



ELABORATION DE CHARBONS ACTIFS FONCTIONNALISES POUR LA DEGRADATION DE COLORANTS D'EFFLUENTS D'INDUSTRIES TEXTILES PAR PROCEDE FENTON HETEROGENE

MEMOIRE POUR L'OBTENTION DU
MASTER EN INGENIERIE DE L'EAU ET DE L'ENVIRONNEMENT
OPTION : EAU ET ASSAINISSEMENT

Présenté et soutenu publiquement le 25/07/2014 par :

Gloria Murielle Rostandi KPINSOTON

Travaux dirigés par :

Dr. Yohan RICHARDSON, Enseignant, Chercheur 2iE

Laboratoire Biomasse Energie Biocarburants

Dr. Héla KAROUI, Enseignant, Chercheur 2iE

Laboratoire Eau et Dépollution Ecosystème Santé

Jury d'évaluation du stage :

Président : Igor OUEDRAOGO

Membres et correcteurs : Frank LALANNE
Boukary SAWADOGO

Promotion [2013/2014]

DEDICACES

Je dédie le présent travail à :

- ❖ Mes parents Gabriel KPINSOTON et Clarisse AMOUSSOU pour leurs sacrifices, leur rigueur, leur assistance sans lesquelles rien de ceci ne serait réalisé. Ils n'ont ménagé aucun effort pour ma réussite. Ce travail est le faible témoignage de ma reconnaissance, voyez-en toute mon affection. Que Dieu vous prête vie afin que vous jouissiez des fruits de vos bienfaits ;
- ❖ Mes frères et sœurs, votre amour fraternel m'a été d'un grand secours. Ce travail n'est qu'un exemple à dépasser absolument ;
- ❖ Mes tantes et oncles pour le soutien, le dévouement et l'attention que vous avez portés à mon égard ;
- ❖ Mes amis avec qui j'ai partagé mes peines et joies, recevez ici le signe de ma sympathie.

REMERCIEMENTS

Mes sincères remerciements vont à l'endroit :

- de Dr. Yohan Richardson et Dr. Hela KAROUI pour m'avoir encadré et suivi et qui n'ont ménagé aucun effort pour que ce stage soit effectif ;
- de Dr. Joël Blin, Responsable du Laboratoire Biomasse Energie Biocarburants et du Prof. YACOUBA, Responsable du Laboratoire Eau Dépollution Ecosystème Santé, pour la confiance qu'ils m'ont donné en m'accueillant au sein de leur laboratoire ;
- Tout le personnel des laboratoires LBEB et LEDES pour l'accueil chaleureux manifesté à mon égard ainsi que les conseils prodigués tout au long de mon stage.

Je n'oublie pas mes camarades de l'Institut International d'Ingénierie de l'Eau et de l'Environnement avec qui j'ai passé trois (03) mémorables années de ma vie.

Enfin j'adresse mes sentiments de profonde reconnaissance à tous ceux qui, de près ou de loin m'ont aidé d'une manière ou d'une autre tout au long de ma formation et pendant la rédaction de ce mémoire.

RESUME

Le procédé Fenton hétérogène est particulièrement attractif pour l'élimination des composés organiques difficilement biodégradables tels que les colorants utilisés dans l'industrie textile, sans générer de déchets ferreux comme dans un procédé Fenton classique. Dans cette étude, des charbons actifs (CA) à base de coques de *balanites aegyptiaca*, résidus agricoles disponible en Afrique de l'Ouest, ont été préparés par activation chimique avec l'acide phosphorique puis fonctionnalisés avec des particules d'oxydes de fer FeO_x par imprégnation d'un précurseur de fer suivi d'un traitement thermique à différentes températures dans la gamme 100-600°C. Les performances des différents matériaux CA- FeO_x élaborés ont été évaluées pour la dégradation du bleu de méthylène comme modèle de colorant organique. Le charbon actif fonctionnalisé à 400°C révèle les meilleures performances de dégradation en présence de H_2O_2 avec un taux de dégradation de 96% au bout de 2 heures de traitement à température ambiante. Les contributions respectives des phénomènes d'adsorption et de dégradation catalytique à l'élimination globale du bleu de méthylène ont été étudiées par le traitement croisé des données obtenues des indices et isothermes d'adsorption de plusieurs molécules sondes et des cinétiques d'adsorption et de dégradation du bleu de méthylène. L'adsorption se révèle être le processus d'élimination majoritaire et une étape indispensable pour permettre les réactions de dégradation du bleu de méthylène par les radicaux libres. Ces réactions suivent une cinétique de pseudo premier ordre et ont probablement lieu au sein de la porosité du charbon actif et uniquement à proximité des sites d'oxydes de fer.

Mots clés : Polluants organiques bio-récalcitrants, procédé Fenton hétérogène, charbons actifs fonctionnalisés, adsorption.

ABSTRACT

The heterogeneous Fenton-like process is highly attractive for the removal of bio-reluctant organic compounds such as dyes used in the textile industry, while preventing the management of iron sludge generated by a conventional Fenton process. In this study, activated carbon (AC) using *balanites aegyptiaca* shells, an agricultural residue widely available in West Africa- as the biomass precursor, were prepared by chemical activation with phosphoric acid and then functionalized with iron oxides FeO_x particles by impregnation of an iron precursor followed by a heat treatment at different temperatures in the range 100-600°C. The performances of various FeO_x/AC materials were assessed for the degradation of methylene blue as a model organic dye. The activated carbon functionalized at 400°C exhibits the highest performance in the presence of H_2O_2 with a degradation rate of 96 % after two hours of treatment at room temperature. The respective contributions of adsorption and catalytic degradation phenomena in the overall methylene blue removal were investigated by the cross processing of data from adsorption indexes and isotherms of several probes molecules together with the kinetics of both methylene blue adsorption and degradation. Adsorption turns out to be the major process of removal and the first step required for the occurrence of the degradation reactions of the methylene blue by the free radicals. These reactions follow pseudo-first order kinetics and probably occur inside the activated carbon porosity specifically near to the iron oxides sites.

Keywords: Bio-reluctant organic pollutants, heterogeneous Fenton process, functionalized activated carbon, adsorption.

SOMMAIRE

DEDICACES.....	i
REMERCIEMENTS.....	ii
RESUME.....	iii
ABSTRACT.....	iv
SOMMAIRE.....	v
LISTE DES TABLEAUX.....	vii
LISTE DES FIGURES.....	viii
INTRODUCTION.....	1
1. Contexte et enjeux.....	1
2. Etude bibliographique.....	3
2.1 Les colorants dans les effluents industriels.....	3
2.2 Charbons actifs.....	5
2.3 Procédé Fenton hétérogène.....	9
3. Objectifs.....	11
MATERIELS ET METHODES.....	12
1. Spectrophotométrie d'absorption moléculaire.....	12
1.1 Détermination de la longueur d'onde maximale du bleu de méthylène.....	12
1.2 Courbe d'étalonnage du BM.....	13
2. Élaboration des Charbons fonctionnalisés avec des phases d'oxydes de fer.....	15
2.1 Préparation du charbon actif.....	15
2.2 Préparation du charbon fonctionnalisé.....	16
3. Evaluation des performances des différents Matériaux élaborés.....	17
4. Caractérisation des propriétés d'adsorption des charbons.....	18
4.1 Indice de bleu de méthylène.....	18
4.2 Indice d'iode.....	19
4.3 Surface spécifique.....	19
4.4 Isothermes d'adsorption du bleu de méthylène par le charbon ca 400 et ca-feox 400/400.....	19

5. Etude des mécanismes de dégradation du bleu de methylene par les charbons fonctionnalisés.....	20
RESULTATS ET DISCUSSION	22
1. Performances des charbons fonctionnalisés	22
1.1 Comparaison des performances des charbons Actifs fonctionnalisés.....	22
1.2 Comparaison des capacités d'adsorption et de dégradation Fenton du BM par les CA-FeOx	24
1.3 Comparaison de capacités de décoloration du bleu de méthylène avec l'eau oxygénée le CA 400 et le CA-FeOx 400/400.....	26
1.4 Optimisation des conditions d'expérience (pH et température)	27
2. Texture poreuse et proprietes d'adsorption des matériaux élaborés.....	28
2.1 Indice de bleu de méthylène.....	28
2.2 indice d'iode.....	29
2.3 isotherme d'adsorption/désorption d'azote	29
2.4 Isothermes d'adsorption du bleu de méthylène.....	29
3. Cinétiques d'adsorption et de degradation du bleu de méthylène avec le matériau CA-FeOx 400/400	31
CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS.....	36
1. Conclusion	36
2. Recommandations	36
REFERENCE BIBLIOGRAPHIE	37
ANNEXES	I

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Quelques travaux de la littérature sur l'élimination du bleu de méthylène.	5
Tableau 2 : Indice de bleu de méthylène de différents charbons.....	29
Tableau 3 : Indice d'iode du charbon actif et du charbon fonctionnalisé à 400/400	29
Tableau 4 : Surface spécifique des charbons CA 400 et CA-FeOx 400/400.....	31
Tableau 5 : constantes des modèles d'isothermes de Freundlich et de Langmuir pour CA 400 et CA-FeOx 400/400	30
Tableau 6 : Les résultats comparatifs de colorants éliminés par diverses méthodes de catalyseur Fenton hétérogène basé sur différents supports au cours des dernières années.....	35

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Formule du Bleu de Méthylène	4
Figure 2 : Spectre du bleu de méthylène	13
Figure 3 : Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène aux longueurs d'onde 291 nm et 661 nm.....	14
Figure 4 : coques de balanites(a) entières (b) broyées	15
Figure 5 : Evolution de la température dans le four lors de la préparation du CA 400	15
Figure 6 : Charbons actifs issus de coques de balanites.....	16
Figure 7 : Charbons actifs imprégnés dans du nitrate de fer	16
Figure 8 : conditions expérimentales des tests de dégradation pour l'étude des performances des différents charbons	17
Figure 9 : Description des tests effectués pour la comparaison des propriétés de dégradation et d'absorption du BM par différents CA-FeOx	18
Figure 10 : Pourcentage d'élimination du BM par différents CA-FeOx à (a) 291 nm (b) 661 nm	23
Figure 11 : Taux de décoloration de 50 mL de BM à 150 mg.L ⁻¹ par 5g. L ⁻¹ du charbon.....	24
Figure 12: Pourcentage d'élimination du BM par CA-FeOx 400/400 en présence ou non de H ₂ O ₂ à la longueur d'onde (a) 291 et (b) 661 nm pendant deux (02) heures d'agitation	25
Figure 13 : Pourcentage d'élimination du BM par CA-FeOx 400/600 en présence ou non d'eaux oxygénée aux longueurs d'onde 291 et 661 nm.....	25
Figure 14 : Décoloration du bleu de méthylène à différentes conditions (pH= 3 et 34 °C)	26
Figure 15 : Influence du pH sur l'adsorption et la dégradation du bleu de méthylène par CA-FeOx 400/400	27
Figure 16 : Influence de la température sur le Fenton hétérogène	28
Figure 17 : Isothermes d'adsorption du charbon fonctionnalisé du CA 400 CA-FeOx 400/400 °C	30
Figure 18 : Comparaison des cinétiques du BM en présence et en absence de H ₂ O ₂ du CA-FeOx 400/400 °C... ..	31
Figure 19 : Vitesse de dégradation du BM par CA-FeOx 400/400	33
Figure 20 : cinétique d'adsorption et de dégradation du BM avec ajout de H ₂ O ₂ à l'instant t=0.....	34

INTRODUCTION

1. CONTEXTE ET ENJEUX

La croissance démographique accompagnée du progrès technologique engendre une demande en eau grandissante. Selon le troisième Rapport mondial des Nations Unies sur la mise en valeur des ressources en eau, les industries utilisent près de 20 % de la consommation mondiale d'eau. Parmi les industries grandes consommatrices d'eau, on trouve celle du textile incluant les secteurs de teintures, de l'impression ou du finissage du textile. Ces activités génèrent d'importante quantité de rejets d'eaux usées, source de pollution et de pénurie d'eau augmentant ainsi le stress hydrique.

Les procédés biologiques sont les plus utilisés pour la dépollution des eaux usées. Le traitement par les micro-organismes est un procédé efficace essentiellement pour les eaux résiduaires urbaines. Pour les eaux usées industrielles, ces procédés sont moins performants, puisqu'elles contiennent des substances chimiques difficilement biodégradables [1]. Plusieurs colorants utilisés dans les industries textiles sont récalcitrants aux procédés classiques de biodégradation [2]. L'insuffisance des systèmes de traitement mène ainsi à leurs accumulations dans le cycle de l'eau, pouvant affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire. Il y a donc nécessité de trouver un mode de traitement spécifiquement adapté à ces composés.

Plusieurs nouvelles techniques sont utilisées pour le traitement des eaux usées industrielles, notamment l'adsorption sur matériaux poreux ; la floculation-coagulation les procédés d'oxydation avancée (POA). La décoloration d'effluents contenant des colorants par adsorption sur matériaux poreux (charbon actif) est largement utilisée [3] mais ce traitement se limite à un simple transfert du polluant de l'effluent vers l'adsorbant, sans qu'aucune dégradation ne se produise. Le procédé de floculation-coagulation élimine également les colorants sans les dégrader et génère de grandes quantités de boues qu'il est nécessaire de traiter. En revanche, les procédés d'oxydation avancée présentent l'avantage de pouvoir dégrader les polluants et idéalement de les minéraliser totalement en ne générant que du CO₂ et de l'eau comme produits finaux de dégradation. Parmi les POA, le procédé Fenton est un des procédés les plus connus et repose sur la génération d'oxydants puissants, les radicaux libres, à partir du réactif de Fenton constitué d'ions ferreux et d'eau oxygénée. Le procédé Fenton est une technologie éprouvée

¹Définition Larousse, 2010

et efficace pour la dégradation d'un grand nombre de polluants organiques biorécalcitrants en CO_2 , H_2O , et d'autres composés inorganiques tels que HCl , HNO_3 ou NaHSO_4 selon la nature des polluants[4]. Cependant, le procédé Fenton classique présente plusieurs désavantages. La concentration élevée d'ions ferreux (50-80 ppm) dans l'eau dépolluée est très supérieure aux réglementations internationales qui autorisent seulement 2 ppm dans les eaux rejetées directement dans l'environnement [5]. De plus, le traitement de l'effluent contenant les ions ferreux, qui se présente sous forme de boues, est coûteux et nécessite de l'énergie ainsi que de grandes quantités de produits chimiques. De plus, un autre inconvénient majeur du procédé Fenton en phase homogène est qu'il requiert un pH acide dans une gamme très limitée comprise entre 2,5 et 4, imposant la nécessité d'un traitement supplémentaire de neutralisation l'effluent traité.

Ces limites à l'utilisation du procédé Fenton classique, notamment dans les pays en développement, pourraient être résolues grâce à l'immobilisation du catalyseur sur un support solide poreux. Ce solide poreux peut être un charbon actif, qui peut être produit facilement à partir de résidus de biomasse lignocellulosique, particulièrement disponibles dans toutes les régions de l'Afrique. Dans cette optique, l'élaboration de charbons actifs fonctionnalisés avec des phases d'oxydes de fer actives pour la réaction de Fenton est une voie prometteuse pour obtenir de nouveaux matériaux poreux multifonctionnels combinant l'adsorption et l'oxydation avancée permettant le développement d'un procédé de traitement efficace, économique et respectueux de l'environnement. C'est dans ce cadre que s'inscrit le travail présenté dans ce mémoire qui représente une première étape dans cette vaste étude entreprise par le Laboratoire Biomasse Energie et Biocarburants et le Laboratoire Eau, Dépollution, Ecosystèmes et Santé de l'Institut International d'Ingénierie de l'Eau et de L'Environnement.

Dans le but de fournir au lecteur les informations nécessaires à la compréhension de ce travail, nous fournissons dans les paragraphes suivants une étude bibliographique succincte sur les principaux concepts utilisés.

¹Définition Larousse, 2010

2. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

2.1 LES COLORANTS DANS LES EFFLUENTS INDUSTRIELS

2.1.1 Définition d'un colorant

Par définition, le colorant est une substance colorée, naturelle ou synthétique, qui, mise en contact avec un support, dans des conditions appropriées, se fixe sur ce dernier de façon durable en lui communiquant une certaine couleur¹.

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements [6].

Généralement, les colorants sont un assemblage de groupes chromophores (entre autres Azo, Nitroso), et auxochromes avec des structures aromatiques conjuguées. Les groupes chromophores sont responsables de la coloration de la molécule [7]. Les colorants sont utilisés dans les papeteries, les tanneries, les industries textiles, agroalimentaires, cosmétiques, des matières plastiques, pharmaceutiques ainsi que les industries de fabrication des matières plastiques.

2.1.2 Classification des colorants

La classification tinctoriale est basée sur le mode d'utilisation et d'application de la couleur qui dépend à son tour de la nature du groupe auxochrome. On distingue entre autres les colorants acides, basiques, de cuve, directs, à mordants. La classification technologique ou appellation usuelle permet à l'utilisateur de connaître les domaines d'utilisation et ses propriétés par exemple la solubilité, l'affinité pour tel type de fibres ou matériaux et la nature de la fixation. Elle comprend le nom générique de la classe d'application, la couleur et le numéro d'ordre chronologique d'inscription au "colour index" [8].

Du point de vue chimique, on parle de colorant inorganique quand les atomes de carbone ne sont pas majoritaires dans la composition chimique de la molécule, et de colorant organique lorsqu'il y a abondance de carbone dans la formule chimique [6].

Selon l'origine, on parle de colorants naturels (extrait de matières minérales ou organiques) et de colorant artificiel (issu de la synthèse chimique).

¹Définition Larousse, 2010

Une autre classification repose sur le critère suivant : un colorant peut exister à l'état solide (on parle de pigment) ou être en solution (la terminologie colorant est conservée). Le pigment, pour être fixé à un substrat, doit être mélangé à certains additifs. Contrairement au pigment, le colorant doit posséder une affinité spécifique avec son substrat [6].

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore. On peut citer les colorants azoïques, anthraquinoniques, indigoïdes, xanthènes, nitrés et nitrosés, [9].

2.1.3 Impact environnementaux de la présence des colorants dans les effluents

Le rejet des eaux résiduaires des industries textiles dans l'écosystème est source de pollution qui génère des problèmes d'eutrophisation, de sous-oxygénation, de turbidité, d'odeur, de sous-produits de chloration, et de bioaccumulation. Les colorants d'effluents textiles ont aussi des impacts esthétiques négatifs sur leurs milieux récepteurs.

Les travaux effectués sur ces colorants azoïques ont démontré que ces composés chimiques présentaient des effets cancérogènes pour l'homme et l'animal [10]. Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est. Leurs effets mutagènes, tératogènes ou cancérogènes apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation.

Plusieurs colorants sont à l'origine des maladies hydriques telles que l'hémorragie, l'ulcère, ou la dermatite [11]

Une étude, effectuée sur le recoupement des DL50 avec les classifications chimiques et tinctoriales des colorants, démontre que les colorants synthétiques organiques les plus toxiques sont les colorants diazo et cationiques [10] ; [12].

2.1.4 Bleu de méthylène : colorant modèle

Le chlorure de méthylthioninium (ou 3,7-bis-(diméthylamino) phenazathionium) connu sous l'appellation bleu de méthylène est un colorant cationique azinique dont la formule est donnée sur la figure 1.

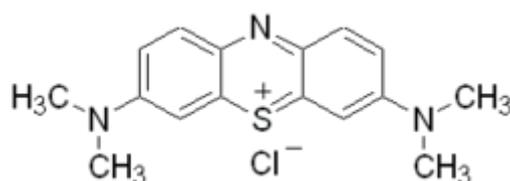


Figure 1 : Formule du bleu de méthylène

¹Définition Larousse, 2010

C'est un composé organique dont la formule brute est $C_{16}H_{18}N_3SCl$. Sa masse molaire est de $319,852g \cdot mol^{-1}$, dont 60,08% C, 5,67% H, 11,08% Cl, 13,14% N, 10,03% S. Il est soluble dans l'eau et plus faiblement dans l'alcool. Il fut synthétisé la première fois par Heinrich Caro en 1876.

Le bleu de méthylène est un colorant cationique largement utilisé pour la coloration du coton, de la laine et de la soie [13]. La présence de colorant dans les eaux usées représente des risques sanitaires. En effet, le bleu de méthylène provoque des brûlures des yeux, qui peuvent être responsable de lésions permanentes aux yeux des hommes et des animaux. Lors de l'inhalation, il peut causer une respiration difficile et l'ingestion par voie orale produit une sensation de brûlure et peut provoquer d'autres symptômes tels que la nausée, les vomissements, la diarrhée, la transpiration abondante et la confusion mentale [14].

Comme le montre le tableau 1, le bleu de méthylène a été largement utilisé en tant que molécule modèle dans les travaux de recherche sur la décoloration d'effluents d'industries textiles.

Tableau 1 : Quelques travaux de la littérature sur l'élimination du bleu de méthylène.

Matériaux	Mode de traitement	Reference
Fe(II) Fe(III)-LDHs	Fenton hétérogène	Wang et al., 2014
Charbon actif à base de coque de graine d'Acacia	adsorption	Kumar and Tamilarasan, 2013
Fe@ACFs/H ₂ O ₂	Fenton hétérogène	Yao, et al., 2013
Argile de Safi	adsorption	Asmaa B. Karim, et al., 2010
Zéolite traitée à l'acide et l'alcaline	adsorption	Yan et al., 2009
Charbon actif issus de racines de vétiver	adsorption	Hameed et al., 2007
Phosphate naturel et TiO ₂	photocatalytise	Barka, 2008
Charbon actif à base de bambou	adsorption	Hameed et al., 2007
Charbon actif à base de bagasse	adsorption	Raghuvanshi et al., 2004
Fer	Fenton homogène	Sanjay R. Thakare, 2004

2.2 CHARBONS ACTIFS

2.2.1 Propriétés des charbons actifs et leurs applications

Le charbon actif est un matériau carboné poreux à haute capacité d'adsorption ayant subi un traitement thermique particulier appelé activation. La matière première peut être d'origine

¹Définition Larousse, 2010

végétale, animale ou minérale. Les propriétés du charbon actif influencent ses performances et déterminent le choix du type d'application.

2.2.1.1 Caractéristiques texturales et propriétés d'adsorption des charbons actifs

Parmi les propriétés physico-chimiques qui caractérisent un charbon actif, on peut citer : la surface spécifique, la porosité, la texture poreuse (la taille et la forme des pores), la granulométrie, la dureté, le taux de cendre et les fonctions de surface. Dans le cadre de notre mémoire, nous nous intéresserons particulièrement aux caractéristiques texturales telles que la surface spécifique et la taille des pores, ainsi que des propriétés d'adsorption évaluées par l'adsorption de différentes molécules sondes telles que le bleu de méthylène et le diiode.

❖ Taille des pores

Selon la classification de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), les tailles de pores sont réparties en 3 groupes : les micropores (diamètre < 2 nm), les mésopores (diamètre compris entre 2 et 50 nm) et les macropores (diamètre > 50 nm) [15].

❖ Surface spécifique

La surface spécifique d'un adsorbant est la surface totale (externe et interne) accessible aux molécules par unité de masse. Elle est généralement exprimée en $m^2.g^{-1}$. Cette surface est déterminée par la technique d'adsorption de gaz, qui consiste à évaluer la quantité de gaz adsorbée correspondant au recouvrement de la surface de l'adsorbant par une monocouche moléculaire, généralement l'azote à 77 K.

❖ Indice de bleu de méthylène

L'indice de bleu de méthylène (BM) est défini comme la quantité de colorant adsorbé par un (01) gramme d'absorbant à l'équilibre d'adsorption [16]. L'indice de bleu de méthylène reflète la capacité du charbon actif à adsorber les grosses molécules et il peut être associé à la présence de micropores de grandes dimensions et de méso et macropores dans le matériau. Plusieurs procédures de détermination de l'indice de BM sont décrites dans la littérature. La méthode de la compagnie Chemviron Carbon consiste à ajouter une quantité connue de charbon actif à une solution standard de bleu de méthylène. La méthode CEFIC implique l'addition de la solution de bleu de méthylène au charbon actif jusqu'à n'y ait plus décoloration.

¹Définition Larousse, 2010

❖ **Indice d'iode**

Selon le Conseil Européen des Fédérations de l'Industrie Chimique (1986), l'indice d'iode est le nombre de milligramme d'iode en solution aqueuse adsorbé par un (1) gramme de charbon actif quand la concentration d'iode du filtrat résiduel est 0.02 N. L'indice d'iode reflète la capacité d'adsorption de petites molécules par le charbon actif et peut être associé à la présence de micropores dans le matériau.

2.2.1.2 Applications

Les charbons actifs sont utilisés dans les filières de traitement des eaux, de purification de produits alimentaires, et de purification de gaz. Il permet d'éliminer par adsorption des micropolluants organiques ou minéraux dans des fluides liquides ou gazeux.

Plus précisément, les charbons actifs produits à partir de précurseurs lignocellulosiques ont été utilisés pour éliminer les colorants, les ions métalliques et les polluants organiques et inorganiques tels que le phénol, le chlorophénol, le nitrophénol, le fluor [17].

Les charbons actifs sont également utilisés dans les filtres de cigarettes pour adsorber une partie du nuisible des composants de tabac, et en tant que catalyseur ou support de catalyseur [18].

Les charbons actifs sont disponibles sous plusieurs formes : (i) en grain (taille de 0.2 mm à 5 mm) utilisés pour des applications en phase liquide et gazeuse ; (ii) en poudre (taille de moins de 0.18 mm), employés principalement pour des applications en phase liquide et pour le traitement des flux gazeux ; et (iii) en charbon Actif Extrudé (diamètres de 0.8 mm à 5 mm) principalement utilisé pour des applications en phase gazeuse [19].

2.2.2 Procédé de fabrication

L'élaboration du charbon actif est précédée de la préparation de la matière première (séchage, broyage et tamisage). Le processus d'élaboration met en œuvre une méthode d'activation qui peut être chimique ou physique. Dans le procédé d'activation physique, une carbonisation de la matière première est d'abord réalisée à des températures comprises entre 400°C et 600°C sous atmosphère inerte. Une seconde étape de gazéification (oxydation partielle) du charbon par un gaz oxydant (vapeur d'eau, dioxyde de carbone, oxygène) permet ensuite le

¹Définition Larousse, 2010

développement de la porosité au sein du charbon qui devient ainsi activé. Dans le procédé d'activation chimique, une première étape consiste à imprégner la matière première avec une solution aqueuse contenant un agent chimique, appelé agent activant, pouvant être des acides inorganiques, des hydroxydes de métaux, des halogénures métalliques. La matière première ainsi traitée et ensuite séchée puis carbonisée à des températures généralement inférieures à 800°C [19].

2.2.3 Précurseurs utilisés dans l'élaboration de charbons actifs.

2.2.3.1 Type de précurseur

Toute matière organique qui contient du carbone, est a priori susceptible de convenir pour l'obtention de charbon actif. Pendant longtemps les résidus du pétrole, le charbon naturel et le bois ont été les précurseurs de charbons actifs [20].

Afin de diminuer le coût de production du charbon actif, les travaux de recherche se sont orientés vers l'utilisation des déchets industriels ou végétaux comme matières premières [17]. L'utilisation de ces déchets permet de réduire le prix d'achats des matières premières tout en valorisant ces derniers. Ces déchets sont disponibles et en abondance et constituent Certains résidus agricoles se sont révélés être des matières premières prometteuses pour la production du charbon actif [21]. Parmi les précurseurs de charbon actif d'origine lignocellulosique, on peut citer : le bois (acacia, Jatropha) ; les noyaux (datte, avocat) ; les coques (noix de coco) ou les enveloppes de céréales (riz) [22]. Les ossements d'animaux sont aussi utilisés comme précurseurs de charbons actifs [23].

Le choix de la matière première dépend essentiellement des possibilités d'approvisionnement locales et des différents critères économiques. Néanmoins, les propriétés des matières premières utilisées conditionneront en grande partie la qualité finale du charbon actif [24].

2.2.3.2 *Balanites aegyptiaca*

Le genre *Balanites* est une famille de plantes dicotylédones qui comprend deux douzaines d'espèces. Ce sont des arbres ou des arbustes des régions tropicales (excepté en Amérique). Le plus connu est l'espèce *Balanites aegyptiaca* [25]. On le retrouve dans plusieurs pays africains mais aussi au centre-est, îles d'Arabie et en Asie du sud.

¹Définition Larousse, 2010

Le fruit du Balanites a la forme d'une datte, aussi est-il souvent appelé "dattier sauvage" ou "dattier du désert". Ce fruit se compose de la pulpe (23 à 30 %), d'un noyau à coque très dure (45 à 51 %) et d'une amande (07 à 13 %). Les fruits, les fleurs, les feuilles et l'écorce du dattier du désert sont consommés, aussi, le bois est utilisé pour la cuisson et en médecine traditionnel [26]. Du biodiésel est produit à partir des graines de balanites [27]. L'endocarpe du balanites, c'est-à-dire la coque, est non comestible. Ces coques sont considérées comme des résidus dont l'accumulation en grandes quantités pourrait générer des problèmes de gestion de déchets. En raison de sa disponibilité en Afrique de l'Ouest, la coque de la datte du désert constitue un bon précurseur potentiel pour la production des charbons actifs à moindre coût.

2.3 PROCEDE FENTON HETEROGENE

2.3.1 Généralités

Les techniques d'oxydation chimique sont généralement utilisées pour le traitement des eaux usées contenant des polluants non biodégradables et /ou toxiques. On distingue les procédés d'oxydation chimique et les procédés d'oxydation avancée. Les procédés d'oxydation chimique sont basés sur l'ajout d'un agent oxydant tel que Cl_2 ; O_2 ou H_2O_2 dans la solution à traiter [28].

Les Procédés d'Oxydation Avancée (POAs) sont définies par Glaze et al. (1987), comme des procédés de traitement des eaux, ayant lieu dans des conditions de pressions et de températures ambiantes, générant des radicaux fortement réactifs (spécialement des radicaux hydroxyles) en quantité suffisante pour effectuer la purification de l'eau, [29].

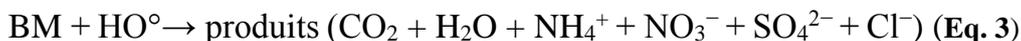
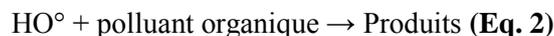
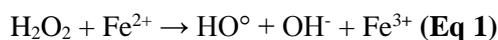
Les Procédés d'Oxydation Avancée sont basés sur la photolyse (UV, UV/ H_2O_2), l'ozonation (O_3 , O_3/UV , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$), la réaction de Fenton photo-Fenton et électro-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) ou sur l'utilisation de semi-conducteurs (TiO_2/UV). Le couple $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ représente le système d'oxydation avancée le plus connu et le moins complexe, lequel est souvent employé dans le traitement des effluents industriels.

2.3.2 Procédé Fenton homogène

Le traitement chimique par réactif de Fenton est une technique qui consiste à initier des réactions de décomposition du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) par des ions ferreux (Eq. 1) en

¹Définition Larousse, 2010

vue de générer des espèces radicalaires (OH° , HO_2° , ...) très réactives vis-à-vis des polluants organiques (Eq. 2).



Le radical OH° est connu comme un puissant oxydant avec un potentiel d'oxydation de +2,8 et +2,0 V respectivement à pH 0 et 14 [4]. Il est très réactif vis-à-vis de nombreux composés organiques (aromatiques et aliphatiques), inorganiques et bactériens.

En dépit de sa simplicité de mise en œuvre, le procédé Fenton classique homogène présente plusieurs désavantages. Par exemple ; la concentration élevée d'ions ferreux retrouvée dans les eaux traitées. Aussi les effluents traités sont acides.

2.3.3 Procédé Fenton hétérogène

Les limites du procédé Fenton homogène énoncées précédemment peuvent être résolues grâce à l'immobilisation du catalyseur sur un support solide poreux et rendre ainsi le procédé Fenton hétérogène. Dans cette optique, plusieurs précurseurs d'oxydes de fer et différents types de matériaux support du catalyseur (fer) sont actuellement considérés.

2.3.3.1 Précurseurs d'oxydes de fer

Le nitrate, l'acétate, le chlorure ou le sulfate de fer ont été utilisés comme des précurseurs de de fer. L'influence de la nature du précurseur de fer sur la microstructure des matériaux CA-FeOx a été illustrée par les travaux de Duarte et al. [30]. Ces travaux ont permis de montrer que les propriétés des catalyseurs, les tailles des particules d'oxyde de fer et leur localisation dans les différents types de pores du charbon actif varient d'un précurseur de fer à un autre. Le catalyseur obtenu à partir de l'acétate de fer, a présenté une bonne dispersion des particules d'oxydes à l'intérieur des micropores. Par contre, de grandes particules d'oxydes de fer localisées dans les grands micropores et les mésopores ont été obtenues en utilisant le sulfate de fer. Un comportement intermédiaire est obtenu lorsque le nitrate de fer est utilisé.

2.3.3.2 Les supports du catalyseur dans les procédés Fenton hétérogène

Une grande variété de matériaux a été utilisée comme supports d'oxydes de fer dans le procédé Fenton hétérogène. Parmi les matériaux les plus étudiés dans la littérature, on peut

¹Définition Larousse, 2010

citer les alumines, les gels de silices, les zéolites [31] ; les argiles et les charbons actifs [32] ; [33] ; [34].

3. Objectifs

Comme nous l'avons mentionné précédemment, l'hétérogénéisation du réactif de Fenton est une solution prometteuse pour rendre le procédé Fenton plus rentable, plus respectueux de l'environnement et plus simple à mettre en œuvre, et par conséquent plus accessible dans les pays en développement. Dans cette optique, la fonctionnalisation de charbons actifs issus de biomasses locales avec des phases d'oxydes de fer actives pour la réaction de Fenton est une voie prometteuse pour obtenir de nouveaux matériaux poreux multifonctionnels combinant l'adsorption et l'oxydation avancée pour une élimination efficace des polluants. L'objectif de ce travail de recherche est (i) d'élaborer de nouveaux charbons actifs fonctionnalisés avec des phases d'oxydes de fer (ii) d'analyser leurs performances pour la dégradation de colorants d'effluents d'industries textiles par des réactions de type Fenton et (iii) d'étudier les différents mécanismes d'élimination mis en jeu et leur cinétique respectives.

Ce mémoire est organisé en 3 parties : le chapitre 1 qui fournit une revue bibliographique consacrée à la description des principaux concepts utilisés dans cette étude : les colorants présents dans les effluents d'industries textiles, les charbons actifs, le procédé Fenton homogène et hétérogène ; le chapitre 2, qui décrit le matériel utilisé et la méthodologie expérimentale mise en œuvre ; le chapitre 3, qui présente et discute les principaux résultats obtenus, avant de conclure et de proposer des recommandations pour la poursuite de ce travail.

¹Définition Larousse, 2010

MATERIELS ET METHODES

Afin d'analyser les performances pour la dégradation de colorants d'effluents textiles par des réactions de type Fenton, des différents matériaux élaborés (charbons actifs fonctionnalisés avec des phases d'oxydes de fer), nous avons réalisés premièrement des tests de dégradation du BM en présence et/ou en absence d'eau oxygénée avec un suivi des conditions d'expérimentation (pH, T). Ensuite nous avons effectué la caractérisation des propriétés d'adsorption de ces matériaux. Troisièmement une étude des mécanismes d'élimination, à travers la cinétique et les isothermes d'adsorption du BM puis la cinétique de dégradation du BM pour les charbons CA-FeOx choisis, a été menée. Le suivi des réactions s'est fait par spectrophotométrie UV-visible.

1. SPECTROPHOTOMETRIE D'ABSORPTION MOLECULAIRE

Certaines espèces chimiques lorsqu'elles sont soumises à une source lumineuse, réagissent en absorbant les rayons lumineux de longueurs d'ondes spécifiques. Le spectrophotomètre utilisant cette propriété permet de déterminer la concentration d'une large gamme de composés en solution aqueuse. La méthode repose sur la loi de Béer-Lambert qui lie l'absorbance d'une solution pour une longueur d'onde donnée à sa concentration à travers la courbe d'étalonnage.

1.1 DETERMINATION DE LA LONGUEUR D'ONDE MAXIMALE DU BLEU DE METHYLENE

La solution mère utilisée est de concentration de 1000 mg.L^{-1} obtenue en dissolvant un (01) gramme de bleu de méthylène dans une fiole d'un (01) litres contenant l'eau distillée. Le blanc ou le témoin est l'eau distillée.

Le spectre du bleu de méthylène obtenu avec un spectrophotomètre de type DR 5000 est représenté par la courbe $A = f(\lambda)$ de la figure 2. λ_{max} correspond à l'absorbance maximale du bleu de méthylène, elles se situent à 661 et 291 nm. Elles seront donc choisies pour la suite du travail. La figure 1 présente le spectre du bleu de méthylène.

¹Définition Larousse, 2010

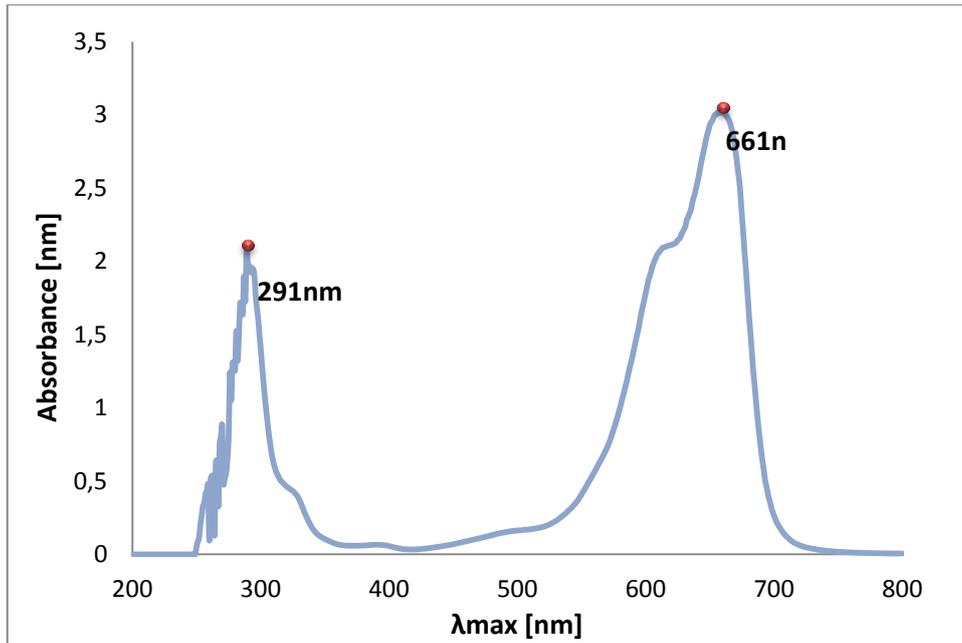


Figure 2 : Spectre du bleu de méthylène

1.2 COURBE D'ÉTALONNAGE DU BM

La concentration [F_x] des solutions étalon varie de 1 à 10 mg.L⁻¹. Pour tracer la courbe d'étalonnage, premièrement le blanc est mis en place dans l'appareil, puis réglage du zéro. Ensuite l'absorbance des solutions étalons est mesurée. La lecture se fait en introduisant environ 3 mL de solution dans la cuve du spectrophotomètre. La courbe d'étalonnage $A = f([C])$ est ensuite tracée et permet de déterminer la concentration des solutions inconnues. Les absorbances sont lu avec un spectrophotomètre JENWAY 7305. La figure 3 présente les courbes d'étalonnage obtenues aux longueurs d'onde 661 nm et 291 nm.

¹Définition Larousse, 2010

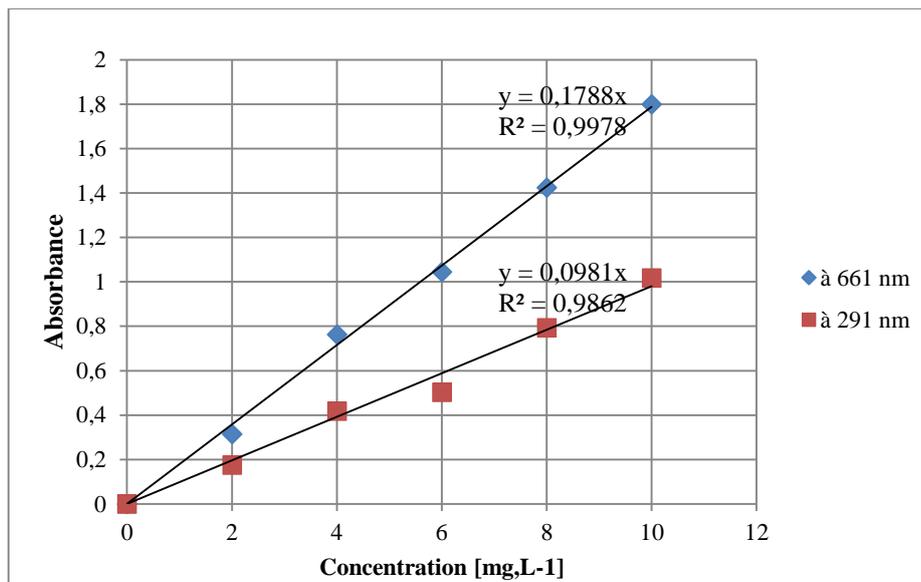


Figure 3 : Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène aux longueurs d'onde 291 nm et 661 nm

Pour déterminer la concentration d'une solution de bleu, Il s'agira de placer les solutions à analyser dans le puits de mesure et de lire l'absorbance de l'échantillon. Déduire ensuite la valeur de la concentration de l'échantillon sur la courbe d'étalonnage aux longueurs d'ondes 291 et 661 nm. La lecture aux deux longueurs d'onde sert à vérifier l'exactitude de l'absorbance mesurée.

¹Définition Larousse, 2010

2. ÉLABORATION DES CHARBONS FONCTIONNALISES AVEC DES PHASES D'OXYDES DE FER

Pour préparer les charbons fonctionnalisés, la première étape est celle qui aboutit à l'obtention de charbons actifs.

2.1 PREPARATION DU CHARBON ACTIF

Les coques de balanites sont écrasées avec un broyeur RETSCH SM 100 et tamisée en des particules de taille supérieure à 3,15 millimètres. La biomasse obtenue est immergée dans une solution d'acide phosphorique pour un ratio massique acide/biomasse de $\frac{1}{2}$ ensuite agitée à 60°C pendant deux (2) heures.



Figure 4 : coques de balanites(a) entières (b) broyées

Ensuite la carbonisation est réalisée à une vitesse de chauffe de 10 °C/min à une température de 400°C avec un temps de séjours (palier) de deux (2) heures dans le four (figure 5). Le charbon actif ainsi obtenu est nommé CA 400.

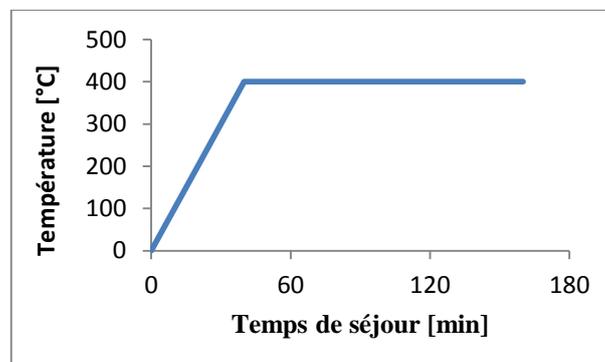


Figure 5 : Evolution de la température dans le four lors de la préparation du CA 400

¹Définition Larousse, 2010



Figure 6 : Charbons actifs issus de coques de balanites

2.2 PREPARATION DU CHARBON FONCTIONNALISE

5 g de charbon actif est imprégné dans 100 mL d'une solution aqueuse de nitrate de fer $[\text{FeN}_3\text{O}_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}] = 0.5 \text{ mol.L}^{-1}$ et laissé pendant vingt (20) heures environ. Le charbon ainsi traité est filtré et rincé une fois avec de l'eau distillée pour éliminer le fer non lié suivi d'un séchage à l'étuve (105°C). Une pyrolyse est ensuite effectuée sur ce charbon pendant deux (02) heures à 10 °C/min à la température 100 °C (CA-FeOx 400/100), ou 300 °C (CA-FeOx 400/300), 400 °C (CA-FeOx 400/400) et 600°C (CA-FeOx 400/600). Pour effectuer les tests, le matériau élaboré est broyé avec un mini-mortier et passé à travers un tamis de 400 micromètres.



Figure 7 : Charbons actifs imprégnés dans du nitrate de fer

¹Définition Larousse, 2010

3. EVALUATION DES PERFORMANCES DES DIFFERENTS MATERIAUX ELABORES

Les performances des différents charbons élaborés sont évaluées de par les phénomènes mis en jeu (adsorption et catalyse), et la contribution de chacun de ces phénomènes à l'élimination globale du bleu de méthylène. Les tests d'adsorption et de dégradation sont réalisés sur les charbons CA 400 (charbon activé à 400°C) et les charbons fonctionnalisés à 100, 300, 400 et 600°C. L'échantillon est composé de 10 mg.L⁻¹ de bleu de méthylène, de 5 g.L⁻¹ de Fe-CA ou de CA et/ou de 30 mM d'eau oxygénée H₂O₂ [36]. L'eau oxygénée étant ajoutée après une (01) heure d'agitation. Les expériences sont réalisées à température ambiantes sans modification du pH. L'échantillon est agité pendant deux (02) heures et ensuite centrifugé (centrifugeuse SEROA Monaco 4226) à 6000 rpm pendant vingt (20) minutes. L'absorbance du surnageant correspond à l'absorbance de la concentration résiduelle en BM.

Les tests réalisés pour la comparaison des performances des différents charbons sont décrits dans la figure ci-dessus :

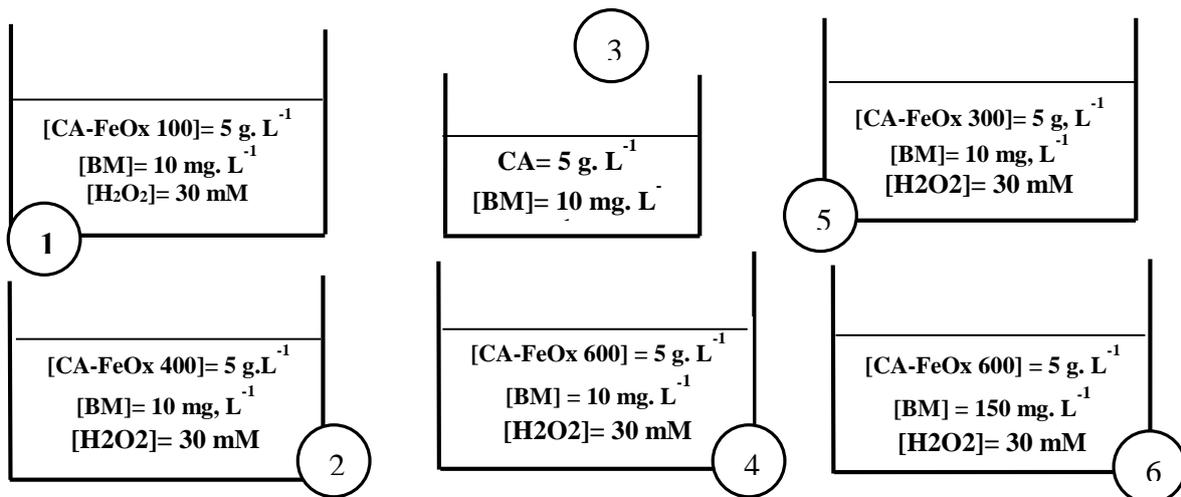


Figure 8 : conditions expérimentales des tests de dégradation pour l'étude des performances des différents charbons

Pour mieux distinguer l'élimination par la dégradation et par l'adsorption, une autre série de tests est effectuées en présence et en absence de H₂O₂ sur les CA-FeOx 400 et 600 °C comme présentés dans la figure 9.

¹Définition Larousse, 2010

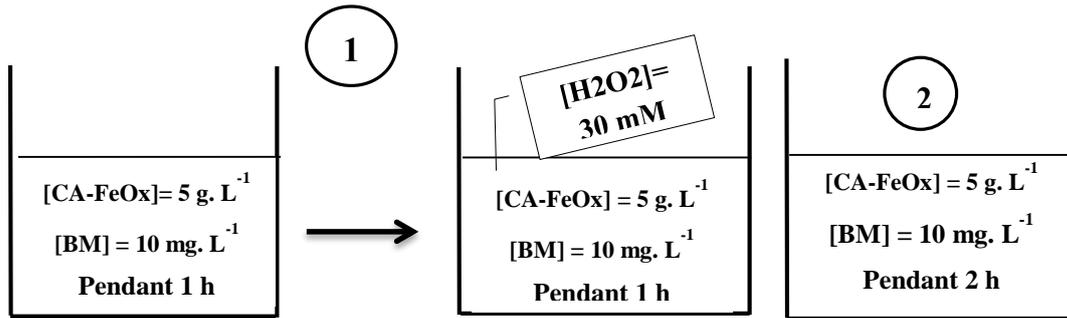


Figure 9 : Description des tests effectués pour la comparaison des propriétés de dégradation et d'absorption du BM par différents CA-FeOx

Le pourcentage d'élimination de bleu de méthylène est calculé avec les concentrations déduites à partir de la courbe d'étalonnage suivant la formule :

$$\% C = \frac{(C_o - C_f)}{C_f} \text{ (Eq 4)}$$

C_o et C_f sont respectivement les concentrations de BM initiale et finale en mg.L^{-1} .

4. CARACTERISATION DES PROPRIETES D'ADSORPTION DES CHARBONS

4.1 INDICE DE BLEU DE METHYLENE

Trois (3) échantillons composés chacun de 100 mg de charbon actif et de 100 mL de BM de sont mis sous agitation pendant quatre (04) heures. Au bout des quatre (4) heures, un volume de 10 mL du surnageant est centrifugé afin de séparer le charbon du bleu de méthylène. Enfin les absorbances sont mesurées au spectrophotomètre. Les indices de bleu de méthylène sont calculés par la relation ci-dessus :

$$I_{BM} = \frac{(C_o - C_f) \times V}{m} \text{ (Eq 5);}$$

Avec : C_o et C_f . respectivement les concentrations de BM initiale et finale en mg.L^{-1} ;

V le volume de la solution en litre (L) ;

m la masse de l'échantillon du charbon introduite pour le mélange en gramme (g) ;

et I_{BM} est l'indice du BM en mg.g^{-1} .

¹Définition Larousse, 2010

4.2 INDICE D'IODE

Un volume de 20 mL de solution d'iode à 0,2 N est versé sur 0,200g de charbon, préalablement séché à 105 °C pendant trois (03) heures. Le mélange est agité pendant quatre (04) minutes et filtré. Ensuite un volume de 10 mL de la solution filtrée est titrée avec une solution de thiosulfate à 0,1 N jusqu'à décoloration. Trois essais sont réalisés pour chaque échantillon. L'indice est calculé par la formule suivante :

$$I_{IO} = \frac{25.4 \times (20 - V_{thio})}{m} \text{ (Eq 6)}$$

Avec : 25,4 – concentration massique de la solution d'iode

V_{thio} - Volume de la solution de thiosulfate en millilitre

m – masse du charbon actif en gramme

4.3 SURFACE SPECIFIQUE

En supposant une adsorption monocouche du bleu de méthylène [35], on peut calculer la surface spécifique par la formule :

$$S_{BM} = \frac{Q_m \times A \times N}{M} \text{ (Eq. 7)}$$

Avec :

S_{BM} – surface spécifique en $m^2 \cdot g^{-1}$

Q_m - masse de bleu de méthylène adsorbé par monocouche en $g \cdot g^{-1}$

M- Masse molaire du bleu de méthylène

N- Nombre d'Avogadro

A- Surface occupée par une molécule de bleu de méthylène en m^2

D'après Santamarina et al., (2002), la surface couverte par une molécule de bleu de méthylène est d'environ (i) $130 \times 10^{-20} m^2$ si la molécule est liée à l'adsorbant par sa partie large (ii) $66 \cdot 10^{-20} m^2$ si la molécule est inclinée, (iii) $24,7 \times 10^{-20} m^2$ si le plus grand axe est orienté perpendiculairement à la surface.

4.4 ISOTHERMES D'ADSORPTION DU BLEU DE METHYLENE PAR LE CHARBON CA 400 ET CA-FEOX 400/400

Une isotherme d'adsorption est la courbe reliant l'activité de l'adsorbat contenu dans une solution donnée et connue à la quantité d'adsorbat adsorbée sur un solide en équilibre avec

¹Définition Larousse, 2010

cette solution. Les isothermes d'adsorption ont été réalisées dans des erlenmeyer de 100 mL contenant 40 mg de charbon et 50 mL de bleu de méthylène à des concentrations initiales comprises entre 10 à 100 mg.L⁻¹. Le mélange est mis sous agitation pendant un temps suffisamment long (15 heures) pour atteindre l'équilibre. Ensuite le charbon est séparé du BM par centrifugation à 6000 rpm. La concentration résiduelle est déduite de l'absorbance mesurée avec le spectrophotomètre Jenway 7305. La quantité de BM décoloré à l'équilibre (Q_e) est calculée par l'équation :

$$Q_e = \frac{(C_o - C_e) \times V}{m} \quad (\text{Éq.8})$$

Les données d'équilibre des charbons CA 400 et CA-FeOx 400/400 ont été interprétées en utilisant les modèles de Freundlich et de Langmuir. Les formes linéaires des isothermes de Langmuir et de Freundlich sont respectivement indiquées dans les équations 9 et 10.

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_m K_L C_e} + \frac{1}{K_L} \quad (\text{Éq.9})$$

$$\ln Q_e = n \ln C_e + \ln K_F \quad (\text{Éq.10})$$

où : K_L et Q_m constantes d'adsorption de Langmuir indicatifs du coefficient et de la capacité d'adsorption ; K_F et n- constantes de Freundlich sont indicatifs de l'intensité et de la capacité d'adsorption et Q_e (mg.g⁻¹) et C_e (mg.L⁻¹) respectivement la quantité de substance adsorbée par gramme de charbon et la concentration du BM en solution à l'équilibre.

5. ETUDE DES MECANISMES DE DEGRADATION DU BLEU DE METHYLENE PAR LES CHARBONS FONCTIONNALISES

L'étude des mécanismes de dégradation a consisté à effectuer des tests de cinétique d'adsorption et la cinétique d'élimination du colorant modèle en présence de l'eau oxygénée.

L'étude de la cinétique d'adsorption permet de déterminer le temps d'équilibre d'adsorption du charbon utilisé en fonction des conditions opératoires. Pour réaliser la cinétique d'adsorption du CA-FeOx 400/400, le mélange d'un volume de 250 mL de bleu de méthylène à 10 mg.L⁻¹ à 5 g.L⁻¹ de charbon fonctionnalisé [36] est mis sous agitation. Des mesures

¹Définition Larousse, 2010

d'absorbances sur des prélèvements de 10 mL après centrifugation sont effectuées à chaque une (01) heure.

En ce qui concerne la cinétique d'adsorption et de dégradation, 1,25 g du charbon fonctionnalisé est agité dans un volume de 250 mL d'une solution de bleu de méthylène de concentration 10 mg.L⁻¹. Après une heure d'agitation, un volume correspondant à 30 mM d'eau oxygénée est ajouté. Des prélèvements de 10 mL sont effectués à chaque une (01) heure et centrifugés pour le suivi des valeurs d'absorbance dans le temps.

¹Définition Larousse, 2010

RESULTATS ET DISCUSSION

Notre étude consiste à élaborer des adsorbants fonctionnalisés avec des charbons actifs et d'évaluer leur performances pour la dégradation du colorant bleu de méthylène par des réactions de type Fenton.

1. PERFORMANCES DES CHARBONS FONCTIONNALISES

Cette partie est consacrée à l'étude des performances des charbons actifs fonctionnalisés élaborés et à la détermination des valeurs optimales des paramètres expérimentaux pour la dégradation du colorant modèle.

1.1 COMPARAISON DES PERFORMANCES DES CHARBONS ACTIFS FONCTIONNALISES

A l'issu des tests de dégradation, les résultats obtenus par chaque charbon à un pH 3 et à température ambiante sont représentés sur les figures 10 respectivement pour les lectures à 291 nm et 661 nm. Au bout d'une (01) heure d'adsorption et une (01) heure en présence de H_2O_2 , les charbons fonctionnalisés CA-FeOx 400/100, 400/300 et 400/400 ont respectivement un pourcentage d'élimination du bleu de méthylène de 75, 56 et 96% à la longueur d'onde 661 nm. Le taux de décoloration à la longueur d'onde 291 nm suit la même tendance (65, 50 et 90%). On peut attribuer au fenton hétérogène un pourcentage de décoloration de 17, 0 et 36 % respectivement pour les CA-FeOx 400/100, 400/300 et 400/400. C'est le charbon CA-FeOx 400/400 qui présente un meilleur rendement de décoloration en présence de l'eau oxygénée (36 % de pourcentage d'élimination de BM à 10 mg.L^{-1}).

¹Définition Larousse, 2010

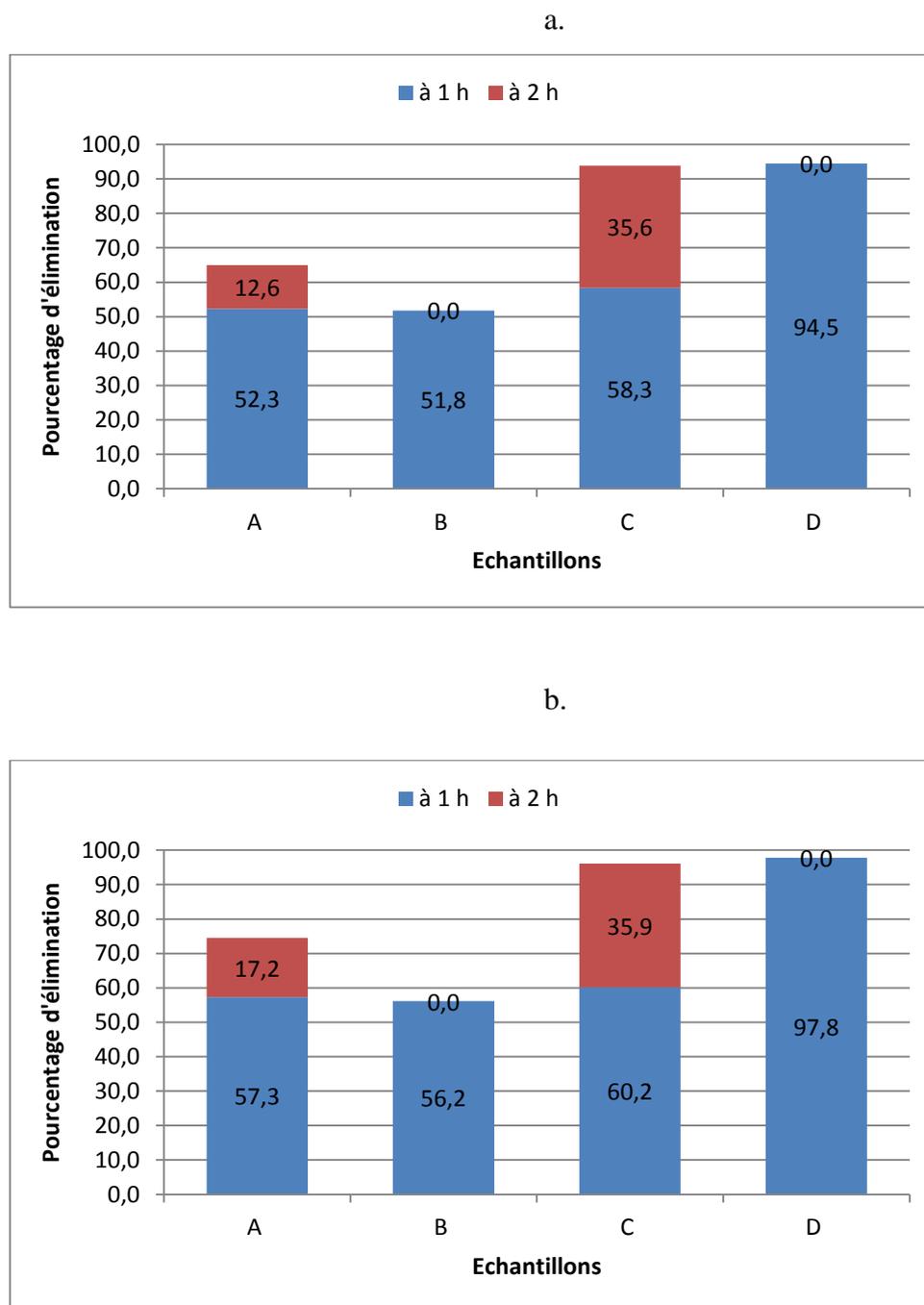


Figure 10 : Pourcentage d'élimination du BM par différents CA-FeOx à (a) 291 nm (b) 661 nm

Légende de la figure 10:

Echantillon A : CA-FeOx 400/100 à pH= 2,9 et T= 33°C

Echantillon B : CA-FeOx 400/300 à pH= 3,1 et T= 32 °C

Echantillon C : CA-FeOx 400/400 à pH= 3,1 et T= 33 °C

Echantillon D : CA-FeOx 400/600 à pH= 2,9 et T= 33°C

¹Définition Larousse, 2010

Le CA-FeOx 400/600 présente une dégradation plus faible que le CA-FeOx 400/400 (17 %) mais possède la plus grande propriété d'adsorption. Il s'agit de 98 % d'élimination de BM de concentration 10 mg.L⁻¹ en trente (30) minutes environ. En augmentant la concentration de BM à 150 mg.L⁻¹ pour les mêmes conditions expérimentales (5g.L⁻¹ de charbon), on observe un taux de décoloration de 74 % après une (01) heure d'agitation (Figures 11). Les tendances du taux d'élimination du BM aux deux longueurs d'ondes (291 en UV et 661 en visible) prouvent que les mesures d'absorbances sont exactes.

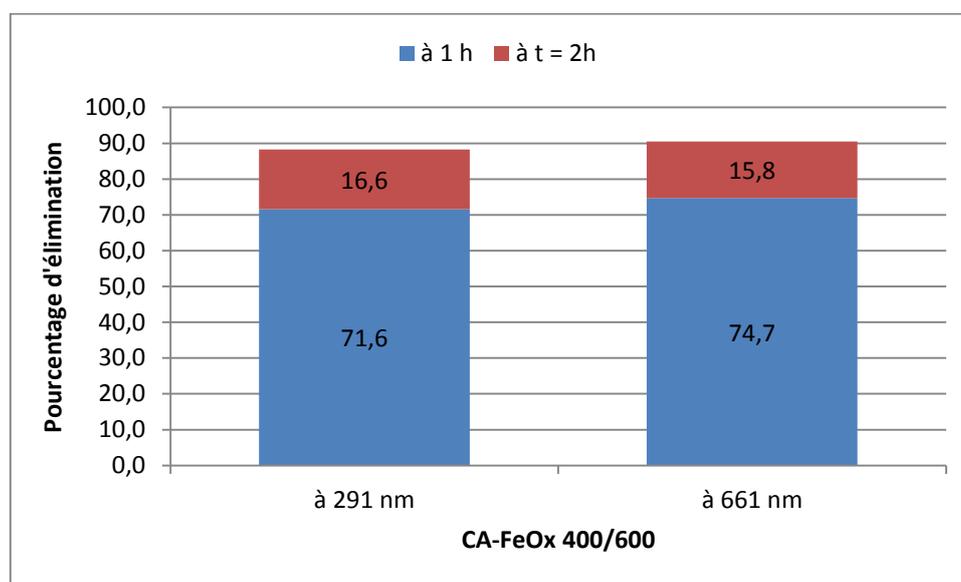


Figure 11 : Taux de décoloration de 50 mL de BM à 150 mg.L⁻¹ par 5g. L⁻¹ du charbon CA-FeOx 400/600 et 30 mM de H₂O₂

1.2 COMPARAISON DES CAPACITES D'ADSORPTION ET DE DEGRADATION FENTON DU BM PAR LES CA-FeOX

La figure 12 présente :

- le pourcentage de décoloration du BM par le CA-FeOx 400/400 après une (01) heure en présence de H₂O₂ désigné par (1) ;
- Et la quantité pourcentage de BM adsorbé par ce même matériau pendant deux (02) heures désigné par (2).

Les échantillons (1) et (2) ont été agités à température ambiante et sans modification du pH.

¹Définition Larousse, 2010

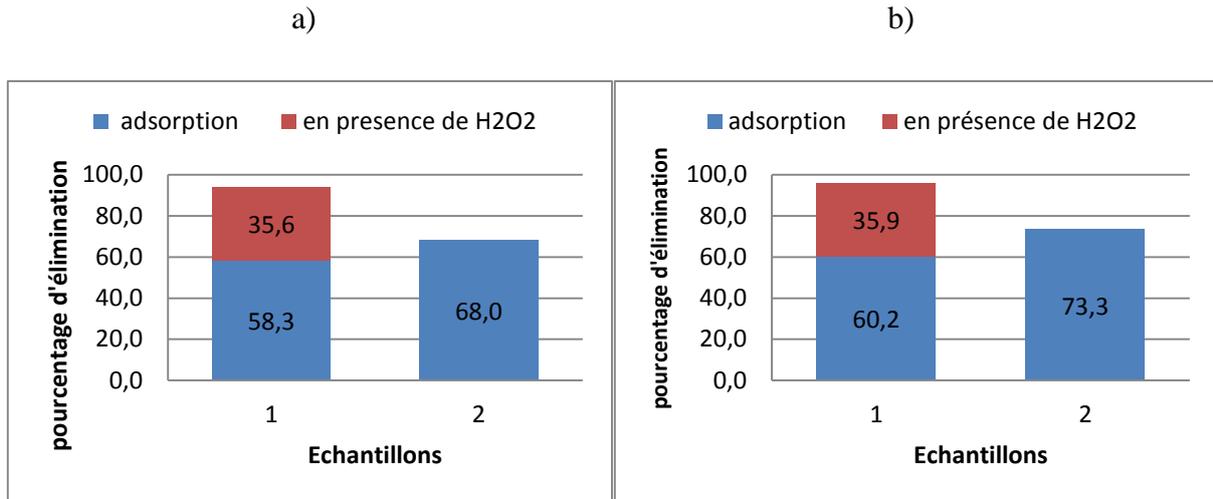


Figure 12: Pourcentage d'élimination du BM par CA-FeOx 400/400 en présence ou non de H₂O₂ à la longueur d'onde (a) 291 et (b) 661 nm pendant deux (02) heures d'agitation

En présence de H₂O₂ et après une (01) heure d'adsorption du CA-FeOx 400/400, la décoloration de la solution de BM est de l'ordre de 96 %. Or en deux (2) heures d'adsorption on observe seulement 73 % de décoloration. La réaction de Fenton a donc effectivement eu lieu (figure 12). Ces résultats sont en accord avec ceux présentés précédemment.

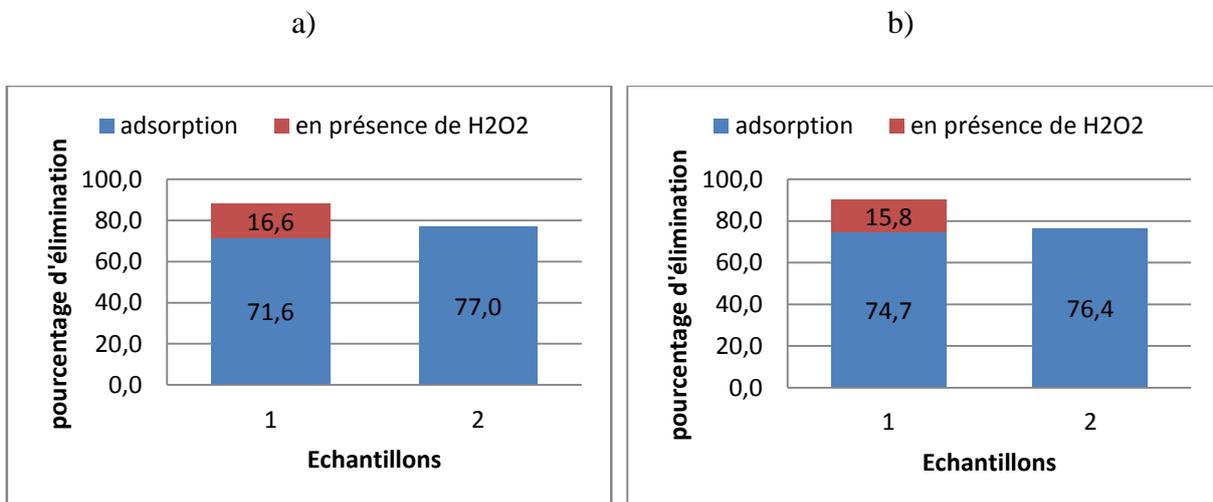


Figure 13 : Pourcentage d'élimination du BM par CA-FeOx 400/600 en présence ou non d'eau oxygénée aux longueurs d'onde 291 et 661 nm

Après ajout de H₂O₂ à une (01) heure d'adsorption du CA-FeOx 400/600, le pourcentage d'élimination du BM est de 90 %. Alors qu'en adsorption seule, on observe 77 % de décoloration. La réaction de Fenton a donc effectivement lieu (figure 13).

¹Définition Larousse, 2010

1.3 COMPARAISON DE CAPACITES DE DECOLORATION DU BLEU DE METHYLENE AVEC L'EAU OXYGENEE LE CA 400 ET LE CA-FeO_x 400/400

Pour mieux étudier l'activité catalytique du CA-FeO_x 400/ 400 des expériences dans les même conditions expérimentales (à 5g.L⁻¹ de matériaux ; 10 mg.L⁻¹ de bleu de méthyl et 30 mM de H₂O₂, qui sont ajoutés après une (01) heure de la réaction) sont menées. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure 14. Le bleu de méthylène n'est presque pas décoloré en présence de H₂O₂ (3,8%). 80 % et 73 % de bleu de méthylène ont été adsorbé respectivement par le charbon activé à 400°C (CA 400) et celui fonctionnalisé à 400 °C (CA-FeO_x 400/400). Lorsque le BM est mis en contact avec le CA-FeO_x 400/400 et le H₂O₂, ajoutée après une (01) heure, seulement 5 % du BM n'est pas décoloré au bout des deux (02) heures d'agitation.

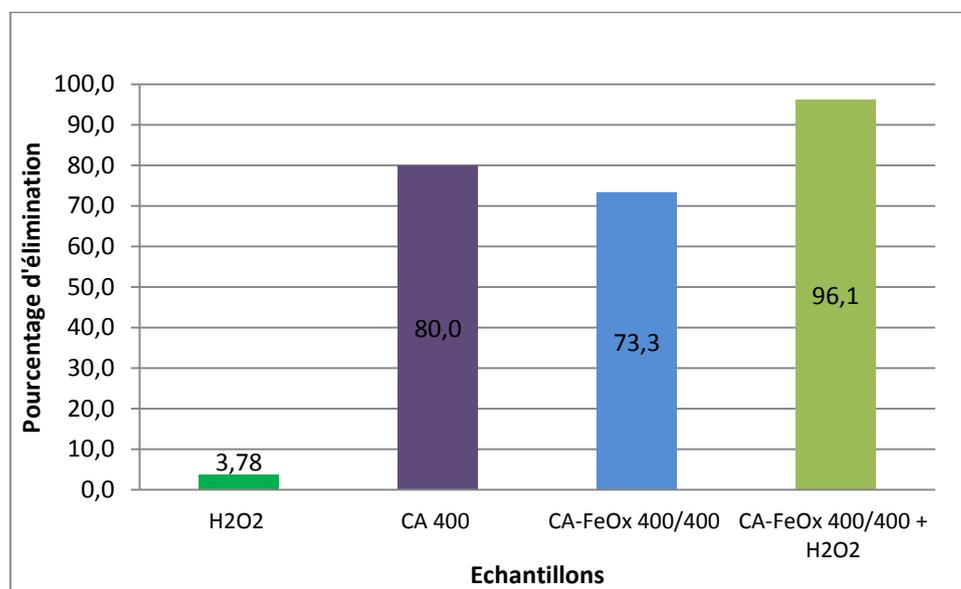


Figure 14 : Décoloration du bleu de méthylène à différentes conditions (pH= 3 et 34 °C)

Les résultats de ce test prouvent la contribution de la dégradation dans l'élimination du bleu de méthylène. Aussi le catalyseur accélère franchement l'activité des radicaux hydroxydes.

¹Définition Larousse, 2010

1.4 OPTIMISATION DES CONDITIONS D'EXPERIENCE (pH ET TEMPERATURE)

Pour étudier l'influence des conditions expérimentales, des tests sont réalisés à différents pH et températures. La figure 15 illustre l'influence du pH sur le taux de dégradation en Fenton hétérogène.

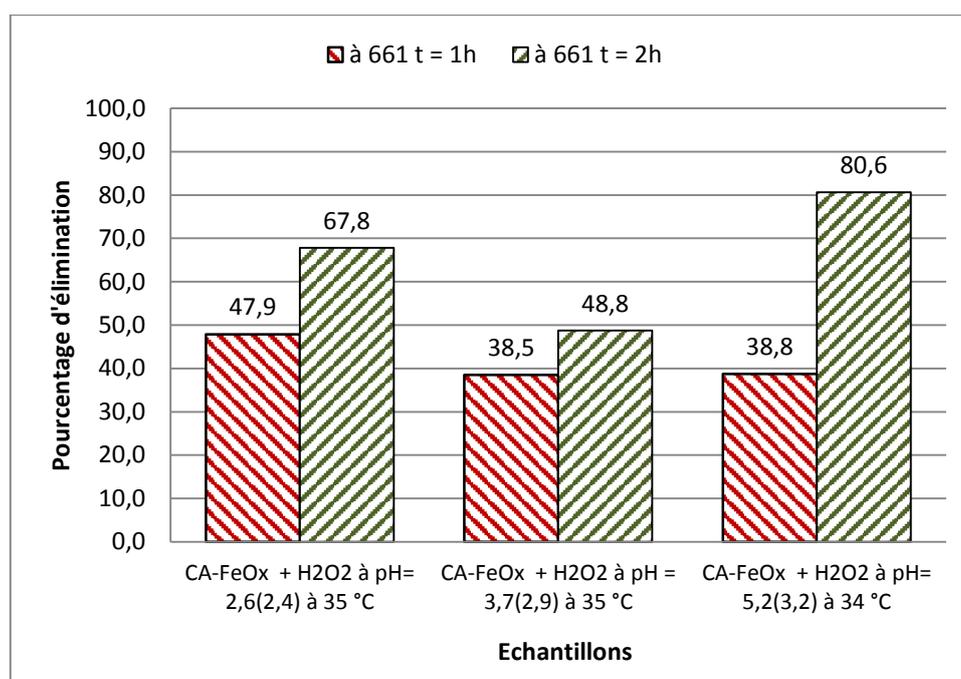


Figure 15 : Influence du pH sur l'adsorption et la dégradation du bleu de méthylène par CA-FeOx 400/400

Le meilleur rendement de décoloration est obtenu dans le cas où le pH n'a pas été modifié c'est-à-dire à pH = 3,2 à la fin de la réaction. Comme le montrent les travaux de Ramirez et al. [37] et de Kim et al. [38], les réactions de Fenton hétérogène sont favorisées par des valeurs de pH comprises entre 3 et 3,5. L'activation chimique de la biomasse avec l'acide phosphorique dans la préparation du charbon actif constitue donc un avantage. Le procédé Fenton est sensible au pH de la réaction [39].

¹Définition Larousse, 2010

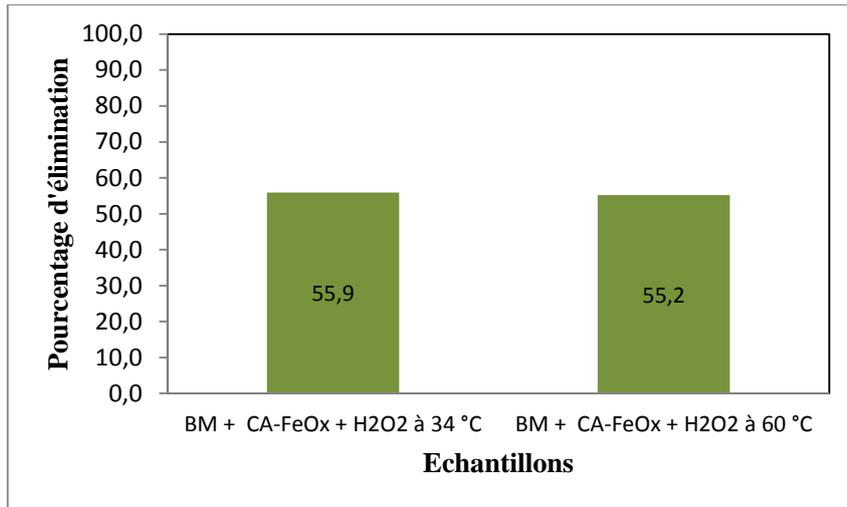


Figure 16 : Influence de la température sur le Fenton hétérogène

Les résultats de l'étude de l'influence de la température sur le procédé Fenton hétérogène sur le charbon actif fonctionnalisé CA-FeOx 400/100 sont représentés sur la figure 16. A température ambiante ou à 60°C les pourcentages d'élimination de BM sont sensiblement égaux. Nous en déduisons que l'augmentation de la température n'améliore pas la décoloration du BM par le Fenton hétérogène.

En raison des performances de dégradation par Fenton des charbons actif fonctionnalisés 400/400, notre choix se portera sur ce dernier pour l'étude des mécanismes de dégradation.

2. TEXTURE POREUSE ET PROPRIETES D'ADSORPTION DES MATERIAUX ELABORES

Dans cette partie, nous étudions la texture poreuse et les propriétés d'adsorption des charbons actifs simples et fonctionnalisés à partir des tests d'indice de bleu de méthylène, et d'indice d'iode ainsi que des isothermes d'adsorption de N₂ et de bleu de méthylène.

2.1 INDICE DE BLEU DE METHYLENE

Le tableau 2 indique la quantité de bleu de méthylène adsorbé par 0.1 g de différents charbons. L'indice de bleu de méthylène est de l'ordre de 3, 4 et 28 respectivement pour le charbon CA-FeOx 400/400, CA 400 et CA-FeOx 400/600. Ces données d'indice de BM confirment les résultats précédents obtenus sur l'adsorption. Le charbon CA-FeOx 400/600 présente une meilleure capacité d'adsorption comparativement aux charbons CA 400 et CA-FeOx 400/400.

¹Définition Larousse, 2010

Tableau 2 : Indice de bleu de méthylène de différents charbons

Type de charbon	Longueur d'onde [nm]	m [g]	Absorbance moyen	Co [mg.L-1]	Cf [mg.L-1]	V [L]	IBM [mg.g-1]
CA 400°C	291	0,100	0,658	10	6,7	0,100	3
	661	0,100	1,138	10	6,4	0,100	4
CA-FeOx 400/400°C	291	0,100	0,735	10	7,5	0,100	3
	661	0,100	1,276	10	7,1	0,100	3
CA-FeOx 400/600°C	291	0,100	0,242	30	2,5	0,100	28
	661	0,100	0,443	30	2,5	0,100	28

2.2 INDICE D'IODE

L'indice d'iode du charbon CA 400 est supérieur à l'indice du charbon CA-FeOx 400/600.

Tableau 3 : Indice d'iode du charbon actif et du charbon fonctionnalisé à 400/400

Echantillon	Volume de thiosulfate [mL]	Masse de charbon [g]	Indice d'iode [mg.g ⁻¹]
CA-FeOx 400/400	18,2	0,200	232,8
CA 400	18,0	0,200	254,0

En se basant sur les indices de BM et d'iode on remarque que le charbon actif simple CA 400 est plus poreux que le charbon actif fonctionnalisé CA-FeOx 400/400. Ce qui pourrait s'expliquer par l'occupation des pores du charbon par les oxydes de fer.

2.3 ISOTHERME D'ADSORPTION/DESORPTION D'AZOTE

En cours.

2.4 ISOTHERMES D'ADSORPTION DU BLEU DE METHYLENE

Les courbes $C_e = f(Q_e)$ de la figure 17 illustrent les isothermes d'adsorption des charbons CA-FeOx 400/400 et CA 400. Le pH final des différentes solutions est de l'ordre de 4 pour une température de 35 °C. Le tableau 5 indique les paramètres d'adsorption des modèles de Freundlich et de Langmuir.

¹Définition Larousse, 2010

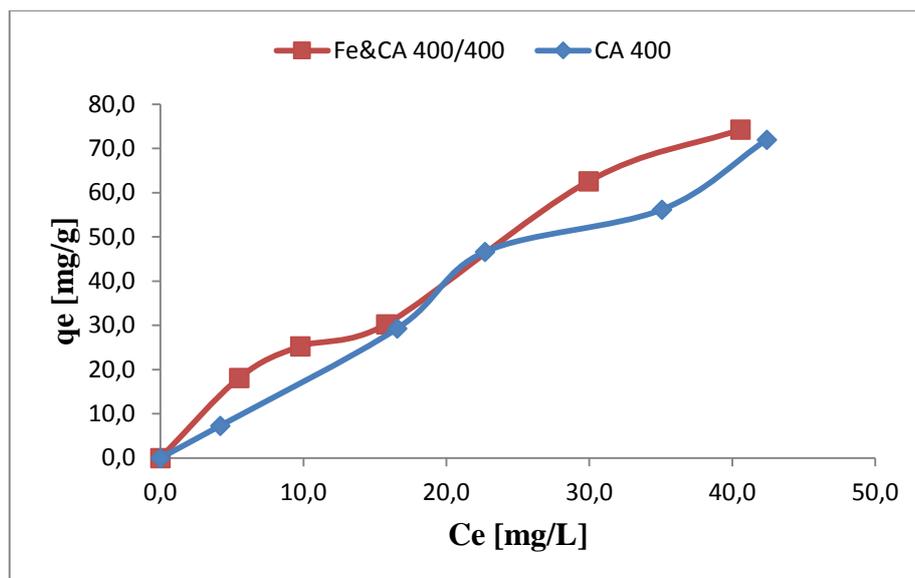


Figure 17 : Isothermes d'adsorption du charbon fonctionnalisé du CA 400 CA-FeOx 400/400 °C

Pour le CA 400 et pour le CA-FeOx 400/400 le coefficient de corrélation du modèle de Freundlich est respectivement de 0,99 et 0.969. Ce coefficient est plus proche de l'unité que le coefficient de corrélation obtenue pour le modèle de Langmuir. Le modèle de Freundlich décrit mieux les données expérimentales. L'adsorption sur ces charbons serait hétérogène d'après Freundlich. Elle se produit sur plus d'une couche et sur des sites localisés de différents niveaux d'énergies.

Tableau 4 : constantes des modèles d'isothermes de Freundlich et de Langmuir pour CA 400 et CA-FeOx 400/400

Type de charbon	Freundlich			Langmuir		
	n	K_F	R^2	Q_m	K_L	R^2
CA 400	0,99	1,83	0,990	574,6	0,0034	0,9460
CA-FeOx 400/400	0,73	4,80	0,969	98,3	0,0387	0,940

La surface spécifique calculée des charbons CA 400 et CA-FeOx 400/400 est résumée dans le tableau 5.

¹Définition Larousse, 2010

Tableau 5 : Surface spécifique des charbons CA 400 et CA-FeOx 400/400

Echantillons	A_{BM} [m^2]	S_{BM} [$m^2.g^{-1}$]
	1,3E-18	240,55
CA-FeOx 400/400	6,6E-19	122,13
	2,47E-19	45,71
CA 400	1,3E-18	1406,49
	6,6E-19	714,06
	2,47E-19	267,23

Les valeurs de surface spécifique obtenues par cette méthode semblent très élevées. Des informations pertinentes pourront être obtenues à partir de leur comparaison avec les surfaces spécifiques mesurées par adsorption de N₂.

3. CINETIQUES D'ADSORPTION ET DE DEGRADATION DU BLEU DE METHYLENE AVEC LE MATERIAU CA-FEOX 400/400

Les courbes de cinétique d'adsorption du bleu de méthylène du charbon ont été obtenues en traçant le taux de décoloration en fonction du temps. Les résultats présentés sur la Figure 18 montrent que le temps d'équilibre est atteint au bout de sept heures d'agitation.

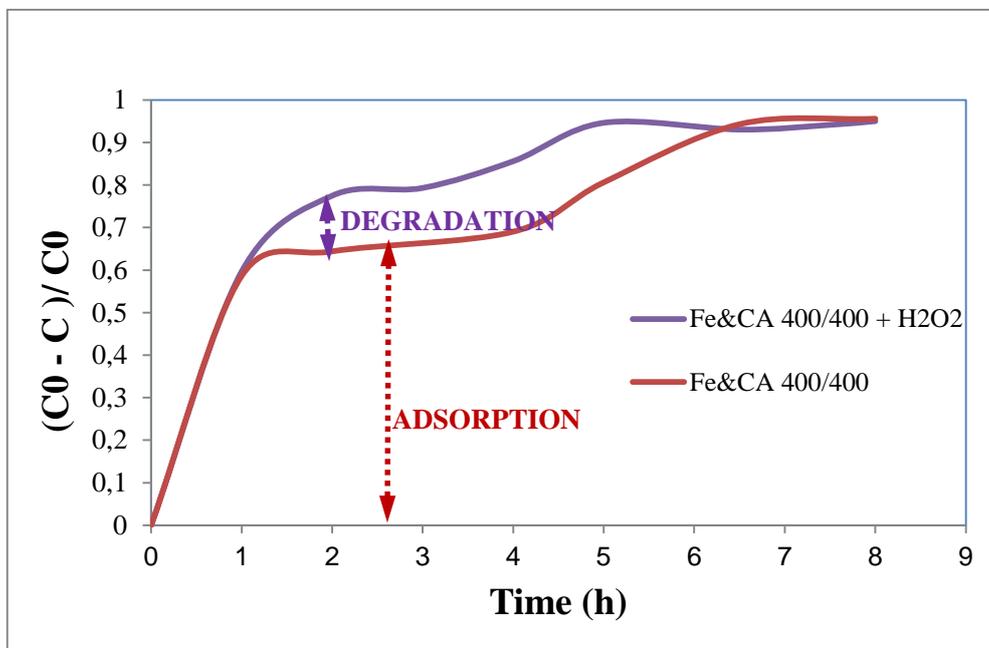


Figure 18 : Comparaison des cinétiques du BM en présence et en absence de H₂O₂ du CA-FeOx 400/400 °C

¹Définition Larousse, 2010

Une (01) heure après l'ajout de H_2O_2 , on note une augmentation du taux de décoloration (20 %) comparativement à celui en adsorption seule (figure 18). On remarque également l'effet des radicaux hydroxydes. Mais au bout de quatre heures, le pourcentage de décoloration est le même en présence ou en absence de H_2O_2 . La réaction de Fenton a eu lieu mais sur une courte durée. La comparaison des cinétiques des deux phénomènes révèle que l'adsorption est le processus d'élimination majoritaire. La dégradation du bleu de méthylène par les radicaux libres a lieu probablement dans la porosité du charbon actif. La contribution limitée de la dégradation pourrait suggérer qu'une grande partie du bleu de méthylène adsorbé soit difficilement accessible pour les radicaux libres. En effet, en raison de l'extrême rapidité des réactions radicalaires, la proximité des molécules de bleu de méthylène avec les sites de génération des radicaux libres, à savoir les sites d'oxydes de fer, est donc primordiale pour que la réaction de dégradation ait lieu. L'adsorption des molécules de bleu de méthylène dans la porosité du charbon actif à proximité des sites d'oxydes de fer est donc une étape indispensable dans le processus de dégradation hétérogène. Cependant, en raison des limitations cinétiques par les transferts internes au sein de la porosité du charbon actif, les radicaux libres pourront difficilement atteindre les molécules de bleu de méthylène adsorbées dans des zones éloignées des sites d'oxydes de fer. C'est une des explications plausibles de la faible contribution des réactions de dégradation observée sur la figure 18.

La dégradation du BM obéit à la loi cinétique de premier ordre décrite par les équations suivantes et la figure 19 :

$$V = k \times C^1 \text{ (Éq.11)}$$

$$\ln \frac{C}{C_0} = -k \cdot dt \text{ (Éq.12)}$$

Avec : k la constante cinétique de premier ordre et C_0 et C la concentration initiale et à l'instant t du bleu de méthylène dans le milieu réactionnel.

La constante de vitesse k égale à $0,0048 \text{ min}^{-1}$ suggère que la dégradation par Fenton est lente dans ce cas. Mais il existe une forte corrélation de l'ordre de 0,98 entre les données (figure 19).

¹Définition Larousse, 2010

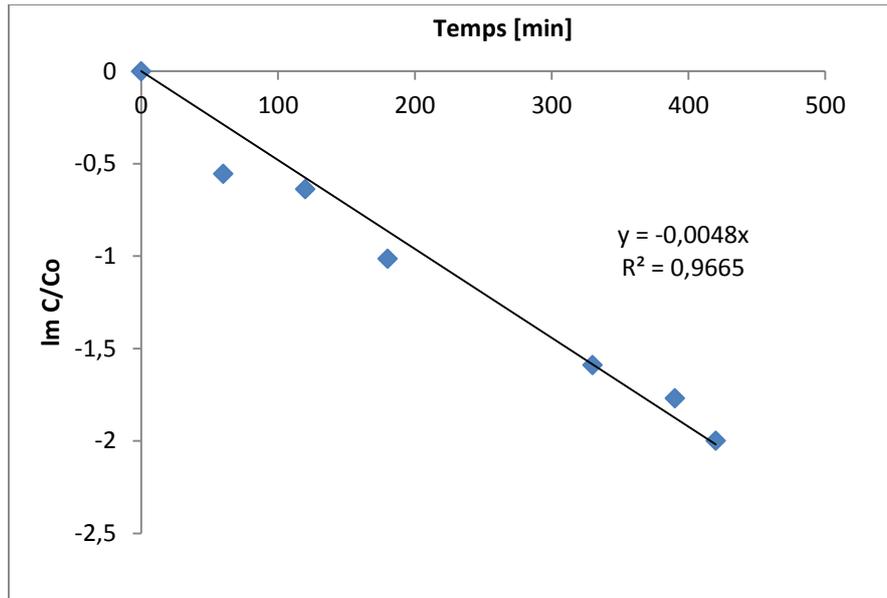
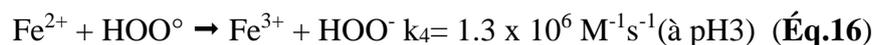
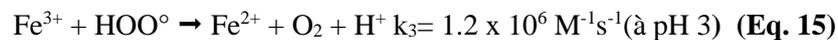
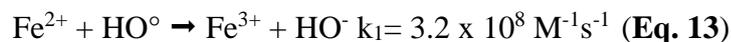


Figure 19 : Vitesse de dégradation du BM par CA-FeOx 400/400

Les résultats de la cinétique réalisée avec ajout de H₂O₂ au début de la réaction sont représentés sur la figure 20. La dégradation n'a pas eu lieu dans ce cas. Ce test confirme que la dégradation a eu lieu dans les pores. L'adsorption du BM semble donc être une première étape indispensable dans le processus de dégradation. Sans cette étape, les radicaux libres générés lors du contact entre H₂O₂ et les sites d'oxydes de fer, ne trouvant pas de molécule de bleu de méthylène à proximité, réagissent rapidement suivant des réactions parallèles indésirables qui constituent une consommation inutile de H₂O₂ sans dégradation du bleu de méthylène. A titre de comparaison, de telles réactions indésirables et très rapides sont connues dans le procédé Fenton homogène (équations 13 à 16) [4]:



Des réactions similaires mais à la surface des sites d'oxyde de fer du charbon ont probablement lieu dans l'expérience décrite précédemment.

¹Définition Larousse, 2010

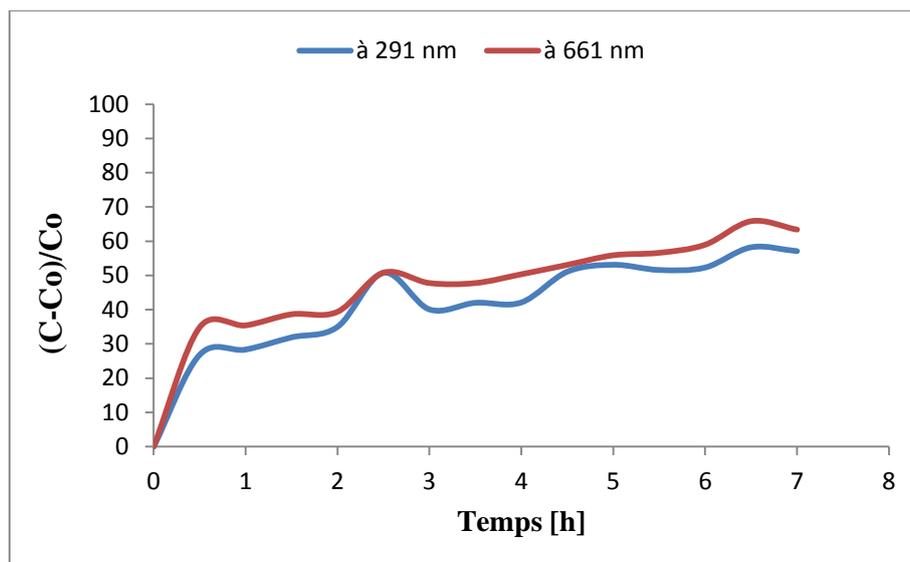


Figure 20 : cinétique d'adsorption et de dégradation du BM avec ajout de H₂O₂ à l'instant t =0

Le tableau 5 présente les données de quelques travaux de la littérature sur l'élimination du bleu de méthylène par différents catalyseurs Fenton hétérogène. Les résultats de la cinétique obtenus avec ces supports sont comparables avec ceux obtenus avec les charbons CA-FeOx 400/400 lors de ce travail de recherche.

¹Définition Larousse, 2010

Tableau 6 : Les résultats comparatifs de colorants éliminés par diverses méthodes de catalyseur Fenton hétérogène basé sur différents supports au cours des dernières années.

Matériaux	Colorant	Dosages optimum Conditions réactionnelles	Observations	Références
Fe@ACFs	Reactive Red M-3BE 50 µM	5g/L Fe@ACFs et 30 mM de H ₂ O ₂ pH= 2.95, T= 50°C	99,8% d'élimination en 30 min	Yao, et al., 2013
Catalyseur Fe/Ca	Orange II 0,1 mM	0,1 g. L ⁻¹ du Fe/Ca et 6 mM de H ₂ O ₂ T = 30° and pH 3	95% de dégradation et 60% d'élimination de TOC en 5 h	Duarte et al., 2013
Catalyseur Fe/Ca	Orange II 0,1mM	0,1 g L ⁻¹ du Fe/Ca T=30 °C, pH= 3	90% de décoloration en 4 h et 61% d'élimination de TOC en 24 h	Duarte et al., 2011
Fe–Montmorillonite K10	Acide Red 1 50 mg. L ⁻¹	5g/L du Fe–MK10 et 16mM de H ₂ O ₂ pH= 2,5	99% de décoloration en 2 h 30 min	Daud et al., 2010
Fe _{3-x} Ti _x O ₄	Bleu de méthylène 100 mg. L ⁻¹	3,0 g L ⁻¹ du Fe _{2.22} Ti _{0.78} O ₄ et 0,30 mol. L ⁻¹ H ₂ O ₂ pH 6,8	95% de dégradation en 7 h	Yang et al., 2009
Catalyseur Fe/Ca	Orange II 0.1 mM,	Ccat. = 0,2 g/L et 6mM H ₂ O ₂ T = 30,8°C, pH 3,0	>95% de dégradation en 3 h	Ramirez et al. 2007
CA-FeO _x 400/400	Bleu de méthylène 10 mg. L ⁻¹	5g/L Ca-FeO _x et 30 mM de H ₂ O ₂ pH= 3,25	>95% de dégradation en 6 h	Nos résultats

CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

1. CONCLUSION

Ce travail de recherche exploratoire étudie la dégradation du bleu de méthylène, modèle de colorant organique bio-récalcitrant, par le procédé Fenton hétérogène mettant en œuvre de nouveaux charbons actifs fonctionnalisés préparés à partir de coques de *balanites aegyptiaca*, résidus agricoles disponible en Afrique de l'Ouest. Une série de matériaux CA-FeOx ayant des températures de fonctionnalisation différentes a été élaborée et testée. Le charbon actif fonctionnalisé à 400°C révèle les meilleures performances de dégradation en présence de H₂O₂ avec un taux de dégradation de 96% au bout de 2 heures de traitement à température ambiante. Les contributions respectives des phénomènes d'adsorption et de dégradation catalytique à l'élimination globale du bleu de méthylène ont été étudiées par le traitement croisé des données obtenues des indices et isothermes d'adsorption de plusieurs molécules sondes et des cinétiques d'adsorption et de dégradation du bleu de méthylène. L'adsorption se révèle être le processus d'élimination majoritaire et la dégradation du bleu de méthylène par les radicaux libres, qui suit une cinétique de pseudo premier ordre, a probablement lieu au sein de la porosité du charbon actif à proximité des sites d'oxydes de fer.

2. RECOMMANDATIONS

Vue la réactivité rapide et de courte durée des radicaux hydroxydes, il faudra des expériences de cinétiques dans les mêmes conditions expérimentales sur le CA-FeOx 400/400 : (i) 2 ajouts en gardant le même volume total V de H₂O₂ ajouté que dans l'expérience précédente mais en ajoutant V/2 après une heure, puis V/2 après deux heures ; (ii) Et aussi 1 seul ajout de volume en augmentant la concentration en H₂O₂. Et si 2 ajouts améliorent le taux de conversion, il faut essayer 3 ajouts (3x V/3) au lieu d'1 seul ajout V. Pour une meilleure modélisation des données d'équilibre, de nouvelles expériences avec augmentation de la concentration en bleu de méthylène jusqu'à obtenir d'un palier des isothermes sont nécessaires. Aussi les isothermes d'adsorption d'azote serviront à déterminer la surface spécifique des charbons CA-FeOx 400/400. Le charbon CA-FeOx 400/600 présente une capacité d'adsorption assez élevée une série de tests d'isothermes est utile. Enfin, l'analyse des produits de dégradation du bleu de méthylène par spectre UV permettra de mieux comprendre le mécanisme de dégradation par Fenton hétérogène.

REFERENCE BIBLIOGRAPHIE

- [1] T. L. P. Dantas, V. P. Mendonça, H. J. José, A. E. Rodrigues, and R. F. P. M. Moreira, "Treatment of textile wastewater by heterogeneous Fenton process using a new composite Fe₂O₃/carbon," *Chemical Engineering Journal*, vol. 118, no. 1–2, pp. 77–82, 2006.
- [2] X.-R. Xu, H.-B. Li, W.-H. Wang, and J.-D. Gu, "Degradation of dyes in aqueous solutions by the Fenton process," *Chemosphere*, vol. 57, no. 7, pp. 595–600, 2004.
- [3] C. Yan, C. Wang, J. Yao, L. Zhang, and X. Liu, "Adsorption of methylene blue on mesoporous carbons prepared using acid- and alkaline-treated zeolite X as the template," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 333, no. 1–3, pp. 115–119, 2009.
- [4] S. Navalon, M. Alvaro, and H. Garcia, "Heterogeneous Fenton catalysts based on clays, silicas and zeolites," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 99, no. 1–2, pp. 1–26, 2010.
- [5] S. Sabhi and J. Kiwi, "Degradation of 2,4-dichlorophenol by immobilized iron catalysts," *Water Research*, vol. 35, no. 8, pp. 1994–2002, 2001.
- [6] S. Bouafia, "Dégradation des colorants textiles par procédés d'oxydation avancée basée sur la réaction fenton Application à la dépollution des rejets industriels," thèse en Génie des procédés Science et Techniques de l'Environnement, Université Paris-Est et Saâd Dahlad, Algérie, pp. 181, 2010.
- [7] D. Chebli, "Traitement des eaux usées industrielles: Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique," thèse en Génie chimique, Université FERHAT ABBAS, pp. 210, 2012.
- [8] N. Oubagha, "Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique," Mémoire de Magister en Chimie de l'environnement, Université MOULOUD MAMMARI TIZI OUZOU, Algérie, 2011.
- [9] N. Barka, "L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté," Maroc, 2008.
- [10] H. B. Mansour, O. Boughzala, D. Dridi, D. Barillier, L. Chekir-Ghedira, and R. Mosrati, "Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement," *Revue des sciences de l'eau*, vol. 24, no. 3, pp. 209–238, 2011.

- [11] N. S. Maurya, Atul Kumar Mittal, and Peter Cornel, "Evaluation of adsorption potential of adsorbents: A case of uptake of cationic dyes," *Journal of Environmental Biology*, vol. 29, no. 1, pp. 31–36, 2008.
- [12] Zollinger H., "Colour chemistry-synthesis, properties and applications of organic dyes and pigments," *VCH Publishers Inc*, 1987.
- [13] S. Yang, H. He, D. Wu, D. Chen, X. Liang, Z. Qin, M. Fan, J. Zhu, and P. Yuan, "Decolorization of methylene blue by heterogeneous Fenton reaction using $\text{Fe}_3\text{-xTi}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.78$) at neutral pH values," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 89, no. 3–4, pp. 527–535, 2009.
- [14] B. H. Hameed, A. T. M. Din, and A. L. Ahmad, "Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: Kinetics and equilibrium studies," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 141, no. 3, pp. 819–825, 2007.
- [15] I. Guerradi and A. Hechachna, "L'utilisation industrielle du charbon actif," Mémoire de Licence de Sciences de la matière option chimie, 2013.
- [16] F. Raposo, M. A. De La Rubia, and R. Borja, "Methylene blue number as useful indicator to evaluate the adsorptive capacity of granular activated carbon in batch mode: Influence of adsorbate/adsorbent mass ratio and particle size," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 165, no. 1–3, pp. 291–299, 2009.
- [17] V. H. Montoya and A. B. Petriciolet, "Lignocellulosic Precursors Used in the Synthesis of Activated Carbon -Characterization Techniques and Applications in the Wastewater Treatment," *INTECH*, pp. 100, 2012.
- [18] A. Mohammad-Khah and R. Ansari, "Activated Charcoal: Preparation, characterization and Applications : A review article," *International Journal of ChemTech Research*, vol. 1, no. 4, pp. 859–864, 2009.
- [19] N. J. Krou, "Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques," pp. 208, 2010.
- [20] S. Altenor, B. Carene, E. Emmanuel, J. Lambert, J.-J. Ehrhardt, and S. Gaspard, "Adsorption studies of methylene blue and phenol onto vetiver roots activated carbon prepared by chemical activation," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 165, no. 1–3, pp. 1029–1039, 2009.
- [21] O. Ioannidou and A. Zabaniotou, "Agricultural residues as precursors for activated carbon production—A review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 11, no. 9, pp. 1966–2005, 2007.

- [22] S. Hazourli, M. Ziati, A. Hazourli, and M. Cherifi, "Valorisation d'un résidu naturel ligno-cellulosique en charbon actif -exemple des noyaux de dattes," *Revue des Energies Renouvelables ICRES-07 Tlemcen*, pp. 187–192, 2007.
- [23] S. Alam and F. K. Bangash, "Surface Area and Pore Size Distribution of Activated Carbon Produced from Low Cost Precursors," *J. Chem. Soc. Pak.*, vol. 31, no. 5, pp. 705–711, 2009.
- [24] M.-C. YANG and D.-C. YU, "Influence of Precursor Structure on the Properties of Polyacrylonitrile-Based Activated Carbon Hollow Fiber," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 59, pp. 1725–1731, 1996.
- [25] A. N. Seyni, "Capitalisation de l'expérience sahéenne en matière de biocarburant cas du niger," 2007.
- [26] B. P. Chapagain, "Characterization of desert date (*balanites aegyptiaca*) saponins and their biological activities," *Sciences de la matière*, 2006.
- [27] V. S. Gour and T. Kant, "Balanites aegyptiaca (l.) Del.: a multipurpose and potential biodiesel tree species of the arid regions," *International Journal of Science and nature*, vol. 3, no. 2, pp. 472–475, 2012.
- [28] S. Hammami, "Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels," Thèse en Géomatériaux, Université Paris-Est et Tunis El Manar, Tunis, pp. 208, 2008.
- [29] C. M. ALDEA, "Wastewater treatment containing data with persistent organic pollutants by advanced oxidation processes." pp. 10, 2010.
- [30] F. M. Duarte, F. J. Maldonado-Hódar, and L. M. Madeira, "Influence of the iron precursor in the preparation of heterogeneous Fe/activated carbon Fenton-like catalysts," *Applied Catalysis A: General*, vol. 458, no. 0, pp. 39–47, 2013.
- [31] F. Duarte and L. M. Madeira, "Azo-dye Orange II degradation by Fenton's reaction using Fe/ZSM-5 zeolite as catalyst." EAAOP2, 2009.
- [32] F. Duan, Y. Yang, Y. Li, H. Cao, Y. Wang, and Y. Zhang, "Heterogeneous Fenton-like degradation of 4-chlorophenol using iron/ordered mesoporous carbon catalyst," *Journal of Environmental Sciences*, vol. 26, no. 5, pp. 1171–1179, 2014.
- [33] S. Karthikeyan, A. Titus, A. Gnanamani, A. B. Mandal, and G. Sekaran, "Treatment of textile wastewater by homogeneous and heterogeneous Fenton oxidation processes," *Desalination*, vol. 281, no. 0, pp. 438–445, 2011.

- [34] S. A. Messele, F. Stüber, C. Bengoa, A. Fortuny, A. Fabregat, and J. Font, "Phenol Degradation by Heterogeneous Fenton-Like Reaction Using Fe Supported Over Activated Carbon," *Procedia Engineering*, vol. 42, no. 0, pp. 1373–1377, 2012.
- [35] V. J. P. Vilar, C. M. S. Botelho, and R. A. R. Boaventura, "Methylene blue adsorption by algal biomass based materials: Biosorbents characterization and process behaviour," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 147, no. 1–2, pp. 120–132, 2007.
- [36] Y. Yao, L. Wang, L. Sun, S. Zhu, Z. Huang, Y. Mao, W. Lu, and W. Chen, "Efficient removal of dyes using heterogeneous Fenton catalysts based on activated carbon fibers with enhanced activity," *Chemical Engineering Science*, vol. 101, no. 0, pp. 424–431, 2013.
- [37] J. H. Ramirez, F. J. Maldonado-Hódar, A. F. Pérez-Cadenas, C. Moreno-Castilla, C. A. Costa, and L. M. Madeira, "Azo-dye Orange II degradation by heterogeneous Fenton-like reaction using carbon-Fe catalysts," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 75, no. 3–4, pp. 312–323, 2007.
- [38] J. R. Kim, B. Santiano, H. Kim, and E. Kan, "Heterogeneous Oxidation of Methylene Blue with Surface-Modified Iron-Amended Activated Carbon," *American Journal of Analytical Chemistry*, pp. 115–122, 2013.
- [39] A. Babuponnusami and K. Muthukumar, "A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 2, no. 1, pp. 557–572, 2014.
- [40] F. Duarte, F. J. Maldonado-Hódar, and L. M. Madeira, "Influence of the characteristics of carbon materials on their behaviour as heterogeneous Fenton catalysts for the elimination of the azo dye Orange II from aqueous solutions," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 103, no. 1–2, pp. 109–115, 2011.
- [41] N. K. Daud, M. A. Ahmad, and B. H. Hameed, "Decolorization of Acid Red 1 dye solution by Fenton-like process using Fe–Montmorillonite K10 catalyst," *Chemical Engineering Journal*, vol. 165, no. 1, pp. 111–116, 2010.
- [42] S. Yang, Hongping He, Daqing Wu, Dong Chen, X. Liang, Z. Qin, M. Fan, J. Zhu, and P. Yuan, "Decolorization of methylene blue by heterogeneous Fenton reaction using Fe₃xTi_xO₄(0x 0.78) at neutral pH values," *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009.

ANNEXES

Annexe 1 : Balanites Aegyptiaca	II
Annexe 2 : Absorbance en fonction de la concentration des solutions étalons pour la courbe d'étalonnage.....	III
Annexe 3 : Résultats des tests de comparaison des performances des CA et CA-FeOx	IV
Annexe 4 : Données des cinétiques d'adsorption et de dégradation du BM	V
Annexe 5 : Résultats des tests de mise en évidence de l'influence du pH sur la décoloration du BM par le CA-FeOx 400/400.....	VI
Annexe 6 : Données des expériences de la décoloration du BM par H ₂ O ₂ , CA 400 et le CA-FeOx 400/400	VI

Annexe 1 : *Balanites Aegyptiaca*



Fruits



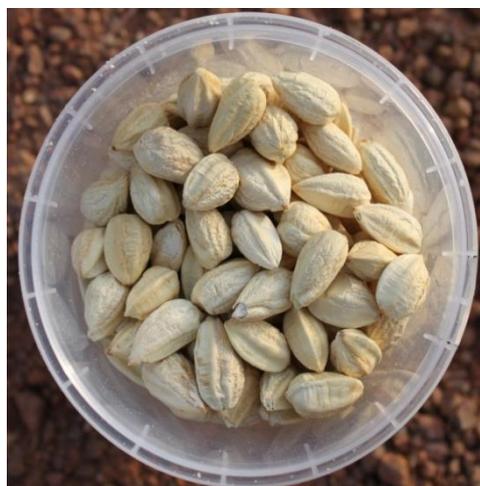
Pulpe



Noix



Coques



Amande

Annexe 2 : Absorbance en fonction de la concentration des solutions étalons pour la courbe d'étalonnage

Solution	Zero	1	2	3	4	5
Concentration [mg.L-1]	0	2	4	6	8	10
Absorbance à 661	0	0.315	0.763	1.045	1.425	1.799
Absorbance 298	0	0,183	0,38	0,542	0,737	0,932

Annexe 3 : Résultats des tests de comparaison des performances des CA et CA-FeOx

Echantillons	Temps [h]	Absorbance		Concentration final [mg.L-1]		Concentration initiale [mg.L-1]	Pourcentage d'élimination	
		à 291 nm	à 661 nm	à 291 nm	à 661 nm		à 291 nm	à 661 nm
BM + CA-FeOx 100 + H ₂ O ₂ à pH= 2,9 à 33°C	1	0,468	0,764	4,771	4,273	10	52,3	57,3
BM + CA-FeOx 100 + H ₂ O ₂ à pH= 2,9 à 33°C	2	0,344	0,456	3,507	2,550	10	64,9	74,5
BM + CA-FeOx 300 + H ₂ O ₂ à pH= 3,1 à 32 °C	1	0,473	0,784	4,822	4,385	10	51,8	56,2
BM + CA-FeOx 300 + H ₂ O ₂ à pH= 3,1 à 32 °C	2	0,491	0,788	5,005	4,407	10	49,9	55,9
BM + CA-FeOx 400 + H ₂ O ₂ à pH= 3,1 à 33°C	1	0,409	0,712	4,169	3,982	10	58,3	60,2
BM + CA-FeOx 400 + H ₂ O ₂ à pH= 3,1 à 33°C	2	0,060	0,07	0,612	0,391	10	93,9	96,1
BM + CA-FeOx 600 + H ₂ O ₂ à pH= 2,8 à 33 °C	1	0,054	0,039	0,550	0,218	10	94,5	97,8
BM + CA-FeOx 600 + H ₂ O ₂ à pH= 2,8 à 33 °C	2	0,099	0,07	1,009	0,391	10	89,9	96,1
BM + CA 400 à pH= 2,5 à 32 °C	2	0,229	0,358	2,334	2,002	10	76,7	80,0
BM + CA-FeOx 600 + H ₂ O ₂ à pH= à °C	1	0,418	0,679	42,610	37,975	150	71,6	74,7
BM + CA-FeOx 600 + H ₂ O ₂ à pH= à °C	2	0,173	0,256	17,635	14,318	150	88,2	90,5
BM + CA-FeOx 100 à pH= 3 à 34 °C	2	0,868	1,434	8,848	8,020	10	11,5	19,8
BM + CA-FeOx 400 à pH= 3,4 à 35 °C	2	0,314	0,478	3,201	2,673	10	68,0	73,3
BM + CA-FeOx 600 à pH= 2,8 à 36 °C	2	0,338	0,632	34,455	35,347	150	77,0	76,4

Annexe 4 : Données des cinétiques d'adsorption et de dégradation du BM

Echantillon	Temps [h]	Concentration initiale [mg.L ⁻¹]	Absorbance lue à		Concentration final [mg.L ⁻¹]		Pourcentage d'élimination	
			291 nm	661 nm	291 nm	661 nm	à 291 nm	à 661 nm
BM + CA-FeOx à pH 4,18 à 35°C	1	10	0,535	0,856	4,77	4,14	52,32	58,65
BM + CA-FeOx	2	10	0,427	0,737	3,81	3,56	61,94	64,40
BM + CA-FeOx	3	10	0,148	0,237	1,32	1,14	86,81	88,55
BM + CA-FeOx	4	10	0,392	0,641	3,49	3,10	65,06	69,03
BM + CA-FeOx	5	10	0,25	0,401	2,23	1,94	77,72	80,63
BM + CA-FeOx	6,5	10	0,09	0,118	0,80	0,57	91,98	94,30
BM + CA-FeOx à pH 3,26 à 36°C	7,5	10	0,167	0,232	1,49	1,12	85,12	88,79
BM + CA-FeOx	8	10	0,097	0,091	0,86	0,44	91,35	95,60

Echantillon	Temps [h]	Concentration initiale [mg.L ⁻¹]	Absorbance à		Concentration final [mg.L ⁻¹]		Pourcentage d'élimination	
			291 nm	661 nm	291 nm	661 nm	à 291 nm	à 661 nm
BM + CA-FeOx à pH 3,95 à 33°C	1	10	0,535	0,835	4,77	4,03	52,32	59,66
BM + CA-FeOx + H ₂ O ₂	2	10	0,268	0,466	2,39	2,25	76,11	77,49
BM + CA-FeOx + H ₂ O ₂	3	10	0,247	0,428	2,20	2,07	77,99	79,32
BM + CA-FeOx + H ₂ O ₂	4	10	0,167	0,298	1,49	1,44	85,12	85,60
BM + CA-FeOx + H ₂ O ₂	5	10	0,091	0,111	0,81	0,54	91,89	94,64
BM + CA-FeOx + H ₂ O ₂	6,5	10	0,107	0,144	0,95	0,70	90,46	93,04
BM + CA-FeOx + H ₂ O ₂ à 3,25 à 35 °C	7,5	10	0,089	0,121	0,79	0,58	92,07	94,15
BM + CA-FeOx + H ₂ O ₂	8	10	0,066	0,103	0,59	0,50	94,12	95,02

Annexe 5 : Résultats des tests de mise en évidence de l'influence du pH sur la décoloration du BM par le CA-FeOx 400/400

Echantillon	Temps [h]	Absorbance lue à		Concentration final [mg.L-1]		Concentration initiale [mg.L-1]	Pourcentage d'élimination	
		291 nm	661 nm	à 291 nm	à 661 nm		à 291 nm	à 661 nm
BM + CA-FeOx + H ₂ O ₂ à pH= 2,6(2,4) à 35 °C	1	0,638	0,932	6,50	5,21	10	35,0	47,9
BM + CA-FeOx + H ₂ O ₂ à pH= 2,6(2,4) à 35 °C	2	0,410	0,575	4,18	3,22	10	58,2	67,8
BM + CA-FeOx + H ₂ O ₂ à pH = 3,7(2,9) à 35 °C	1	0,700	1,100	7,14	6,15	10	28,6	38,5
BM + CA-FeOx + H ₂ O ₂ à pH = 3,7(2,9) à 35 °C	2	0,562	0,916	5,73	5,12	10	42,7	48,8
BM + CA-FeOx + H ₂ O ₂ pH= 5,2(3,2) à 34 °C	1	0,699	1,095	7,13	6,12	10	28,7	38,8
BM + CA-FeOx + H ₂ O ₂ à pH= 5,2(3,2) à 34 °C	2	0,236	0,346	2,41	1,94	10	75,9	80,6

Annexe 6 : Données des expériences de la décoloration du BM par H₂O₂, CA 400 et le CA-FeOx 400/400

Type d'échantillon	Temps [h]	Absorbance lue à		Concentration final [mg.L-1]		Concentration initiale [mg.L-1]	Pourcentage d'élimination	
		291 nm	661 nm	à 291 nm	à 661 nm		à 291 nm	à 661 nm
BM + H ₂ O ₂	2	1,263	2,191	11,26	10,58	10	2,12	3,78
BM + CA-FeOx + H ₂ O ₂	1	0,409	0,712	4,169	3,982	10	58,3	60,2
BM + CA-FeOx + H ₂ O ₂	2	0,060	0,07	0,612	0,391	10	93,9	96,1
BM + CA 400	2	0,229	0,358	2,334	2,002	10	76,7	80,0
BM + CA-FeOx	2	0,314	0,478	3,201	2,673	10	68,0	73,3