidation Processes, 1 (1996) 18–26.

[30] S. Papoutsakis, S. Miralles-Cuevas, I. Oller, J.L. Garcia Sanchez, C. Pulgarin, S. Malato, Microcontaminant degradation in municipal wastewater treatment plant secondary effluent by EDDS assisted photo-Fenton at near-neutral pH: An experimental design approach,

Catal. Today. 252 (2015) 61–69. doi:10.1016/j.cattod.2015.02.005.

[31] I. Arslan-alaton, G. Tureli, T. Olmez-hanci, Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry Treatment of azo dye production wastewaters using Photo-Fenton-like advanced oxidation processes : Optimization by response surface methodology, 202 (2009) 142–153. doi:10.1016/j.jphotochem.2008.11.019.

[32] R. Colombo, T.C.R. Ferreira, S.A. Alves, R.L. Carneiro, M.R. V Lanza, Application of the response surface and desirability design to the Lambda-cyhalothrin degradation using photo-Fenton reaction, J. Environ. Manage. 118 (2013) 32–39. doi:10.1016/j.jenvman.2012.12.035.

[33] F. Zaviska, P. Drogui, G. Mercier, J.-F. Blais, Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires, Rev. Des Sci. L'eau. 22 (2009) 535. doi:10.7202/038330ar.

# *Conclusion générale*

# Conclusion générale

Le présent travail s'inscrit dans le cadre général de la dépollution d'eaux usées. Il porte sur la combinaison du procédé photo-Fenton à l'adsorption sur le Son de Blé Déshydraté pour le traitement d'un composé organique présent dans l'eau.

La première partie est consacrée à la valorisation des déchets de son de blé provenant de l'Algérie. Le Son de Blé Déshydraté a été préparé par une activation chimique afin d'utiliser comme un adsorbant pour le traitement de la molécule de Tylosin présente dans une solution aqueuse. La caractérisation de l'adsorbant a été faite par le MEB, IRTF, BET, EDX. Les effets du pH, de la dose d'adsorbant, de la concentration initiale et le temps d'adsorption et leurs interactions ont été étudiés à l'aide de la méthode de surface de réponse (MSR) basée sur un plan composite centré. La méthodologie de surface de réponse a été utilisée avec succès pour déterminer la signification des facteurs étudiés à différents niveaux au cours du processus d'adsorption de Tylosin. Les résultats ont révélé que la concentration de Tylosine et le temps étaient les paramètres les plus influents suivis par la dose d'adsorbant et le pH. Les conditions optimales trouvées pour le procédé d'adsorption sont: à un pH de 5,05, une dose d'adsorbant à 0,86 $g.L^{-1}$, une concentration initiale de TYL à 14,27 et un temps d'adsorption de 111 minutes. Dans les conditions optimales, l'efficacité d'élimination de TYL s'approche de 93,1%. Les résultats de l'étude thermodynamiques ont révélé que l'adsorption de Tylosin sur le Son de Blé Déshydraté est un processus exothermique. Les valeurs de $\Delta G^{\circ}$ étaient négatives pour toutes les valeurs de la température et elles augmentaient avec l'augmentation de la température, ce qui indique la spontanéité du processus d'adsorption. Cependant, les valeurs négatives faibles de $\Delta G^{\circ}$ et l'augmentation de $\Delta G^{\circ}$ avec l'augmentation de la température suggèrent que la température la plus basse pourrait être la température la plus favorable pour l'adsorption de la Tylosine. L'étude de la cinétique d'adsorption a permis de conclure que le processus d'adsorption obéit au modèle du second ordre. Les modèles cinétiques de pseudo-premier ordre et de pseudo-deuxième ordre ne peuvent pas identifier le mécanisme de diffusion de la molécule de Tylosin. Donc un modèle de diffusion intraparticulaire a été utilisé pour prédire l'étape de contrôle de la vitesse. Les résultats obtenus ont montré que l'adsorption au début est une adsorption instantanée suivie par une étape d'adsorption progressive ou la diffusion intra particulaire est déterminante. La

modélisation du phénomène d'adsorption de la Tylosine par le Son de Blé Déshydraté selon les modèle de Langmuir, de Freundlich et Temkin ont été étudiée. Basant sur les coefficients de corrélations relatifs à la linéarité des droites des isothermes d'adsorption, nous avons remarqué que le processus d'adsorption de la Tylosine suit le modèle de Langmuir avec une capacité maximale d'adsorption de 62,22 $mg.g^{-1}$. L'étape de la régénération a montré que la récupération de Tylosin est facilement réalisé par une solution de l'acide sulfurique 0,5 M. Les résultats ont montré que le son de blé déshydraté est un adsorbant efficace et alternatif pour l'adsorption et pour la séparation des composés organique tels que la Tylosin de solution aqueuse.

Dans la deuxième partie, nous avons testé l'efficacité du procédé photo-Fenton sur la dégradation de la Tylosin dans une solution aqueuse. Les résultats ont montré que le procédé photo-Fenton est un traitement très efficace pour la minéralisation de la Tylosin. La méthode de surface de réponse (MSR) basée sur le plan composite centré a été utilisée pour évaluer et optimiser l'effet de l'hydrogène peroxyde, le pH et la concentration initiale du fer. Il a été constaté que le taux de dégradation de la Tylosine augmente avec l'augmentation de la concentration en ions ferreux et diminue lorsque le pH est supérieur à la valeur 3,05. On remarque aussi que le taux d'élimination diminue légèrement avec l'augmentation de la concentration de $H_2O_2$. Les conditions optimales trouvées pour la réaction de Fenton sont: une concentration initiale de $H_2O_2$ égal à 0,4 $g.L^{-1}$, une valeur de pH égale à 2,6, et une concentration de $Fe^{2+}$ égale à 6 $mg.L^{-1}$. En utilisant des valeurs optimisées, la dégradation atteint 97,1%. Les résultats expérimentaux sont bons accord avec ceux prédites par le modèle.

Dans la dernière partie, nous avons montré qu'il est possible d'utiliser séquentiellement le procédé photo-Fenton et l'adsorption sur le son de blé déshydraté pour l'élimination de Tylosin présente dans une solution aqueuse. Le procédé photo-Fenton s'est avéré plus efficace pour minéraliser complètement la Tylosin. En utilisant les valeurs optimisées, la minéralisation atteinte 97%. La filtration sur le Son de Blé Déshydraté a montré une décoloration totale de la solution traitée, suggérant une élimination de fer résiduel. Les résultats du Microscopie Electronique à Balayage et de L'analyse élémentaire indiquent que Fe (III) a été adsorbé dans les pores intérieurs de Son de Blé Déshydraté, probablement comme oxohydroxyde de fer. La

présence du fer au sein de l'adsorbant montre que le Son de Blé Déshydraté est un bon adsorbant pour l'élimination du fer résiduel généré par la photocatalyse homogène.

Les perspectives de ce travail seront l'étude de couplage adsorption/ photo-Fenton en une seul réaction. Tester l'efficacité de ce procédé sur deux polluants organiques ou plus. Faire une comparaison en les deux type de traitement. Voir l'efficacité de ce procédé traitement à l'échelle industrielle ...

# *Annexes*

**Annexe 1**

**Modèle de Langmuir, monocouche**

Hypothèses :

- La molécule adsorbée est située sur un site bien défini du matériau adsorbant (adsorption localisée) ;
- Chaque site n'est susceptible de fixer qu'une molécule ;
- L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence de molécules adsorbées sur les sites voisins (surface homogène et pas d'interaction entre molécules adsorbées).

**Modèle de Freundlich**

Hypothèses :

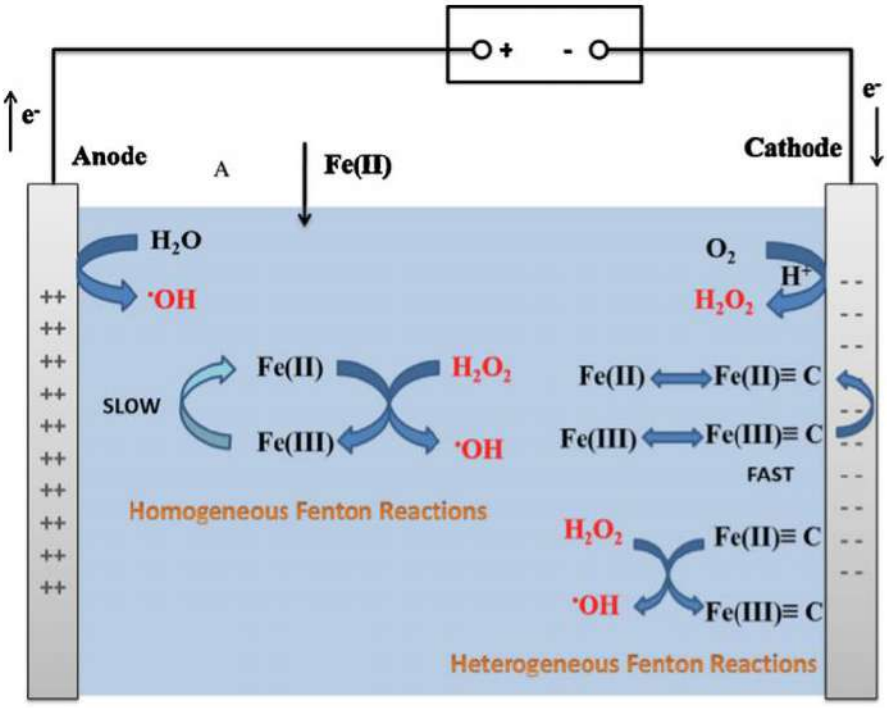
- Y’a différents types de sites d'adsorption d'énergie différente, mais de même entropie, distribués selon une loi exponentielle en fonction de la chaleur d'adsorption Q,
- La densité de sites décroît exponentiellement.

**Modèle de Temkin**

Hypothèses :

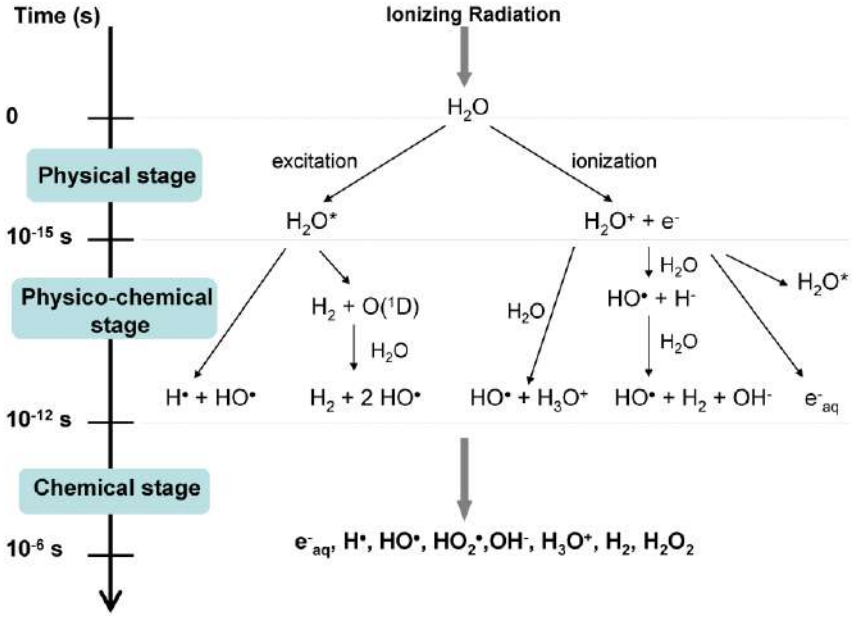
- Les sites de chimisorption sont petit à petit perturbés au cours de la réaction par l’adsorption du gaz sur les sites voisins ;
- La chaleur d'adsorption varie linéairement avec le degré de recouvrement.

## Electro-Fenton




Présentation schématique des réactions E-Fenton après un dosage externe de Fe (II), [1]

## Radiolyse




Principales réactions survenant au cours des trois étapes de la radiolyse de l'eau, [2]

**Annexe 2**

**Image de Son de Blé**



**Spectrophotomètre U.V-Visible**



**Analyseur de carbone COT type JENA MULTI N/C 3100 TOC/TNb**






**Dispositif de la Microscopie Electronique à Balayage (MEB)**





**Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) (SHIMADZU)**



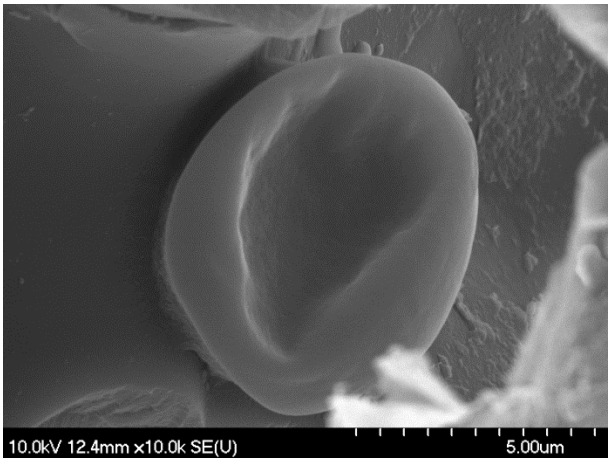
**Dispositif de réaction photochimique (photos)**

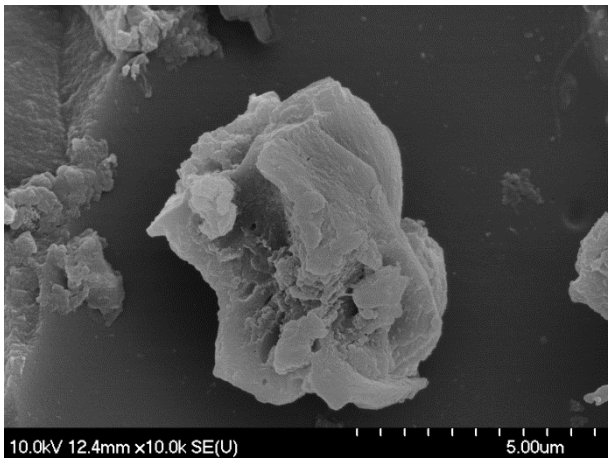


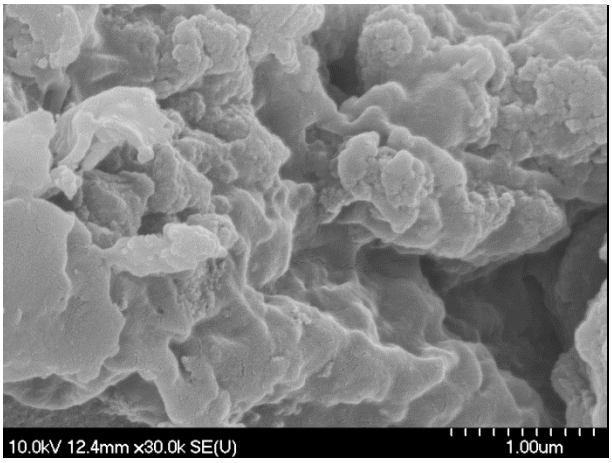


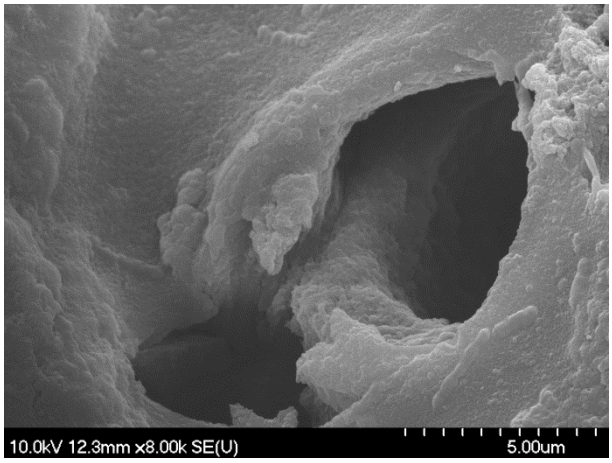
# Annexe 3

## Image de Son de Dlé Déshydraté par la Microscopie Electronique à Balayage

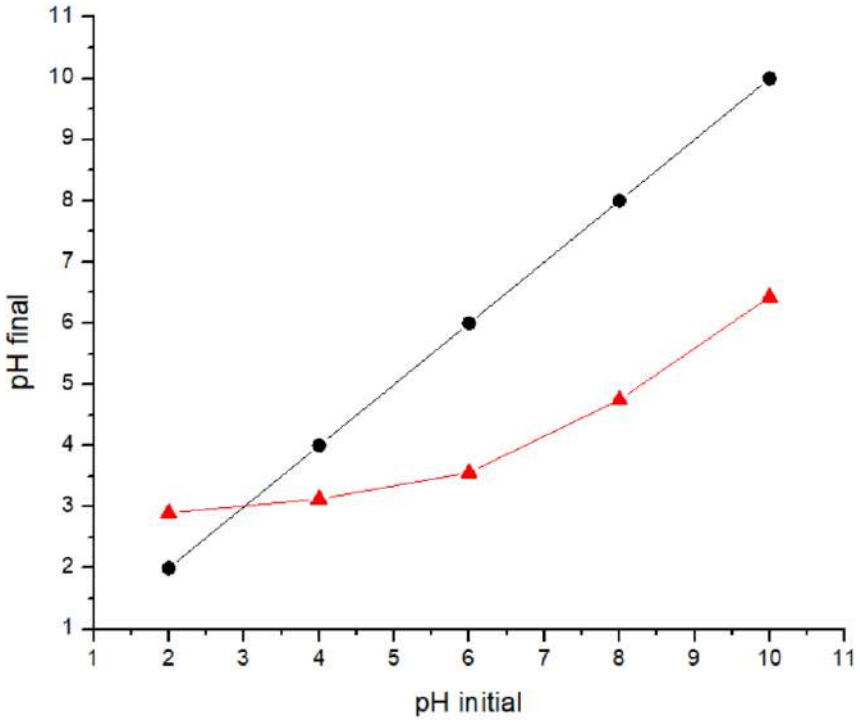


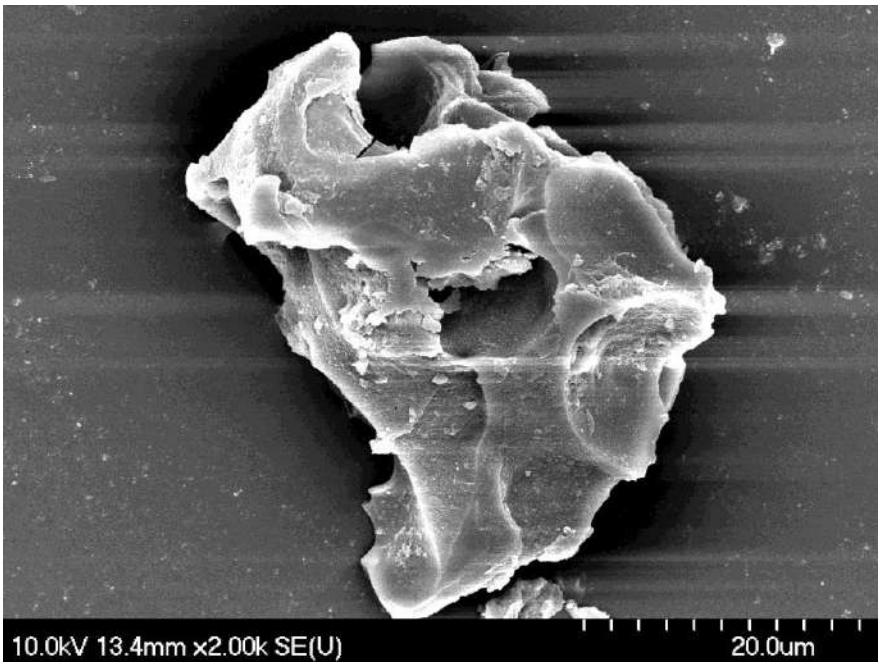



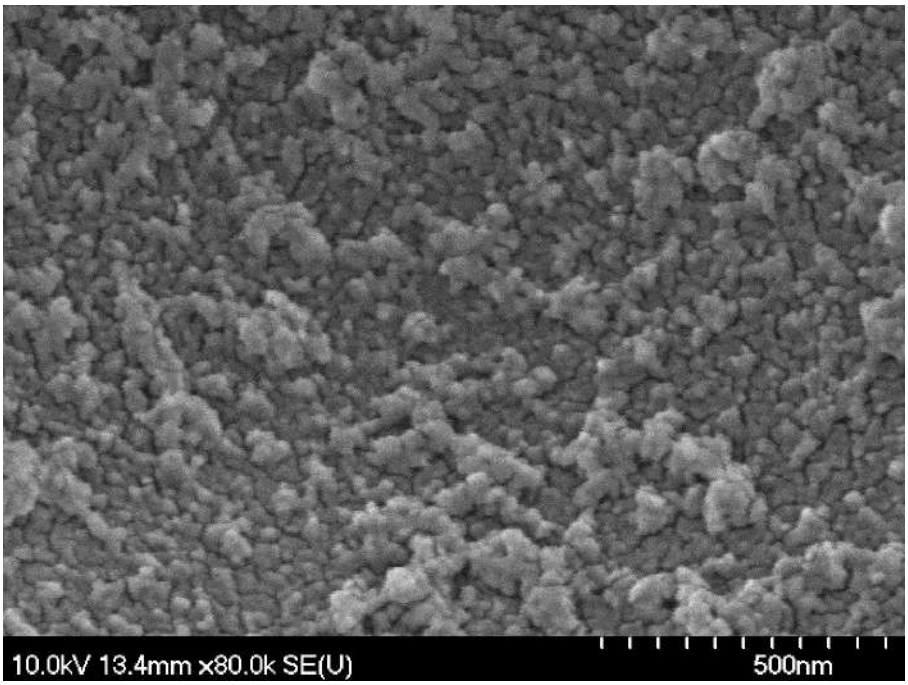



**Point de charge zéro ($pH_{PZC}$) de SBD**




**Caractérisation de l'adsorbant par le MEB après son utilisation comme un filtre à différentes résolutions**




10.0kV 13.4mm x80.0k SE(U)
500nm

## Références

[1] S. Qiu, D. He, J. Ma, T. Liu, T.D. Waite, Kinetic Modeling of the Electro-Fenton Process: Quantification of Reactive Oxygen Species Generation, Electrochim. Acta. 176 (2015) 51–58. doi:10.1016/j.electacta.2015.06.103.

[2] S. Le Caër, Water Radiolysis: Influence of Oxide Surfaces on H2 Production under Ionizing Radiation, Water. 3 (2011) 235–253. doi:10.3390/w3010235.