THÈSE DE DOCTORAT

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN SCIENCE ET TECHNOLOGIE DE L'EAU, DE L'ÉNERGIE ET DE L'ENVIRONNEMENT DE 2IE

Spécialité : Eau

Présentée et soutenue publiquement

Par

KPINSOTON Gloria Murielle Rostandi

Le 25/03/2019

Réf 2iE/2019-01

Elaboration de catalyseurs à base de charbons actifs et de latérites pour la dégradation du bleu de méthylène par procédé Fenton hétérogène

JURY

M. YAO Benjamin, Professeur Titulaire, INP-HB, Côte d'ivoire	Rapporteur
M. AINA Martin Pépin, Professeur Titulaire, EPAC, Bénin	Rapporteur
Mme BONZI COULIBALY Y., Professeur Titulaire, Université de Ouaga 1, Burkina Faso	Examinateur
M. BACAOUI Abdelaziz, Professeur Titulaire, Université Cadi Ayyad, Maroc	Examinateur
M. YACOUBA Hamma, Professeur Titulaire, 2iE, Burkina Faso	Directeur de Thèse
Mme. KAROUI Héla, Docteur, 2iE, Burkina Faso	Invitée

Laboratoire Energies Renouvelables et Efficacité Energétique (LabEREE, 2iE)

&

Laboratoire Eau Hydro-Système et Agriculture (LEHSA, 2iE)

DÉDICACES

À mon père et ma chère mère

Pour leurs sacrifices et leurs encouragements

À mes frères

À tous ceux qui me sont chers

Avec toute mon affection.

REMERCIEMENTS

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance :

- à M. Hamma YACOUBA, mon directeur de thèse pour avoir encadré ce travail et surtout pour les nombreuses discussions enrichissantes que nous avons eu tout au long de ce travail.

- à M. Yohan RICHARDSON et à Mme Héla KAROUI pour votre disponibilité pour les nombreux échanges, votre soutien et vos conseils. A vos côtés j'ai appris efficacité et rigueur.

- à M. Johann F Görgens et à François-Xavier COLLARD qui ont accepté m'accueillir dans leur équipe de travail. Un Grand merci à François-Xavier pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant ma venue en Afrique du Sud, pour son aide précieuse et sa coopération efficace, ses avis pertinents ont été un guide inestimable ;

- aux membres de Jury, qui ont accepté d'évaluer mon travail de thèse. Merci à Mme Yvonne BONZI COULIBALY d'avoir accepté présider le jury de cette thèse avec intérêt et bonne humeur. Merci à M. Martin Pépin AINA et à M. Benjamin YAO pour avoir jugé ce travail avec intérêt et m'avoir fait l'honneur et le plaisir d'être les rapporteurs du jury de thèse. Merci à M. Abdelaziz BACAOUI pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de participer à ce jury et d'examiner ce travail.

- à mes collègues doctorants et ex-doctorants des laboratoires LabEREE et LEHSA à 2iE, Gaëlle, Grâce, Linda, Christine, Lae Titia, Thècle, Fanta, Fatoumata, Radégonde, Gabin, Cédric, Paul Alain, Manu, Frédéric, Alain, Aboubacar, Ibrahim, David, Amidou, Boukary, Roland, Cheick et les Eric Serges pour les moments partagés. Avec le temps, certains collègues sont devenus des amis.

- à tous les membres du LabEREE et du LEHSA à 2iE qui ont contribué à l'aboutissement de la présente thèse, sans oublier tous les collègues du département du Génie des procédés de l'Université de Stellenbosch. Merci à Jaco, Alvine et Hanlie que j'ai beaucoup dérangé pour les analyses BET, HPLC et AA.

- à tous ceux qui ont rendu agréable mon séjour en Afrique du Sud en particulier Yrence, Sanjana, Mélodie, Lorriane, OreOluwa, George, Clement.

- à mes amis que je côtoie au quotidien en particulier Merveille, Junior, Marc, Richard, Ursule. Merci pour toutes ces années passées ensemble.

- à tous mes amis et amies de par le monde qui n'ont cessé de m'encourager. Merci à Jean-Philippe Gabriel, un grand ami rencontré lors d'une conférence en Juin 2017.

- à mon cher Adama pour ton soutien, ton assistance et toute l'attention.

- aux stagiaires (Stéphanie, Fabrice et Massé) qui ont contribué au travail de cette thèse.

- à la DAAD (Deutscher Akademischer Austauschdienst Dienst) et au projet PAFROID (Partenariat interuniversitaire entre l'AFRique et l'Océan-Indien pour le Développement), pour les soutiens financiers apportés pendant le déroulement de la thèse.

RÉSUMÉ

Le nombre de colorants augmente chaque année en réponse à la croissance de la demande mondiale liée à l'accroissement démographique et la modernisation. La majorité de ces colorants sont difficilement biodégradables. Le procédé Fenton hétérogène est particulièrement attractif pour l'élimination des composés organiques difficilement biodégradables tels que les colorants. Dans cette étude, deux familles de catalyseurs d'oxydes de fer supportés ont été élaborées à partir de ressources naturelles disponibles en Afrique, la latérite naturellement riche en oxydes de fer et les coques de B*alanites aegyptiaca*. Ainsi, des charbons actifs à base de coques de *Balanites aegyptiaca*, ont été préparés par activation chimique avec l'hydroxyde de potassium (KOH) ou de l'acide phosphorique (H_3PO_4). Ensuite, les catalyseurs hétérogènes à base de charbons actifs ont été synthétisés par imprégnation de ces charbons avec du nitrate de fer, suivi d'un traitement thermique sous atmosphère inerte. La deuxième famille de catalyseurs a été obtenue par traitement thermique à différentes températures sous air de la latérite. Les performances catalytiques pour la réaction de Fenton hétérogène et la capacité d'adsorption des différents catalyseurs élaborés ont été évaluées pour l'élimination du bleu de méthylène (BM), choisi comme molécule modèle de colorant organique bio-récalcitrant. Les caractéristiques physicochimiques des différents catalyseurs élaborés (teneur en fer, texture poreuse, microstructure, morphologie) ont été étudiées et mises en relation avec leurs performances d'élimination du bleu de méthylène. Les résultats indiquent que les différents catalyseurs présentent des performances élevées pour l'élimination du BM par Fenton hétérogène et par adsorption. Aussi, même si la porosité des catalyseurs à base de charbons actifs influence la diffusion et l'adsorption du BM, leurs pH et fonctions de surface influencent plus l'élimination du BM par procédé Fenton hétérogène. Dans le cas des catalyseurs à base de latérites, l'accessibilité des sites d'oxydes de fer à leur surface influence fortement leur activité catalytique. Enfin, des tests de Fenton hétérogène effectués dans un réacteur à lit fixe contenant de la latérite révèlent pour un volume de 5 litres du bleu de méthylène à 60 mg L^{-1}, une élimination du colorant de près 98%. Ce résultat permet d'envisager une utilisation à plus grande échelle de ces catalyseurs très prometteurs pour l'élimination de colorant par procédé Fenton même si d'autres paramètres pourront être pris en compte pour améliorer la prédiction des performances.

Mots-clés : Charbon actif, Latérite, Bleu de méthylène, Fenton hétérogène.

ABSTRACT

Demographic growth and modernization lead to the increasing of global demand for dye. The majority of these dyes are hardly biodegradable. Heterogeneous Fenton is especially attractive for the removal of organic compound such as dyes. In this study, two families of Fenton catalysts were developed from available natural resources in Africa: laterite, naturally rich in iron and B*alanites aegyptiaca* shells. Thus, Balanites-shells based activated carbons were prepared by chemical activation with potassium hydroxide (KOH) or phosphoric acid (H_3PO_4). Then the Fenton catalysts based on activated carbons were developed by impregnation of these carbons, with iron nitrate followed by a heat treatment in an inert atmosphere. The second family of catalyst was obtained by heat treatment at different temperatures of the laterite. The catalytic performance in heterogeneous Fenton and the adsorption capacity of the different catalysts developed were evaluated for methylene blue removal (MB), chosen as prototypical bio-recalcitrant organic dye. The physicochemical characteristics of the different catalysts (iron content, porous texture, microstructure, morphology) were studied and related to their removal performance of methylene blue. The results indicate that the different catalysts show high performances for MB removal by heterogeneous Fenton and by adsorption. Also, although the porosity of the catalyst based on activated carbon influences the diffusion and adsorption of MB, their pH and surface functions determine more significantly their catalytic activity. In the case of the catalysts based on laterite, the accessibility of iron oxide sites on their surface strongly influences their catalytic activity. Finally, heterogeneous Fenton tests carried out in a fixed-bed reactor containing laterite resulted in the removal of nearly 98% of 5 liters of MB at 60 mg L^{-1}. This indicates the potentials of a larger scale utilization of these very promising catalysts for Fenton dye removal even though other parameters can be taken into account to improve the performance prediction.

Keywords: Activated carbon, Laterite, Methylene blue, Heterogeneous Fenton.

SOMMAIRE

Dédicaces 1
Remerciements 2
Résumé 4
Abstract 5
Sommaire 6
Liste des tableaux 8
Liste des figures 10
Introduction 13
Chapitre I. : Revue bibliographique 17
I.I Les Polluants bio-récalcitrants 17
I. I. 1. Généralités 17
I. I. 2. Les colorants des effluents textiles industriels 17
I. I. 3. Impacts environnementaux et toxicité des colorants 20
I.II Procédé Fenton homogène 21
I. II. 1. Généralités 21
I. II. 2. Paramètres influençant la réaction 24
I. II. 3. Applications, avantages et limites du Procédé Fenton homogène 27
I.III Catalyseurs Fenton hétérogène 31
I. III. 1. Matériaux charbons actifs/FexOy 32
I. III. 2. Matériaux latéritiques et argileux 42
I. III. 3. Les réacteurs catalytiques 49
I.IV Conclusion partielle 54
Chapitre II. Matériel et méthodes 56
II.I Bleu de méthylène et Matériaux composites 56
II. I. 1. Préparation de la solution mère de bleu de méthylène 56
II. I. 2. Elaboration des catalyseurs à base de charbons actifs 57
II. I. 3. Préparation des différents catalyseurs issus de la latérite 60
II.II Protocol expérimental 62
II. II. 1. Tests d'adsorption et de dégradation du colorant modèle 62
II. II. 2. Isothermes d'adsorption du colorant modèle 64
II. II. 3. Conception et performances du réacteur continu à lit fixe 66

II.III Techniques analytiques 69
II. III. 1. Méthode d'analyse de l'élimination du colorant 69
II. III. 2. Caractérisation des matériaux composites élaborés 73
Chapitre III. Elimination du BM par procédé Fenton utilisant le charbon actif 78
III.I Synthèse et caractérisation physico-chimique des catalyseurs ACn-FexOy 78
III. I. 1. Stratégie de synthèse des supports des catalyseurs ACn-FexOy 78
III. I. 2. Caractéristiques physico-chimiques des charbons actifs et des catalyseurs ACn-FexOy 84
III.II Etude des performances des catalyseurs Acn-FexOy 97
III. II. 1. Tests préliminaires avec l'eau oxygénée 97
III. II. 2. Elimination du bleu de méthylène par le processus d'adsorption sur les catalyseurs ACn-FexOy 98
III. II. 3. Elimination du bleu de méthylène par le procédé Fenton avec les catalyseurs Acn-FexOy 101
III.III Conclusion partielle 111
Chapitre IV. Elimination du BM par procédé Fenton utilisant la latérite 113
IV.I Caractéristiques physico-chimiques de la latérite et des latérites calcinées 113
IV. I. 1. Propriétés minéralogiques de la latérite brute 113
IV. I. 2. Caractéristique texturales de la latérite et des latérites traitées 119
IV.II Etude des performances des catalyseurs à base de latérite en adsorption et procédé Fenton pour l'élimination du BM 122
IV. II. 1. Comparaison des performances d'élimination du bleu de méthylène des catalyseurs à base de latérite 122
IV. II. 2. Influence des paramètres opératoires sur les performances d'élimination du BM des catalyseurs à base de latérite 130
IV.III Conclusion partielle 143
Chapitre V. Comparaison des catalyseurs et conception d'un réacteur à lit fixe 145
V.I Comparaison des performances d'élimination du bleu de méthylène des catalyseurs ACn-FexOy et LT-600 145
V.II Elimination du BM en utilisant différentes latérites 148
V.III Conception et performances du réacteur à lit fixe 153
V.IV Conclusion partielle 157
Conclusion 159
Références bibliographiques 163
Annexes I

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Classification des colorants selon la structure chimique 19

Tableau 2 : Classification tinctoriale des colorants textiles de teinture [21] 20

Tableau 3 : Exemples d'application de catalyseurs à base de charbons actifs fer pour l'élimination de colorants en procédé Fenton. 38

Tableau 4 : Quelques avantages et inconvénients des différentes techniques d'imprégnation 41

Tableau 5 : Quelques minéraux argileux et leurs caractéristiques 43

Tableau 6 : Quelques applications de catalyseurs argile/Fer et latéritique pour l'élimination de colorants en procédé Fenton 46

Tableau 7 : Quelques avantages et inconvénients des réacteurs à lit fixe et fluidisé 52

Tableau 8 : Composition macromoléculaire des coques de balanites 58

Tableau 9 : Conditions d'analyses HPLC 72

Tableau 10 : Conditions de préparations de quelques AC préparés par activation avec du H_3PO_4 et leur caractéristique texturale 79

Tableau 11 : Conditions opératoires de quelques AC préparés par activation avec du KOH et leurs caractéristiques texturales 81

Tableau 12: Récapitulatifs des conditions de préparation des AC sélectionnés comme support des catalyseurs ACn-FexOy 83

Tableau 13: Caractéristiques texturales des charbons actifs et catalyseurs carbonés 86

Tableau 14**:** Compositions élémentaires des catalyseurs ACn-FexOy issus des spectres EDS 90

Tableau 15: Quantité de fer lixiviée lors des tests Fenton avec les catalyseurs ACn-FexOy 104

Tableau 16 **:** Analyse élémentaire EDS semi-quantitative de la latérite brute obtenue de l'image MEB 113

Tableau 17 **:** Surface spécifique et volume des pores des catalyseurs à base de latérite 120

Tableau 18 **:** Constantes cinétiques d'élimination du BM les cinq catalyseurs à base de latérite 126

Tableau 19 **:** Comparaison des taux d'adsorption et de dégradation du BM utilisant les catalyseurs latéritiques mesurés à 661 nm au bout de 100 minutes de réaction 126

Tableau 20 **:** Concentration de fer lixivié en solution après 100 minutes de réaction 127

Tableau 21 : Valeurs utilisées pour l'étude de l'influence des conditions opératoires sur le procédé Fenton 130

Tableau 22 : Taux d'élimination maximal du BM par Fenton hétérogène pour différent pH 131

Tableau 23 : Taux d'élimination du BM obtenus à 661 nm pour différentes températures au bout de 100 minutes 132

Tableau 24 **:** Quelques températures optimales obtenues avec les systèmes Argile-FexOy / H_2O_2 132

Tableau 25 **:** Effets de la concentration initiale du BM sur l'élimination du colorant en 100 minutes et les paramètres du modèle cinétique de pseudo-premier ordre 134

Tableau 26 **:** Les paramètres du modèle cinétique de pseudo-premier ordre par rapport à la concentration de BM pour différentes concentrations initiales de H_2O_2 136

Tableau 27 : Comparaison des taux d'élimination du BM par Fenton hétérogène avec les catalyseurs latéritiques au bout de 100 min pour différents temps d'ajout de H_2O_2 136

Tableau 28 **:** Paramètres cinétiques par rapport à la concentration de BM pour différent dosage du catalyseur LT-600..... 139

Tableau 29 : Comparaison des taux d'élimination du BM des catalyseurs AC1-FexOy et LT-600 ... 145

Tableau 30: Elimination du BM par procédé Fenton utilisant les catalyseurs AC1-FexOy et AC4-FexOy suivie au spectrophotomètre à 291 nm avec ajout de H_2O_2 a. t=0 min et b t= 60 min..... 146

Tableau 31 **:** Comparaison du taux d'adsorption et de dégradation du BM utilisant des catalyseurs au bout de 100 min..... 151

Tableau 32 : Composition minéralogique de la latérite LB_C 152

Tableau 33 **:** Dimensions des différentes parties du réacteur à lit fixe..... 154

Tableau 34 : Taux d'élimination de BM par adsorption et procédé Fenton dans le réacteur..... 156

Tableau 35: Les résultats comparatifs de colorants éliminés par des réacteurs à lit fixe rempli de catalyseur Fenton basé sur différents supports au cours des dernières années..... 157

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Spéciation en fonction du pH des espèces de : Fe (III) dans l'eau 1×10^{-3} M [42] et du Fe (II) dans l'eau à 1 M [43] 24

Figure 2 : Classification par l'IUPAC des différentes boucles d'hystérésis 35

Figure 3 : Répartition des latérites dans le monde adapté de Bohi, 2008 [160] 44

Figure 4 : Réacteur catalytique à lit A) fixe adiabatique avec écoulement monophasique et biphasique ; B) mobile à (a) Co-courants (b) Courants croisés et C) Réacteur à lit fluidisé a) par un gaz b) par deux phases fluides (lit en ébullition 51

Figure 5 : Critères de choix d'un réacteur catalytique 53

Figure 6 : Structure du bleu de méthylène 56

Figure 7 : Carte de distribution de *Balanites aegyptiaca* (d'après Hall et Walker [184]) 57

Figure 8 : Photo de coques de *Balanites aegyptiaca*, broyées et charbon actif obtenu 59

Figure 9 : Représentation schématique du four utilisé pour la synthèse des charbons 59

Figure 10 : Etapes de préparation du charbon fonctionnalisé 60

Figure 11 : Carte de localisation des zones de prélèvements 60

Figure 12: Etapes de calcination de la latérite et photographie du résultat obtenu 61

Figure 13 : Tests d'élimination du BM par procédé Fenton 64

Figure 14 **:** Facteurs gouvernant le fonctionnement d'un réacteur idéal [187] 66

Figure 15 : Réacteur à écoulement piston 66

Figure 16 : Spectre du bleu de méthylène 70

Figure 17 **:** Droite d'étalonnage du bleu de méthylène obtenue à l'aide du spectrophotomètre d'absorption moléculaire aux longueurs d'onde 291 nm et 661 nm 70

Figure 18 : Courbe d'étalonnage obtenue à l'aide du HPLC du bleu de méthylène aux longueurs d'onde 291 nm et 661 nm 73

Figure 19: Taux d'élimination du BM obtenus par adsorption et procédé Fenton au bout de 2 heures pour des catalyseurs ACn-FexOy préparés à différentes températures 84

Figure 20: Isothermes d'adsorption (cercle rempli) et de désorption (cercle transparent) de l'azote des charbons activés avec a. H_3PO_4 et b. KOH 84

Figure 21**:** Distribution de la taille des pores des charbons actifs et des catalyseurs carbonés 86

Figure 22**:** Images MEB du charbon activé avec H_3PO_4 88

Figure 23: Image MEB du charbon activé avec KOH 89

Figure 24: Cartographies EDS du catalyseur (a) AC1-FexOy, (b) AC2-FexOy, (c) AC3-FexOy et (d) AC4-FexOy 91

Figure 25: Spectre IRTF d'un échantillon de 212-400 µm des coques de Balanites aegyptiaca 92

Figure 26: Spectre IRTF du charbon actif AC1 93

Figure 27: Spectres IRTF du charbon actif AC2 et du catalyseur AC2-FexOy 94

Figure 28**:** Spectres IRTF des charbons actifs AC3 et AC4 95

Figure 29**:** Spectre DRX de a. AC1, AC1_FexOy et b. AC3-FexOy 96

Figure 30**:** Cinétiques d'élimination du BM par H_2O_2 pendant quatre jours mesurée à 291 nm 97

Figure 31: Capacités d'adsorption du BM sur les catalyseurs ACn-FexOy en 300 min calculées à 291 nm au spectrophotomètre. 98

Figure 32: Superposition des chromatogrammes obtenus après 15 h d'adsorption du BM sur les catalyseurs ACn-FexOy. 101

Figure 33 : Taux d'élimination du BM par procédé Fenton avec les catalyseurs ACn-FexOy en 2h30 obtenus à 291 nm avec le HPLC. 102

Figure 34 : Elimination du BM par procédé Fenton avec les catalyseurs AC3-FexOy et AC4-FexOy en 2h30 suivi à 291 nm avec le HPLC. 103

Figure 35**:** Chromatogrammes des échantillons prélevés pendant l'élimination du BM utilisant a. AC1-FexOy ou AC2-FexOy + H_2O_2, b. AC3-FexOy ou AC4-FexOy + H_2O_2 106

Figure 36**:** Spectres UV-Vis des prélèvements au cours de l'élimination du BM par adsorption utilisant le catalyseur AC1-FexOy 107

Figure 37**:** Spectres UV-Vis des prélèvements au cours de l'élimination du BM par Fenton oxydation utilisant le catalyseur AC1-FexOy 108

Figure 37**:** Comparaison des spectres UV-Vis des prélèvements au cours de l'élimination du BM par a. adsorption et b. Fenton oxydation utilisant le catalyseur AC3-FexOy 109

Figure 38 : proposition du mécanisme s'opérant durant l'élimination du BM par procédé Fenton avec les catalyseurs ACn-FexOy 110

Figure 39 : Courbes ATG/DSC de la latérite brute sous atmosphère d'argon 114

Figure 40 **:** Courbes ATG/DSC de la latérite brute sous air 116

Figure 41 : Diagramme DRX de la latérite brute avec le résultat de la quantification Rietveld 117

Figure 42 : Diagramme DRX des catalyseurs latéritiques (● Kaolinite, ✖Goethite, ■ Quartz, ▲ Hématite) 118

Figure 43 : Isothermes d'adsorption/désorption d'azote des catalyseurs à base de latérite 119

Figure 44 : La distribution de la taille des pores par DFT des différents catalyseurs à base de latérite 121

Figure 45 : Taux d'adsorption du BM sur les différents catalyseurs latéritiques obtenus à 661 nm... 122

Figure 46 : Taux d'élimination du BM par procédé Fenton utilisant différents catalyseurs latéritiques en 100 min mesurés à 661 nm. 124

Figure 47 : Spectres d'absorption UV-vis obtenus durant l'élimination du BM en a. adsorption b. procédé Fenton utilisant le catalyseur LT-600 128

Figure 48 **:** Chromatogrammes des prélèvements durant l'élimination du BM par procédé Fenton utilisant le catalyseur LT-600 suivie à 291 nm 129

Figure 49 : Proposition du mécanisme s'opérant à la surface des catalyseurs latéritiques durant l'élimination du BM par procédé Fenton 130

Figure 50 **:** Influence du pH sur l'élimination du BM en 100 minutes suivi à 661 nm..... 131

Figure 51 **:** Influence de la concentration initiale de MB sur l'élimination du BM en 100 minutes suivie à 661 nm..... 133

Figure 52 **:** Effet de la concentration initiale de H_2O_2 sur l'élimination du colorant en 100 minutes suivi à 661 nm 135

Figure 53 **:** Influence du mode d'ajout de H_2O_2 sur l'élimination du BM par le système en LT-600/H_2O_2 en 100 minutes suivie à 661 nm..... 137

Figure 54 : Influence du dosage du catalyseur LT-600 sur l'élimination du BM en 100 minutes..... 138

Figure 55 : Effet de la lumière naturelle sur l'élimination du BM en 100 minutes..... 140

Figure 56 **:** Réutilisation du catalyseur TL-600 sur plusieurs cycles 142

Figure 57 **:** Comparaison des traitements avant réutilisation du catalyseur LT-600..... 142

Figure 59 : Comparaison des performances catalytiques de certains catalyseurs avec ajout de H_2O_2 à t= 0 min suivies à a. 291 nm et b. 661 nm 147

Figure 60: Étapes probables de la dégradation par Fenton hétérogène du BM 148

Figure 61 **:** Diagramme DRX de la latérite brute b (● Kaolinite, ✖Goethite, ▮ Quartz, ▲ Hématite) 149

Figure 62 : Capacités d'adsorption du BM sur les catalyseurs issus de la latérite b en 100 minutes obtenues à 661 nm. 149

Figure 63 **:** Taux d'élimination du BM par procédé Fenton utilisant les catalyseurs issus de la latérite B en 100 minutes..... 150

Figure 64 **:** Comparaison de l'élimination du BM en présence et en absence de H_2O_2 utilisant le catalyseur a. LT-100 b. LT-400b..... 151

Figure 65 : Etude des paramètres pour l'élimination du BM par Fenton utilisant LB_C suivi à 661nm 152

Figure 66 : Comparaison des performances catalytiques deLT-600, LB_B et LB_C mesurés à 661 nm153

Figure 67 : Cinétique de 1er et 2e ordres de décoloration de BM par procédé Fenton hétérogène en utilisant les grains LB_C 154

Figure 68 : Dispositif du réacteur à lit fixe en écoulement piston proposé 155

INTRODUCTION

Les croissances démographique et économique accompagnées du développement des activités agro-industrielles augmentent le stress hydrique dans le monde. Tous les pays quel que soit leur degré de développement sont concernés par la sauvegarde des ressources en eau parce qu'ils manquent d'eau et/ou parce qu'ils la polluent. En Afrique saharienne, la pénurie de l'eau touche la plupart des pays. Le manque d'eau en Afrique est encore aggravé par un traitement insuffisant de l'eau et des eaux usées, en particulier avec la croissance démographique rapide et l'urbanisation. La pollution de l'eau réduit non seulement l'eau douce disponible, mais affecte également la santé humaine et l'écosystème. Selon le rapport Africa Water Atlas du programme des Nations unies pour l'environnement, les industries textiles font partie des premiers responsables des polluants organiques dans l'eau en Afrique [1].

Les industries textiles sont de grandes consommatrices d'eau et leurs activités (teintures, d'impression ou de finissage) génèrent d'importantes quantités de rejets d'eaux usées qui accentuent la problématique de la rareté de l'eau. Ces industries artisanales ou semi-mécanisées utilisent souvent les produits en excès pour améliorer le rendement de la teinture. Selon une étude, 50 L à 120 L d'eau sont consommés pour la teinture de 1 kg de coton [2]. Aussi, pour des raisons socioéconomiques telles que la recherche des habits confortables, de qualité et à moindre prix, le colorant outre sa capacité d'apporter une coloration se doit d'être stable. Face à cette demande, les industries tentent de synthétiser des colorants stables avec des structures chimiques difficiles à détruire par les procédés de traitement conventionnels [3]. La présence de colorants dans l'eau même à de faibles concentrations est très visible et indésirable [4]. Le manque de traitement des effluents contenant des colorants peut mener à leurs accumulations dans le cycle de l'eau, pouvant affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire.

Face à cette situation de pénurie croissante de l'eau, le traitement des eaux usées semble une alternative encourageante. Des techniques physiques notamment l'adsorption sont utilisées pour le traitement des eaux usées industrielles, mais elles se limitent à un simple transfert du polluant de l'effluent vers l'adsorbant, sans qu'aucune dégradation ne se produise. En revanche, les procédés d'oxydation avancée (POA) sont capables de dégrader les polluants organiques même les plus récalcitrants en composés inorganiques tels que l'eau, le dioxyde de carbone et les sels. Ainsi, les polluants organiques non biodégradables comme les colorants

peuvent être éliminés des effluents des industries à l'aide de ces méthodes. Les POA sont une vaste catégorie de procédés de traitements basés sur la production d'oxydants puissants principalement les radicaux hydroxyles (HO°).

Le procédé Fenton fait partie des POA connus et la génération des radicaux libres dans ce procédé repose sur la décomposition catalytique du peroxyde d'hydrogène par les ions ferreux à travers un transfert d'électrons. Le procédé traditionnel est le Fenton homogène. Le procédé Fenton est de type homogène lorsque les réactifs comme le peroxyde d'hydrogène et le catalyseur, une solution aqueuse de sel ferreux par exemple, forment une seule phase généralement liquide. Cependant, l'utilisation du procédé Fenton en phase homogène présente plusieurs désavantages notamment son coût du traitement relativement élevé lié au besoin de conditions réactionnelles (pH, température) spécifiques et à la production de boues ferreuses. Pour pallier ces inconvénients, l'utilisation des catalyseurs solides, rendant ainsi le procédé Fenton hétérogène, est une solution attractive [5].

Les avantages de l'utilisation des catalyseurs de Fenton hétérogène sont entre autres une activité élevée, une faible lixiviation du fer et la possibilité d'utiliser le système dans des environnements de pH proches de la neutralité. Les deux derniers points constituent un challenge qui est toujours d'actualité pour les chercheurs dans ce domaine. Beaucoup des travaux sur l'utilisation de catalyseur dans le procédé de Fenton ont montré de grandes quantités de lixiviation du fer qui affectent la stabilité du catalyseur. Aussi, une forte lixiviation du fer implique la participation du Fenton homogène dans l'efficacité du traitement et par conséquent la production de boues ferreuses persiste. De plus, malgré les performances élevées obtenues en mode batch avec ces catalyseurs Fenton hétérogène, leur performance dans les systèmes continus n'a pas beaucoup été étudiée dans la littérature.

Les catalyseurs Fenton hétérogène peuvent être classés en deux catégories : les catalyseurs synthétiques et les catalyseurs naturels. Les catalyseurs synthétiques sont généralement préparés par insertion du fer dans un matériau solide appelé support. Le choix du type de support pour les catalyseurs Fenton hétérogène est très important, car la capacité de l'ion fer à réagir avec le peroxyde d'hydrogène est affectée par la taille et la structure du support [6]. Différentes matrices sont utilisées comme supports. Les argiles [7–9], la zéolite [10–12], le gel de silice [13] et le charbon actif sont les supports les plus utilisés dans la littérature.

Un grand intérêt est porté à l'utilisation des charbons actifs comme support de catalyseur Fenton hétérogène. Les recherches, sur le charbon actif à faible coût, ayant une grande surface spécifique et respectueux de l'environnement, se sont multipliées afin d'établir les avantages liés à son utilisation dans les technologies de traitement des eaux usées. Même si le coût de production du charbon actif peut être réduit, les méthodes d'imprégnation de fer s'avèrent onéreuses et couteuses. Les catalyseurs naturels comparativement aux synthétiques, ne nécessitent pas cette étape d'insertion du fer avant leur utilisation en Fenton hétérogène. La latérite est un exemple de catalyseurs naturels. Elle peut être utilisée directement comme catalyseur dans le procédé Fenton parce qu'elle contient naturellement du fer. Contrairement au charbon actif, les travaux sur l'utilisation de la latérite en tant que catalyseur Fenton hétérogène sont rares [14].

L'objectif principal de cette étude est l'élaboration de matériaux catalytiques à faible coût pour le développement d'un procédé durable et efficace de traitement d'effluents industriels par Fenton hétérogène, adapté au contexte de l'Afrique Subsaharienne en utilisant la latérite et le charbon actif.

Ce manuscrit est structuré en trois chapitres. Le premier chapitre sera consacré à une étude bibliographique sur les problèmes liés à la pollution par les composés bio-récalcitrants. Une attention particulière est ensuite consacrée au procédé Fenton. L'étude bibliographique est focalisée sur les catalyseurs à base de charbon actif et de latérite utilisés dans le procédé Fenton en phase hétérogène qui fait l'objet de cette étude. Les résultats de la littérature, concernant l'utilisation des catalyseurs Fenton dans les systèmes de traitement d'effluents d'industrie textile en continu, ont également été recensés et discutés.

Dans le deuxième chapitre, sont présentés les différentes techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation des deux types de catalyseurs, c'est-à-dire à base de latérite et de charbon actif, ainsi que la description des protocoles expérimentaux utilisés pour évaluer les capacités des différents matériaux élaborés pour l'adsorption et la dégradation par le procédé Fenton en phase hétérogène du colorant modèle choisi en batch et en continu.

Le troisième chapitre est consacré à l'élimination du colorant modèle en utilisant les catalyseurs à base de charbon actif. En premier lieu, la description de la stratégie utilisée pour la synthèse des catalyseurs à base de charbons actifs ayant les propriétés ciblées, suivie de la présentation et d'une discussion des résultats issus de leurs caractérisations texturale et structurale. En second lieu, les capacités d'adsorption et de dégradation en Fenton des

catalyseurs élaborés seront mises en relation avec leurs propriétés texturale et structurale. Les capacités d'adsorption et de dégradation Fenton sont calculées à l'aide d'une série d'expériences réalisées à l'échelle du laboratoire avec des solutions contaminées du colorant modèle.

L'élimination du colorant modèle en utilisant la deuxième famille de catalyseurs est discutée dans le chapitre IV. Les résultats issus de la caractérisation des catalyseurs à base de latérites et l'évaluation de leurs performances d'adsorption et catalytiques en Fenton pour l'élimination du colorant modèle y sont rapportés. L'ensemble des résultats obtenus dans les chapitres III et IV a permis de proposer dans le chapitre V un système de traitement en continu utilisant les catalyseurs à base de latérite tout en vérifiant son fonctionnement. Une comparaison des performances d'élimination des catalyseurs latéritiques et des catalyseurs à base de charbons actifs est également effectuée au chapitre V.

CHAPITRE I. : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

L'eau est une ressource indispensable à la vie humaine. La consommation d'eau potable et la production d'eaux usées ne cessent de croitre au fil des années. La pollution de l'eau longtemps négligée est un problème plus que jamais d'actualité. La mise en place de normes de plus en plus exigeantes conduit à la recherche et au développement de différentes technologies de traitement. Les caractéristiques des eaux usées deviennent de plus en plus complexes avec la croissance et la diversité des activités industrielles. Ce chapitre définit le terme « polluant bio-récalcitrant » et donne un aperçu de la classification des colorants et leurs impacts sur l'environnement. Ensuite, les principales méthodes utilisées pour leur élimination sont décrites en accordant un regard particulier au procédé Fenton. La dernière partie de ce chapitre décrit les différents catalyseurs solides utilisés dans le procédé Fenton et leurs applications dans un système en continu.

I.I Les Polluants bio-récalcitrants

I. I. 1. Généralités

Le terme « polluant » désigne toute substance qui introduite dans un milieu est susceptible d'avoir des effets indésirables ou toxiques sur l'homme et son environnement. Le degré de biodégradabilité des polluants c'est-à-dire leur aptitude à être décomposée par des organismes biologiques tels que les bactéries, champignons, algues … varie d'un polluant à un autre. Nombreux sont les polluants, rejetés par les industries notamment, qui ne sont pas facilement biodégradables. Ce type de polluants sont qualifiés de bio-récalcitrants [15]. Un composé est qualifié de bio-récalcitrant ou de persistant quand son élimination biologique est très lente ou même impossible à mesurer [16]. Beaucoup de substances chimiques récalcitrantes sont xénobiotiques, d'origines synthétiques, mais tous les xénobiotiques ne sont pas nécessairement récalcitrants [17]. Les colorants textiles ont des structures complexes et sont principalement d'origine synthétique et de nature récalcitrante.

I. I. 2. Les colorants des effluents textiles industriels

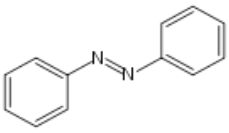
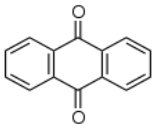
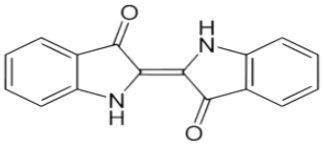
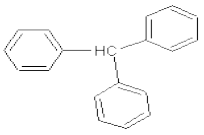
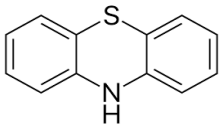
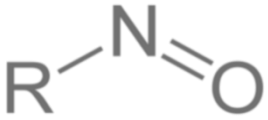
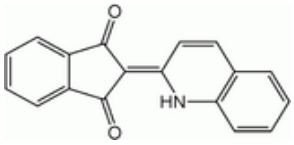
Par définition, le colorant est une substance colorée, naturelle ou synthétique, qui, mise en contact avec un support (aliment, fibre textile…), dans des conditions appropriées, se fixe sur ce dernier de façon durable en lui communiquant une certaine couleur. Les colorants sont

utilisés dans les papèteries, les tanneries, les industries textiles, agroalimentaires, cosmétiques, pharmaceutiques ainsi que les industries de fabrication des matières plastiques. Les colorants sont généralement, composés de groupes chromophores (Azo : -N=N-) liés à des structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène) et de groupes auxochromes (méthylamino : $-NHCH_3$, diméthylamino ($-N(CH_3)_2$). Les groupes chromophores sont responsables de la coloration de la molécule. L'auxochrome est la partie influençant l'intensité de la coloration.

Les premiers colorants utilisés étaient des pigments inorganiques tels les oxydes de fer pour les ocres et les oxydes de manganèse. Aussi, les colorants naturels organiques qui proviennent essentiellement des plantes, tel que l'alizarine et l'indigo ont été utilisés, surtout dans l'industrie du textile jusqu'à la moitié du XIXe siècle. D'autres colorants utilisés étaient d'origine animale, extraits des insectes comme le kermès ou des mollusques comme la pourpre [18,19]. Dès le milieu du XIXe siècle, les chimistes parviennent à synthétiser des matières colorantes qui étaient extraites de la nature.

En 1856, l'Anglais W.H. PERKIN (1838-1907) synthétise l'un des premiers colorants : la mauvéine dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria [18]. Depuis cette découverte, les colorants naturels sont délaissés au profit des colorants synthétiques. Plus de 27 000 produits sous un total de plus de 13 000 noms génériques (Color Index Generic Names) sont référencés dans l'ouvrage Color Index édité par les associations Society of Dyes and Colorists (S.D.C) et American Association of Textile Chemists and Colorists (A.A.T.C.C) [20]. Les principaux modes de classification des colorants reposent soit sur leur structure chimique, soit sur leur mode d'utilisation et d'application. Le Tableau 1 présente quelques familles de colorants classées selon la nature chimique du groupement chromophore.

Tableau 1 : Classification des colorants selon la structure chimique

Famille de colorants		Exemple
Azoïque		Hélianthine $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$
Anthraquinonique		Alizarine $C_{14}H_8O_4$
Indigoïdes		Indigo $C_{16}H_{10}N_2O_2$
Triphénylméthane		Violet de gentiane $C_{25}N_3H_{30}Cl$
Thiazinique		Bleu de méthylène $C_{16}H_{18}ClN_3S$
Nitroso		Mordant vert 4 $C_{10}H_7NO_2$
Quinoléique		Jaune de quinoléine $C_{18}H_{13}NO_5/_8/_{11}S_1/_2/_3Na_1/_2/_3$

La classification technologique ou l'appellation usuelle permet à l'utilisateur de connaître le mode d'application du colorant et donc ses domaines d'utilisation, ses propriétés (solubilité, affinité pour un type de fibres ou matériaux, nature de la fixation…) [18]. Elle comprend trois éléments : le nom générique de la classe d'application, la couleur et le numéro d'ordre chronologique d'inscription au Color Index. Par exemple, le colorant nommé « Disperse Blue 106 » est un colorant de couleur bleue, de la classe d'application Disperse, insérée en 106e position parmi les colorants bleus Disperse.

Du point de vue tinctorial, les colorants utilisés dans les industries textiles sont classés en trois catégories (Tableau 2) : (i) anioniques (colorants directs, acides et réactifs) (ii) cationiques (tous colorants basiques) et (iii) non ioniques (colorants dispersés).

Tableau 2 : Classification tinctoriale des colorants textiles de teinture [21]

Classe	Exemple	Coton	Laine	Polymères acryliques	Soie	Polyester	Polyamide
Acides	Rouge congo $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$		+++	~	+++		+++
Basiques	Bleu de méthylène $C_{16}H_{18}N_3SCl$			+++			++
Directs	Direct Bleu 86 $C_{32}H_{14}CuN_8Na_2O_6S_2$	+++	P	++	++		++
Réactifs	Rouge para $C_{16}H_{11}N_3O_3$	+++	++	~	++		++
Mordant	Alizarine $C_{14}H_8O_4$		++		++		
Disperse	Bleu disperse 77 $C_{20}H_{12}ClN_2O_6$			++		+++	++

Légende : +++ très fréquent ; ++ fréquent ; + parfois ; ~ possible ; P impression spéciale

Le colorant peut se fixer sur la fibre soit par les forces de Van der Waals, liaison d'hydrogène ou bien par les interactions hydrophobiques, cette fixation dépend de la nature du colorant. Le bon attachement entre le colorant et la fibre est le résultat de la formation de liaisons par des interactions électrostatiques quand le colorant et la fibre ont des charges opposées [22]. Le pourcentage de fixation des colorants varie d'un colorant à un autre. Les colorants recherchés sont ceux ayant des liaisons fortes avec les fibres et ces derniers sont difficilement biodégradables.

I. I. 3. Impacts environnementaux et toxicité des colorants

Les colorants sont des polluants majeurs de l'effluent des industries textiles avec des impacts environnementaux importants [23]. En effet, près de 50% de perte de colorant est observé lors de la teinture. Le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème est source de pollution qui génère des problèmes de sous-oxygénation en raison de leur capacité à réduire l'absorption de la lumière, de turbidité, d'odeur et de bioaccumulation. De plus, plusieurs colorants sont à l'origine des maladies telles que l'hémorragie, l'ulcère, ou la dermatite [24]. Une étude 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 [25,26].

La présence du colorant bleu de méthylène par exemple dans les eaux usées présente des risques sanitaires. En effet, Ilan et al. ont démontré que l'injection de 2 à 4 mg/kg de bleu de méthylène à un certain nombre d'animaux a conduit à la formation d'anémie avec corps de

Heinz [27]. D'autres effets toxiques aigus décrits chez les animaux exposés au bleu de méthylène sont l'hypothermie, l'acidose, l'hypercapnie, hypoxie, l'augmentation de la pression artérielle, les changements dans la fréquence et l'amplitude respiratoires, lésions de la cornée, de dommages conjonctifs, et la formation de corps de Heinz [28]. Chez l'homme, de fortes doses de bleu de méthylène (environ 500 mg) administré par voie intraveineuse ont provoqué des nausées, douleurs abdominales et des douleurs thoraciques, une cyanose, méthémoglobinémie, transpiration, vertiges, maux de tête, et la confusion [28]. 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.

Les impacts négatifs et la persistance des polluants récalcitrants tels que les colorants conduisent à la nécessité du développement et de l'application de techniques d'assainissement respectueux de l'environnement. La section suivante présente une définition et les paramètres de réaction ainsi que les applications et les limites du procédé Fenton après une brève description des techniques de traitement des eaux usées les plus utilisées comme la chloration.

I.II Procédé Fenton homogène

I. II. 1. Généralités

I.II.1. a. *Les Procédés de traitement des effluents textiles*

Le traitement des eaux usées est généralement effectué par des techniques biologiques, physiques et/ou chimiques. Le traitement biologique des colorants consiste à utiliser des microorganismes pour les éliminer des effluents. Il a longtemps été dit que le procédé biologique est efficace pour réduire la DCO et la turbidité, mais inefficace pour enlever la couleur des effluents textiles. Plus tard, des effluents contenant des colorants azoïques ont pu être décolorés dans les conditions aérobies, mais principalement par biosorption. Cependant, il peut être complètement dégradé sous les traitements anaérobie et aérobie couplés [29]. En effet, le groupement azo peut être rompu en condition anaérobie, et les sous-produits (amines aromatiques) du colorant azoïque sont ensuite traités en utilisant des méthodes de traitement biologique aérobie [30]. Récemment, Bhatia [31] a publié une revue sur les méthodes biologiques utilisées pour l'élimination des colorants textiles dans les eaux usées. Cependant, plus de recherche est nécessaire sur le coût d'utilisation de ces procédés, leur durabilité et l'effet sur les différents écosystèmes.

Les procédés de traitement physico-chimique utilisés généralement pour la décoloration d'effluents des industries textiles sont (i) les méthodes de précipitation comme la coagulation-floculation- sédimentation (ii) l'adsorption par exemple sur charbon actif (iii) l'Osmose inverse et la filtration. La coagulation-floculation-sédimentation consiste dans un premier temps, à injecter un coagulant dans le but de déstabiliser les particules en suspension et de les regrouper sous forme des flocs, ensuite les flocs formés décantent permettant leur séparation. Le coagulant utilisé peut être le sulfate d'aluminium $Al_2(SO_4)_3$, l'aluminate de sodium $NaAlO_2$, le chlorure ferrique $FeCl_3$, le sulfate ferreux $FeSO_4$, le sulfate ferrique $Fe_2(SO_4)_3$ [32].Seulement, la floculation-coagulation génère de grandes quantités de boues nécessitant un traitement et par conséquent des investissements supplémentaires. La décoloration d'effluents contenant des colorants par adsorption sur matériaux poreux est également très utilisée [33]. L'inconvénient commun des procédés de traitement physiques est qu'ils se limitent à un simple transfert du colorant d'une phase à une autre, sans dégradation réelle.

En ce qui concerne les procédés chimiques, on distingue les résines échangeuses et l'oxydation chimique. Les techniques d'oxydation chimique sont généralement utilisées pour le traitement des eaux usées contenant des polluants bio-récalcitrants. On distingue les procédés classiques 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_3 ou H_2O_2 dans la solution à traiter. Il a été observé que l'oxydation chimique avec l'un de ces oxydants n'est pas toujours efficace pour le traitement des polluants organiques persistants [32]. Aussi, le chlore produit des sous-produits halogénés néfastes pour l'homme et l'ozone est un oxydant instable. On fait alors appel aux Procédés d'Oxydation Avancée (POA).

Les POA sont définies par Glaze et al., 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 [34]. 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 [35]. Il est très réactif vis-à-vis de nombreux composés organiques aussi bien aromatiques et aliphatiques, inorganiques et bactériens. L'un des points forts du radical hydroxyle est qu'il n'est pas sélectif. Les sels de métaux par exemple les sels de fer, ou l'ozone et la lumière UV peuvent activer H_2O_2 pour former des radicaux hydroxyles, qui sont des oxydants forts [36].

Les procédés d'oxydation avancée utilisent généralement une combinaison d'agents d'oxydation tels que H_2O_2 ou O_3, l'irradiation telle que les UV ou les ultrasons ainsi que des catalyseurs tels que des ions métalliques ou des photocatalyseurs pour générer les radicaux hydroxyles [37]. Les POA peuvent être classées en fonction des méthodes de génération de radicaux hydroxyles à savoir chimique, électrochimique, photochimique et sono-chimique [38]. On retrouve par exemple des POA basés sur la photolyse (UV, UV/H_2O_2), l'ozonation (O_3, O_3/UV, O_3/H_2O_2, O_3/H_2O_2/UV), la réaction de Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2, Fe^{2+}/H_2O_2/UV, Fe^{3+}/H_2O_2/UV) ou la sonolyse (US, US/H_2O_2). Des combinaisons de POA telles que Sono-électro-Fenton; Photo-électro-Fenton et Sono-photo-Fenton sont aussi considérées [39]. Il existe aussi d'autres POA tels que ceux utilisant des rayonnements ionisants, des microondes (radicaux) et des techniques de plasma pulsé. Les POA peuvent également être classés en procédés homogènes et hétérogènes, selon qu'ils se trouvent dans une seule phase ou qu'ils fassent usage d'un catalyseur hétérogène comme support du catalyseur métallique [40].

I.II.1. b. *Le réactif de Fenton*

Le couple H_2O_2/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. Le réactif de Fenton a été découvert par Fenton en 1894 reportant que le H_2O_2 pouvait être activé par le fer pour oxyder l'acide tartrique. L'utilisation du réactif de Fenton pour oxyder les composés organiques toxiques n'a commencé qu'à la fin des années 1960 [37]. Plusieurs travaux ont été initiés dès lors, afin de connaître les mécanismes réactionnels et les paramètres optimaux du procédé. 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 (équation 1) en vue de générer des espèces radicalaires (OH°, HO_2°, ...) très réactives vis-à-vis des polluants organiques (équation 2).

$$H_2O_2 + Fe^{2+} \rightarrow HO^{\circ} + OH^{-} + Fe^{3+} \qquad \underline{1}$$

$$HO^{\circ} + \text{polluant organique} \rightarrow \text{Produits} \qquad \underline{2}$$

Le radical hydroxyle généré peut réagir avec les composés organiques selon trois principaux mécanismes [41] à savoir:

- addition électrophile sur une double liaison ou un noyau aromatique (équation 3) ;
- abstraction d'hydrogène ou migration d'un atome d'hydrogène (équation 4) ;
- transfert d'électrons (équation 5).

$$R - HC = CH_2 \quad + \quad OH° \rightarrow \quad R - HC° - CH_2OH \qquad \underline{3}$$

$$RH \quad + \quad OH° \rightarrow \quad H_2O \quad + \quad R° \qquad \underline{4}$$

$$RX \quad + \quad OH° \rightarrow \quad RX° \quad + \quad OH^- \qquad \underline{5}$$

Avec R : radical

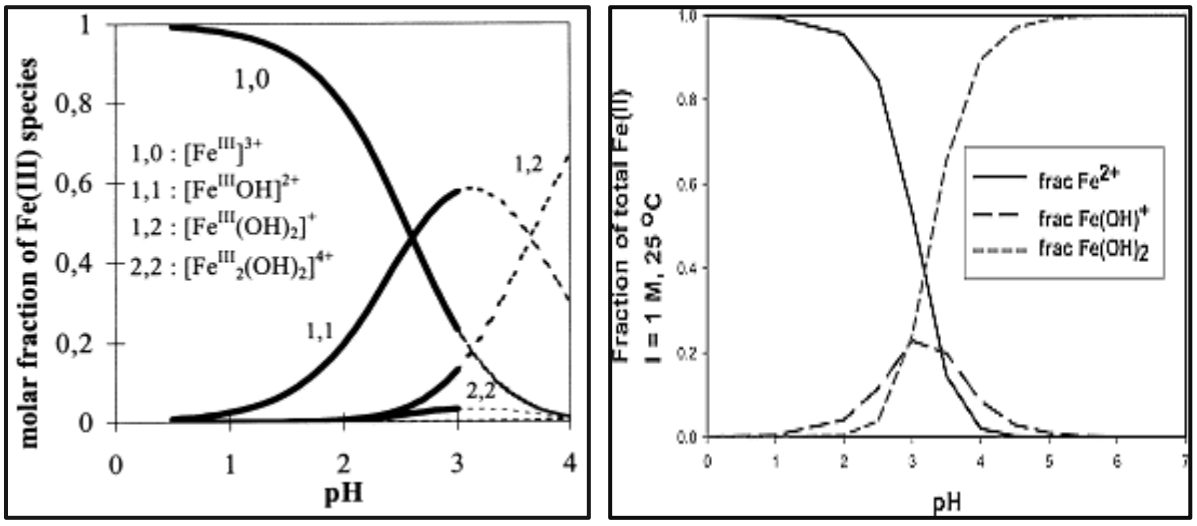
Le réactif de Fenton a été utilisé conventionnellement en homogène, mais il existe aussi le procédé Fenton hétérogène. L'oxydation dans ce dernier se produit à la surface des catalyseurs à base de matériaux.

I. II. 2. Paramètres influençant la réaction

Le pH, la température, la concentration initiale des réactifs (peroxyde d'hydrogène et fer) et la concentration du polluant sont les principaux paramètres qui influent sur l'efficacité du procédé Fenton à dégrader les polluants organiques.

I.II.2. a. ***pH***

L'efficacité du procédé Fenton dépend fortement des conditions opératoires. En effet, la forme des espèces ferrique et ferreuse à plus grande concentration présente en solution est fonction du pH du milieu. Le diagramme de spéciation des espèces ferreuses et ferriques en milieu aqueux se comporte comme présenté sur la Figure 1.



<u>Figure 1</u> : Spéciation en fonction du pH des espèces de : Fe (III) dans l'eau 1 × 10^{-3} M [42] et du Fe (II) dans l'eau à 1 M [43]

L'hydrolyse de l'ion ferrique Fe^{3+} commence à pH 1 à 25 °C, où se forment les espèces $Fe(OH)_2^{+}$ et $Fe(OH)^{2+}$, alors que $Fe(OH)_3^0(aq)$ et $Fe(OH)_4^{-}$ règnent en milieu neutre et basique. Les espèces suivantes sont dominantes: Fe^{3+} à pH < 2, $[Fe(OH)]^{2+}$ à pH = 3, $[Fe(OH)_2]^{+}$ entre 4 < pH < 7, $[Fe(OH)_3]$ entre 7 < pH < 9 et $[Fe(OH)_4]^{-}$ lorsque pH > 9 [43,44]. Quant au fer ferreux est essentiellement présent sous la forme de l'ion Fe^{2+} libre jusqu'à pH neutre, puis à mesure que le pH augmente les formes $[Fe(OH)]^{+}$ et $[Fe(OH)_2]$ deviennent non négligeables. La présence d'oxo hydroxydes de fer relativement inactifs et la formation des précipités d'hydroxyde ferrique génèrent de faible quantité de radicaux hydroxyles en raison de la faible concentration d'ions de fer libres [45,46]. C'est pourquoi le procédé Fenton est très sensible au pH.

L'influence du pH sur l'élimination d'effluents contenant des colorants par le procédé Fenton a été largement étudiée et rapportée dans la littérature. Le pH optimum du procédé Fenton est plus ou moins connu. La valeur optimale du pH pour ce procédé, trouvée par plusieurs auteurs tourne autour de 3 [38]. Karthikeyan et al. ont obtenu 3,5 comme pH optimum pour le procédé Fenton des effluents d'industrie textile. Les taux de décoloration étaient significativement plus élevés dans des solutions faiblement acides que par rapport à ceux faiblement basiques [47]. Aussi Ogata et al. ont trouvé que le pH optimal pour la décoloration du BM est 2,5 [48].

I.II.2. b. *Température*

La question de la température optimum du procédé Fenton n'a pas été beaucoup discutée et encore moins clairement définie. Il a été rapporté que la décomposition du peroxyde d'hydrogène (équation 6) est accélérée aussi aux températures élevées conduisant ainsi à une diminution de la concentration du peroxyde d'hydrogène dans l'environnement [49]. Ceci peut-être la raison derrière une conversion plus faible du colorant à des températures de réaction plus élevées. Lopez et al. ont trouvé que l'augmentation de la température de 25 à 70 °C était accompagnée d'une amélioration de la dégradation du 4-chloro-3-methyl phénol par le procédé Fenton [50]. Même si l'élévation de la température est positive pour améliorer le taux de minéralisation au début de la réaction, les processus prolongés peuvent conduire à une diminution de l'efficacité découlant de l'augmentation des réactions parasites [51]. Lin and Lo en 1997 ont défini 30 °C comme température optimum et d'après Gogate et Pandit en 2004, au-delà de 40 °C la température constitue un frein à la dégradation [52].

$$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2 \qquad \underline{6}$$

Inversement, Chen et al. ont trouvé que l'utilisation de H_2O_2 dans les processus oxydatifs est efficace jusqu'à 100 °C, alléguant que la décomposition rapide ne se produit qu'après 120 °C [53,54]. Haddou a également observé un effet positif de la température sur la vitesse de réaction. Il atteste que l'augmentation de la température accroît le nombre de collisions entre molécules et donc conduit à un accroissement de la vitesse d'oxydation. Sun et al. affirment aussi que les températures élevées augmentent la vitesse de réaction entre le peroxyde d'hydrogène et le fer ferreux ou ferrique, augmentant ainsi le taux de génération des espèces oxydantes telles que les radicaux OH° [55]. Zazo et al. dans leur étude portant sur l'intensification du procédé Fenton par augmentation de la température sont arrivé à la conclusion selon laquelle l'élévation de la température au-delà de l'ambiante un moyen d'intensifier le processus de Fenton, car elle permet une amélioration significative de la vitesse d'oxydation et du pourcentage de minéralisation du phénol [56].

I.II.2. c. ***Ratio peroxyde d'hydrogène/fer***

Un des paramètres opératoires importants dans le procédé Fenton est le ratio eau oxygénée/ions ferreux $R = \frac{[H_2O_2]}{[Fe^{2+}]}$, H_2O_2 étant l'élément qui déclenche le procédé Fenton et le fer le catalyseur de la réaction. En effet, une augmentation de la concentration en fer ou en peroxyde d'hydrogène est suivie d'une augmentation du rendement de traitement par le procédé Fenton. Néanmoins, au-delà d'une certaine valeur il a été observé une faible augmentation du rendement donc un gaspillage de réactif. Un excès d'ions ferreux peut entrainer une compétition entre le polluant à traiter (équation 2) et les ions ferreux (équation 7) pour les radicaux. Aussi, au pH neutre le fer pourrait agir comme un coagulant plutôt qu'un catalyseur dans le procédé Fenton [40].

Aussi, une concentration en fer élevée entraine un relargage de fer supérieur aux normes de rejet d'eaux usées traitées et la formation de boue ferreuse. D'un autre côté, une concentration élevée du peroxyde d'hydrogène entraine sa consommation dans les réactions parasites. Un ajustement de la concentration à un ratio optimal H_2O_2/Fe^{2+} est donc nécessaire.

$$OH^\circ + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + OH^- \qquad \underline{7}$$

Une certaine variation a été observée dans le choix de R optimal dans les travaux antérieurs. Cette différence de la valeur de R optimal est probablement liée au type de polluants à dégrader et des différentes concentrations utilisées dans chaque étude. En ce qui concerne les effluents des industries textiles, Gulkaya et al. ont observé que le ratio de H_2O_2 à Fe (II) était compris entre 95 et 290 (g/g) qui correspond aux ratios molaires de 153 et 470 respectivement, pour le traitement des eaux usées provenant de la teinture des tapis [57]. Ramirez et al. ont observé des taux maximaux d'élimination du colorant synthétique Orange II et du COT à un ratio de H_2O_2/Fe (II) de 20 (g/g) [58]. Aris et Sharratt ont rapporté que le rapport molaire optimal H_2O_2/ Fe^{2+} était de 7 dans leur étude portant sur pour la décoloration du Réactive Black 5 par le procédé Fenton [59]. Ayodamope et Kidak ont également obtenu un ratio H_2O_2/Fe de 100 lors de la dégradation du bleu de méthylène en utilisant le procédé Fenton [60].

I. II. 3. Applications, avantages et limites du Procédé Fenton homogène

I.II.3. a. *Application sur les effluents d'industries*

Quelques-uns des travaux illustratifs dans le domaine d'application du procédé Fenton pour la dégradation de différents polluants sont présentés dans cette section. En raison de son développement important au cours du XXe siècle et du nombre d'applications au traitement de l'eau et la remédiation du sol, plusieurs articles de revue ont été axés sur le réactif de Fenton [36,38,43,61]. Le réactif de Fenton a été utilisé pour éliminer plusieurs types de polluants chimique ou microbiologique [62] en solutions aqueuses, mais aussi des produits gazeux tels que le disulfure de diméthyle [54]. Parmi les produits chimiques traités en utilisant le réactif de Fenton, il y a les colorants [63,64]; les pesticides tels que l'atrazine [65,66] ; le durion [67], des polluants organiques aliphatiques chlorés [68], mais aussi des produits pharmaceutiques [69–72].

Plusieurs travaux ont également été publiés concernant l'application du procédé Fenton homogène dans la réduction des effluents réels avec des résultats intéressants pour les eaux usées issus de l'industrie de la papeterie [73,74] ; de l'extraction de l'huile d'olive [75–77] ; du textile [78,79] ; de l'industrie des détergents et des cosmétiques [80] et les eaux usées domestiques [81]. L'efficacité et la flexibilité de cette technologie ont été prouvées avec une grande diversité d'eaux usées industrielles. Bautista et al. ont récemment publié une revue sur l'utilisation du procédé Fenton pour le traitement de diverses eaux usées industrielles [82].

Les effluents provenant des opérations de teinture sont fortement colorés et contiennent des concentrations élevées de sels et de matières organiques. Plusieurs auteurs ont utilisé avec succès le procédé Fenton comme technologie de traitement pour ce type d'effluents industriels. Les résultats obtenus pour les eaux usées générées par une industrie de finition textile située à Istanbul indiquent que le procédé Fenton a éliminé la DCO et la couleur à un taux de 59% et 89%, respectivement [83]. Papadopoulos et al. ont montré qu'une réduction de la matière organique de 50 %, même dans des eaux usées brutes fortement chargées générées par une industrie textile à Athènes, par le procédé Fenton est possible. Les résultats expérimentaux ont montré que la réduction est raisonnablement rapide aux premiers stades du processus et qu'un temps de réaction plus long n'entraînait pas de réduction significative de la DCO. La DCO a diminué d'environ 45% en 4 h et de 48% en 6 h avec une réduction maximale de la couleur de 71,5% [84]. Kuo a démontré que cinq différents types d'eaux usées de teinture simulées et réelles pouvaient être traités par le procédé Fenton en homogène. Le pourcentage moyen d'élimination de la DCO et la décoloration moyenne étaient d'environ 90% et supérieure à 97% respectivement [85].

I.II.3. b. *Procédé Fenton couplé à d'autres procédés de traitement d'effluents d'industries textiles*

Au vu de ces nombreuses applications on peut conclure que le réactif de Fenton permet de dégrader les polluants organiques en composés moins toxiques ou dans certains cas de les minéraliser. Cependant, l'application du réactif de Fenton pour l'oxydation des polluants a été beaucoup plus étudiée à l'échelle du laboratoire et son utilisation sur le terrain est relativement limitée. Hai et al. ont donné récemment une représentation simplifiée du large spectre de combinaisons proposées dans la littérature sur les systèmes de traitement hybrides pour les eaux usées de teinture [86]. Il faut aussi noter que le degré d'oxydation peut être sensiblement augmenté lorsque celui-ci est utilisé en combinaison avec d'autres techniques d'oxydation avancées telles que la photocatalyse et/ou l'irradiation ultrasonique. Le procédé photo-Fenton ($H_2O_2/Fe^{2+}/UV$) a été le procédé le plus efficace par rapport au procédé Fenton pour réduire le carbone organique dissous (COD) et la couleur du colorant Bleu réactive 19 [64]; pour la décoloration et la minéralisation du bleu de méthylène [87] et pour l'oxydation des colorants azoïques réactifs en solution aqueuse [88]. L'addition du rayonnement UV au réactif de Fenton est une option intéressante en raison de sa capacité à influencer la formation directe de radicaux hydroxyles, comme décrit dans les équations 8, 9 et 10.

$$H_2O_2 + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + OH° + OH^- \qquad 8$$

$$H_2O_2 \xrightarrow{UV} 2OH° \qquad 9$$

$$Fe^{3+} + H_2O \xrightarrow{UV} OH° + Fe^{2+} + H^+ \qquad 10$$

Le procédé Fenton peut être utilisé, soit comme un traitement unique, soit comme un pré ou post traitement d'une technique de traitement. Plusieurs couplages sont effectués avec d'autres méthodes physico-chimiques ou biologiques. La combinaison du procédé Fenton et l'oxydation biologique pour l'élimination des herbicides alachlore, atrazine et durion en solution aqueuse a été étudiée par Sanchis et al. Le traitement combiné Fenton-biologique a permis d'obtenir jusqu'à environ 80% de réduction de la DCO [89]. Zou et al. ont réalisé 97,6% d'élimination de DCO d'un effluent réel issu d'une usine de teinture par la combinaison du procédé Fenton et un système de filtre biologique aéré au bout de 2 h et 5 h de traitement respectif [90]. Le procédé Fenton peut réduire la charge organique et améliorer la biodégradabilité des eaux usées de teinture que le système biologique pourra éliminer davantage. Kim et al. ont montré que le procédé Fenton combiné à la coagulation Fe^{3+} s'est révélé efficace pour l'élimination de la DCO et de certains des colorants dispersés et réactifs les plus couramment utilisés. Environ 90% et 99% d'élimination respectivement de la DCO et de la couleur ont été obtenus dans les conditions optimales [91].

I.II.3. c. ***Avantages***

Le procédé Fenton s'est montré très efficace pour éliminer les composés organiques même les plus résistants avec une possibilité de minéralisation complète du contaminant. L'un des principaux avantages du réactif de Fenton est le fait qu'il ne demande pas d'apport d'énergie, car le peroxyde d'hydrogène est réactif aux conditions ambiantes de pression et de température ce qui évite les installations complexes du réacteur. Aussi, le H_2O_2 n'ayant pas réagi peut se décomposer en oxygène. Il nécessite des temps de réaction courts en plus d'utiliser des réactifs faciles à manipuler [92]. En effet, grâce à la réaction rapide entre le fer et H_2O_2, l'activation de H_2O_2 et la génération subséquente de OH° sont achevées dans les temps de réaction courts. De plus, les réactifs utilisés dans le procédé Fenton sont relativement peu coûteux et non toxiques [93].

Le procédé Fenton a une grande variété d'applications en raison de son taux de génération plus élevé de radicaux hydroxyles, de son taux de minéralisation et de la disponibilité des

réactifs à prix abordable [94]. Le réactif de Fenton conduit à la formation de sous-produits moins nocifs avec absence de formation des composés organiques chlorés comme lors des processus de chloration ou d'ozonation. L'utilisation du réactif de Fenton pour le traitement des polluants ne nécessite pas la lumière en tant que catalyseur donc que la conception du réacteur est beaucoup plus simple que les systèmes photocatalyses [37]. La nature simple et flexible du procédé permet une mise en œuvre en tant que système autonome ou hybride et facilite également son intégration dans les procédés de traitement de l'eau existants tels que la coagulation, la filtration et l'oxydation biologique [95].

I.II.3. d. ***Limites***

En dépit de sa simplicité de mise en œuvre, le procédé Fenton classique homogène présente plusieurs inconvénients. Les principaux inconvénients de ce procédé sont la consommation rapide de Fe^{2+} par rapport à son taux de régénération, la production d'une boue nécessitant un post-traitement, la plage de pH limitée à utiliser ($2 < pH < 4$), la complexation de certaines espèces de fer et le gaspillage possible de H_2O_2 en raison de l'effet de piégeage ou de l'auto-décomposition [96]. En effet, la mise en œuvre du procédé Fenton nécessite des quantités importantes de produits chimiques pour acidifier les effluents avant la décontamination ou pour neutraliser les solutions traitées avant leur évacuation. Aussi, une étape de séparation catalyseur homogène (boues ferreuses) de l'eau traitée est nécessaire pour éviter une pollution supplémentaire. Oturan et al. ont ajouté comme inconvénient de l'utilisation du réactif Fenton pour le traitement des eaux, le coût et les risques relativement élevés en raison du stockage et du transport de H_2O_2 [97]. Afin d'éviter la perte continue du fer et la nécessité d'éliminer le fer après le traitement, qui augmente le coût, l'utilisation des catalyseurs hétérogènes a été initiée.

I.III Catalyseurs Fenton hétérogène

Certaines des 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. Une grande variété de matériaux tels que les argiles et le charbon actif a été utilisée comme supports de fer dans le procédé Fenton hétérogène. Outre ces deux matériaux étudiés dans la littérature, on peut également citer les alumines, les gels de silices [98], les zéolites [12] et les oxydes de fer.

Les oxydes de fer en particulier sont utilisés en tant que catalyseurs hétérogènes dans les systèmes d'oxydation par Fenton en raison de leur abondance et faible coût. En effet, en présence de dioxygène, le fer conduit à la formation de trois oxydes : la wustite FeO, la magnétite Fe_3O_4, l'hématite Fe_2O_3 et la goethite FeOOH. La magnétite est beaucoup plus choisie comme support minéral de fer en raison de la présence de Fe (II) dans sa structure. D'après les travaux de Matta sur la dégradation du 2,4,6-trinitrotoluène (TNT) en présence de différents minéraux de fer, les minéraux porteurs de Fe(II) tels que la pyrite et la magnétite étaient plus efficaces que les oxydes ferriques (hématite, goethite, lépidocrocite et ferrihydrite) à pH acide et neutre [99]. En effet, la production des radicaux hydroxyles avec le Fe(II) est plus rapide qu'avec le Fe(III) (équations 11 et 12) [100]. Ainsi, la réaction d'oxydation du Fe(III) en Fe (II) (équations13-15) est la première étape du procédé avec l'utilisation du Fe(III). L'étape limitante dans ce processus est la décomposition du $[Fe(OOH)]^{2+}$. Toutefois, Thakare et al. ont conclu que la dégradation du colorant BM dans le système homogène avec Fe (III) est graduelle, mais complète alors qu'avec Fe (II), les 89% de dégradation ont lieu en 10 min, mais la dégradation complète prend plus de temps[101]. D'autre part, la séparation magnétiquement facile des catalyseurs magnétite du système de réaction, en raison de sa propriété magnétique constitue un atout.

$$H_2O_2 + Fe^{2+} \rightarrow HO^{\circ} + OH^{-} + Fe^{3+} \quad k = 63\ M^{-1}\ S^{-1} \qquad 11$$

$$H_2O_2 + Fe^{3+} \rightarrow HO_2^{\circ} + H^{+} + Fe^{2+} \quad k = 0{,}002 - 0{,}01\ M^{-1}\ S^{-1} \qquad 12$$

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow [Fe(OOH)]^{2+} + H^{+} \qquad 13$$

$$Fe(OOH)]^{2+} \rightarrow Fe^{2+} + HOO^{\circ} \qquad 14$$

$$\text{équation 13 + équation 14} = Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + HO_2^{\circ} + H^{+} \qquad 15$$

La goethite était le premier type d'oxyde de fer étudié en tant que catalyseur Fenton hétérogène efficace. Il est utilisé en raison de (i) sa capacité à fonctionner dans une large gamme de pH, (ii) sa grande stabilité thermodynamique et (iv) sa disponibilité à prix relativement bas. L'un des inconvénients de l'utilisation des oxydes de fer comme catalyseur Fenton est leur faible surface spécifique [102]. Il est donc préférable de les disperser dans un matériau poreux. Aussi leur efficacité et l'hétérogénéité du procédé sont fortement influencées par le pH à cause de la dissolution [100].

Une autre variété de supports poreux du catalyseur Fenton hétérogène est la classe des aluminosilicates hydratés cristallins et microporeux dénommés zéolites. L'avantage des zéolites sur les autres supports est la facilité dans la préparation des catalyseurs zéolite/fer en raison des capacités d'adsorption et d'échange d'ions de la zéolite [103]. Il est donc supposé que le fer, s'il est fortement lié aux sites d'échange d'ions dans la structure poreuse de la zéolite, ne soit pas susceptible de lixivier ou de précipiter pendant le procédé Fenton [104]. Cependant, de nombreux auteurs ont observé une lixiviation du fer de la zéolite à la solution peu importe la procédure de préparation (imprégnation ou échange d'ions) [39]. Aussi, la performance catalytique de la zéolite en procédé Fenton dépend entre autres du rapport Si/Al et de la teneur en Fer [105].

I. III. 1. Matériaux charbons actifs/FexOy

Le charbon actif est un matériau carboné poreux à haute capacité d'adsorption ayant subi un traitement physico-chimique particulier appelé activation. Il dispose de plusieurs atouts permettant son utilisation comme support catalytique à savoir :

- une surface spécifique élevée pouvant donc adsorber efficacement les composés dissous dans les liquides ;
- un coût de production pouvant être réduit en utilisant des précurseurs agricoles disponibles à moindre coût ;
- une stabilité chimique à la fois en milieu acide et basique ;
- une stabilité thermique relativement importante (même s'il ne peut être employé en présence de H_2 au-dessus de 700 K, ni en présence d'O_2 au-delà de 500 K) ;
- une variété de formes (poudre, granulés, extrudés, tissus, fibres, …) et de propriétés physico-chimiques (distribution de la taille de pores, fonction de surface) ;
- une récupération possible des métaux à la fin de la réaction par combustion du charbon actif [106,107].

I.III.1. a. *Procédé de fabrication du AC*

Le charbon actif est utilisé depuis l'Antiquité, en 1500 avant J-C quand les Egyptiens utilisaient du charbon de bois comme adsorbant à des fins médicinales et comme un agent purifiant [108]. En 1794, une raffinerie de sucre anglaise a découvert que le charbon de bois pouvait être utilisé pour la décoloration du sirop de sucre [109]. De nombreuses autres plantes sont apparues au début des années 1900 pour fabriquer des charbons activés principalement pour la décoloration [110]. Tout matériau contenant du carbone peut être utilisé comme précurseur dans la préparation de charbon actif. La matière première peut être d'origine végétale [111,112], animale [113,114] ou minérale [115,116]. Les précurseurs des charbons actifs les plus commercialisés sont : l'anthracite, le charbon bitumineux, le lignite, la tourbe, le bois, les coques de noix de coco [111]. Pendant longtemps les résidus du pétrole, le charbon naturel et le bois ont été les précurseurs de charbons actifs [117].

Dans le souci de réduire le coût de production du charbon actif, plusieurs recherches ont été lancées sur l'utilisation des résidus agricoles et de déchets industriels comme précurseurs. L'utilisation de ces déchets permet de réduire le prix d'achat des matières premières tout en valorisant ces derniers. Certains résidus agricoles se sont révélés être des matières premières prometteuses pour la production du charbon actif. Alslaibi et al. ont étudié les progrès dans les techniques de production du charbon actif à partir de sous-produits agricoles de 2005 à 2012 via le chauffage conventionnel et par microondes [118]. Une large gamme de charbon actif dérivé de déchets agricoles a été présentée dans la revue de Yahya et al. [119]. Aussi Wong et al. ont résumé l'évolution récente et les conclusions sur l'application de charbon actif synthétisé à partir de bio-déchets dans le traitement des eaux usées [120].

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. La carbonisation est la décomposition thermique des matières carbonées : les espèces autres que le carbone sont éliminées à des températures comprises entre 400 °C et 600 °C sous atmosphère inerte [121]. Une seconde étape de gazéification ou oxydation partielle du charbon par un gaz oxydant (vapeur d'eau, dioxyde de carbone CO_2, oxygène O_2), à des températures plus élevées (supérieure à 800 °C), permet ensuite le 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 : (i) des acides inorganiques tels que l'acide phosphorique H_3PO_4, l'acide nitrique HNO_3, acide sulfurique H_2SO_4, du chlorure de zinc $ZnCl_2$; (ii) des hydroxydes de métaux comme l'hydroxyde de potassium KOH ou l'hydroxyde de sodium NaOH ; (iii) des halogénures métalliques. La matière première ainsi imprégnée est carbonisée à des températures généralement inférieures à 800 °C [122].

Chaque méthode d'activation présente des avantages ainsi que des inconvénients. Dans la plupart des cas, l'activation chimique est préférable à l'activation physique. En effet, l'activation physique entraîne généralement une baisse des rendements en raison de la perte de masse associée à l'oxydation. De plus l'activation chimique, permet d'obtenir de grandes surfaces spécifiques et un bon développement des pores avec un rendement en carbone plus élevé à des températures basses et ainsi également des coûts d'exploitation et d'énergie plus faibles [123,124]. La nécessité de lavage du charbon obtenu afin d'éliminer les résidus de l'agent activant et le risque de changement de la composition du charbon dû à l'agent activant constituent les principaux inconvénients de cette activation chimique.

Un troisième type d'activation dénommé activation physico-chimique est aussi utilisée pour la préparation AC, qui est une combinaison de méthodes d'activation chimique et physique. Dans cette méthode, le développement des pores est effectué avec les deux procédures d'activation décrites précédemment [125,126].

I.III.1. b. ***Propriétés physico-chimiques et application***

- Propriétés physico-chimiques

Les principaux paramètres déterminant la qualité, les propriétés et le rendement du charbon actif sont : (i) la vitesse du chauffage du four, (ii) la température finale de pyrolyse, (iii) le temps de séjour dans le four et (iv) la nature du précurseur. Les caractéristiques physico-chimiques d'un charbon peuvent donc varier pour un même précurseur. Parmi, les principales propriétés physico-chimiques qui caractérisent un charbon actif, il y a : la porosité, les fonctions de surface, la granulométrie, la dureté et le taux de cendre. La porosité fait référence à la surface spécifique, la taille, la forme et le volume des pores du charbon actif. 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 $m^2\ g^{-1}$. Le charbon actif est connu pour avoir une grande surface spécifique, généralement comprise entre 100 $m^2\ g^{-1}$ et 2500 $m^2\ g^{-1}$.

L'International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) a répartie la taille de pores en 3 groupes : (i) les micropores de diamètre < 2 nm ; (ii) les mésopores de diamètre compris entre 2 et 50 nm et (iii) les macropores ont des diamètres > 50 nm. Aussi, l'IUPAC a décrit six types d'isothermes d'adsorption de N_2 à 77 K en fonction de la porosité des adsorbants (Figure 2). Les microporeux présentent des isothermes de type I et les mésoporeux montrent des isothermes de sorption de type IV et de type V. Les isothermes de Type II et Type III surviennent avec des adsorbants macroporeux ou non poreux. Le type VI est rarement observé. Il indique les matériaux non poreux ayant une structure homogène par exemple le graphite pyrolytique [127–129]. Ces isothermes peuvent présenter des boucles d'hystérésis liées à la distribution de la taille des pores dans le matériau. Les boucles d'hystérésis notées H1 et H2 apparaissent sur les isothermes de type IV. H1 est généralement observée dans le cas d'adsorbants ayant une distribution très étroite de mésopores et H2 est représentatif des mésopores en intercommunication. Les boucles d'hystérésis H3 et H4 sont souvent observées dans le cas où l'adsorbant forme des agrégats et des adsorbants microporeux, respectivement [130].

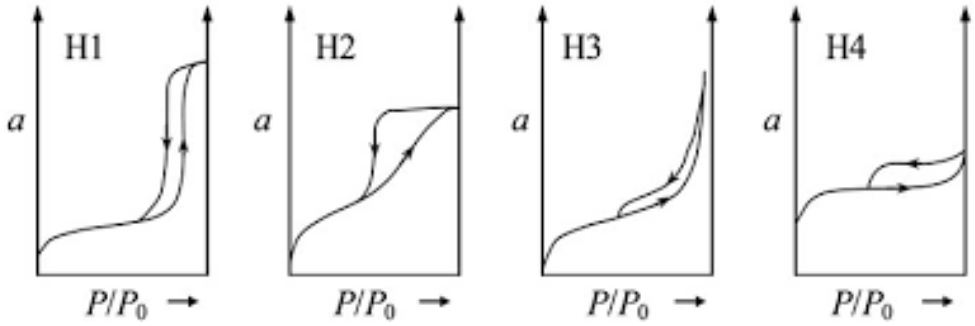


Figure 2 : Classification par l'IUPAC des différentes boucles d'hystérésis

Le charbon actif possède également sur sa surface des fonctions chimiques qui peuvent être de trois types : acides, basiques, ou neutres. Ces propriétés acido-basiques de surface sont déterminantes dans l'adsorption des polluants en phase aqueuse. Hormis le carbone, il peut également contenir des éléments tels que l'oxygène, l'hydrogène, le soufre et l'azote ainsi que d'autres éléments provenant de la matière première utilisée dans sa production ou intégrés lors de sa fabrication. Les hétéroatomes (O, N, H, Cl, S et P), existant à la surface du charbon, forment des groupes organiques fonctionnels, tels que les cétones, les éthers, les amines et les phosphates situés à la surface du charbon actif [122]. Le caractère acide d'un charbon actif peut être associé à la présence de complexes oxygénés tels que les groupes carboxyliques (Ar-COOH), phénoliques (Ar-OH), lactones (Ar-O-C=O) et anhydrides (Ar-CO-O-CO) [121].

La présence de ces groupements est responsable de la charge négative à la surface du charbon actif et par conséquent donne au charbon actif le caractère acide [131]. Les propriétés basiques sont liées aux groupes chromène et pyrone tandis que le carbonyle et l'oxygène de l'éther sont neutres [107]. Toutefois, les cycles aromatiques dans le charbon actif sont des sites favorables à l'adsorption des polluants apolaires et des molécules organiques contenant le noyau aromatique par des interactions électrostatiques.

- Application en phases liquide et gazeuse du AC

Le domaine d'application du charbon actif est choisi en fonction de ses différentes propriétés citées précédemment. Ainsi, la surface spécifique élevée du charbon actif lui donne la capacité à retenir différentes molécules. Cette capacité fait de ce matériau l'un des adsorbants les plus populaires. Aussi, les charbons actifs étant disponibles sous plusieurs formes, ceux en grain (taille de 0,2 mm à 5 mm) et en poudre (taille < 0,18 mm) sont principalement utilisés pour des applications en phases liquide et gazeuse. Les charbons actifs extrudés (diamètres de 0,8 mm à 5 mm) sont principalement employés en phase gazeuse [122].

Les charbons actifs sont utilisés dans l'industrie alimentaire pour le raffinage des huiles, du sucre, dans la purification de l'or, l'extraction de métaux, la médecine, et la purification de gaz (méthane) et de l'air. Pour de nombreuses applications industrielles, un charbon actif ayant une distribution des tailles des pores spécifique et contrôlée est hautement souhaitable, mais la production constitue un challenge. Les charbons actifs utilisés pour les applications en phase liquide sont le plus souvent micro et mésoporeux. Les charbons actifs de pore de diamètre large sont favorables à l'adsorption des larges molécules dissoutes comme les colorants et facilitent la diffusion du liquide dans la structure poreuse du charbon [132]. Ainsi, le charbon actif est utilisé pour le traitement des eaux usées polluées avec différents types de polluants comme le phénol, les colorants, les pesticides, les produits pharmaceutiques, mais également pour le traitement des eaux de surface ou souterraines destinées à la boisson.

Le charbon actif a été plusieurs fois utilisé pour adsorber le colorant bleu de méthylène en milieu aqueux. Plusieurs mécanismes possibles ont été mis en évidence pour tenter d'expliquer le phénomène d'adsorption du bleu de méthylène par le charbon. Par exemple Vargas et al. [133] ont affirmé que quatre mécanismes semblent s'opérer entre la molécule du bleu de méthylène et un charbon actif préparé à base d'écorces de flamboyant au cours du processus d'adsorption.

Il s'agit :

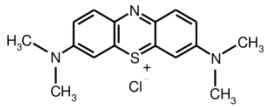
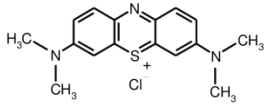
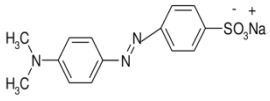
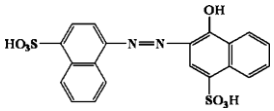
- des interactions électrostatiques entre l'anion du groupe carboxylique à la surface du charbon actif et la charge positive de l'azote présent dans le BM ;
- de la formation de liaison l'hydrogène ;
- des interactions de type donneur-accepteur : par exemple entre les groupes carbonyles à la surface du charbon actif et le noyau aromatique de la molécule du BM ;
- et des interactions de dispersion noyau aromatique du BM et la structure aromatique des couches du charbon actif.

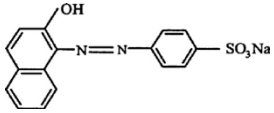
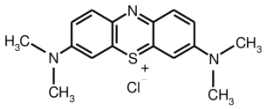
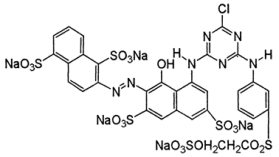
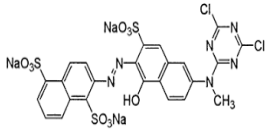
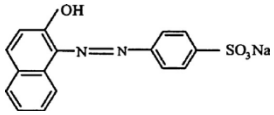
Le charbon actif a été utilisé récemment en tant que support catalytique et aussi comme catalyseur direct de nombreuses réactions. Il a été utilisé comme catalyseur dans plusieurs procédés d'oxydation de composés organiques contenus dans les effluents, en utilisant l'air, l'oxygène, l'ozone ou le peroxyde d'hydrogène comme oxydants [134]. Le charbon actif est utilisé en tant que catalyseur pour l'oxydation catalytique à l'air par voie humide du phénol par exemple [135]. L'utilisation du charbon actif comme support du catalyseur dans le procédé Fenton hétérogène sera abordée dans la suite de l'étude bibliographique.

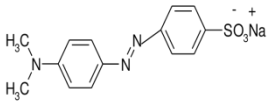
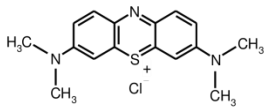
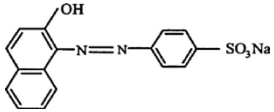
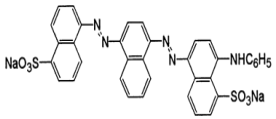
I.III.1. c. ***Revue des récents travaux sur les matériaux AC/Fer***

Des exemples d'études récentes (> 2005) sur l'utilisation des matériaux composites charbon actif/fer en tant que catalyseur Fenton pour l'oxydation de colorants sont inscrits dans le Tableau 3. Bien qu'il soit difficile de comparer ces études réalisées dans des conditions assez différentes, les matériaux composites AC/Fer semblent être des catalyseurs efficaces pour la réaction de Fenton avec une élimination complète de divers colorants. Les rendements maximum sont obtenus à des temps relativement plus longs qu'en Fenton homogène [5,58]. En effet, la dégradation d'un polluant par le Fenton hétérogène se déroule en plusieurs étapes. Une étape physique est nécessaire pour rapprocher le polluant des sites actifs de fer, situés à la surface du catalyseur où les radicaux sont produits, afin de le dégrader. Aussi, à la fin de la dégradation une désorption des sous-produits est primordiale afin de rendre les sites libres pour l'adsorption et la dégradation de nouvelles molécules [136]. Les réactions de Fenton et de dégradation du polluant sont par contre directes dans le cas du Fenton homogène. Il ressort aussi des travaux rapportés que la catalyse par les matériaux composites est fortement influencée par le pH du milieu même si elle l'est moins sensible comparativement au Fenton homogène. Ainsi, l'inconvénient du pH optimum acide de la réaction de Fenton demeure.

Tableau 3 : Exemples d'application de catalyseurs à base de charbons actifs fer pour l'élimination de colorants en procédé Fenton.

Matériaux	Colorant	Préparation du matériau	Dosages optimums Conditions réactionnelles	Observations	Références
AC/γ-Fe_2O_3 & NH_2OH	 Bleu de méthylène 100 mg L^{-1}	Co-précipitation de $FeCl_3$ and $FeSO_4$	[AC/γ-Fe_2O_3]= 2 g L^{-1}, [H_2O_2]= 12 mM ; [NH_2OH]= 4 mM ; pH=5	100% d'élimination et 6% TOC en 15 min ; [$Fe_{lixivié}$]= 1,1 mg g^{-1}	Fayazi et al. [137]
AC/α-Fe_2O_3 Fe_3O_4	 Bleu de méthylène 25 mg L^{-1}	Synthèse de AC à base de coque d'arachides Imprégnation avec 10 % de nitrate de fer et passage au four à 400°C durant 2 h.	[matériau]= 1 g L^{-1}, [H_2O_2]= 495 mM	68% d'élimination du BM en 3h	Silva et al. [138]
Fe/GAC	 Méthyle orange 50 mg L^{-1}	Modification du AC en grain avec du HNO_3, Imprégnation avec 140 % de nitrate de fer et passage au four à 600°C durant 1 h	[matériau]= 5 g L^{-1} [H_2O_2]= 8 mg L^{-1} pH= 3	95% d'élimination à 1h	Le et al. [139]
Photo-Fe_2O_3/ACF	 Acide rouge B 100 mg L^{-1}	Modification du ACF avec HNO_3 Imprégnation avec 1,2 % de nitrate de fer et passage au four à 500°C durant 2h	[matériau]= 175 mg L^{-1}, [H_2O_2] = 334 mg L^{-1}, pH 3.	100% d'élimination et 43% COT en 200 min	Lan et al. [140]

Fe/ACF	 Orange II 50 µM	Oxydation de AC en fibre avec HNO_3 Imprégnation avec 1% de chlorure ferrique séchage à 25°C	[matériau]= 2 g L^{-1} ; [H_2O_2]= 5 mM ; pH= 3 à 50°C	100% d'élimination en 8 min ; [$Fe_{lixivié}$] = 0,16 mg L^{-1}	Wang et al. [141]
Goethite/AC	 Bleu de méthylène 50 mg L^{-1}	Synthèse de AC à base de coque de café Précipitation de 10% $FeCl_3$	[matériau]= 1g L^{-1}, [H_2O_2]= 99 mM, pH= 5	98% d'élimination en 2h [$Fe_{lixivié}$] < 0,1 ppm	Gonçalves et al. [142]
Fe/ACF	 Reactive red M-3BE 57 mg L^{-1}	Modification du ACF avec HNO_3 Imprégnation avec du $FeCl_3.6H_2O$ et séchage à température ambiante.	[matériau]= 5g L^{-1}, [H_2O_2]= 30 mM pH= 2,95 à 50°C	99,8% d'élimination en 30 min [$Fe_{lixivié}$]= 0,53 ppm	Yao et al. [143]
AC/FeOOH	 Orange réactif 4	Imprégnation de AC avec 10% de nitrate de fer et séchage à 100°C pendant 12 h	[matériau]= 1g L^{-1}, [H_2O_2]= 10 mM, pH= 7 à 30°C	98% de décoloration en 240 min [$Fe_{lixivié}$]= 0,46 mg L^{-1}	Wu et al. [144]
Fe/AC	 Orange II 35 mg/L	Imprégnation de AC avec 7% d'acétate de Fer et passage au four à 300°C pendant 2 h	[matériau]= 0,1g L^{-1}, [H_2O_2]= 6 mM, pH= 3 à 30°C	90% de décoloration en 4 h et 61% d'élimination de TOC en 24 h ; [$Fe_{lixivié}$]= 0,116 mg L^{-1} (1,65%)	Duarte et al. [145]

Fe_3O_4/AC	 Méthyle orange 50 mg.L^{-1}	Imprégnation de 3,1% de fer dans du AC avec du nitrate de fer et de HNO_3 puis séjour dans un four à 600°C pendant 1 h	[matériau]= 2,5g L^{-1}, $[H_2O_2]$= 18 mM, pH= 4 à 29°C	55% d'élimination en 90 min ; $[Fe_{lixivié}]$= 0,47 mg L^{-1} (0,71%)	Nguyen et al. [147]
Fe/CAC et Fe/ACK	 Bleu de méthylène 500 mg L^{-1}	Imprégnation de AC commerciale (CAC) et de AC à base de café moulu (ACK) avec 5% de nitrate de fer et séjour à 300°C durant 3 h.	[matériau]= 1 g L^{-1} $[H_2O_2]$= 44 mM	95 et 97 % de décoloration en 24 h pour CAC/Fe et ACK/Fe	Castro et al. [148]
Fe/AC	 Orange II 35 mg L^{-1}	Synthèse de AC à base de noix d'olive Imprégnation avec 7% de l'acétate de fer et séjour dans un four à 200°C durant 2 h	[matériau]= 0,2 g L^{-1}, pH3 $[H_2O_2]$= 6 mM à 30,8°C	>95% de dégradation en 3 h $Fe_{lixivié}$ non détecté	Ramirez et al. [5]
Fe/GAC	 Acid black 24 120 mg L^{-1} et Effluent réel	Imprégnation de AC en grain avec 4 % de nitrate de fer et séchage à 105°C durant 3jours	[matériau]= 2 g L^{-1} pH 2 $[H_2O_2]$= 0,1 mL/L	élimination de 76% de AB24 et 62 % d'effluent réel en 3h	Fan et al. [149]

Les méthodes d'insertion du fer dans le charbon actif varient d'un auteur à un autre, mais peuvent être regroupées en deux catégories : par simple imprégnation avec une solution de fer ou par précipitation/dépôt du fer. L'imprégnation est une technique simple utilisée pour l'insertion des métaux dans les pores du support carboné. Elle peut se faire à sec ou humide. L'imprégnation à sec est également appelée la méthode d'imprégnation au volume poreux ou en anglais « Incipient Wetness Impregnation ». Dans le procédé conventionnel de l'imprégnation à sec, la quantité de la solution contenant le précurseur de métaux utilisé est celle nécessaire pour saturer les pores du charbon. Le volume de la solution aqueuse utilisée est donc calculé à partir du volume des pores du charbon. La solution contenant le précurseur est ajoutée goutte à goutte au charbon.

L'imprégnation humide ou « excess solution impregnation » consiste à mettre en contact le charbon avec une solution aqueuse. L'évaporation du solvant par chauffage peut être effectuée pour les deux méthodes ou une filtration/décantation peut être réalisée dans le cas de l'imprégnation humide. Afin d'assurer une répartition homogène du métal dans le charbon, un mélange homogène est nécessaire. Le mélange peut être effectué par sonication ou agitation. Des procédés de préparation en phase gazeuse tels que le dépôt chimique en phase vapeur de l'anglais « chemical vapor deposition » (CVD) et le dépôt par couche atomique de l'anglais « atomic layer deposition » (ALD), peuvent être appliqués à la préparation du catalyseur [150]. Le procédé de dépôt-précipitation implique en général le mélange de réactifs chimiques principalement l'agent de précipitation et l'élément catalyseur de base [151].

Tableau 4 : Quelques avantages et inconvénients des différentes techniques d'imprégnation

Méthode d'imprégnation	Avantages	Inconvénients
imprégnation à sec	- Pas de perte du précurseur de métal ; - Bon contrôle du métal inséré dans le catalyseur	- Facile agglomération des particules métalliques si le mélange n'est pas efficace
imprégnation humide	- Facile à réaliser sans condition contraignante	- Faible contrôle du métal inséré dans le catalyseur - Possible perte du précurseur au cours des étapes de préparation.

Plusieurs auteurs traitent les charbons actifs avec un acide dans le but premier de débarrasser le charbon des impuretés et deuxièmement en espérant la création de fonctions de surfaces favorables à l'adsorption du fer. Par exemple, l'attraction entre le et e groupement -COOH chargé négativement peut exercer une force attraction sur les ions ferreux positivement chargés [152]. Tous ces prétraitements ont pour but d'améliorer la dispersion du fer dans le charbon, mais paraissent onéreux. L'élaboration d'une méthode simple et moins coûteuse pour l'insertion du fer dans les charbons actifs est préférable. Le support utilisé est soit du charbon actif commercial soit du charbon synthétisé par les auteurs eux-mêmes, mais l'emploi des AC commerciaux est plus fréquent dans la littérature [140,141,147,149]. Un autre point positif des catalyseurs à base de charbons actifs est que ces derniers peuvent être utilisés plusieurs fois c'est-à-dire sur plusieurs cycles même si une perte du fer inséré par relargage est notée au cours des cycles. Ce phénomène de relargage est à la base du grand problème de désactivation des catalyseurs et de la forte contribution des ions ferreux libérés en solution (procédé en homogène) dans la réaction de Fenton. Ce dernier annule le caractère hétérogène du procédé.

I. III. 2. Matériaux argileux et latéritiques

Les matériaux argileux et latéritiques sont des matériaux naturels disponibles en abondance à un coût considérablement faible. Les argiles sont utilisés comme support des catalyseurs Fenton essentiellement parce qu'ils ont une capacité d'échange cationique et une surface spécifique relativement élevée mais également une grande stabilité chimique et mécanique et des propriétés superficielles et structurelles diversifiées [153]. La latérite possède naturellement une teneur en Fer et donc, l'utilisation de la latérite en tant que catalyseur ne nécessite pas une étape d'insertion de fer. De plus, elle est non toxique pour l'environnement et présente une stabilité thermique et chimique relativement élevée [154].

I.III.2. a. ***Généralités***

- Matériaux argileux

Il existe autant de définitions que de disciplines du mot « argile ». Dans cette étude, le terme « argile » désigne les matériaux qui sont composés majoritairement de minéraux de taille inférieure à 2 μm, possédant des propriétés plastiques après hydratation et qui durcissent au séchage ou à la cuisson. Ces minéraux sont caractérisés par une structure en feuillets qui sont un empilement de tétraèdres SiO_4 (T) et d'octaèdres (O) d'hydroxyde d'aluminium ($Al_2(OH)_6$) par exemple. La classification classique des argiles est basée sur l'épaisseur du feuillet. On distingue les feuillets de l'ordre de :

- 7 Å : qualifié de type 1/1 (TO) avec une couche tétraédrique et une couche octaédrique
- 10 Å : qualifié de type 2/1 (TOT) avec une couche tétraédrique de part et d'autre d'une couche octaédrique par exemple ;
- 14 Å qualifié de TOT O' avec un feuillet TOT plus une couche octaédrique interfoliaire (O').

Les argiles peuvent être également classées en fonction de la structure de la couche octaédrique. Elle est dioctaédrique ou trioctaédrique lorsqu'elle a deux ou trois cations dans les trois sites octaédriques disponibles, respectivement.

Il peut exister des substitutions soit des échanges d'un atome par un atome différent et de charge différente dans les couches tétraédrique ($Si^{4+} \rightarrow Al^{3+}$, Fe^{3+}) et / ou octaédrique ($Al^{3+} \rightarrow Mg^{2+}$, Fe^{2+} ou $Mg^{2+} \rightarrow Li^{+}$). Le déficit de charge entrainé par la substitution est alors compensé par des cations dans la zone interfoliaire (espace entre les feuillets). La valeur (x) de la charge électrique portée par les feuillets permet de regrouper les argiles en quatre familles à savoir :

- les argiles avec une charge nulle $x \approx 0$;
- les argiles avec x comprise entre de 0,2 et 0,6 e- environ ;
- les argiles avec x comprise entre 0,6 et 0,9 e- environ ;
- les argiles avec x variable.

Tableau 5 : Quelques minéraux argileux et leurs caractéristiques

Nom	Type de feuillet	Caractère de la couche octaédrique	Charge et éléments dans l'espace interfoliaire
Kaolinite $Al_2Si_2O_5(OH)_4$	TO	dioctaédrique	x ~ 0 Aucun
Montmorillonite $(Na, Ca)_{0,3}(Al, Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot n\ (H_2O)$	TOT	di octaédrique	x ~ 0,2 à 0,6 Cations hydratés échangeables
Saponite $Ca_{0,25}(Mg, Fe)_3(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2 \cdot n\ (H_2O)$	TOT	tri octaédrique	
Beidellite $(Ca_{0,5}, Na)_{0,3}Al_2(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2 \cdot n\ (H_2O)$	TOT	di octaédrique	

- Matériaux latéritiques

La latérite provient de l'altération superficielle des roches silicatées ou carbonatées sous l'action des agents atmosphériques, en climat chaud et humide : c'est le phénomène de latéritisation. Aucune définition générale acceptée de latérite, mot provenant du latin later « brique » n'existe. Le mot «latérite» a été utilisé pour une variété de matériaux de la croûte [155] souvent différents de la matière argileuse ferrugineuse pour laquelle le terme a été inventé par Buchanan [156]. Beaucoup de définitions ont été proposées depuis la première description de latérites par Buchanan. La latérite a été définie par Prescott & Pendleton comme: « Un massif, une formation de grès ferrugineux concrétionnée ou vésiculaire ….» et c'est dans ce sens que le mot est maintenant généralement utilisé [156]. Tardy définit la latérite comme produit d'altération intense constitué des assemblages de minéraux qui peuvent inclure des oxydes de fer ou d'aluminium, kaolinite et de quartz [157]. Les latérites sont généralement classées en fonction de leur position dans le paysage, leur morphologie, la chimie et la minéralogie.

La latérite peut être formée à partir de plusieurs types de roches telles que du granite, du basalte, du gneiss, du grès. En général, le processus chimique de latérisation est l'élimination des alcalis, les terres alcalines, et de la silice de la roche d'origine, et la persistance des oxydes hydratés d'aluminium et de fer avec une petite quantité d'oxyde de titane. La décomposition in situ des roches dans lesquelles le feldspath est abondant avec les minéraux ferromagnésiens produit de la latérite [158]. Il a été démontré que les propriétés de la latérite sont plus en rapport avec le processus de latérisation que la nature de la roche mère. La latérite n'est pas une substance simple, mais un matériau qui peut varier largement en composition chimique et caractéristiques physiques.

Les sols latéritiques couvrent environ 33 % des continents [159]. Les latérites sont largement répandues à travers le monde, mais plus particulièrement dans les régions intertropicales d'Afrique, d'Australie, de l'Inde, du Sud-est asiatique et d'Amérique du Sud (Figure 3).

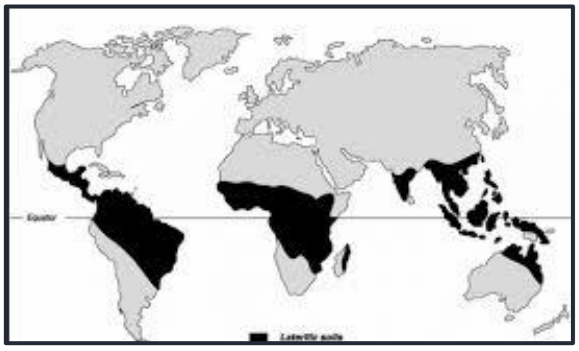


Figure 3 : Répartition des latérites dans le monde adapté de Bohi, 2008 [160]

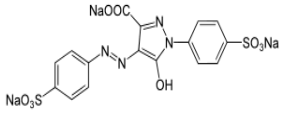
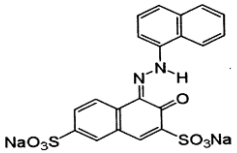
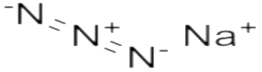
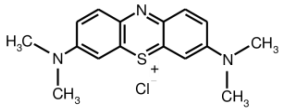
Plusieurs études ont été effectuées sur les latérites de plusieurs régions : Sierra Leone, Mozambique, la Guyane britannique, Afrique de l'Ouest, Ouest de l'Australie, Nouvelle-Calédonie, le Soudan et au Congo, Rhodésie, l'Afrique de l'Est pour des applications en génie civil [160–163]. Quelques travaux ont porté sur l'utilisation de la latérite provenant de l'Afrique subsaharienne en tant qu'adsorbant pour le traitement des eaux usées [164–166]. Par exemple, les travaux de Coulibaly ont montré qu'un échantillon de la latérite de surface spécifique d'environ 34 m^2 g^{-1} et provenant de la Côte d'Ivoire, est efficace pour la rétention de 5mg L^{-1} de phosphates des eaux pour une dose optimale de 15 g L^{-1} de latérite et un pH optimal de rétention de 4,5 [167].

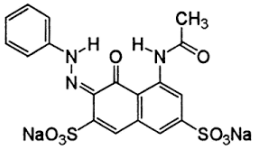
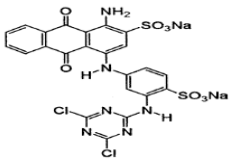
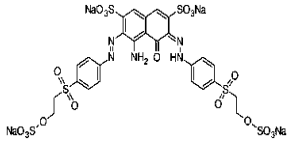
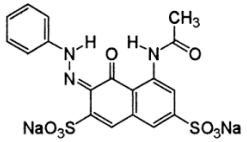
I.III.2. b. *Utilisation de la latérite comme catalyseur Fenton*

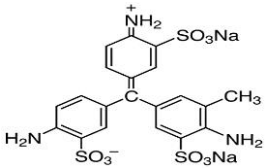
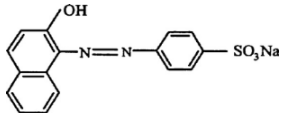
L'utilisation de la latérite comme source de fer pour le procédé Fenton homogène a été initiée ces dernières années [168–170]. Cependant, très peu d'études ont été effectuées sur l'utilisation de la latérite comme catalyseur dans la réaction de Fenton en hétérogène. Les catalyseurs à base de latérite sont ainsi très peu connus, pourtant très prometteurs. Le Tableau 6 présente des matériaux argileux ainsi que de la latérite, ayant été utilisé et rapporté comme des catalyseurs efficaces pour le traitement des polluants organiques par le procédé Fenton en hétérogène.

Les matériaux utilisés peuvent être classés en deux catégories : les sols riches en fer et les argiles par exemple la montmorillonite et la beidellite. Les feuillets d'une argile aluminosilicate ont un excès de charge négative qui peuvent interagir par des forces électrostatiques avec des cations telles que les ions ferreux [6]. Les méthodes d'insertion de fer utilisées pour la synthèse des catalyseurs à base de charbons actifs sont applicables aux argiles. Cependant, même si de bons rendements ont été obtenus avec les catalyseurs à base d'argiles, ils présentent les mêmes limites que les autres catalyseurs à savoir la désactivation du catalyseur suite à la lixiviation du fer et le pH optimum acide.

Tableau 6 : Quelques applications de catalyseurs argile/Fer et latéritique pour l'élimination de colorants en procédé Fenton

Matériaux	Colorant	Préparation du matériau	Dosages optimums Conditions réactionnelles	Observations	Références
Sol riche en fer	 Tartrazine 30 mg L^{-1}	Aucun traitement de la latérite (Fer≈55% par EDX)	[matériau]= 2 g L^{-1} $[H_2O_2]$= 16 mM pH= 2,5	97,71% d'élimination en 140 min $[Fe_{lixivié}]$= 4,58 mg L^{-1}	Merlain et al. [171]
Latérite + UV	 Acid Red 17 20 mg L^{-1}	Calcination de la latérite (Fer≈18-22% par EDX) à 350°C pendant 3h	[matériau]= 2 g L^{-1} $[H_2O_2]$= 1 mM pH= 3	49% d'élimination en 2h	Khataee et al. [172]
Latérite	 Azoture de sodium 200 mg L^{-1}	Aucun traitement de la latérite (Fer≈26-30% par EDX)	[matériau]= 1 g L^{-1} $[H_2O_2]$= 3 mM pH= 3	97%. d'élimination en 1h	Khataee et Pakdehi [168]
Argile contenant naturellement du Fer	 Bleu de méthylène 60 mg L^{-1}	Calcination de l'argile contenant naturellement 5 % de Fer à 500°C pendant 5h	[matériau]= 0,2 g L^{-1} $[H_2O_2]$≈ 36 mM pH= 3 à 50°C	64,44 d'élimination en 30 min	Ausavasukhi et Sooknoi [173]

Fe -kaolin	 Acid Red 1 50 mg L^{-1}	Imprégnation de l'argile avec 0,08% de nitrate de fer à et calcination à 500°C pendant 4 h	[matériau]= 4 g L^{-1} $[H_2O_2]$= 8 mM pH 3 à 30°C	98,46% de décoloration en 240 min $[Fe_{lixivié}]$= 3,22 mg L^{-1}	Daud et Hameed [8]
Fe–argile	 Reactive Blue 4 50 mg L^{-1}	Imprégnation de l'argile avec 0,8% de sulfate de fer et calcination à 500°C pendant 4h	[matériau]= 5 g L^{-1} $[H_2O_2]$= 8 mM pH=3 à 30°C	99% de décoloration en 140min ; $[Fe_{lixivié}]$= 0,84 mg L^{-1}	Hassan et Hameed [153]
Fe-Montmorillonite	 Reactive black 5 50 mg L^{-1}	Imprégnation de l'argile avec 0,11% du nitrate de fer et calcination à 500°C pendant 4h	[matériau]= 3,5 g L^{-1} $[H_2O_2]$= 12 mM pH=2,5 à 30°C	99% de décoloration en 3h $[Fe_{lixivié}]$ < 5 mg L^{-1}	Daud et Hameed [174]
Fe–Montmorillonite	 Acide Red 1 50 mg L^{-1}	Imprégnation de l'argile avec 0,14% de nitrate de fer et calcination à 500 ◦C pendant 4h	[matériau]= 5 g L^{-1} $[H_2O_2]$= 16 mM pH= 2,5	99% de décoloration en 2 h30 ; $[Fe_{lixivié}]$ < 5 mg L^{-1}	Daud et al. [3]

Fe-Kaolinite	 Fuchsine 100 mg L^{-1}	Echange d'ions entre l'argile et $FeSO_4.7H_2O$; séchage à 80°C toute la nuit	[matériau]= 10 g L^{-1} $[H_2O_2]$= 3 mL L^{-1} pH=5	100% décoloration en 10 min	Xu et al. [175]
Fe-Saponite	 Orange II 35 mg L^{-1}	Intercalation de Al_{13} dans l'argile imprégnation avec 17% d'Oxalate de fer et calcination à 500°C pendant 4h	[matériau]= 91,5 mg L^{-1} $[H_2O_2]$= 6 mM pH=2,5 à 70°C	99%d'élimination et 91% COT en 4h $Fe_{lixivié}$= 4%	Ramirez et al. [176]

Plusieurs catégories de catalyseurs ont été mises au point et utilisées avec succès pour le traitement de divers polluants par Fenton hétérogène. Toutefois, les performances catalytiques de ces catalyseurs ont été plus testées en mode batch (fermé) qu'en continu. Et pourtant, pour envisager une application industrielle du Fenton hétérogène, il est nécessaire de regarder son fonctionnement en continu. Ainsi, les différents types de réacteurs catalytiques qui existent et leur application pour le traitement d'effluents d'industries textiles seront abordés dans la partie suivante.

I. III. 3. Les réacteurs catalytiques

Tout appareillage permettant de réaliser une réaction chimique ou biochimique, c'est-à-dire de transformer des espèces moléculaires en d'autres espèces moléculaires est un réacteur. Il est utilisé dans de nombreuses unités industrielles, notamment les raffineries ou les complexes métallurgiques et les usines chimiques ou para chimiques [177]. Les réacteurs chimiques sont au cœur des installations de traitement d'effluents ou de purification de l'air. En se référant aux caractéristiques principales d'une réaction chimique, on devrait être capable de donner un certain nombre de critères qui serviront de base à une classification. On retrouve différentes classifications des réacteurs chimiques. Les réacteurs peuvent être classés selon la nature des phases présentes : (i) les réacteurs monophasiques gazeux ou liquides et (ii) les polyphasiques ou hétérogènes tels que gazeux-solide, liquide –solide. Les réacteurs industriels se présentent généralement sous forme de cuve ou de tube.

Une classification selon le mode de fonctionnement est aussi possible, à savoir :

- Continu : les réactifs et les produits sont continuellement chargés et soutirés du réacteur ;
- semi-continu : un des réactifs ou un des produits est continuellement ajouté ou soutiré ;
- discontinu : les réactifs sont chargés dans le réacteur en début d'opération et les produits sont soutirés quand la transformation est considérée comme finie.

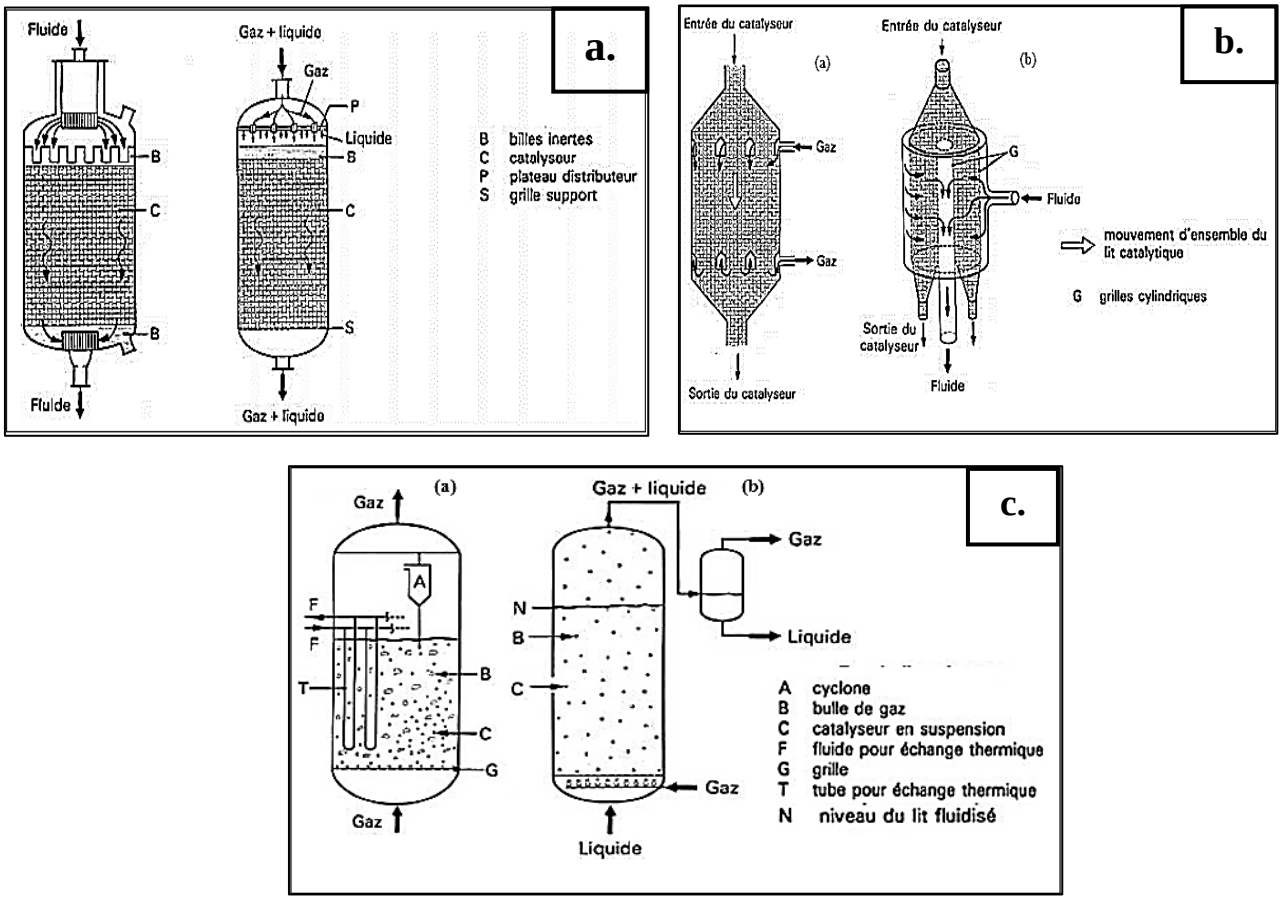
Le mode d'écoulement dans un système continu peut être idéalement qualifié de type piston ou de parfaitement agité. De nombreux types de réacteurs catalytiques fonctionnant en continu ont été proposés. En fonction de différents paramètres opérationnels, à savoir la vitesse de la phase fluide, des réactions hétérogènes sont mises en œuvre dans des réacteurs à lit fixe ou à lit mobile ou à lit fluidisé [178] (Figure 4).

Les réacteurs catalytiques à lit fixe opèrent en mode ouvert avec injection continue de charge et sont essentiellement constitués d'un lit fixe catalytique. Les lits fixes sont le plus souvent utilisés en tant que réacteur continu tubulaire. Deux phases sont mises en présence : la phase solide qui est le catalyseur et la phase fluide constituée des réactifs et les produits de la réaction. Le catalyseur n'étant pas consommé au cours de la réaction, il est important de considérer lors de la mise en œuvre du réacteur son activité, sa sélectivité et sa stabilité. Les réacteurs contiennent également des solides chimiquement inertes dont les fonctions peuvent être (i) le remplissage du réacteur en amont et en aval de la section réactionnelle, par exemple dans les zones où la température n'est pas constante ; (ii) l'ajout d'un volume inerte entre 2 zones réactionnelles ce qui peut être intéressant du point de vue du transfert de chaleur ou matière ; et (iii) l'amélioration de l'hydrodynamique : mouillage, écoulement et distribution [179].

Quelques travaux ont porté sur le traitement des colorants utilisant des réacteurs à lit fixe par procédé Fenton en utilisant des catalyseurs à base de charbon actif ou d'argile. Mesquita et al. ont utilisé avec succès un réacteur à lit fixe rempli du matériau composite charbon actif - fer pour l'oxydation chimique du colorant azoïque, le Chicago sky blue par Fenton hétérogène. 88% conversion du colorant modèle et une élimination du COT d'environ 47% ont été obtenus pour un rapport masse catalyseur/débit 4,1 g min mL^{-1} aux conditions optimum [180]. D'un autre côté, Duarte et al. [181] ont rapporté le traitement d'un colorant modèle et des effluents textiles réels par le procédé Fenton hétérogène dans un réacteur à lit fixe rempli d'un catalyseur à base de charbon actif imprégné de fer. L'effluent textile réel a été traité avec succès, avec un abattement de 73,6% du COT pour un ratio masse catalyseur/débit 3,3 g min mL^{-1}. Ces résultats montrent à quel point l'utilisation des réacteurs à lit fixe contenant ce type catalyseurs pour le traitement en continu des effluents d'industrie est prometteur.

Le lit catalytique mobile est comme son nom l'indique animé d'un mouvement de translation de haut en bas sous l'effet des forces de gravité. Il est possible d'avoir une configuration en co-courant, contre-courant ou courant croisé régie suivant le sens d'écoulement du fluide. En ce qui concerne les réacteurs à lit fluidisé, un fluide (gaz ou liquide) passe à travers le lit catalytique placé dans un tube à des vitesses suffisamment élevées pour suspendre le solide et le faire se comporter comme s'il était un fluide. Un réacteur à lit fluidisé est conditionné par une bonne répartition du fluide à la base du réacteur. L'applicabilité du réacteur à lit fluidisé dans la

dégradation des composés récalcitrants par des procédés d'oxydation avancés a été présentée dans la revue de Tisa et al. [182]. Esteves et al. ont récemment passé en revue le traitement des eaux usées par des processus Fenton hétérogène dans des réacteurs en continu [178].



<u>Figure 4</u> : Réacteur catalytique à lit A) fixe adiabatique avec écoulement monophasique et biphasique ; B) mobile à (a) Co-courants (b) Courants croisés et C) Réacteur à lit fluidisé a) par un gaz b) par deux phases fluides (lit en ébullition

Le Tableau 7 présente quelques avantages et inconvénients recensés des réacteurs catalytiques à lit fixe et à lit fluidisé. En plus de tous ces avantages, il convient d'ajouter que le lit fixe est le système le plus répandu en industrie en raison de sa mise en œuvre plus facile et de sa capacité de traitement élevée. Quant au lit fluidisé, il est plus avantageux dans le cas où l'opération nécessite un apport ou une élimination de chaleur notamment pour les réactions exothermique ou endothermique et permet un maximum de contact entre le catalyseur et le fluide. Le seul avantage du lit mobile est de pouvoir régénérer le catalyseur en continu. En conséquence, les applications pratiques de cette technologie sont réservées à des cas de désactivation rapide du catalyseur que l'on rencontre, dans le procédé de reformage catalytique [177].

Tableau 7 : Quelques avantages et inconvénients des réacteurs à lit fixe et fluidisé

Type de lit	Avantages	Inconvénients
Fluidisé	- Bon mélange ; - Bonne uniformité de la température ; - Meilleure régénération du catalyseur en continu.	- La mécanique des fluides de lit n'est pas bien connue ; - la destruction du catalyseur et la formation de poussière par agitation intense.
Fixe	- Faible coût d'exploitation ; - Très bon gradient de concentration ; - Flexible – La variation des conditions de fonctionnement et des temps de contact est possible - Fonctionnement continu.	- Mauvais contrôle de la température; - L'unité peut être difficile à entretenir et à nettoyer.

Plusieurs facteurs peuvent intervenir dans le choix d'un réacteur, notamment, la nature de la réaction et des phénomènes thermiques qui l'accompagnent, mais aussi le fonctionnement du réacteur en toute sécurité et sans atteinte grave à l'environnement. Houzelot a proposé une démarche à suivre pour le choix du type de réacteurs catalytique [183]. Ses critères de choix sont basés sur les analyses de la vitesse de la réaction, de la stabilité du catalyseur et de la recherche d'une sélectivité sur la distribution des produits.

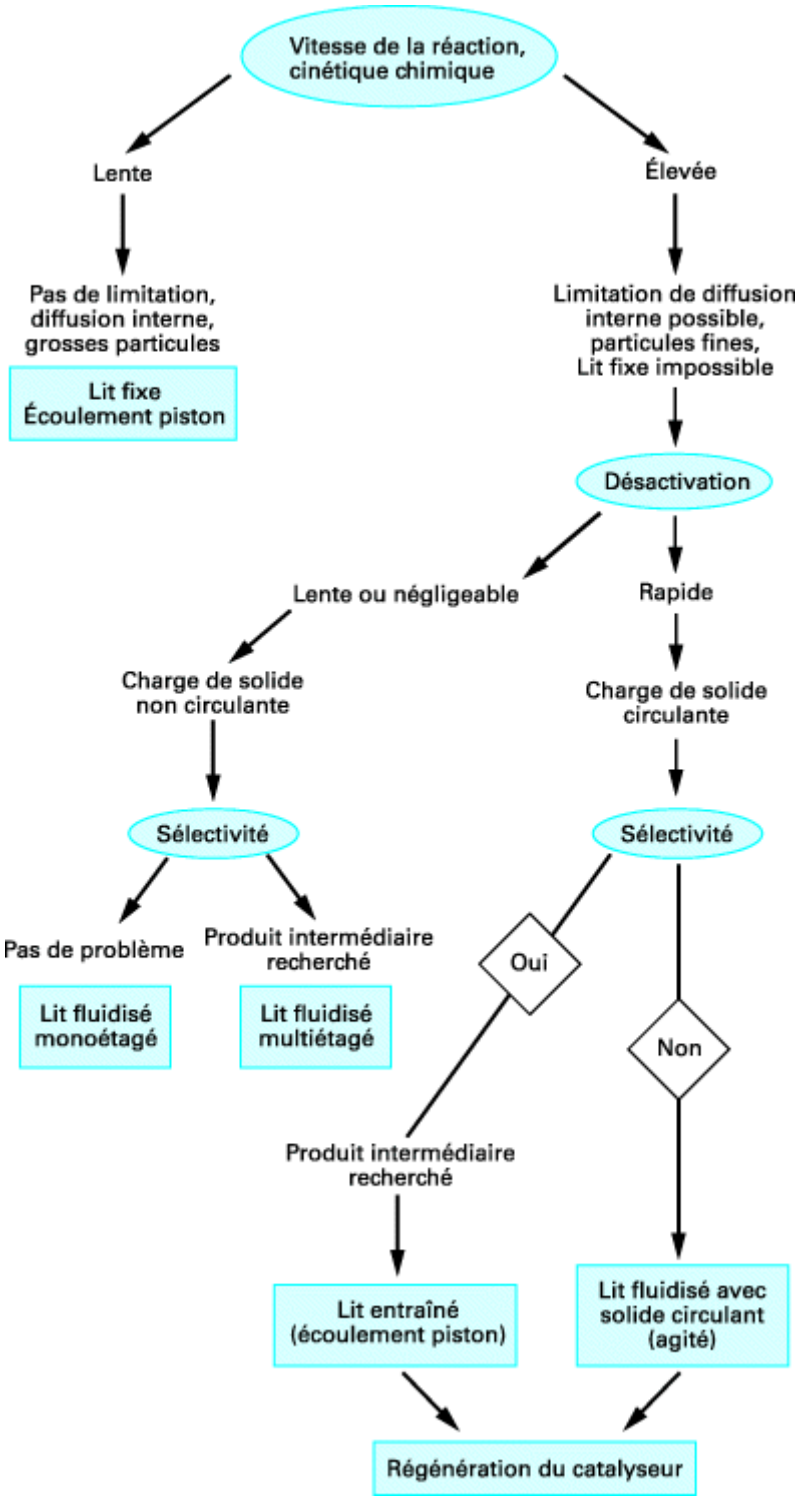


Figure 5 : Critères de choix d'un réacteur catalytique

I.IV Conclusion partielle

En s'appuyant sur l'étude bibliographique effectuée, les catalyseurs Fenton hétérogène peuvent être classés en deux familles : les catalyseurs naturels et les catalyseurs synthétiques. Les catalyseurs naturels sont les matériaux qui contiennent naturellement du fer tels que les oxydes de fer. La latérite a été choisie dans cette étude comme elle est une source de fer et en raison de sa disponibilité en zone tropicale et au Burkina Faso en particulier et à moindre coût. Les travaux portant sur l'utilisation de latérite comme catalyseurs en Fenton hétérogène sont rares dans la littérature. C'est récemment que, Khataee et al., ont démontré le potentiel catalytique en Fenton hétérogène d'un sol latéritique riche en fer, brut ou calciné à 350 °C pour la dégradation de l'azoture de sodium ou du colorant acide rouge, respectivement [168,172]. Cependant, le rôle de la calcination sur la structure de latérite et les relations entre la structure et l'activité catalytique de la latérite ne sont pas très clairs.

Les catalyseurs synthétiques sont élaborés en fixant le fer sur des supports solides poreux. L'état de l'art sur les catalyseurs synthétiques a permis de comprendre que plusieurs matériaux, dont le charbon actif ont été utilisés comme supports. Les performances de ces catalyseurs synthétisés ont été également testées avec succès. Néanmoins il est nécessaire de simplifier leur procédé de fabrication et de limiter la lixiviation du fer de ces catalyseurs en solution pendant leur utilisation en Fenton hétérogène. Les avantages de ce type de support résident dans sa surface spécifique permettant une insertion du fer, et sa disponibilité à faible coût s'il est produit en utilisant des résidus agricoles. Néanmoins, le choix du charbon actif approprié n'est pas si évident.

Les caractéristiques physique ou chimique de surface des charbons actifs déterminent la nature chimique et la dispersion des particules d'oxydes de fer mais également les performances catalytiques du matériau final AC + fer. A cet effet, Wang et al., affirme que les capacités d'adsorption plus élevées du support (fibres de charbons actifs) favorisent des performances catalytiques plus efficaces [141]. Aussi, Duarte et al., affirment que la présence de mésoporosité permet une dispersion élevée du métal et par conséquent une activité catalytique et une lixiviation élevées [145]. Ces premiers résultats obtenus nécessitent un approfondissement afin de mieux définir les relations entre les performances des catalyseurs à base de charbons actifs et leur texture poreuse d'une part et leurs fonctions chimiques de surface d'autre part.

L’objectif principal de ce travail de thèse est l’élaboration de matériaux catalytiques à faible coût pour le développement d’un procédé efficace de traitement d’effluents industriels par Fenton hétérogène, adapté au contexte de l’Afrique Subsaharienne en utilisant la latérite et le charbon actif. Plus spécifiquement, il sera question dans un premier temps d’élaborer des catalyseurs et de les caractériser. Ensuite, il s’agira de se focaliser sur l’étude des relations entre les capacités d’élimination du BM et la texture poreuse ainsi que la microstructure des catalyseurs élaborés. Enfin, un système de traitement en continu sera proposé.

CHAPITRE II. MATÉRIEL ET MÉTHODES

L'objectif principal de cette étude comprend la préparation de nouveaux catalyseurs à base de charbon actif et de latérite pour la dégradation du bleu de méthylène par Fenton hétérogène. Ce chapitre commence par une présentation des caractéristiques du colorant modèle choisi. Ensuite, le procédé utilisé pour la préparation de chaque catalyseur est détaillé. La deuxième partie de ce chapitre consiste à décrire le protocole expérimental concernant l'évaluation des performances des différents catalyseurs pour l'élimination du colorant par adsorption et/ou par procédé Fenton. La conception d'un réacteur catalytique fonctionnant en continu pour l'élimination du BM par Fenton hétérogène est également expliquée dans cette partie. Dans la troisième partie de ce chapitre sont présentés les méthodes et l'équipement utilisé pour la caractérisation des différents catalyseurs, mais aussi des produits ou mélanges réactionnels obtenus au cours des différents tests d'élimination. Les principales informations que ces caractérisations permettent d'obtenir seront données.

II.I Bleu de méthylène et Matériaux composites

II. I. 1. Préparation de la solution mère de bleu de méthylène

Le bleu de méthylène a été choisi comme colorant modèle pour évaluer les performances d'adsorption et de dégradation des matériaux. Le chlorure de méthylthioninium (ou 3,7-bis-(dimethylamino) phenazathionium) connu sous l'appellation bleu de méthylène est un colorant cationique, basique, synthétique et azinique dont la formule est représentée dans la Figure 6. Il est très utilisé comme colorant modèle. Sa masse molaire est de 319,852g.mol^{-1}, dont 60,08% C ; 5,67% H ; 11,08% Cl ; 13,14% N ; 10,03% S.

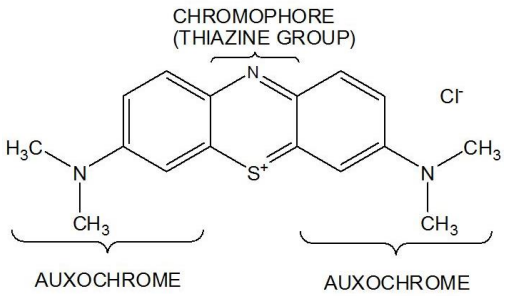


Figure 6 : Structure du bleu de méthylène

II. I. 2. Elaboration des catalyseurs à base de charbons actifs

II.I.2. a. *Préparation des charbons actifs*

Les charbons actifs (AC) de cette étude sont préparés à partir de coques du *Balanites aegyptiaca (Annexe 1)*. 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 l'Amérique (Figure 1). Le plus connu est l'espèce *Balanites aegyptiaca*. On le retrouve dans les zones chaudes et sèches, le long des cours d'eau et dans les zones boisées notamment dans plusieurs pays africains, mais aussi au centre-est, îles d'Arabie et en Asie du Sud.

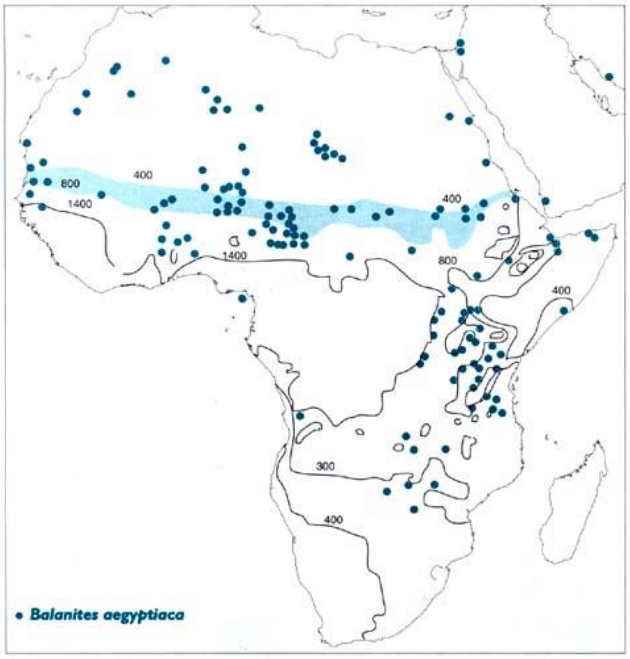


Figure 7 : Carte de distribution de Balanites aegyptiaca (d'après Hall et Walker [184])

Le fruit du *Balanites aegyptiaca* a la forme d'une datte, aussi est-il souvent appelé "dattier sauvage" ou "dattier du désert". Dans de bonnes conditions, un arbre du dattier du désert mature peut produit jusqu'à 10 000 fruits jaunes annuellement. Chaque fruit pèse 5-8 g [185]. Ce fruit se compose d'une peau externe mince renfermant une pulpe ou un mésocarpe (23 à 30 %), qui enveloppe une noix (endocarpe). À l'intérieur de la noix, on retrouve une amande (07 à 13 %) après avoir enlevé la coque (45 à 51 %) qui est très dure. La plante a des applications médicinales polyvalentes, mais elle est aussi utilisée à d'autres fins. Par exemple, du biodiésel est produit à partir des graines de *Balanites aegyptiaca*.

Cependant, très peu d'attention a été accordée à l'endocarpe, c'est-à-dire la coque de *Balanites aegyptiaca*. Ces coques sont non comestibles et considérées comme des 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. L'utilisation des coques de balanites à cet effet, est presque inexistante dans la littérature et a été retrouvée dans une seule étude [186]. Les principaux constituants de la biomasse résumés dans le tableau 1 sont tirés des travaux de Bambara [186]. Ces résultats montrent que les coques de *Balanites aegyptiaca* ont une teneur en lignine, cellulose et hémicellulose de 15 %, 41 % et 34 %, respectivement. L'utilisation de biomasse comme précurseur de charbons actifs est donc intéressante de par sa nature lignocellulosique.

Tableau 8 : Composition macromoléculaire des coques de balanites

Macromolécules	Hémicellulose	Cellulose	Lignine	Extractible
Proportion [%]	33,9	41,3	15,2	9,7

Les coques de balanites sont broyées en des particules fines. La fraction comprise entre 212 µm et 800 µm est imprégnée dans une solution de l'agent activant, KOH ou H_3PO_4, sous agitation. La concentration de la solution de KOH ou H_3PO_4 et la masse de coques utilisée sont prises en fonction du ratio massique d'imprégnation fixé. Ce ratio d'imprégnation est calculé d'après l'expression mathématique de l'équation 16. L'imprégnation réalisée étant humide, à la fin du temps d'imprégnation, le solvant est évaporé à 100 °C sous agitation de manière à générer un échantillon homogène. Après séchage à 40 °C pendant dix (10) heures dans une étuve, la biomasse imprégnée est introduite dans un four horizontal pour la pyrolyse (Figure 9 et annexe2). La pyrolyse est effectuée dans une atmosphère inerte sous flux (500 mL min^{-1}) continu d'azote. La vitesse de chauffe, la durée du séjour et la température de pyrolyse ont été réglées aux valeurs choisies en fonction du type de charbons actifs ciblés. Le charbon obtenu est lavé avec de l'eau distillée tiède jusqu'à obtenir un pH de l'eau filtrée proche de sept (7) afin d'éliminer les résidus d'agent activant. Le charbon actif nettoyé est séché à l'étuve pendant trois (3) heures à 100 °C. La Figure 8 montre les images des coques de balanites brutes, broyées et d'un charbon actif.

$$R = \frac{\text{masse de l'agent activant}}{\text{masse des coques de balanites}} \times 100 \qquad 16$$

Coques de balanites | Coques de 212-400µm | AC préparé à 400 °C

Figure 8 : Photo de coques de Balanites aegyptiaca, broyées et charbon actif obtenu

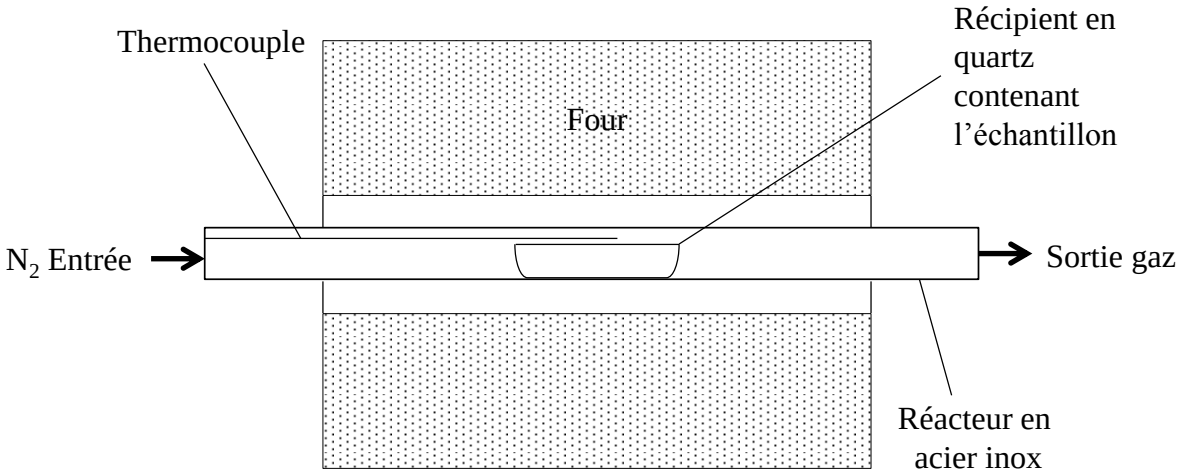
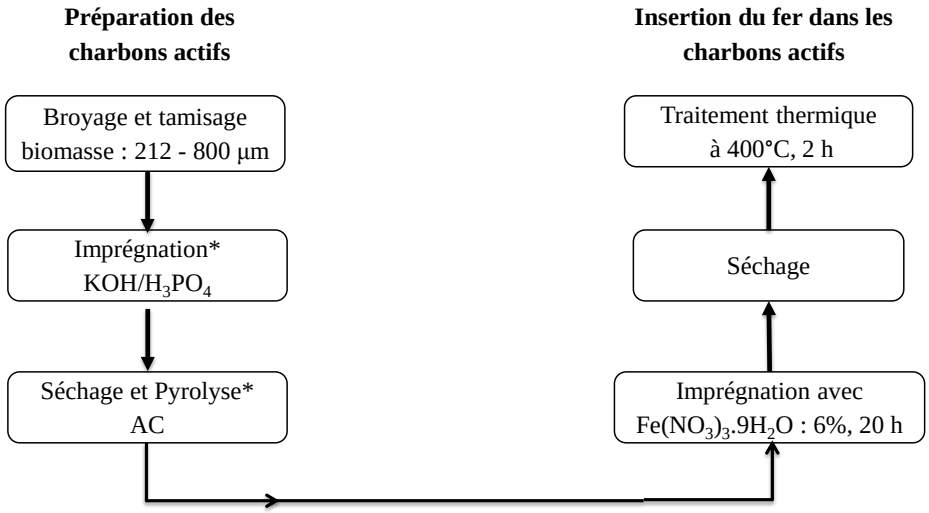


Figure 9 : Représentation schématique du four utilisé pour la synthèse des charbons

II.I.2. b. ***Préparation des charbons composites ACn-FexOy***

Les charbons actifs ont été imprégnés avec du nitrate de fer. Il est en moyenne le sel de fer le plus utilisé à des ratios d'imprégnation compris entre 4 et 10% (Tableau 3). Le ratio massique d'imprégnation du fer défini ici comme le rapport de sa masse à la masse du charbon actif est de 6%. La quantité nécessaire de fer est dissoute dans 50 mL d'eau distillée. Cette solution aqueuse de fer est ensuite ajoutée à la masse de charbon requise pour l'imprégnation par voie humide. Le mélange est laissé sous agitation pendant 20 heures. L'évaporation du solvant est réalisée sous agitation à 80 °C pendant 30 minutes environ. Le séchage se termine dans l'étuve à 100 °C pendant 3 heures. Le matériau composite subit ensuite un traitement thermique sous atmosphère d'azote à 400 °C pendant deux heures. Le matériau composite obtenu à la fin du processus a été nommé catalyseur à base de charbon actif ACn-FexOy : Activated Carbon-Iron oxide. n représente le numéro du charbon actif sur lequel a été fixé le fer. Quatre catalyseurs à base de

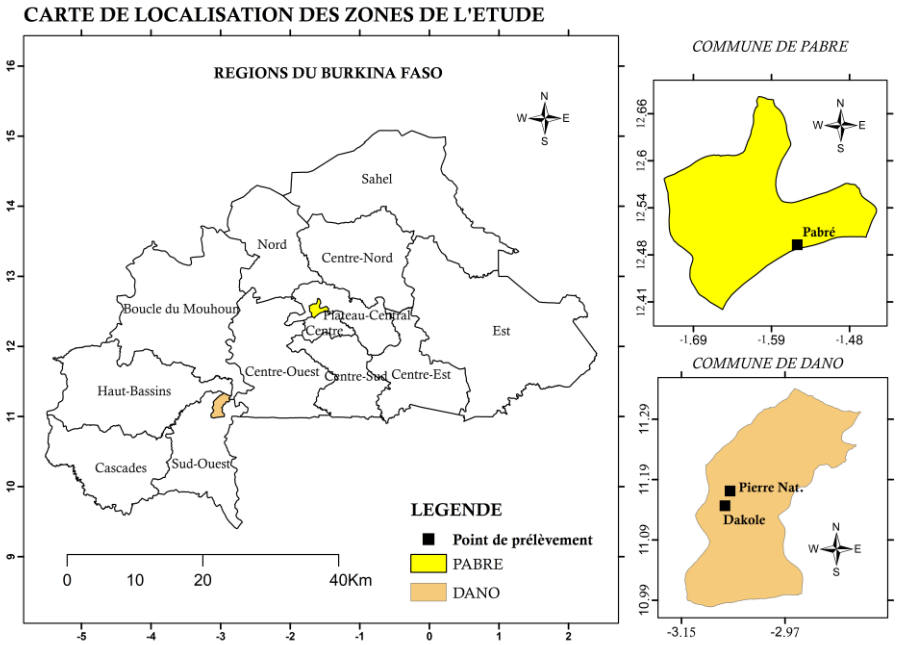
charbon actif ont été synthétisés : AC1-FexOy, AC2-FexOy, AC3-FexOy et AC4-FexOy. Toutes les étapes de préparation du catalyseur à base de charbon actif sont résumées dans la Figure 10.



<u>Figure 10</u> : Etapes de préparation du charbon fonctionnalisé

II. I. 3. Préparation des différents catalyseurs issus de la latérite

Les sols latéritiques utilisés dans cette étude proviennent des villes de Dano et de Pabré au Burkina Faso (Figure 11). Trois différentes latérites nommées LB, LB_B et LB_C ont été utilisées.



<u>Figure 11</u> : Carte de localisation des zones de prélèvements

Les latérites LB et LB_B proviennent respectivement des carrières A et B, situées à Dano et sont utilisées dans les tests d'étude des performances en adsorption et en Fenton hétérogène des catalyseurs à base de latérite. La latérite LB_C a été prélevée dans une carrière située à Pabré et intervient que dans la conception du réacteur catalytique continu. Dano est situé à 280 km de Ouagadougou dans le sud-ouest et s'étend sur 669 km^2. Pabré est situé dans la région du centre du Burkina Faso plus précisément dans la province du Kadiogo. Le socle au Burkina Faso est constitué principalement de la formation Birimienn avec des ceintures de roches sédimentaires, volcaniques et plutoniques (granite, migmatites, gneiss) [166]. L'érosion de ce socle a donné lieu à des formations constituées de recouvrements latéritiques.

Les étapes de la préparation des catalyseurs à base de latérite et les images du bloc, de la poudre et du catalyseur latéritiques sont présentées dans la Figure 12.

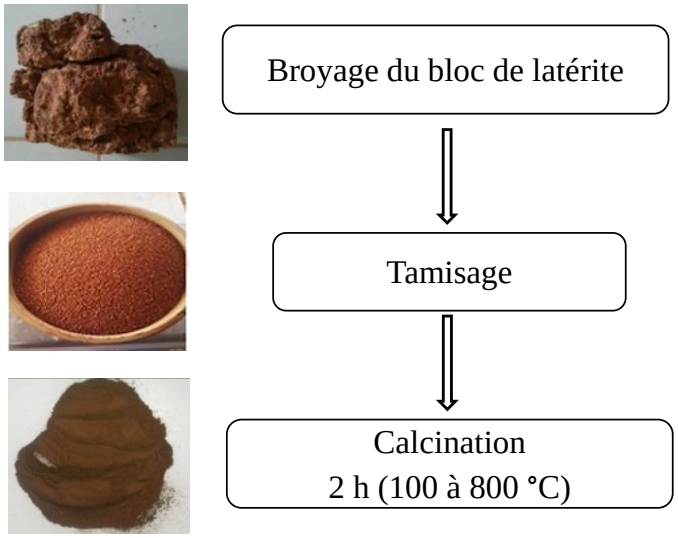


Figure 12: Etapes de calcination de la latérite et photographie du résultat obtenu

Afin de préparer les catalyseurs à base de latérite, les blocs de latérite prélevés sur le site ont été broyés et tamisés. La fraction inférieure à 225 µm nommée latérite brute LB ou LB_B, est utilisée pour les différents essais. Une calcination de la latérite brute a été effectuée à une vitesse de chauffe de 10 °C/min jusqu'à la température de calcination avec un temps de séjours (palier) de deux (2) heures dans le four. Les catalyseurs latéritiques ainsi préparés sont surnommés latérites traitées (LT). Les températures de calcination appliquées sont de 100°C, 400°C, 600°C et 800°C. Les catalyseurs obtenus sont nommés LT-100, LT-400, LT-600 et LT-800, respectivement.

II.II Protocol expérimental

II. II. 1. Tests d'adsorption et de dégradation du colorant modèle

Le temps d'équilibre d'adsorption est déterminé par l'étude des cinétiques d'adsorption du bleu de méthylène. Les essais sont réalisés en mettant le colorant au contact du matériau adsorbant à des conditions opératoires bien définies. Pour le suivi de la réaction, des prélèvements ont été réalisés toutes les 20 et 30 minutes pour les catalyseurs à base de latérite et de charbons actifs, respectivement. Les pH initiaux des solutions de BM ont été ajustés aux valeurs souhaitées en utilisant des solutions concentrées d'acide sulfurique et d'hydroxyde de sodium. Les tests ont été effectués sous agitation à 250 tr/min et à température ambiante.

Les tests de désorption en milieu aqueux ont été menés avec le protocole suivant. Les catalyseurs ont été récupérés à l'issue des tests d'adsorption et séchés à température ambiante à l'air libre pendant environ 15 heures. Une série de tests de désorption a été effectuée en ajoutant de l'eau distillée ou du HCl au catalyseur saturé de BM, issus du test d'adsorption.

Les tests d'élimination du BM par procédé Fenton sont effectués dans les mêmes conditions, mais avec un ajout d'eau oxygénée H_2O_2 à un temps donné (Figure 13). L'étude de l'influence de certains paramètres a permis de déterminer la valeur optimum des paramètres opératoires. Le sulfite de sodium, un inhibiteur de radicaux hydroxyles, est ajouté aux échantillons prélevés avant centrifugation, afin de stopper la réaction de Fenton. Le pourcentage d'élimination du bleu de méthylène est calculé avec les concentrations déduites à partir de la courbe d'étalonnage suivant la formule de l'équation 28 :

$$\%C = \frac{(Co - Cf)}{Cf} \qquad \underline{17}$$

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

La vitesse de réaction de dégradation est décrite avec les modèles ou lois cinétiques de pseudo premier ordre et pseudo second ordre. L'expression de la vitesse est donnée par l'équation 29 :

$$HO° + BM \rightarrow \text{Produits}$$

$$V = -\frac{dC}{dt} \qquad \underline{18}$$

Les lois cinétiques de premier ordre et de second ordre sont représentées par les équations 19 et 20, respectivement:

$$V = k \times C \qquad 19$$

$$V = k \times C^2 \qquad 20$$

Les équations 19 et 20 donnent l'équation cinétique du premier ordre :

$$-\frac{dC}{dt} = k \times C \Rightarrow -\frac{dC}{C} = k \times dt \qquad 21$$

et l'intégration donne :

$$\ln\frac{C}{C_0} = -k * t \qquad 22$$

ou la forme exponentielle $C = C_0 e^{-kt}$

Ensuite, la pente de la courbe $\ln\frac{C}{C_0} = f(t)$ donne k la constante apparente de vitesse

Les équations 18 et 20 donnent l'équation cinétique du second ordre :

$$-\frac{dC}{dt} = k \times C^2 \Rightarrow -\frac{dC}{C^2} = k \times dt \qquad 23$$

Après intégration de l'équation 30 on obtient :

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = k * t \qquad 24$$

On trace la droite $\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = f(t)$, dont la pente donne k.

Avec **k**: constante apparente de vitesse de réaction de dégradation du bleu de méthylène par le matériau. Elle est en [min^{-1}] au premier ordre et au second ordre [mol^{-1} L min^{-1}].

Co : la concentration initiale [mg L^{-1}].

Ct : la concentration à l'instant t du colorant [mg L^{-1}].

t: temps de contact en [min].

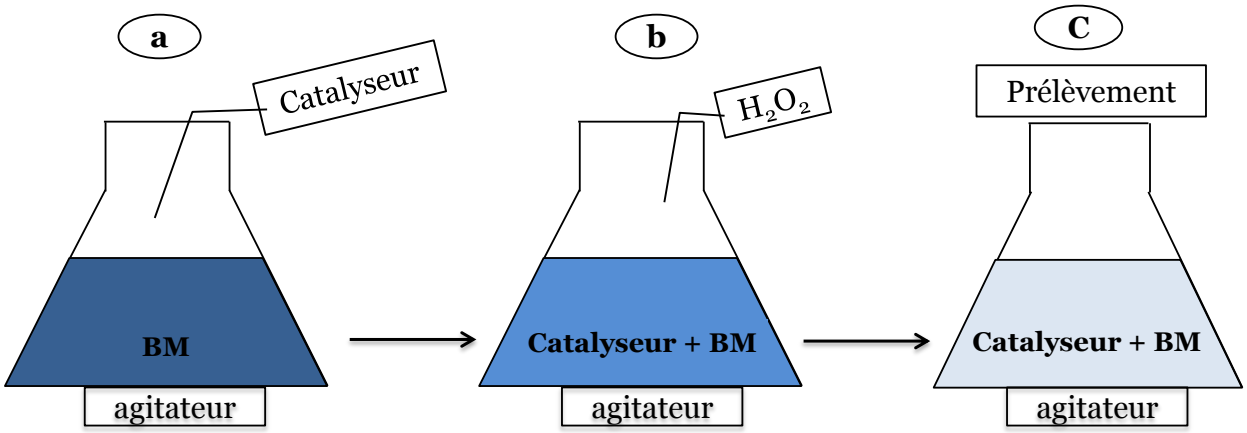


Figure 13 : Tests d'élimination du BM par procédé Fenton

La contribution possible d'une réaction de Fenton catalysée par le fer lixivié par les catalyseurs a été vérifiée avec deux tests de Fenton homogènes. Le premier consiste à filtrer le mélange obtenu après le test d'élimination et ajouter ensuite au filtrat le même volume de H_2O_2 utilisé pour les premiers tests. La durée de l'agitation est de 15 heures. Le deuxième test a été réalisé avec du sulfate fer en tant que précurseur du fer à une concentration correspondant à la concentration maximale de lixiviation du fer mesurée par absorption atomique à la fin des tests de Fenton hétérogène.

II. II. 2. Isothermes d'adsorption du colorant modèle

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 matériau adsorbant en équilibre avec cette solution. Le matériau est mis en agitation avec le colorant pendant 15 heures. Les expériences sont réalisées sans modification du pH et sous agitation. Un volume de 50 mL de bleu de méthylène à des concentrations initiales comprises entre 10 et 100 mg L^{-1} est utilisé. Pour mesurer la concentration résiduelle, le matériau ou partie solide est séparé du bleu de méthylène par centrifugation à 1000 rpm. La quantité de bleu de méthylène adsorbée à l'équilibre (Qe) est calculée par l'équation 25:

$$Qe = \frac{(Co - Ce) \times V}{m} \qquad 25$$

Avec :

m [g] la masse du matériau ;

V [L] le volume de la solution de bleu de méthylène ;

Ce [mg L^{-1}] la concentration du bleu de méthylène en solution à l'équilibre ;

et Qe [mg g^{-1}] respectivement la quantité de substance adsorbée par gramme de matériau.

Une modélisation des données d'équilibre est effectuée afin d'interpréter les isothermes d'adsorption. Les modèles les plus utilisés à savoir celui de Freundlich et celui de Langmuir sont utilisés pour cette interprétation. Les formes linéaires des isothermes de Langmuir et de Freundlich sont respectivement indiquées dans les équations 29 et 30.

$$\frac{1}{\mathrm{Qe}} = \frac{1}{Q_m K_L C_e} + \frac{1}{K_L} \qquad 26$$

$$\mathrm{Ln}Qe = \mathrm{n}\ \mathrm{ln}C_e + \mathrm{ln}K_F \qquad 27$$

Avec :

K_L et Q_m les constantes d'adsorption de Langmuir indicatifs du coefficient et de la capacité d'adsorption ;

et K_F et n les constantes de Freundlich indicatifs de l'intensité et de la capacité d'adsorption.

Le suivi de l'élimination s'effectue par spectrophotométrie d'adsorption moléculaire et par la chromatographie liquide haute performance (HPLC). Les échantillons du mélange réactionnel prélevés durant les tests d'élimination sont d'abord centrifugés à 1000 rpm pendant dix (10) minutes avant mesure, afin de séparer la partie solide de la partie liquide. Dans le cas des mesures par chromatographie liquide, le surnageant du prélèvement centrifugé a été ensuite filtré avec des filtres seringues Whatman de 0,45 µm. Une courbe de calibration est tracée à l'aide de solution étalon pour pouvoir déduire la concentration de BM résiduelle à un instant t au cours des réactions de cinétiques.

II. II. 3. Conception et performances du réacteur continu à lit fixe

Le dimensionnement du réacteur est fonction de son système de fonctionnement. Les principaux facteurs qui régissent le fonctionnement d'un réacteur idéal sont présentés dans la Figure 14.

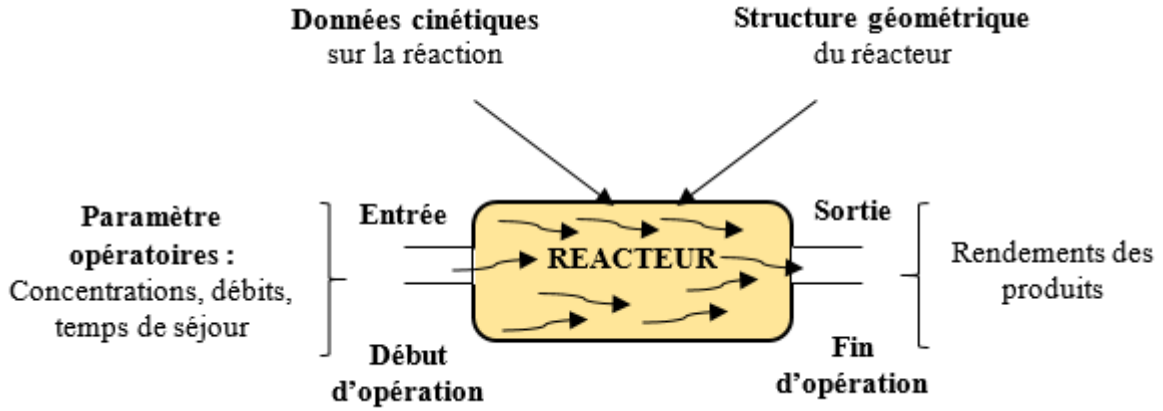


Figure 14 : Facteurs gouvernant le fonctionnement d'un réacteur idéal [187]

Les paramètres opératoires optimums déterminés lors des tests en batch notamment, la concentration initiale optimum de H_2O_2 et de BM qui représente dans ce cas la concentration en colorants à l'entrée sont utilisés pour le dimensionnement. La concentration en colorants en sortie Cs est déduite du taux d'élimination maximal issu des tests de performance en batch. Le débit à l'entrée est fixé en se basant sur des travaux antérieurs [180,188] tout en considérant, le problème de lixiviation du fer obtenu avec des débits élevés. Le dimensionnement du réacteur à lit fixe s'est fait en deux étapes : (i) la détermination des dimensions du réacteur et (ii) la détermination des paramètres liés au type de réacteur. Le réacteur est en écoulement piston lorsque les particules fluides traversent le réacteur par tranches à l'image du mouvement d'un piston dans un cylindre (Figure 15). Dans le cas idéal, les particules du fluide sont déchargées dans l'ordre où elles sont entrées dans le réacteur sans mélange dans la direction axiale. Chaque particule fluide reste dans le réacteur pendant une durée égale au temps de séjour théorique.

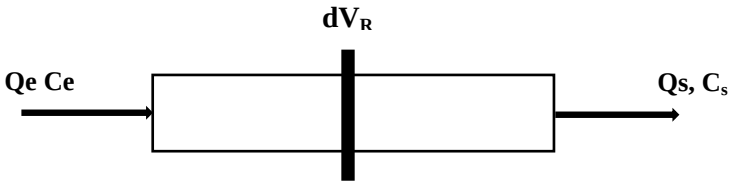


Figure 15 : Réacteur à écoulement piston

Le bilan de la matière dans un réacteur idéal peut se traduire par l'équation de conservation de la matière (équation 28).

Débit entrant dans V_R + Débit de production par la réaction = Débit sortant de V_R + Accumulation

28

$$F_j + v_j\, r\, dV_R = F_j + dF_j$$

Avec : V_R le volume du réacteur ;

Fj et Fj+dFj sont les flux en entrée et sortie de tranche dV_R ;

r est la vitesse de la réaction.

- Sachant qu'il n'y a pas d'accumulation en écoulement piston l'équation 28 devient :

$$\frac{dF_j}{dV_R} = \nu_j r \qquad 29$$

- En supposant que la vitesse de la réaction r ne dépende que de la conversion X, V_R s'obtient après intégration de l'équation 29:

$$V_R = F_0 \int_{X_E}^{X_S} \frac{dX}{r} \Rightarrow V_R = Q_0 \,.\, C_0 \int_0^{X_{max}} \frac{dX}{r} \qquad 30$$

- Selon l'ordre de la réaction, on obtient :

- dans le cas d'une réaction d'ordre 1 où r = k. C

$$\boxed{V_R = -Q_0 \times \frac{1}{k} \times \ln(1 - X_{max})} \qquad 31$$

- dans le cas d'une réaction d'ordre 2 où $r = k. C^2$

$$\boxed{V_R = -\frac{Q_0}{C_0} \times \frac{1}{k} \times \frac{1}{(X_{max} - 1)}} \qquad 32$$

- Connaissant le volume du réacteur nous pouvons déduire ainsi le temps de passage τ, dans le cas d'une réaction d'ordre 1, par la formule suivante :

$$\tau = \frac{V_R}{Q_0} \Rightarrow \boxed{\tau = -\frac{1}{k}.\ln(1 - X_{max})} \qquad 33$$

La vitesse spatiale est la quantité de charges fraîches pouvant être traitée par unité de volume ou de masse de catalyseur et par unité de temps. Elle est liée à la fonction du réacteur et peut être déterminée au cours d'expériences faites au laboratoire ou en unité pilote, ou calculée à partir d'un modèle cinétique de la réaction. Trambouze [177] a affirmé que la vitesse spatiale encore appelée le volume par volume et par heure (VVH) peut être décrite comme l'inverse d'un temps de passage (équation 34).

$$VVH = \frac{Q_0}{V_{cat}} = \frac{1}{\tau} \qquad 34$$

Le volume ou la masse de catalyseur à mettre en œuvre peut alors être calculé par la relation :

$$\boxed{V_{cat} = -Q_0 \times \frac{1}{k}.\ln(1 - X_{max})} \qquad 35$$

Les dimensions du réacteur sont calculées différemment selon qu'une ou deux phases fluides traversent le lit catalytique. Trambouze propose de tenir compte de la contrainte décrite dans l'équation en vue d'avoir une géométrie convenable pour la construction [177] :

$$\frac{L_{min}}{d_p} \geq \frac{8}{K}\ R_e{}^{-\alpha} n \ln(1 - X)^{-1} \qquad 36$$

Avec

X : Conversion du réactif principal ;

Re : U.dp /ν nombre de Reynolds (écoulement turbulent Re ≥ □200);

U : Vitesse massique superficielle du fluide ;

L_{min} : épaisseur minimale du lit catalytique ;

ν : viscosité cinématique du fluide ;

dp : diamètre équivalent des grains de catalyseur ;

n : ordre apparent de la réaction ;

- Pour une phase gazeuse : K = 0,087 et α = 0,23 ;
- Pour une phase liquide : K = 0,034 et α = 0,53.

Les performances du réacteur conçu pour l'élimination du colorant modèle, le bleu de méthylène, ont été ensuite évaluées. Il est à noter que, pour ces tests, ce sont les particules de tailles généralement comprises entre 1 et 1,6 mm qui ont été utilisées après à un lavage simple avec de

l'eau distillée et séchage à température ambiante. Deux séries de tests ont été effectuées : un test d'adsorption et un test de Fenton hétérogène dont le protocole est le suivant. Une solution aqueuse composée de BM et de H_2O_2 aux concentrations voulues est pompée à un débit de 2,5 mL min^{-1} sur le lit catalytique préalablement chargé à la hauteur calculée dans le réacteur. L'ajustement du pH de la solution aqueuse BM / H_2O_2 a été effectué avec de l'acide sulfurique. Des prélèvements de la solution traitée ont été effectués à des intervalles de temps pour le suivi de l'élimination du colorant à l'aide du spectrophotomètre d'adsorption moléculaire. Le test d'adsorption a été réalisé suivant les mêmes étapes que celui du Fenton hétérogène, mais sans ajout de H_2O_2.

II.III Techniques analytiques

II. III. 1. Méthode d'analyse de l'élimination du colorant

II.III.1. a. *Spectrophotométrie UV- Visible*

Certaines espèces chimiques lorsqu'elles sont soumises à une source lumineuse, réagissent en absorbant les rayons lumineux de longueurs d'onde spécifiques. La spectrophotométrie d'absorption moléculaire utilise cette propriété et se repose sur la loi de Béer-Lambert. Cette loi lie l'intensité d'absorption pour une longueur d'onde donnée à la concentration d'une solution.

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon . C . l \qquad 37$$

A: Absorbance
I_0 : Intensité du faisceau incident.
I : Intensité du faisceau émergent.
C : Concentration de la solution à analyser.
ε : Coefficient d'absorption molaire (sa valeur dépend de la longueur d'onde).
l : Epaisseur de la cuve.

Le spectre du bleu de méthylène obtenu avec un spectrophotomètre de type DR 5000, logé au sein du LEHSA à 2iE, est représenté par la courbe A = f (ʎ) de la Figure 16. Deux longueurs d'onde situées à 291 nm et 661 nm correspondent aux maximums d'absorbance du colorant dans l'ultraviolet et le visible, respectivement. Il est supposé que les noyaux aromatiques et les groupes responsables de la couleur sont responsables du pic à 291 nm et à 661 nm,

respectivement. Le pic à 616 nm est dû à l'absorption aux dimères du BM [189]. La concentration de colorant au cours des réactions est calculée à l'aide de la courbe d'étalonnage (Figure 17). La courbe d'étalonnage A = f ([C]) est tracée après mesure des absorbances, lues aux longueurs d'onde 291 nm et 661 nm, des solutions étalon de concentration variant de 1 à 10 mg L^{-1} et suite à chaque changement d'une solution mère de BM.

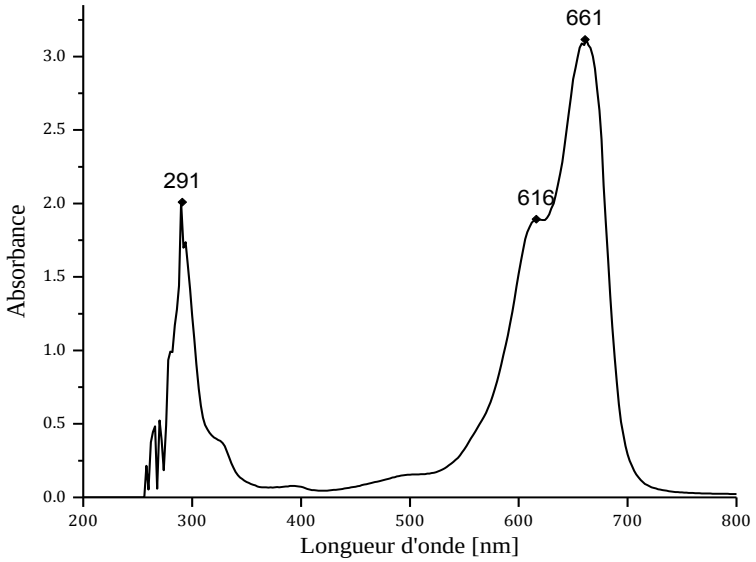


Figure 16 : Spectre du bleu de méthylène

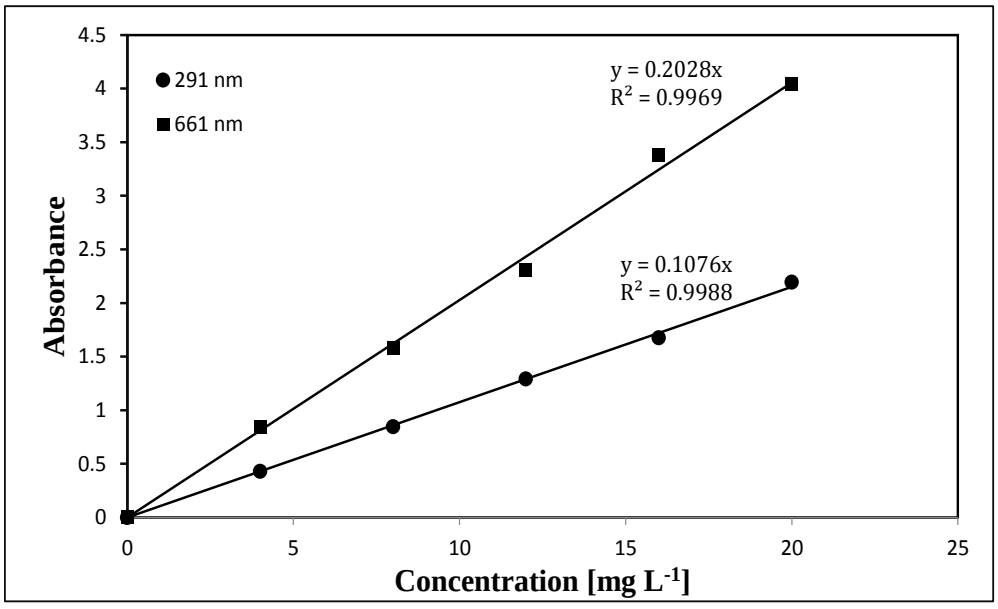


Figure 17 : Droite d'étalonnage du bleu de méthylène obtenue à l'aide du spectrophotomètre d'absorption moléculaire aux longueurs d'onde 291 nm et 661 nm

II.III.1. b. *Spectrophotométrie d'absorption atomique*

La spectrométrie d'absorption atomique (AAS) est une technique décrite pour la première fois par Walsh (1955). AAS étudie les absorptions de lumière par l'atome libre. Le dosage d'un élément par absorption atomique nécessite son passage sous forme d'atomes libres. L'atomisation la plus connue repose sur l'utilisation d'une flamme : c'est la spectrométrie d'absorption atomique avec flamme (SAAF). Un brûleur alimenté par un mélange combustible/comburant produit une flamme dans laquelle les molécules vont se dissocier en atomes. La spectrométrie d'absorption atomique permet de quantifier une soixantaine d'éléments chimiques (métaux et non-métaux). C'est une des principales techniques mettant en jeu la spectroscopie atomique utilisée en analyse chimique. Les applications sont nombreuses étant donné qu'on atteint couramment des concentrations inférieures au mg L^{-1}. La teneur en fer des différents matériaux (biomasse, charbon actif, charbons composites) et la quantité de fer lixiviée en solution après chaque cinétique ont été déterminées à l'aide d'un AA NovAA 400P Analytikjena au laboratoire d'analyse du département « Génie des procédés chimiques » situé à Stellenbosch.

La détermination de la teneur en fer dans les catalyseurs à base de charbons actifs a été réalisée en trois (3) étapes suivant la méthode décrite par [190] et Collard [191]: la minéralisation, la dissolution dans de l'acide chlorhydrique (HCl) et la mesure de la concentration de fer. Les charbons composites ont été minéralisés par combustion dans un four à moufle. Une quantité de 0,3 g de chaque charbon a été calcinée à 700 °C pendant deux (2) heures. La température du four a été préalablement menée à 700 °C avant l'insertion des charbons. Les cendres obtenues ont été dissoutes dans du HCl à 20%. Le mélange bien dissout est placé dans une fiole jaugée de 50 mL, complétée jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée.

La quantité de fer lixiviée en solution a été également calculée d'après les étapes suivantes. La concentration de fer lixiviée en solution à la fin des tests de dégradation a été premièrement mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre d'adsorption atomique. Ensuite, cette concentration multipliée par le volume initial de la solution de BM utilisé a été considérée égale à la masse de fer lixiviée. La masse de fer initial de fer utilisé a quant à elle, été calculée en multipliant la teneur réelle en fer du catalyseur par la masse du catalyseur initiale introduite dans le milieu réactionnel (0,2 g)

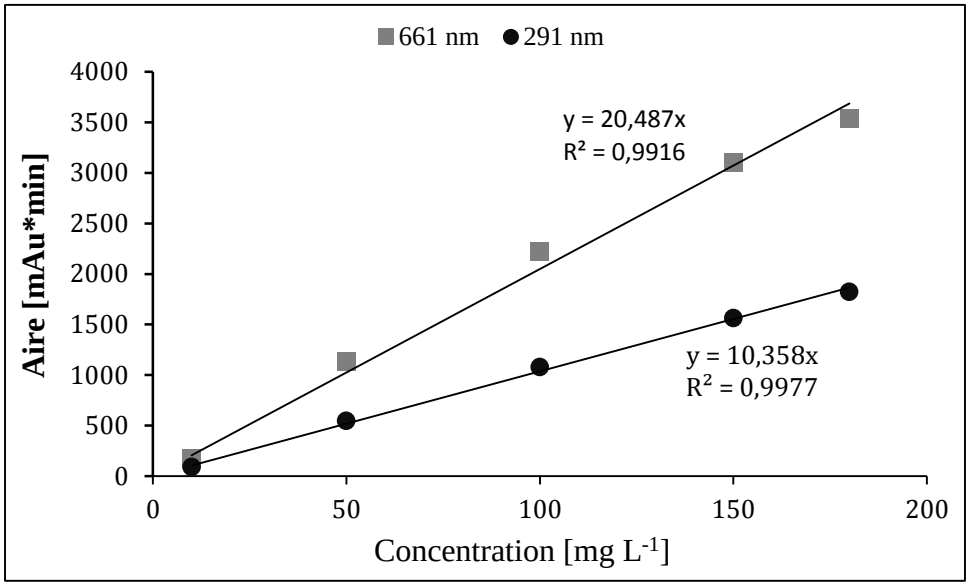
II.III.1. c. *Chromatographie Haute Performance en Phase Liquide*

La Chromatographie en phase liquide à haute performance ou High performance liquid chromatography (HPLC) est une technique de séparation ainsi que d'analyse qualitative et quantitative de composés chimiques et biologiques. L'analyse qualitative peut se faire à travers l'identification basée sur le temps de rétention ou encore l'analyse de spectres obtenus avec détecteur à spectrophotométrie d'absorption moléculaire. La quantification peut être effectuée à partir de la surface ou la hauteur du pic, à l'aide d'une calibration réalisée avec des solutions contenant le composé d'intérêt à différentes concentrations. La dégradation du colorant au cours du temps a été suivie à l'aide d'un instrument HPLC Dionex 3000 Ultimate muni d'un détecteur UV et d'une colonne Nucleosil C-18 (250 mm x 4,6 mm) de Macherey-Nagel. Les analyses HPLC ont été réalisées à au département « Génie des procédés chimiques » de Stellenbosch. Les conditions d'analyse retenues sont résumées dans le Tableau 9:

Tableau 9 : Conditions d'analyses HPLC

Température de la colonne : 30 °C	Séparation gradient		
	Min	(A)	(B)
Débit : 1 mL/min	0	60	40
La phase mobile était constituée de deux solutions A et B:	10	80	20
A : Eau + 20mM Triéthylamine + 0,1% Acide formique	12	80	20
B : Acétonitrile + 20mM Triéthylamine + 0,1% Acide formique	14	60	40
	18	60	40

Le pic du BM est identifié par son temps de rétention parmi ceux présents sur le chromatogramme obtenu après analyse du surnageant. La concentration du bleu de méthylène résiduel au cours de la réaction est calculée en utilisant la courbe d'étalonnage préalablement réalisée (Figure 18). La courbe d'étalonnage a été tracée après l'analyse HPLC des solutions de MB avec une concentration connue. La concentration des solutions étalons varie de 1 à 10 mg $L^{-1.}$



<u>Figure 18</u> : Courbe d'étalonnage obtenue à l'aide du HPLC du bleu de méthylène aux longueurs d'onde 291 nm et 661 nm

II. III. 2. Caractérisation des matériaux composites élaborés

II.III.2. a. *Adsorption/Désorption d'azote*

La détermination de la surface spécifique et la distribution de la taille des pores se font le plus couramment via l'étude des isothermes d'adsorption et désorption de gaz. Les modèles utilisés couramment sont le modèle de Langmuir dans le cas d'une adsorption monocouche et le modèle de Brunauer- -Emmett-Teller (BET). La méthode de BET est une extension du modèle Langmuir sur les multi couches [132]. Les limites des hypothèses de l'équation du BET ont amené plusieurs auteurs à développer de nouvelles méthodes pour l'étude de la structure poreuse des matériaux poreux. L'équation de Dubinin-Radushkevich (DR) est très efficace pour la détermination de la porosité des micropores. C'est une adaptation de l'équation plus générale de Dubinin- Astakhov (DA) pour les charbons de rendement massique (degré d'activation) faible à moyen [192]. Le modèle de Horvath and Kawazoe (HK) est une méthode semi-empirique utilisée pour la détermination de la distribution de la taille des pores de matériaux microporeux. Les limites des approches macroscopiques comme la méthode DR et les méthodes semi-empiriques telle que celle de HK pour expliquer le remplissage des micropores, ont conduit à l'utilisation de théories moléculaires basées sur la modélisation moléculaire des phénomènes d'adsorption [132]. La théorie fonctionnelle de la densité en anglais, Density functional theory (DFT) est l'une de ces méthodes. Elle est basée sur la thermodynamique et la mécanique statistique+ et peut décrire des

systèmes non homogènes [193]. Cette méthode est applicable pour la mesure de la distribution des tailles de pores aussi bien dans les micropores que dans les mésopores [132]. La méthode BJH proposée par Barrett, Joyner, and Halenda est aussi beaucoup utilisée pour l'analyse de la taille des mésopores.

Les gaz utilisés habituellement sont le N_2, CO_2, Ar, He, CH_4 ou le benzène. L'adsorption du N_2 à 77 K est la plus commune. Le principal inconvénient de l'adsorption du N_2 à 77 K est dans le cas de la caractérisation des solides microporeux. La diffusion des molécules de N_2 à l'intérieur de la gamme de porosité étroite (taille < 0,7 nm) est difficile et problématique [194]. L'adsorption de N_2 à 77 K sous-estimerait généralement la surface des charbons microporeux. En raison de son plus petit diamètre cinétique (0,33 nm pour CO_2 et 0,364 nm pour N_2) [195], le dioxyde de carbone, est un adsorbat attractif pour la caractérisation de la porosité des charbons actifs microporeux. L'adsorption du CO_2 intervient pour la détermination de la distribution des micropores étroits des charbons. Un autre avantage d'utiliser le CO_2 pour la mesure de la porosité des matériaux microporeux est que la température d'adsorption est à 273 K et ainsi la diffusion est plus rapide et l'équilibre est atteint plus rapidement que lorsque de l'azote N_2 est utilisé à 77 K [196].

Les processus d'adsorption peuvent être divisés en plusieurs étapes distinctes à des pressions relatives de 10^{-6} à 10^{-4}, 10^{-4} à 10^{-1}, 0,1 à 0,9 et 0,9 à 1,0 qui peuvent être attribuées respectivement à des processus de remplissage de pores, comme suit: (i) le remplissage de micropores étroits; (ii) la formation d'une monocouche sur les surfaces et remplissage des micropores plus larges; (iii) la formation en monocouche et le remplissage des mésopores par condensation capillaire, et (iv) le remplissage des macropores par condensation capillaire [197]. L'avantage de l'adsorption de N_2 est qu'il peut couvrir des pressions relatives de 10^{-8} à 1, ce qui entraîne une adsorption dans toute la gamme de porosité. Jagiello et Thommes ont remarqué une limite de sensibilité pour le CO_2 à 273 K dans la gamme de 1,0 à 1,5 mm [198]. L'adsorption de N_2 à 77 K est très utile dans la caractérisation des charbons actifs pour l'estimation simultanée de la surface, du volume des pores, du volume de micropores et de mésopores [199]. Les isothermes d'adsorption de N_2 (77 K) et de CO_2 (273 K) fournissent des informations complémentaires en termes de porosité [128,200]. L'application de l'équation BET à l'isotherme de N_2 et l'équation DR à l'isotherme de CO_2 est recommandée pour la caractérisation des matériaux carbonés. Cette utilisation complémentaire de N_2 à 77 K et CO_2 à 273 K est plus fréquente et récente.

Dans le cadre de cette étude, les analyses d'adsorption d'azote ont été effectuées avec un porosimètre à gaz Micromeritics 3Flex Surface du département « Génie des procédés chimiques » de l'Université de Stellenbosch. Les matériaux ont été dégazés à 90 °C, 175 °C, 250 °C respectivement pendant 60, 500, 500 minutes avant l'analyse proprement dite. La surface spécifique des charbons a été calculée avec l'équation de BET. Le volume des pores est obtenu à la pression p/p° = 0,99 et le pourcentage des micropores et mésopores a été déterminé par la méthode DFT. La taille des pores couverte par les calculs DFT est de 3,9 à 3180 Å dans cette étude. Le volume des mésopores a aussi été calculé par la méthode BJH.

II.III.2. b. *Analyses SEM/EDS*

L'analyse dispersive en énergie ou energy dispersive X-ray spectrometry (EDS ou EDX) est utilisée pour effectuer une analyse élémentaire ou une caractérisation chimique d'un échantillon photographié avec la microscopie électronique à balayage (MEB). La technique du MEB ou Scanning Electron Microscopy en anglais (SEM) est capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. La microscopie électronique à balayage (MEB est une technique basée sur le principe des interactions électrons-matière. Il consiste à faire un balayage point par point avec un faisceau électronique de la surface de l'échantillon. En réponse, l'échantillon réémet certaines particules qui sont accélérées vers un détecteur. L'analyse de ses particules permet de reconstruire une cartographie ou une image en trois dimensions de la zone observée. Avant l'analyse, les charbons ont été montés sur des plaques cylindriques en aluminium avec un ruban adhésif double face noir. Les échantillons ont ensuite été revêtus d'une couche mince d'or (≈ ~ 10 nm d'épaisseur), en utilisant un pulvérisateur d'or (Gold Sputter Coater) Edwards S150A Gold. Ceci est effectué dans le but de rendre la surface de l'échantillon électriquement conductrice pour éviter l'accumulation d'électrons à la surface de l'échantillon qui peut provoquer une charge d'électrons. La morphologie des charbons a été observée par MEB.

Les images MEB ont été enregistrées avec un Zeiss Merlin Field Emission SEM au département « Science de la terre » à l'Université de Stellenbosch. La composition chimique de la surface des charbons a été quantifiée par spectrométrie de rayons X à énergie dispersive à l'aide d'un détecteur X-Max 20 mm^2 d'Oxford Instruments et du logiciel Oxford Aztec. La hauteur de pic (axe Y) est proportionnelle au nombre de rayons X comptés par le détecteur et représente l'énergie de rayons X à laquelle les rayons X sont comptés. Les analyses semi-quantitatives EDS

ont été également effectuées sur la latérite brute de Dano avec un microscope électronique à balayage ZEISS SUPRA 55 du laboratoire CRISMAT de Caen (France), équipé d'un analyseur EDS EDAX.

II.III.2. c. *Analyse FTIR*

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) de l'anglais « Fourier Transform InfraRed » est une des méthodes de spectroscopie infrarouge qui aide à identifier les fonctions chimiques présentes dans un matériau. En effet, les liaisons chimiques peuvent s'étirer, se contracter et se plier lorsqu'une lumière infrarouge interagit avec la matière. En réponse à cette interaction, un groupe fonctionnel chimique a tendance à absorber le rayonnement infrarouge dans un numéro d'onde spécifique presque indépendamment de la structure qui l'entoure. Ainsi, la longueur d'onde de la lumière absorbée est caractéristique de la liaison chimique quel que soit l'échantillon [201]. L'analyse IRTF a été utilisée pour caractériser les fonctions de surface présentes sur les charbons. Les spectres IRTF ont été enregistrés entre 400 et 4000 cm^{-1} à partir de 64 balayages. L'analyse a été effectuée en mode réflexion totale atténuée avec un spectromètre Thermo Scientific Nicolet iS10 équipé d'un cristal d'ATR en diamant au département « Chimie et science des polymères » à l'Université de Stellenbosch. Une collecte du spectre de fond (sans échantillon) a été faite avant l'analyse de chaque échantillon afin de le soustraire du spectre de l'échantillon.

II.III.2. d. *Analyse DRX*

La diffraction des rayons X est une méthode analytique rapide principalement utilisée pour l'identification et la quantification de la structure des matériaux cristallins. Par exemple, on peut distinguer les différents oxydes de fer cristallisés même s'ils ont une composition élémentaire semblable. Le principe repose sur l'émission des rayons X par une source, généralement un tube, et la diffraction des rayons X par les plans atomiques des cristaux du matériau étudié. L'identification des phases se fait par comparaison de la position des pics DRX avec les modèles de référence (oxyde pur) dans la base de données fournie par ICDD (International Center for Diffraction Data), the former JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standards). L'analyse quantitative consiste à déterminer les quantités relatives des phases dans un mélange à partir de l'intensité des pics. Les charbons ont été analysés à l'aide d'un appareil DRX Bruker D8 situé au département « Chimie et science des polymères » à l'Université de Stellenbosch. Une

analyse qualitative de diffraction X a été effectuée afin d'étudier les modifications survenues dans la structure de la latérite au cours sa calcination. À ce propos, les diagrammes de diffraction ont été enregistrés sur un diffractomètre Philips X'Pert du Centre National de la Recherche Scientifique à l'Université de Montpellier. Les deux diffractomètres sont équipés d'une source de radiation Cu Kα (λ = 0,154 nm). La tension et l'intensité de travail sont de 40 kV et de 20 mA, respectivement.

II.III.2. e. *Analyse thermogravimétrique*

La thermogravimétrie est une méthode d'analyse thermique qui permet de suivre la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps et de la température dans une atmosphère contrôlée. Il sert à évaluer la quantité et la nature des matières volatiles, la stabilité thermique, les caractéristiques de dégradation, le comportement au frittage et la cinétique des réactions chimiques. Dans le cas de cette étude, c'est la stabilité et la dégradation thermiques des matériaux qui seront déterminées. Elle consiste à déterminer en fonction de la température, les quantités de constituants volatils dégagés par l'échantillon pendant l'élévation de température.

La calorimétrie à balayage différentiel DSC (abréviation de l'anglais « Differential Scanning Calorimetry ») mesure la différence de flux de chaleur entre une référence et un échantillon lorsque la température du four varie en fonction du temps. Elle sert à analyser des échantillons à l'état liquide ou solide dans le but de déterminer les quantités de chaleur mises en jeu au cours d'une transformation telle que la fusion, la cristallisation. Les changements de phase sont généralement des processus endo ou exothermiques, une étude quantitative des transitions de phase dans la latérite peut donc être effectuée à travers cette analyse.

Le couplage entre l'analyse thermogravimétrique et l'analyse calorimétrique différentielle (ATG/DSC) permet d'observer une variation de masse et son effet thermique associé. Les analyses ont été effectuées sur de la température ambiante jusqu'à 1100°C avec deux différents appareils. L'analyseur thermogravimétrique Mettler Toledo du département « Génie des procédés chimiques » de l'Université de Stellenbosch a été utilisé avec une vitesse de chauffe de 10 K min^{-1} sous atmosphère d'argon et celui du LabEREE à 2iE de marque Setsys Evolution 16 Setaram avec une vitesse de 10 °C min^{-1} sous azote ou oxygène.

CHAPITRE III. ELIMINATION DU BM PAR PROCÉDÉ FENTON UTILISANT LE CHARBON ACTIF

Dans ce chapitre, des catalyseurs à base charbons actifs ACn-FexOy ont été élaborés et testés sur l'élimination du BM. Ces charbons actifs ont été préparés à partir des coques *Balanites aegyptiaca* en vue d'une valorisation des résidus agricoles disponibles. Ensuite, une faible quantité de fer a été incorporée à quatre AC ayant des caractéristiques différentes. Dans un premier temps, les propriétés structurales, texturales et chimiques de surface de ces nouveaux matériaux ACn-FexOy ont été défini à l'aide des analyses DRX, d'adsorption d'azote, MEB et IRTF. Ensuite, les relations entre ces propriétés des matériaux ACn-FexOy et leur performance catalytique ont été examinées. Les AC sont connus pour être de bons adsorbants des molécules organiques donc la capacité d'adsorption des catalyseurs ACn-FexOy a été aussi déterminée afin d'évaluer la contribution de l'adsorption dans le processus global d'élimination du BM. La synthèse de catalyseur à base de charbon actif pour l'élimination de polluants récalcitrants par Fenton hétérogène est un sujet d'actualité. Un des enjeux de la recherche dans ce domaine est la mise au point de catalyseur stable. En effet, on note très souvent une désactivation des sites actifs du catalyseur dû à la lixiviation du fer au cours de la réaction entrainant une participation de la réaction en homogène. La quantité de fer lixivié en solution à l'issue de chaque test d'élimination a été mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre d'adsorption atomique et sa contribution dans l'élimination globale du BM a été aussi évaluée à travers des tests de Fenton homogène.

III.I Synthèse et caractérisation physico-chimique des catalyseurs ACn-FexOy

III. I. 1. Stratégie de synthèse des supports des catalyseurs ACn-FexOy

L'objectif était d'obtenir des charbons actifs ayant une porosité et un pH différents. Il était spécifiquement recherché :

- un charbon actif présentant une texture mésoporeuse et des fonctions de surface acides (AC mésoporeux acide) ;
- un charbon actif présentant une texture microporeuse et des fonctions de surface acides (AC microporeux acide) ;

- un charbon actif présentant une texture mésoporeuse et des fonctions de surface basiques (AC mésoporeux basique) ;
- et un charbon actif présentant une texture microporeuse et des fonctions de surface basiques (AC microporeux basique).

Une recherche bibliographique a été effectuée afin de déterminer les conditions favorables à l'obtention des charbons actifs voulus. Plusieurs charbons actifs ont été préparés en tenant compte des conditions pratiques réelles, des informations issues des travaux similaires [202–206] (la nature des biomasses, la méthode d'imprégnation de l'agent activant) et dans l'objectif de minimiser la quantité de produits chimiques utilisés. Les volumes des méso et micropores ont été déterminés afin de sélectionner les charbons actifs présentant la porosité voulue. La porosité du charbon actif est liée aussi bien à la nature du précurseur utilisé qu'aux conditions de pyrolyse et du processus d'activation. L'une des propriétés visées étant la basicité ou l'acidité des AC, un acide, le H_3PO_4 et une base le KOH ont été utilisé comme agents activant.

III.I.1. a. *Stratégie de synthèse des charbons activés avec H_3PO_4*

Le Tableau 10 présente les conditions de préparation de certains charbons actifs préparés par activation avec du H_3PO_4 et dont la *texture* poreuse a été caractérisée.

Tableau 10 : Conditions de préparations de quelques AC préparés par activation avec du H_3PO_4 et leur caractéristique texturale

Désignation	AC_1	AC_2	AC_3
Température de pyrolyse [°C]	400		200/550
Durée de la pyrolyse [min]	60		30/60
Vitesse de chauffe [°C /min]	5		15
Ratio d'imprégnation [Agent activant/biomasse]	0,25	0,50	1
Température d'imprégnation	Ambiante		
Durée d'imprégnation [h]	24		
BET Surface spécifique [m²/g]	559	1195	1 236
Volume des micropores	0,178	0,388	0,308
Volume des mésopores	0,014	0,044	0,392

Ces trois AC préparés dans cette étude avec du H_3PO_4, dénommés AC_1, AC_2 et AC_3 semblent correspondre aux charbons actifs acides recherchés. Les conditions de préparation de ces trois

AC seront donc analysées afin de choisir le AC microporeux acide et le AC mésoporeux acide utilisés comme support des catalyseurs ACn-FexOy acides. Il ressort de cette analyse que l'utilisation de cet acide en tant qu'agent d'activation est très efficace pour produire des charbons actifs à haute porosité. La température d'activation de 400 °C a été choisie pour l'élaboration du AC microporeux acide puisque pendant l'activation avec H_3PO_4, les micropores sont particulièrement produits de 150 °C à 350 °C [207]. Le charbon actif AC1 préparé à 400 °C est microporeux avec une surface spécifique de 556 m^2 g^{-1}.

La surface spécifique et les volumes des micros et mésopores du charbon actif ont doublé lorsque le ratio d'imprégnation seul a été augmenté de 0,25 (AC1) à 0,5 (AC2) (Tableau 10). En effet, l'augmentation du ratio d'imprégnation favorise l'incorporation du H_3PO_4 dans la structure des coques de balanites et par conséquent, la formation des pores. L'action de l'acide se fait de deux manières: (i) l'effet physico-chimique agressif sur le matériau lignocellulosique brut et (ii) en déshydratant, l'acide crée beaucoup plus de porosité [208]. Zuo et al. ont constaté que l'augmentation du ratio d'imprégnation augmente non seulement la quantité de H_3PO_4 incorporée à l'intérieur du précurseur lignocellulosique, mais qu'elle améliore également la carbonisation des composés volatils [209]. Le charbon actif AC_1 ne sera donc pas utilisé au cours des tests d'élimination dans la suite de cette étude, le charbon actif AC_2 sera considéré comme le charbon actif microporeux acide.

Le charbon actif AC_3 a été préparé en augmentant non seulement le ratio d'imprégnation, mais aussi en changeant certains paramètres tels que la vitesse de chauffe, la durée et la température de pyrolyse. Le but étant l'élaboration d'un charbon actif mésoporeux et acide. Le ratio d'imprégnation a été augmenté, de 0,5 à 1, parce que la concentration en H_3PO_4 n'affecte pas seulement la surface spécifique et les volumes des pores, mais aussi la nature et la distribution de la taille des pores du charbon actif [210]. En effet, le développement de mésoporosité par activation chimique avec H_3PO_4 serait lié à l'expansion cellulaire provoquée par les ponts phosphatés et poly phosphatés entre les divers bio polymères qui composent les matériaux lignocellulosiques [211]. Aussi, il a été rapporté qu'une vitesse de chauffe élevée entraîne une expulsion brutale des matières volatiles et engendre des charbons actifs méso-macroporeux [212], la vitesse de chauffe a été donc fixée à 15 °C min^{-1}. La méthode du chauffage en deux étapes est également recommandée pour la préparation d'un charbon très poreux activé avec H_3PO_4 [213]. Le

troisième A a donc été préparé en deux paliers : un de 30 minutes à 200 °C et le second de 60 minutes à 550 °C. Tout ceci a permis d'obtenir un charbon actif avec aussi bien des micropores que des mésopores à hauteurs de 50%. La durée d'imprégnation a été prise égale à 24 heures afin de permettre une bonne action complète de l'agent activant dans les coques de balanites.

III.I.1. b. ***Stratégie de synthèse des charbons activés avec du KOH***

L'hydroxyde de potassium est un agent activant largement utilisé pour la production des charbons actifs microporeux à partir des précurseurs préalablement carbonisés ou non. Les charbons actifs mésoporeux préparés par activation avec du KOH sont obtenus en suivant un mode opératoire spécifique. La recherche des conditions opératoires nécessaire pour obtenir un charbon actif mésoporeux par activation avec du KOH, s'est avérée difficile et non fructueuse. Il est à noter que lors de la préparation des charbons actifs, l'utilisation du ratio d'imprégnation KOH/Coque de balanites supérieur ou égal à 1 donnait de la cendre et de la mousse. Molina-Sabio et Rodríguez-Reinoso [214] ont rapporté que les noyaux d'olives imprégnés avec du KOH se transforment en poudre lorsque des ratios d'imprégnation supérieurs à 0,1 sont utilisés. Cinq des AC préparés par activation avec du KOH dans cette étude ont pu être soumis à une analyse BET. Le Tableau 11 présente les conditions de préparation et la texture poreuse de ces charbons actifs.

Tableau 11 : Conditions opératoires de quelques AC préparés par activation avec du KOH et leurs caractéristiques texturales

Désignation	AC_4	AC_5	AC_6	AC_7	AC_8
Température de pyrolyse [°C]	600	500	600	800	
Durée de la pyrolyse [min]	120				
Vitesse de chauffe [°C/min]	10				25
Ratio d'imprégnation [Agent activant / biomasse]	0,5	0,25	0,75		
Température d'imprégnation	Ambiante				
Durée d'imprégnation [h]	4				
Surface spécifique [$m^2\ g^{-1}$]	383[a]	148	968	1 525	1 574
		254[a]	472[a]		
Volume des micropores	0,286[b]	0,046	0,313	0,488	0,418
		0,207[b]	0,297[b]		
Volume des mésopores	-	0,004	0,022	0,096	0,324

[a] BET surface spécifique et [b] DR micropore volume appliqué à l'adsorption du CO_2

Les résultats issus de cette caractérisation des charbons actifs AC_4, AC_5, AC_6, AC_7 et AC_8, montrent que l'augmentation simultanée du ratio d'imprégnation et de la température de pyrolyse a un effet positif sur la porosité du charbon actif. La surface spécifique par exemple, est passée de 383 à 472 $m^2\ g^{-1}$ lorsque le ratio d'imprégnation a augmenté de 0,25 dans les mêmes conditions de préparation (AC_4 et AC_6). Elle a aussi augmenté, de 968 à 1525 $m^2\ g^{-1}$, avec l'élévation de la température de pyrolyse de 600 à 800 °C (AC_6 et AC_7). Hayashi et al. [215] ont étudié l'effet combiné de la température de pyrolyse et de l'agent activant (H_3PO_4, KOH et d'autres produits chimiques) sur la texture poreuse du charbon actif produit à partir de la lignine. Ils ont constaté que la surface spécifique maximale du charbon actif préparé par activation avec du KOH est obtenue à une température plus élevée de 800 °C.

Le volume des micropores a aussi augmenté avec cette élévation de la température de pyrolyse de 600 à 800 °C (Tableau 11). Cependant, il été prouvé que le volume des micropores des charbons actifs préparés par activation avec du KOH atteint sa valeur maximale à 650 °C et diminue à une température de pyrolyse plus élevée [203,204]. Le charbon actif AC_8 a été élaboré dans les mêmes conditions de préparation que le charbon AC_7 à la seule différence que la vitesse de chauffe a été augmentée. Ceci a entrainé une augmentation du volume de mésopores a été obtenue. On en déduit que l'augmentation de la vitesse de chauffe seule conduit à la création de mésopores dans le charbon actif et semble ne pas avoir une influence significative sur le volume des micropores. Les charbons actifs AC_7 et AC_8 présentent une surface spécifique et un volume des micropores très proches, la différence entre leur porosité se situe au niveau du volume des mésopores.

Au vu des caractéristiques texturales des charbons actifs AC_3, AC_2, AC_7 et AC_8, ayant une surface spécifique élevée et comparable, ils ont été sélectionnés comme matériaux support pour l'élaboration des catalyseurs ACn-FexOy. Ils seront désormais renommés AC1, AC2, AC3 et AC4 pour les charbons actifs AC_2, AC_3, AC_7 et AC_8, respectivement (Tableau 12). Les surfaces spécifiques des charbons actifs commercialisés sont généralement comprises entre 500 et 2000 $m^2\ g^{-1}$ [203]. Les charbons actifs AC1, AC2, AC3 et AC4 produits dans cette étude ont des surfaces spécifiques comparables à celle des charbons actifs commercialisés et des charbons actifs précédemment produits dans la littérature malgré la méthode simple employée pour leur synthèse.

Tableau 12: Récapitulatifs des conditions de préparation des AC sélectionnés comme support des catalyseurs ACn-FexOy

Nom	AC1	AC2	AC3	AC4
Nature de l'agent activant	H_3PO_4	H_3PO_4	KOH	KOH
Température de pyrolyse [°C]	200/550	400	800	800
Durée de la pyrolyse [min]	30/60	60	120	120
Vitesse de chauffe [°C /min]	15	5	10	25
Ratio d'imprégnation [Agent activant/biomasse]	1	0,50	0,75	0,75
Température d'imprégnation	Ambiante	Ambiante	Ambiante	Ambiante
Durée d'imprégnation [h]	24	24	4	4
S_{BET} [m^2 g^{-1}]	1 236	1195	1 525	1 574

III.I.1. c. ***Stratégie de synthèse des catalyseurs ACn-FexOy***

Les charbons actifs sont ensuite imprégnés de nitrate de fer et soumis à un traitement thermique selon la méthode décrite à la section II.I.2. b. Ce processus de synthèse du matériau composite ACn-FexOy est appelé dans cette étude la fonctionnalisation du charbon actif. Un test a été effectué pour déterminer la température de fonctionnalisation favorable à l'élimination du BM. Ainsi, des catalyseurs ont été élaborés avec un même charbon actif et un même ratio d'imprégnation, mais à différentes températures. Gadalla and Yu et Tong et al [216,217] ont étudié le comportement thermique du nitrate de fer sous atmosphère inerte. Il a été rapporté que la formation d'oxyde de fer tel que l'hématite en chauffant du nitrate de fer en présence d'azote, commence à partir de 300 °C [218]. Sur cette base, des températures supérieures à 300 °C ont été appliquées pour fonctionnaliser les charbons actifs. La Figure 19 présente une comparaison des taux d'élimination calculés à l'aide des absorbances relevées à 291 nm à l'issue des tests d'élimination du BM par adsorption et procédé Fenton utilisant des catalyseurs ACn-FexOy imprégnés de fer ayant été traités thermiquement à diverses températures: 100 °C, 300 °C, 400 °C et 600 °C. Le catalyseur préparé à 400 °C a donné le taux d'élimination du BM par procédé Fenton le plus élevé. Ainsi, 400 °C sera utilisé comme température de fonctionnalisation des catalyseurs à base de charbon actif ACn-FexOy.

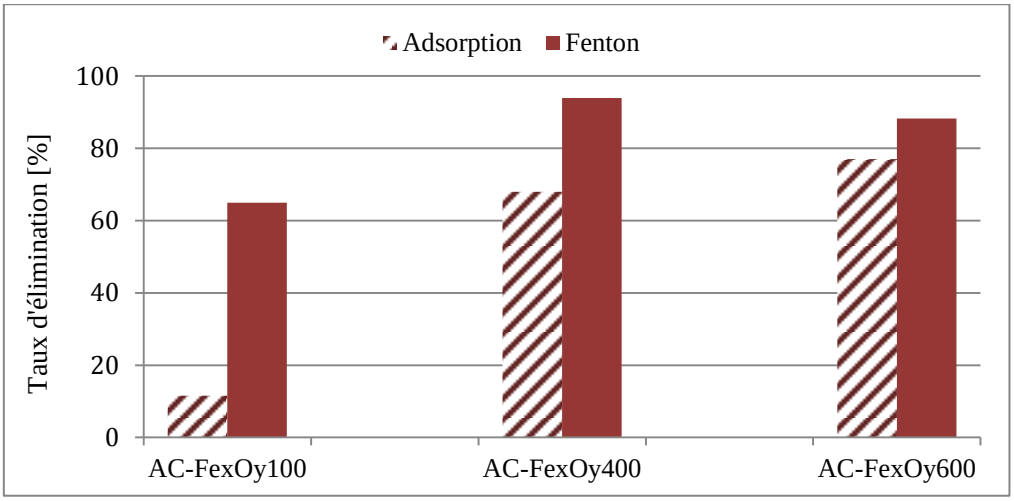


Figure 19: Taux d'élimination du BM obtenus par adsorption et procédé Fenton au bout de 2 heures pour des catalyseurs ACn-FexOy préparés à différentes températures

Conditions opératoires: [Cat] = 5 g L^{-1} $[BM]_0$ = 10 mg L^{-1}, $[H_2O_2]$ =30 mM, pH= 3

III. I. 2. Caractéristiques physico-chimiques des charbons actifs et des catalyseurs ACn-FexOy

A la suite de la présentation de la stratégie utilisée pour la préparation des différents catalyseurs ACn-FexOy, les principaux résultats issus de leur caractérisation sont discutés dans cette partie. La connaissance de ces caractéristiques permettra en effet d'étudier leur influence sur les performances d'élimination du polluant modèle en utilisant ces catalyseurs.

III.I.2. a. ***Texture poreuse***

La Figure 20 présente les isothermes d'adsorption et de désorption d'azote sur les charbons actifs.

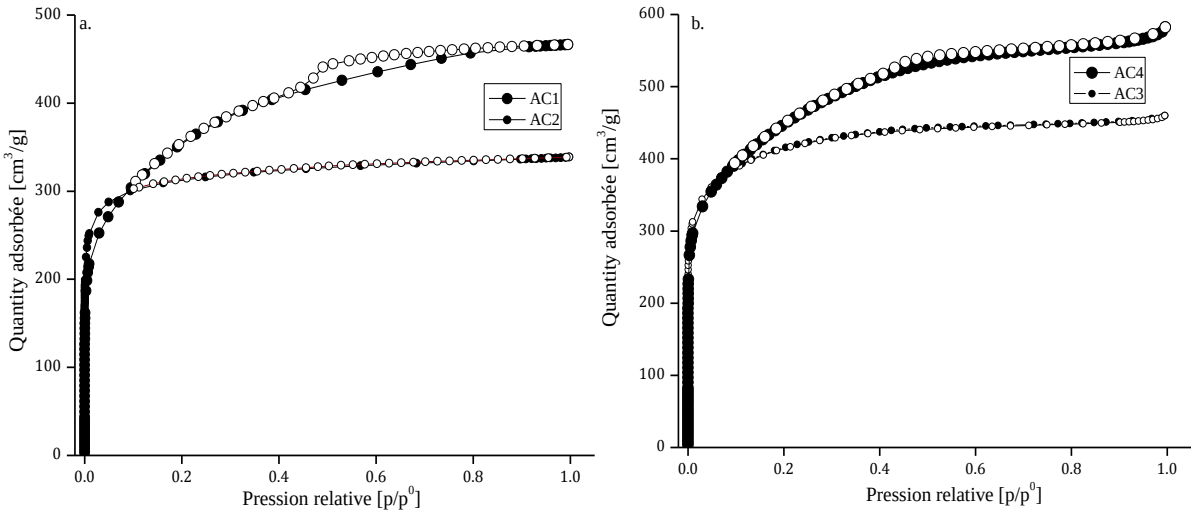
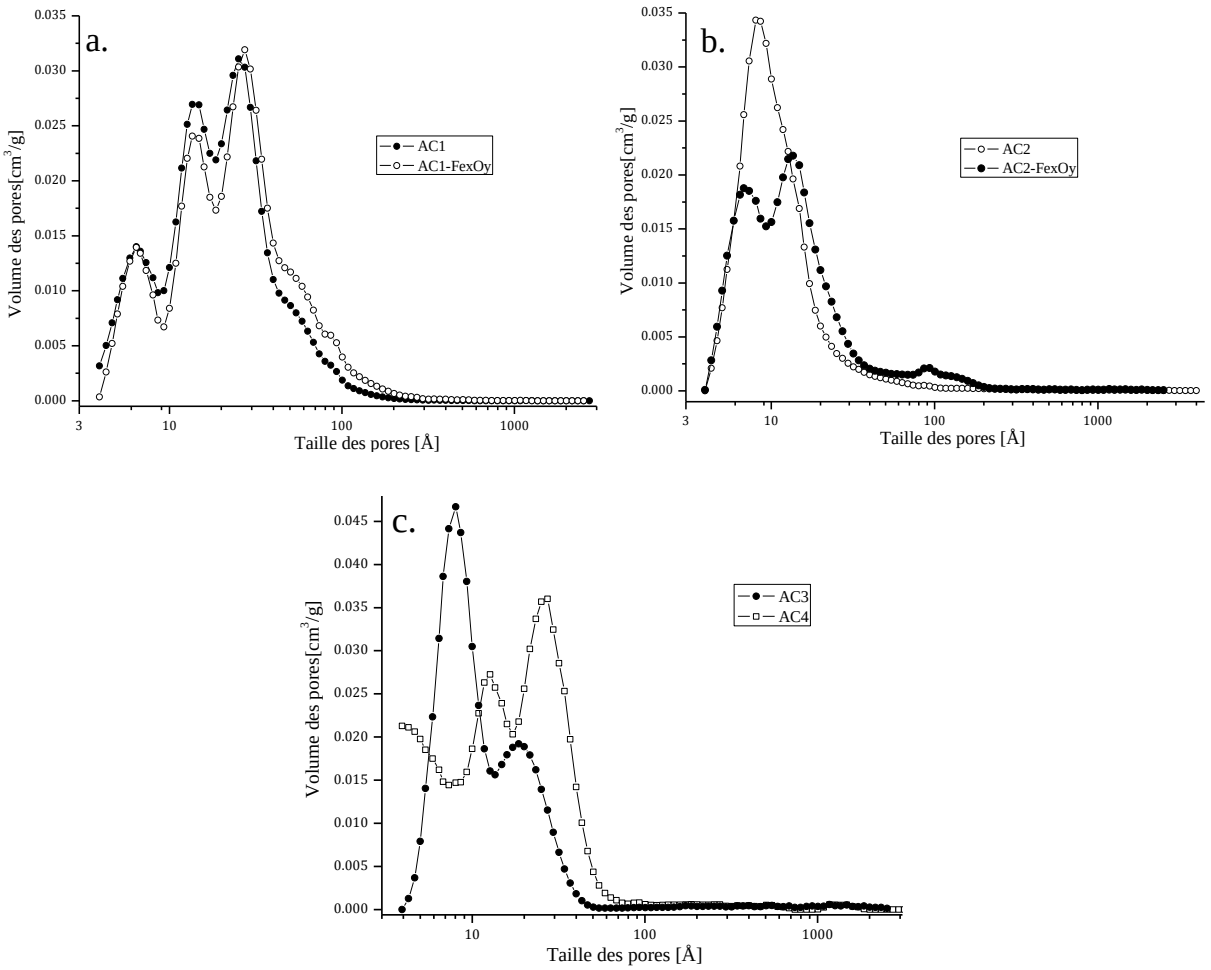


Figure 20: Isothermes d'adsorption (cercle rempli) et de désorption (cercle transparent) de l'azote des charbons activés avec a. H_3PO_4 et b. KOH

L’adsorption de l’azote sur les solides poreux se produit généralement dans l’ordre croissant de la taille des pores c’est-à-dire que les pores de diamètres petits sont remplis avant ceux de grand diamètre [219]. Ainsi, tous les charbons actifs montrent une forte adsorption de l’azote aux pressions relativement faibles $p/p_0 < 0,01$ traduisant la présence des micropores. Aussi, les isothermes d’adsorption d’azote des charbons actifs AC2 et AC3 présentent un plateau horizontal, presque parallèle à l'axe des abscisses aux pressions relativement élevées comparables aux isothermes de type I [94,220]. Selon la classification de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (UICPA), l’isotherme de type I est obtenue avec des matériaux microporeux, les charbons actifs AC2 et AC3 sont donc essentiellement composés de micropores.

L’augmentation progressive du volume adsorbé sur toute la gamme de pression p/p_0 observée pour les charbons actifs AC1 et AC4, pourrait être attribuée à la présence de mésopores. Aussi, la branche de désorption d’azote de l’isotherme du charbon actif AC1 a formé une boucle d’hystérésis de type H4 d’après la classification de l’IUPAC avec la courbe d’adsorption. Cette déviation de la branche de désorption de la courbe de l'isotherme d'adsorption peut être attribuée à la présence de pores de forme comparable au col d’une bouteille ou à la bouteille d'encre ou à des fissures dans les charbons actifs [205,221]. Rouquerol et al. (2003) rapporte que la boucle d’hystérésis H4 est souvent observée avec des adsorbants microporeux ayant des feuillets liés entre eux de façon plus ou moins rigide et entre lesquels peut se produire une condensation capillaire. L’isotherme d’adsorption d’azote du charbon actif AC4 est une combinaison du type I et IV [130,222]. Une faible boucle hystérésis a été aussi obtenue avec le charbon actif AC4 même si elle n’est pas visible sur cette figure.

La distribution de la taille des pores, déterminée par la méthode DFT, des charbons actifs AC1 (Figure 21a) et AC4 (Figure 21c) montre que leur texture poreuse est hétérogène avec trois différents pics respectivement observés à 6, 14, 26 Å et à 4, 12, 26 Å. Les charbons actifs AC2 (Figure 21b) et AC3 (Figure 21c) présentent une porosité majoritairement microporeuse avec des pics maximums situés dans la gamme des micropores, inférieure à 20 Å.



*<u>Figure 21</u>**:** Distribution de la taille des pores des charbons actifs et des catalyseurs carbonés*

La surface spécifique, le volume des pores et le pourcentage des micro- et mésopores des charbons actifs AC1, AC2, AC3, AC4 et des matériaux composites AC1_FexOy, AC2_FexOy sont présentés dans le Tableau 13.

<u>Tableau 13</u>: Caractéristiques texturales des charbons actifs et catalyseurs carbonés

Echantillon	BET Surface spécifique [$m^2\ g^{-1}$]	p/p° = 0,99 Volume des pores [$cm^3\ g^{-1}$]	DFT % micropore	DFT % mésopore	BJH % mésopore
AC1	1 236	0,723	51	49	53
AC2	1 195	0,525	90	10	15
AC3	1 525	0,712	82	16	32
AC4	1 574	0,903	56	43	49
AC1_FexOy	1 115	0,723	45	55	60
AC2_FexOy	983	0,482	81	19	34

La surface spécifique des charbons actifs préparés par activation avec du KOH, AC3 et AC4, est plus élevée que celle des charbons activés avec H_3PO_4. Il est bien connu que la préparation de matériaux carbonés par activation du KOH conduit généralement à de grandes surfaces spécifiques pouvant aller à plus de 2000 m^2 g^{-1} [223]. Aussi, AC3 et AC4 ont été préparés à une température de pyrolyse plus élevée que AC1 et AC2. Le Tableau 13 montre clairement que les charbons actifs AC2 et AC3 contiennent à plus de 90% et 82% de micropores. Les charbons actifs AC1 et AC4 contiennent des micropores, mais aussi des mésopores à hauteur de 50%. La présence de mésopores et de micropores à pourcentage presque égal dans les charbons actifs AC1 et AC4, confirme le caractère hétérogène de leur texture poreuse.

Ce tableau montre aussi les détails des changements dans la texture poreuse des charbons actifs après insertion du fer et pyrolyse. Une diminution de la surface spécifique respectivement de 10% pour le charbon actif AC1 et 18% pour le charbon actif AC2 a été observée après insertion du fer. Cette diminution peut être attribuée au blocage des pores par certaines particules d'oxyde de fer. Aussi, la quantité de mésopores dans les charbons actifs a augmenté tandis que celle des micropores a diminué avec le dépôt des oxydes de fer. Cette tendance est plus faible pour le charbon actif AC1 (le pourcentage de mésopores est passé de 49 à 55%) et est plus accentuée pour le charbon actif AC2 (de 10 à 19 %).

Afin de mieux comprendre les changements liés au processus d'insertion des oxydes de fer et de connaître la localisation de ces derniers, une comparaison entre la distribution de la taille des pores des charbons actifs AC et des catalyseurs ACn-FexOy est nécessaire. AC1 et le catalyseur associé AC1-FexOy sont caractérisés par une porosité relativement similaire, avec des tailles de pores similaires (Figure 21a). Seulement une faible diminution du volume micro et mésoporeux a été remarquée après insertion du fer. Dans le cas du charbon actif AC2 (Figure 21b), de nouveaux mésopores (pic à 100 Å) ont été créés au cours du processus d'élaboration du matériau composite AC2-FexOy. Le volume des micropores de taille inférieure à 100 Å a aussi diminué, suggérant une localisation des particules d'oxydes de fer dans ces micropores. On peut en déduire que les oxydes de fer ont été déposés beaucoup plus dans les micropores. Ces modifications des propriétés texturales semblent indiquer un élargissement des plus petits pores dû aux NOx dégagés lors de la décomposition des précurseurs nitrate [224,225]. Cet élargissement est plus prononcé pour le charbon actif AC2 parce qu'il a été élaboré à 400 °C et la pyrolyse après imprégnation avec le nitrate de fer est effectuée à la même température. Cependant, le traitement thermique après imprégnation avec le nitrate de fer a un effet minimal sur la porosité du charbon actif AC1 parce qu'il a été lui-même élaboré à 550 °C.

III.I.2. b. ***Morphologie***

La Figure 22 présente des images MEB de la surface externe des charbons activés avec de l'acide phosphorique et indique la présence de nombreux macropores.

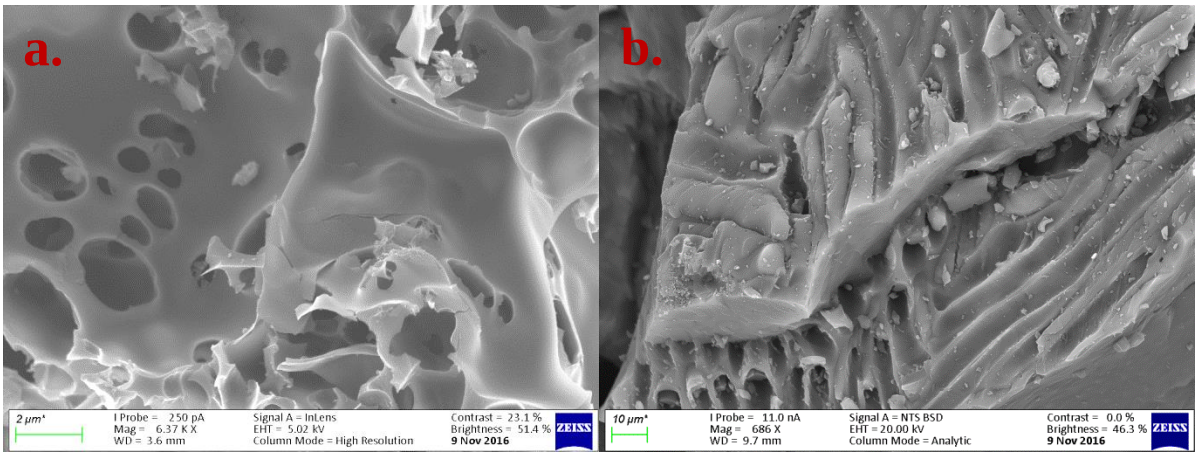


Figure 22: Images MEB du charbon activé avec H_3PO_4

Cette texture poreuse bien développée est le résultat de l'activation chimique à travers deux processus : la décomposition de la matrice des coques de balanites par l'imprégnation et l'évaporation des goudrons pendant le traitement thermique [202]. En effet, à température élevée, l'acide phosphorique en excès peut être converti en acide pyrophosphorique ($H_4P_2O_7$) par condensation et déshydratation. Le chauffage prolongé peut conduire à la formation de l'acide poly phosphorique ($H_{n+2}P_nO_{3n+1}$) et du P_2O_5 qui se volatilise autour de 580-585 °C [226]. Aussi, l'acide phosphorique semble jouer le rôle de catalyseur acide en favorisant les réactions de clivage de liaisons faiblement reliées, conduisant à des réactions de déshydratation et d'élimination qui libèrent des produits volatils tels que l'eau, les dérivés du furane et le lévoglucosan [227,228].

Il a également été montré que H_3PO_4 conduit à la formation de ponts phosphate et polyphosphate qui relient les fragments de biopolymères réticulés, évitant la contraction du matériau par effet de température [229]. Une théorie largement acceptée sur l'évolution de la structure des pores des charbons activés à H_3PO_4 est que les résidus des produits chimiques issus de l'activation et carbonisation du précurseur lignocellulosique après leur lavage entraînent la formation de porosité, en particulier de la microporosité [230]. Les pores observés sont sous forme de cavités réparties sur la surface (Figure 22a). Les pores à fentes et fissures existent également dans les charbons actifs AC1 (Figure 22b). La présence de ces pores à fentes pourrait être à l'origine de la boucle d'hystérésis observée sur l'isotherme au cours de l'analyse d'adsorption / désorption d'azote [221].

La Figure 23 présente des images MEB du charbon actif AC4 préparé par activation avec de l'hydroxyde de potassium.

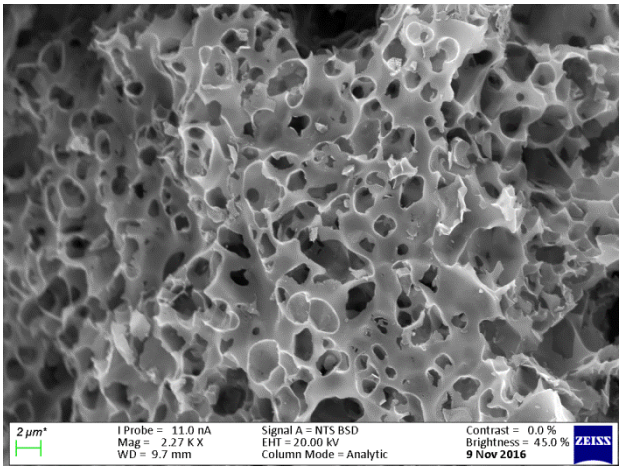


Figure 23: Image MEB du charbon activé avec KOH

La surface externe du charbon actif AC4 est remplie de cavités avec une structure macroporeuse bien développée. La formation de ces cavités résulte de l'élimination des principaux composants des matières premières et de l'hydroxyde de potassium au cours du processus d'activation [231]. Le matériau lignocellulosic imprégné de KOH peut se transfrormer en char et en K_2O sous l'action de la pyrolyse. Le CO_2 reagit avec le potassium produisant du carbonate de potassium (K_2CO_3). Le potassium métallique libéré au cours du processus d'activation et le K_2CO_3 s'intercalent dans la matrice carbonée entrainant l'élargissement de l'espace entre les couches atomique de carbones. Aussi, le potassium métallique peut réagir avec le char produisant des micropores sous l'action de la pyrolyse [232]. L'élimination des produits chimiques laissés dans l'échantillon carbonisé par lavage augmente la porosité dans la structure du charbon actif [233]. Aussi, le nombre de pores sur ce cliché MEB (Figure 23) semble plus élevé comparativement aux images MEB du charbon activé avec H_3PO_4 (Figure 22). Jibril et al. ont trouvé que l'imprégnation au KOH a permis de développer plus de pores que l'imprégnation au H_3PO_4 pour des AC préparés à 600 °C à partir des tiges du dattier [234]. Ainsi, l'activation au KOH provoquerait une déstructuration plus importante de la biomasse par rapport à l'activation avec du H_3PO_4 [235]. La présence des macropores sous forme de cavités à la surface des différents charbons actifs peut être favorable à l'alimentation des micro et mésopores durant l'adsorption (i) du fer au cours du processus de synthèse des catalyseurs et (ii) des molécules de BM lors des tests d'élimination du colorant modèle.

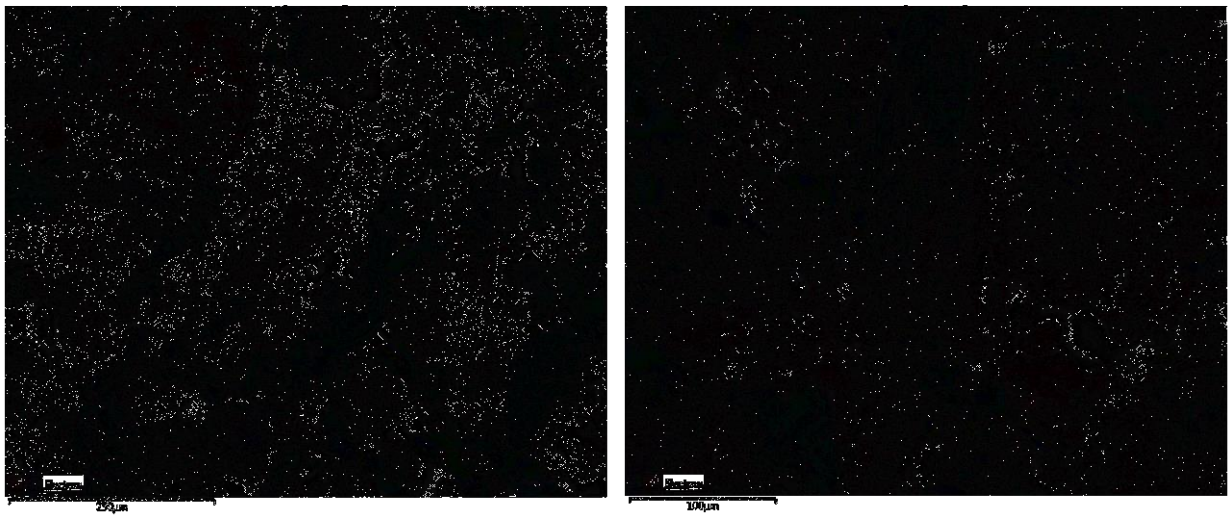
La composition élémentaire semi-quantitative des charbons actifs AC3 et des catalyseurs ACn-FexOy a été révélée par les analyses EDS. Tous les échantillons sont principalement constitués de carbone, d'oxygène, et de fer à des proportions variées (Tableau 14 et annexe 4).

Tableau 14: Compositions élémentaires des catalyseurs ACn-FexOy issus des spectres EDS

Echantillon / Element wt%	AC1-FexOy	AC2-FexOy	AC3-FexOy	AC4-FexOy	AC4
C	64,67	54,32	70,84	72,35	75,96
O	27,93	31,09	24,95	25,05	23,79
P	1,34	0,91	0	0	0
K	0,02	0	0,23	0,29	0,16
Fe	6,04	13,68	3,97	2,31	0,1
Total:	100	100	100	100	100

Les catalyseurs issus des charbons actifs préparés par activation avec du H_3PO_4, AC1-FexOy et AC2-FexOy, contiennent du phosphore P tandis que ceux préparés par activation avec du KOH contiennent du potassium K. Ainsi, les espèces P et K introduites avec l'utilisation de H_3PO_4 et du KOH comme agent d'activation respectivement, sont restées dans les charbons actifs, même après leur lavage. Les catalyseurs basiques, AC3-FexOy et AC4-FexOy, présentent une proportion en éléments carbonés plus élevée que les catalyseurs acides probablement à cause de la température de pyrolyse plus élevée utilisée pour la biomasse imprégnée avec du KOH. La Figure 24 présente les images cartographiques de deux éléments, fer et carbone, contenus dans les catalyseurs ACn-FexOy et le charbon actif AC4.

a. b.



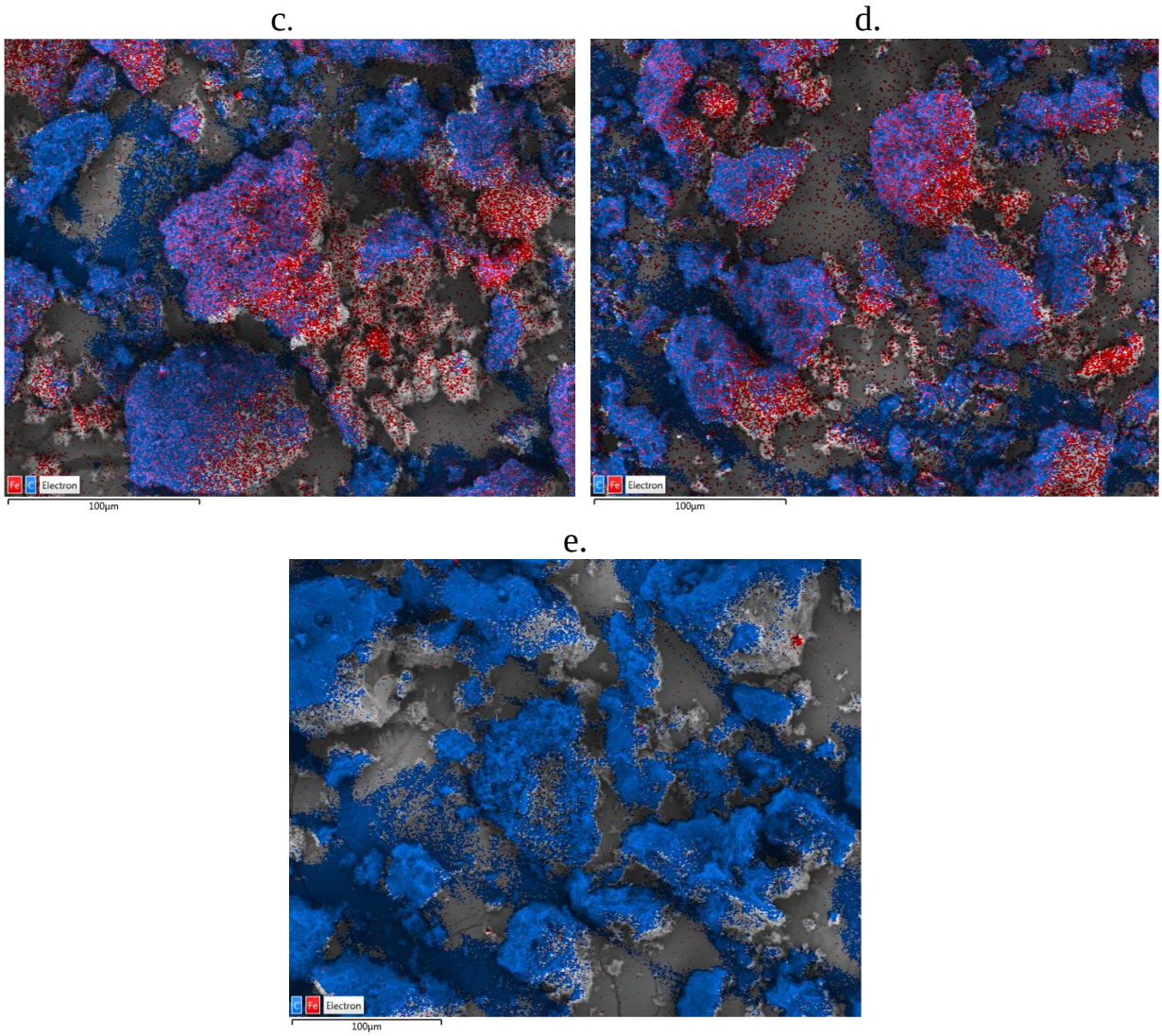


Figure 24: Cartographies EDS du catalyseur (a) AC1-FexOy, (b) AC2-FexOy, (c) AC3-FexOy et (d) AC4-FexOy

On note une bonne répartition des particules d'oxydes de fer et en taille fine à la surface des catalyseurs. La répartition des particules d'oxydes de fer semble plus homogène à la surface du catalyseur AC1-FexOy que des autres catalyseurs. La proportion de fer dans les échantillons trouvée par EDS confirme cette hypothèse. En effet, le pourcentage massique de fer détecté par EDS sur cette partie de l'échantillon du catalyseur AC1-FexOy (6,04%) est sensiblement égal au ratio d'imprégnation de fer utilisé pendant le processus de synthèse des catalyseurs ACn-FexOy, mais pour le catalyseur AC2-FexOy (13%) il est supérieur. Les particules d'oxydes de fer seraient donc réparties de façon quasi homogène pour AC1-FexOy, mais de manière hétérogène avec des zones plus riche que d'autres pour AC2-FexOy. Ce pourcentage massique de fer détecté par EDS des échantillons des catalyseurs basiques AC3-FexOy et AC4-FexOy, est plus faible que le ratio d'imprégnation de fer utilisé pour leur

synthèse. Ainsi, la zone sondée est moins riche en fer que la moyenne ce qui indique une répartition non homogène du fer pour ces catalyseurs AC3-FexOy et AC4-FexOy à l'instar de AC2-FexOy. La cartographie EDX du charbon actif AC4 montre qu'il n'existe pratiquement pas de fer dans cet échantillon (Figure 24e).

III.I.2. c. ***Fonctions de surface***

Le spectre IRTF des coques de balanites utilisées comme précurseur du charbon actif dans cette étude la Figure 25.

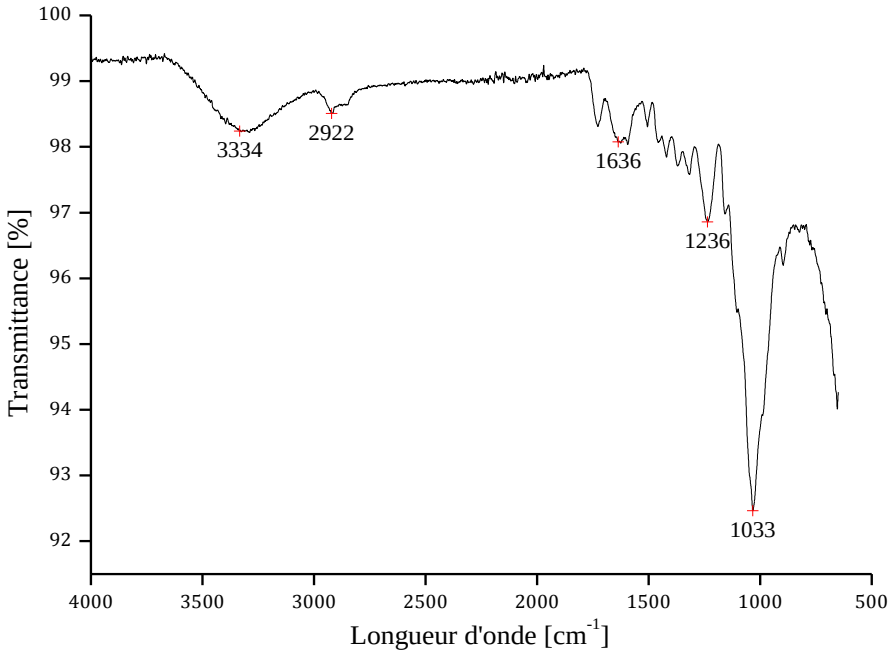


Figure 25: Spectre IRTF d'un échantillon de 212-400 µm des coques de Balanites aegyptiaca

Ce spectre IRTF reflète la structure lignocellulosique des coques de balanites. Les pics enregistrés à 3334, 2922, 1636 1236, et 1033 cm^{-1} peuvent être attribués aux vibrations O-H dans les groupes hydroxyles impliqués dans les liaisons hydrogène, C-H dans les groupes méthyle et méthylène, C = C dans les cycles aromatiques et C-O dans les groupes R-OH des alcools respectivement. Les coques de balanites sont principalement composées de cellulose, d'hémicellulose et de lignine [236]. La cellulose et l'hémicellulose contiennent la majorité des groupes oxygénés présents dans les matériaux lignocellulosiques tandis que la lignine est caractérisée par des groupes aromatiques [237]. Le spectre des coques de balanites est relativement semblable au spectre de plusieurs matériaux lignocellulosiques utilisé comme précurseur de charbon actif rapporté dans la littérature [221,232,238]. La liaison hydrogène O-H responsable du pic à 3334 cm^{-1}est probablement due à l'eau adsorbée contenue dans les coques de balanites.

La Figure 26 présente le spectre IRTF du charbon AC1 avec cinq faibles pics enregistrés à 2101, 1829, 1540 et 970 cm^{-1}.

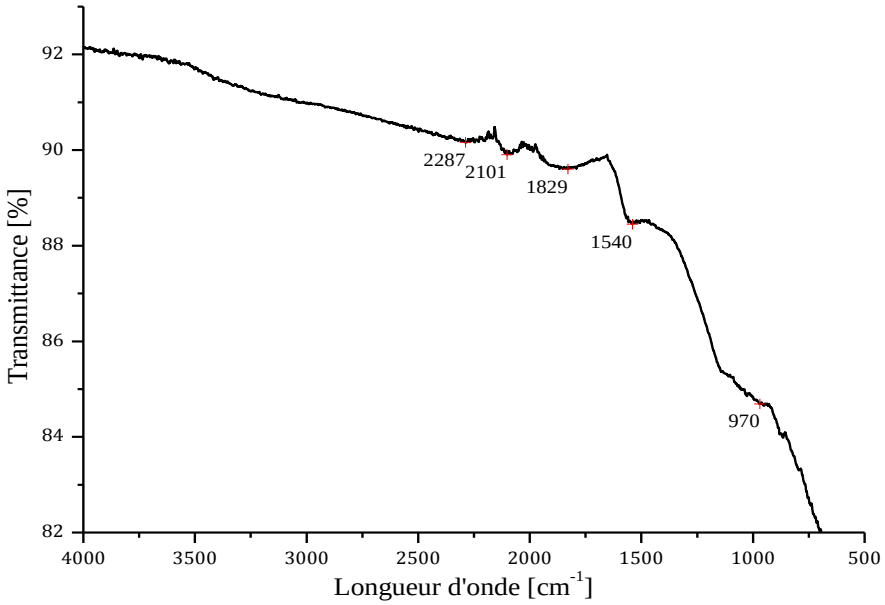


Figure 26: Spectre IRTF du charbon actif AC1

Plusieurs changements structuraux ont eu lieu durant l'élaboration du charbon actif AC1 lorsqu'on compare son spectre IRTF à celui des coques de balanites (Figure 25). En effet, des pics à 3334 cm^{-1} et 2922 cm^{-1} dus aux liaisons O-H et C-H ont disparu et de nouveaux pics à 2101 cm^{-1} et 1540 cm^{-1} sont apparues suite à la carbonisation et l'activation. L'eau adsorbée contenue dans les coques s'évapore durant la carbonisation d'où l'absence du pic à 3334 cm^{-1} sur le spectre de AC1 [231]. La disparition du pic des liaisons C-H (2922 cm^{-1}) sur le spectre AC1 pourrait être due à la décomposition des liaisons C-H pour former de nouvelle liaison C-R. Les pics enregistrés à 2101 cm^{-1} et 1540 cm^{-1} peuvent être attribués aux cycles aromatiques C=C qui apparaissent aussi dans le spectre des coques de balanites, mais à une intensité plus faible dans le spectre AC1. Bien que l'acide phosphorique puisse favoriser les réactions de réticulation et d'aromatisation de matière carbonée à basse température (< 300 °C), ici la diminution de l'aromatisation peut être liée à l'effondrement des anneaux aromatiques à température élevée [239]. Cet effondrement pourrait expliquer la faible intensité de ces pics. Le pic à 1829 cm^{-1} peut être attribué au groupe carbonyle C=O. Toutefois, la disparition ou la diminution de certains pics est peut être liée au cristal d'ATR en diamant utilisé pour ces analyses. En effet, la différence entre l'indice de réfraction du diamant et celui du charbon actif riche en carbone est probablement plus faible que celle avec les coques de balanites. La résolution du spectre IRTF-ATR du charbon actif peut être plus faible que pour la biomasse dans ces conditions.

Le spectre IRTF du charbon actif AC2 représenté sur la Figure 27 montre des pics autour de 2106, 1567, 1164 et 879 cm^{-1} similaires à ceux enregistrés sur le spectre du charbon actif AC1.

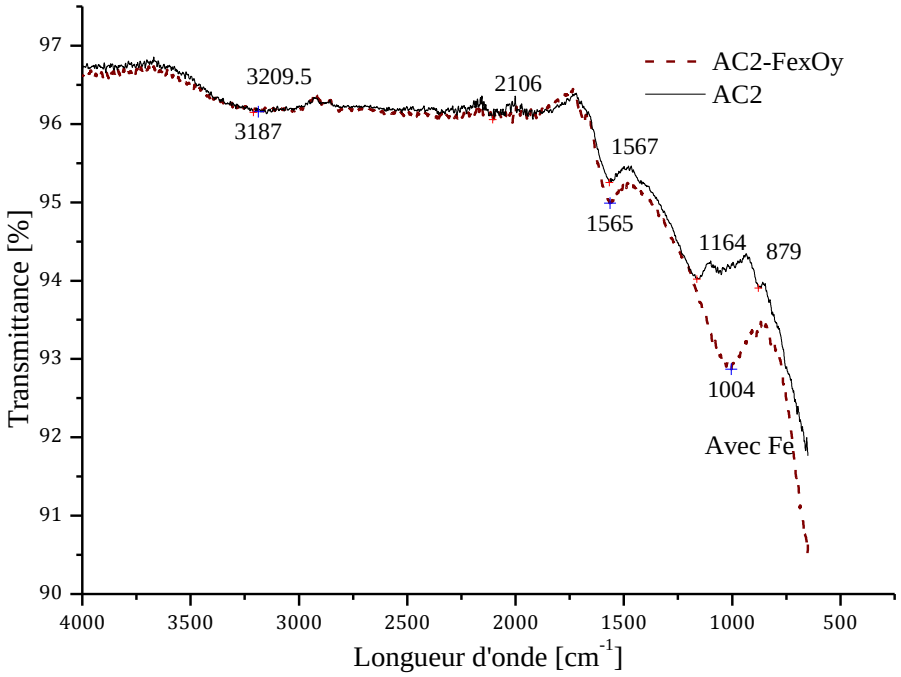


Figure 27: Spectres IRTF du charbon actif AC2 et du catalyseur AC2-FexOy

L'intensité des pics sur le spectre du charbon actif AC2 est plus élevée comparativement à ceux du spectre du charbon actif AC1. Aussi, la bande large observée autour de 3210 cm^{-1} généralement attribuée aux vibrations – OH des groupes hydroxyles et de l'eau adsorbée n'a pas disparu comme sur le spectre du charbon actif AC1. La disparition de ce pic et l'intensité faible des pics dans l'échantillon AC1 indiquent une carbonisation et une activation plus complète pour AC1 que pour AC2 [240,241] et reflètent les conditions d'élaboration des charbons actifs. En effet, le charbon actif AC1 a été préparé à 550 °C avec un ratio d'imprégnation de 1 tandis que AC2 a été préparé à 400 °C avec un ratio d'imprégnation de 0,5. Les pics enregistrés dans la région 1300 - 750 cm^{-1}, enregistrés en AC1 et AC2, sont fréquemment observés pour les charbons activés avec de l'acide phosphorique et sont attribués à la présence de groupes contenant du phosphore tels que les liaisons P = O dans un ester phosphorique, O-C dans P-O-C ou P = OOH [242]. Ceci est en accord avec les résultats des analyses EDS qui indiquent la présence du phosphore sur les charbons actifs préparés par activation avec du H_3PO_4. Ainsi, l'acide phosphorique peut entrainer la rupture de nombreuses liaisons aliphatiques et aromatiques présentes dans le précurseur, mais conduit également à la formation de nouveaux polymères phosphatés.

La Figure 27 présente aussi le spectre IRTF du catalyseur AC2-FexOy. Il n'y a pas eu de modifications significatives dans la structure chimique du matériau après insertion du fer puisque les deux spectres sont superposables sur la plage de longueur d'onde de 1250 à 4000 cm^{-1}. Ce constat a aussi été relevé par Altıntıg et al [243]. Toutefois, un nouveau pic est remarqué à 1004 cm^{-1}. Il a été rapporté dans la littérature que le pic dominant de la lépidocrocite γ-FeOOH se produirait autour de 1020 cm^{-1}. Il y a un chevauchement entre les pics des produits phosphatés sur le spectre AC2-FexOy et le pic présumé de γ-FeOOH [244,245].

Les spectres des charbons actifs AC3 et AC4, comme l'indique la Figure 28 présentent des pics de faible intensité. Ils contiennent probablement plus de carbone que les charbons actifs AC1 et AC2 à cause de leur température de carbonisation de 800 °C. De ce fait, la différence entre l'indice de réfraction du cristal d'ATR en diamant et celui des charbons actifs riches en carbone serait très faible. Toutefois, il a été rapporté que les groupes de surface oxygénés et aliphatiques se décomposent avec la température de carbonisation [206,231]. La température d'activation des charbons actifs AC3 et AC4 est de 800 °C. Les pics enregistrés autour de 1483 et 2285 cm^{-1} pour AC3 puis à 1561 et 2290 cm^{-1} pour AC4 sont attribués aux vibrations des noyaux aromatiques comme dans le cas des charbons actifs AC1 et AC2.

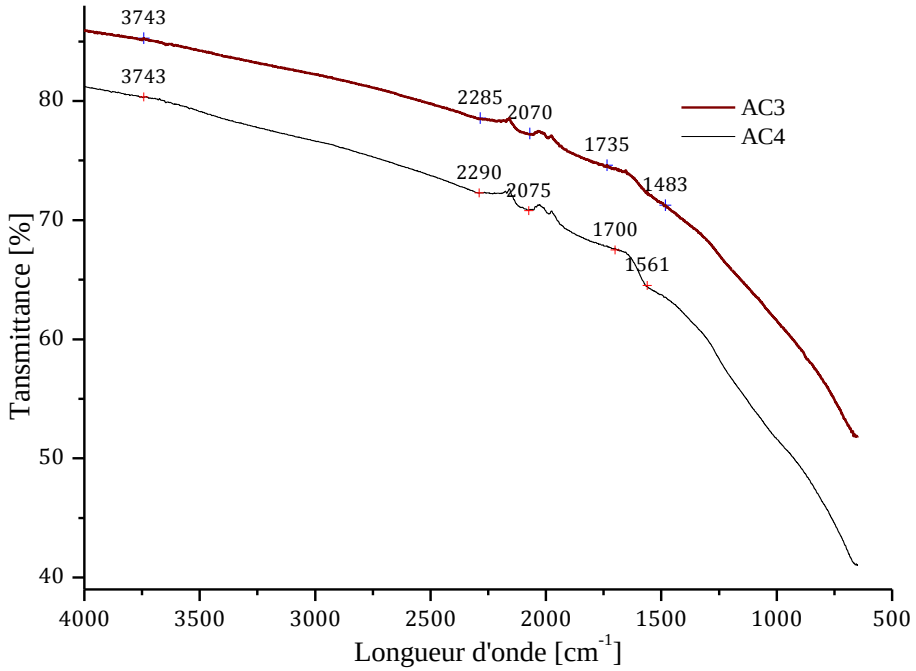
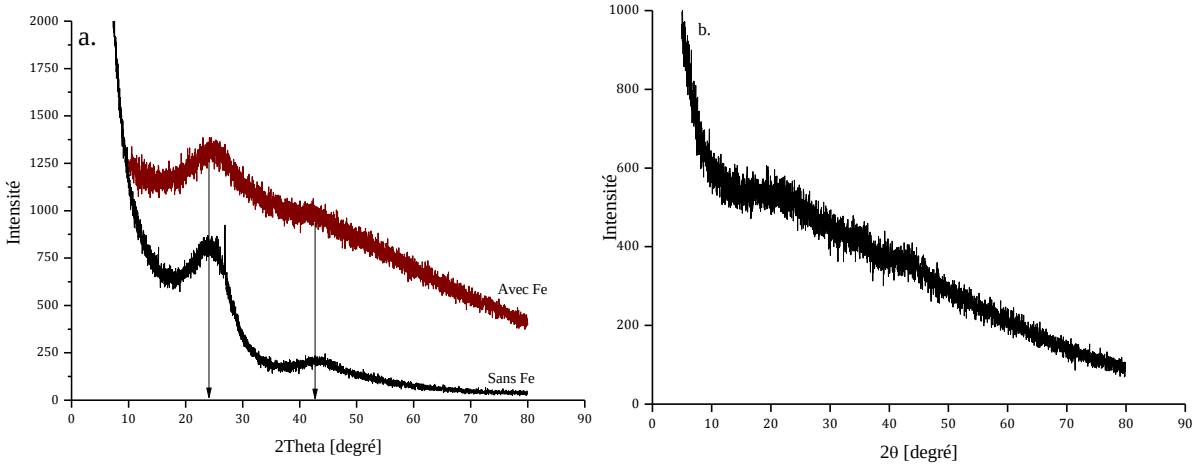


Figure 28: Spectres IRTF des charbons actifs AC3 et AC4

III.I.2. d. ***Structure cristalline***

Les diagrammes DRX des catalyseurs AC1-FexOy et AC3-FexOy sont représentés sur la Figure 29 avec une comparaison des diagrammes DRX du charbon actif AC1 et du catalyseur AC1-FexOy.



*<u>Figure 29</u>**:** Spectre DRX de a. AC1, AC1_FexOy et b. AC3-FexOy*

Les pics observés à 2ɵ égal à 22 et à 44 correspondent à ceux d'un matériau carboné comme le charbon actif. Ces pics autour de 22 ° et 44 ° peuvent être attribués à la réflexion des plans (002) et (100), respectivement [246,247]. Le pic (002) indique la structure d'empilement des couches aromatiques, tandis que le pic (100) indique les structures en nid d'abeille formées par des carbones [248,249]. Ce résultat est en accord avec les clichés MEB de ces charbons actifs (Figure 22 et Figure 23). Aucun pic significatif lié aux phases de fer n'a été enregistré sur le diagramme DRX des catalyseurs ACn-FexOy. Ce fait pourrait indiquer une distribution uniforme du fer sur le charbon actif et des tailles de particules d'oxyde de fer très petites de l'ordre du nanomètre. Duarte et al. ont trouvé un résultat similaire dans la caractérisation par DRX d'un matériau composite Fe/charbon actif synthétisé par imprégnation humide d'un charbon actif avec du nitrate de fer. Ils n'ont pas observé de pics d'oxyde de fer pour l'imprégnation avec du nitrate de fer tandis que des pics de Fe_2O_3 ont été enregistrés pour le même charbon actif imprégné avec de l'acétate ou du sulfate de fer pour un même ratio d'imprégnation de 7% [145,224,250]. D'autre part, en raison de l'effet important de fluorescence sur les diagrammes de diffraction des catalyseurs ACn-FexOy, il est possible que les oxydes ou hydroxydes de fer soient présents dans les échantillons, mais à de petites tailles (< 50 nm) [251].

Quatre catalyseurs à base de charbons actifs ACn-FexOy, de textures poreuses et de fonctions de surface différentes ont été élaborés. Deux des catalyseurs sont issus de deux charbons actifs préparés par activation avec du KOH et les deux autres de deux charbons actifs préparés par activation avec H_3PO_4. Les fonctions de surface, la cristallinité des quatre catalyseurs ont pu être définis aussi bien qu'une observation microscopie de leur surface même si la texture poreuse des deux catalyseurs issus de charbons actifs préparés par activation avec H_3PO_4 seuls a pu être déterminée. Cette caractérisation des différents catalyseurs a révélé qu'aucun changement notable ne s'est produit au cours du processus d'insertion du fer. Les images MEB montrent la présence d'agglomérats de fer à la surface des catalyseurs même si la structure cristalline de ceux-ci n'a pas pu être appréciée, compte tenu de l'absence de pic d'oxyde de fer sur les spectres DRX.

III.II Etude des performances des catalyseurs Acn-FexOy

Les performances des catalyseurs ACn-FexOy, synthétisés et caractérisés, ont été testées dans cette partie, aussi bien en absence (adsorption) qu'en présence (procédé Fenton) du peroxyde d'hydrogène pour l'élimination du BM. L'objectif étant d'étudier l'influence de la texture poreuse et de la structure des catalyseurs sur leurs performances d'élimination du BM. L'élimination du BM au cours du temps a été examinée, mais aussi, une attention particulière a été accordée à la dégradation de la molécule ainsi qu'à la quantité de fer lixivié en solution à l'issue de chaque test. Enfin, un schéma du mécanisme d'élimination probable du BM par Fenton hétérogène en utilisant ces catalyseurs ACn-FexOy a été proposé.

III. II. 1. Tests préliminaires avec l'eau oxygénée

L'élimination du BM par H_2O_2 sans catalyseur a été étudiée et représentée sur la Figure 30.

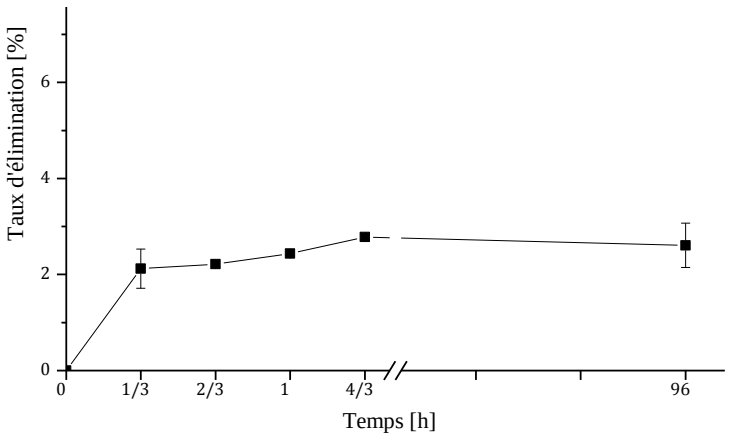


Figure 30: Cinétiques d'élimination du BM par H_2O_2 pendant quatre jours mesurée à 291 nm

Conditions opératoires: $[BM]_i$ =60 mg L^{-1}, $[H_2O_2]$ = 40 mg L^{-1}, pH = 3, vitesse d'agitation = 230 trs/min

Le taux d'élimination du BM était faible même au bout de quatre jours de réaction : respectivement de 2,60 et 4,49 % aux longueurs d'onde 291 et 661 nm. Il est connu que le potentiel d'oxydation de H_2O_2 est faible comparativement aux potentiels d'oxydation des radicaux hydroxyles (HO°, HO_2°...). Aussi, Katafias et al. [252] affirme que le H_2O_2 n'est pas efficace pour l'oxydation du BM dans un milieu acide même s'il est utilisé à une concentration élevée.

III. II. 2. Elimination du bleu de méthylène par le processus d'adsorption sur les catalyseurs ACn-FexOy

La capacité d'élimination du BM des catalyseurs par le procédé d'adsorption a été évaluée. La Figure 31 montre les résultats issus des cinétiques d'adsorption du BM sur les quatre catalyseurs à base de charbons actifs.

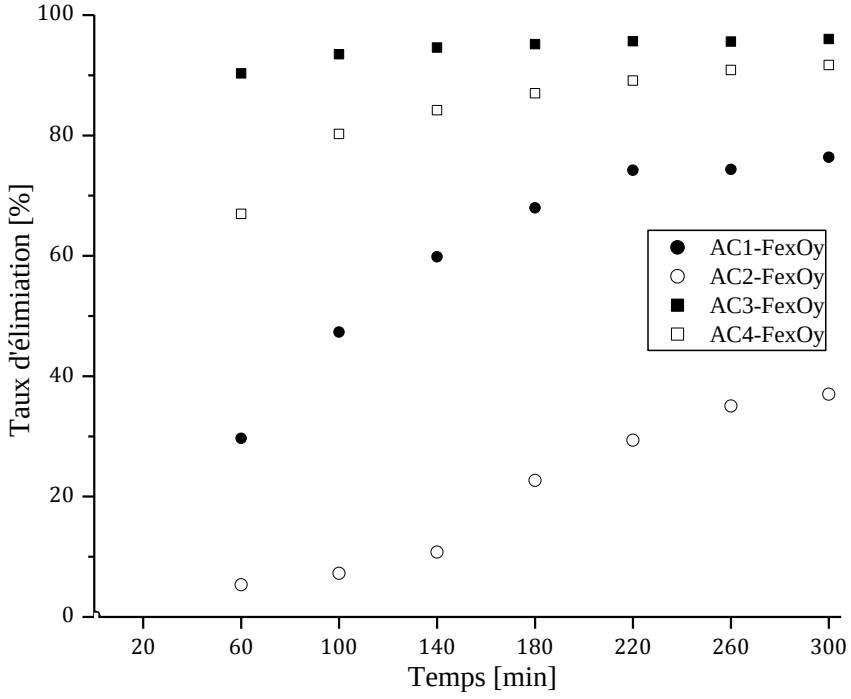


Figure 31: Capacités d'adsorption du BM sur les catalyseurs ACn-FexOy en 300 min calculées à 291 nm au spectrophotomètre.

Conditions opératoires: $[Cat]_i$ = 0,8 g L^{-1}, $[BM]_i$ =180 mg L^{-1}, pH = 3, vitesse d'agitation = 230 trs/min

La capacité d'adsorption du BM des catalyseurs évolue dans le sens suivant : AC3-FexOy > AC4-FexOy > AC1-FexOy > AC2-FexOy. Tous les catalyseurs ACn-FexOy ont présenté une bonne capacité d'adsorption du polluant. Et pourtant, le processus d'adsorption devrait être défavorisé par l'effet de la répulsion électrostatique entre la surface des catalyseurs chargée positivement et le colorant cationique BM. En effet, pour les tests d'adsorption les valeurs des

pH initiaux utilisé et les pH finaux mesurés sont sensiblement égales à 3 et à 5, respectivement. Ainsi, la plage de pH des solutions traitées dans cette étude est inférieure au point de charge nulle (pHpcz) des catalyseurs ACn-FexOy (> 5). La surface des catalyseurs ACn-FexOy est donc chargée positivement dans ces conditions (pH < pHpcz) [253]. Ainsi, des interactions, autre qu'électrostatiques ont entraîné l'adsorption du BM sur les catalyseurs. Les catalyseurs basiques AC3-FexOy et AC4-FexOy ont mieux éliminé le BM par adsorption que les catalyseurs acides AC1-FexOy et AC2-FexOy. En effet, Faria et al. [254], Qian et al. [255], Pereira et al. [256] et Reffas et al. [257] ont montré que les charbons actifs basiques présentent de meilleures performances pour l'adsorption du BM que les charbons actifs acides malgré leur surface spécifique égale. Ce résultat a été attribué aux interactions dispersives entre les électrons π délocalisés à la surface des charbons actifs basiques et les électrons conjugués libres des molécules du colorant (cycles aromatiques et –N = N– ou –N = C – C = C– liaisons).

Dans la littérature, il est dit que les charbons basiques sont caractérisés par un contenu élevé de sites riches en électrons sur leurs plans basaux, électrons π délocalisés dans les couches de graphène. La capacité d'adsorption élevée des catalyseurs basiques pourrait également être justifiée par leur surface spécifique élevée. En effet, les charbons actifs basiques AC3 et AC4 ont une surface spécifique plus élevée que les charbons actifs acides AC1 et AC2. Ainsi, si les catalyseurs AC3-FexOy et AC4-FexOy ont une surface spécifique voisine de celle de leurs supports AC3 et AC4, on pourrait affirmer qu'ils disposent d'un nombre plus élevé de sites d'adsorption que les catalyseurs acides.

Les capacités d'adsorption des catalyseurs basiques AC3-FexOy et AC4-FexOy sont très proches, ce qui ne permet pas de tirer une conclusion sur l'effet de la taille des pores sur l'adsorption du BM dans le cas des catalyseurs « basiques ». Toutefois, la cinétique d'adsorption du BM est plus rapide dans le cas du catalyseur AC3-FexOy majoritairement microporeux que le catalyseur AC4-FexOy qui contient près de 50% de mésopores. Le charbon actif AC3 contient 16 ou 32 % de mésopores calculés par la méthode DFT ou BJH, respectivement. Une augmentation des mésopores des charbons actifs acides AC1 et AC2 a été notée suite à leur fonctionnalisation (imprégnation du fer et traitement thermique), lors de la synthèse des catalyseurs AC1-FexOy et AC2-FexOy (section III.I.2. a). En supposant que cette même augmentation se produit dans le cas des charbons actifs basiques, les catalyseurs AC3-FexOy et AC4-FexOy contiendraient un pourcentage de mésopores calculé par la

méthode BJH respectivement de 51% et 56%. Ainsi, cette distribution de la taille des pores comparables des catalyseurs « basiques » justifierait leur capacité d'adsorption du BM proche.

La porosité semble être un paramètre moins influent sur l'adsorption du BM quand on compare ces deux catalyseurs. En ce qui concerne les catalyseurs acides, la cinétique d'adsorption du BM sur le catalyseur AC1-FexOy des mésopores à hauteur de 50% est plus rapide comparativement au catalyseur AC2-FexOy qui contient majoritairement des micropores. La présence de mésopores dans le catalyseur AC1-FexOy a donc amélioré l'adsorption du BM. Le BM a en réalité une taille moléculaire relativement grande avec des dimensions en longueur et en largeur de 1,6 et 0,7 nm [258,259]. Altenor et al. [117] ont rapporté dans leur étude portant sur l'adsorption du BM et du phénol sur des charbons actifs préparés par activation avec du H_3PO_4 à partir de racines de vétiver que les mésopores favorisent nettement l'adsorption du BM contrairement aux micropores.

Des tests de désorption ont été effectués afin d'étudier le mécanisme qui régit le processus d'adsorption du colorant BM. Une première série de tests de désorption des catalyseurs récupérés à l'issue des tests d'adsorption a été effectuée en utilisant de l'eau distillée simple comme décrit au premier paragraphe de la section II. II. 1. Aucun changement de la coloration de l'eau n'est observée à l'œil nu à la fin de ces tests de désorption. Une deuxième série de tests de désorption, en utilisant comme solvant de l'acide chlorhydrique, est donc effectuée sur les catalyseurs issus de nouveaux tests d'adsorption du BM. Cette deuxième série de tests de désorption effectuée par lavage à l'acide a conduit à des taux de désorption faibles. L'adsorption du BM sur les catalyseurs ACn-FexOy est donc un processus difficilement réversible et s'est faite en grande partie via des liaisons probablement de nature chimique entre le colorant BM et les catalyseurs [24,260].

La Figure 32 présente également, les chromatogrammes des échantillons prélevés au bout de 15 heures de réaction d'adsorption du BM sur les catalyseurs ACn-FexOy mesurés à la longueur d'onde de 291 nm. Un seul pic identifiable au pic du bleu de méthylène est enregistré sur les chromatogrammes obtenus pour les catalyseurs « acides » AC1-FexOy et AC2-FexOy confirmant bien l'adsorption du BM (Figure 32b). Les chromatogrammes obtenus pour les catalyseurs basiques AC3-FexOy et AC4-FexOy quant à eux présentent un nouveau pic en plus de celui du BM (Figure 32c). Ce nouveau pic peut être attribué à certains produits désorbés au cours du test d'adsorption compte tenu du temps de réaction relativement long.

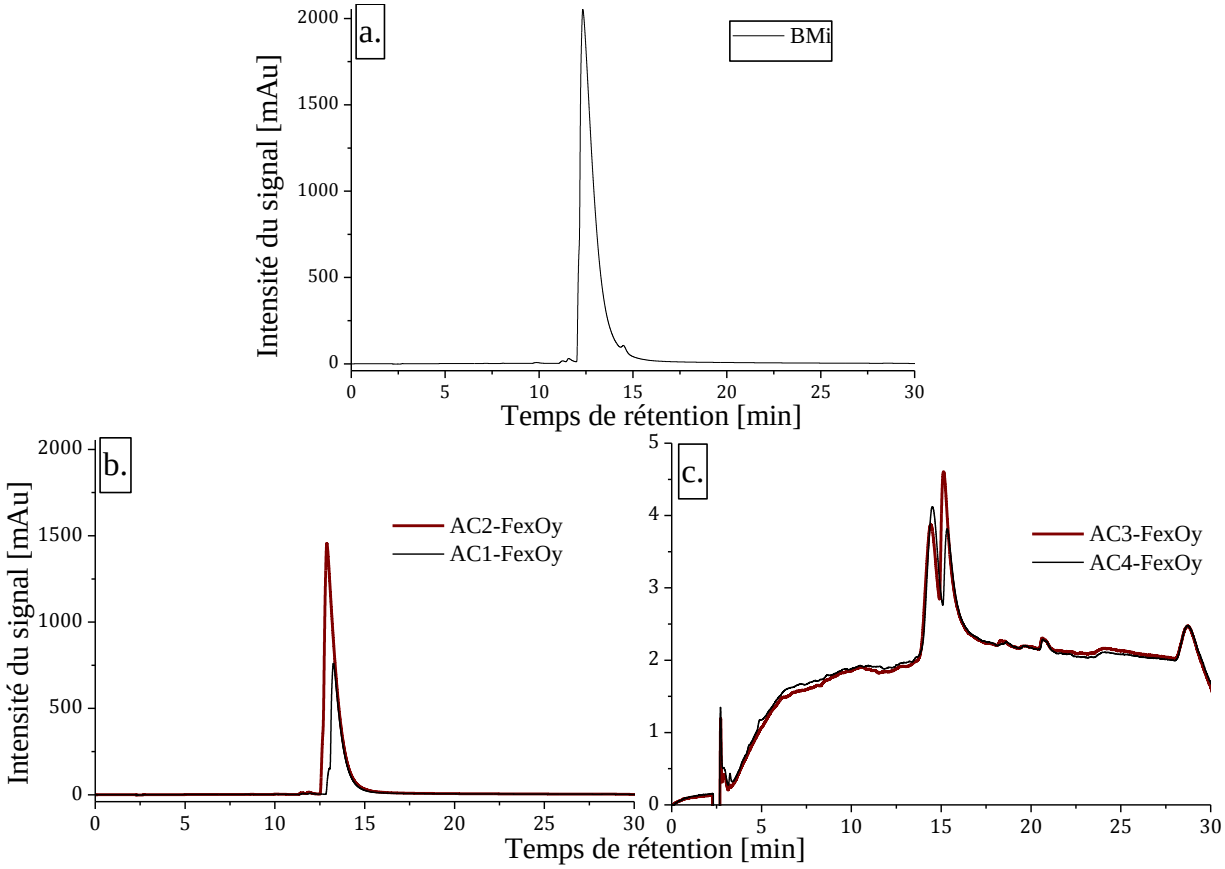


Figure 32: Superposition des chromatogrammes obtenus après 15 h d'adsorption du BM sur les catalyseurs ACn-FexOy.

Conditions opératoires: $[Cat]_i$ = 0,8 g L^{-1}, $[BM]_i$ =180 mg L^{-1}, pH = 3, vitesse d'agitation = 230 trs/min

III. II. 3. Elimination du bleu de méthylène par le procédé Fenton avec les catalyseurs Acn-FexOy

La Figure 35 montre les cinétiques d'élimination du BM par procédé Fenton pour chaque catalyseur ACn-FexOy suivi à 291 nm au HPLC.

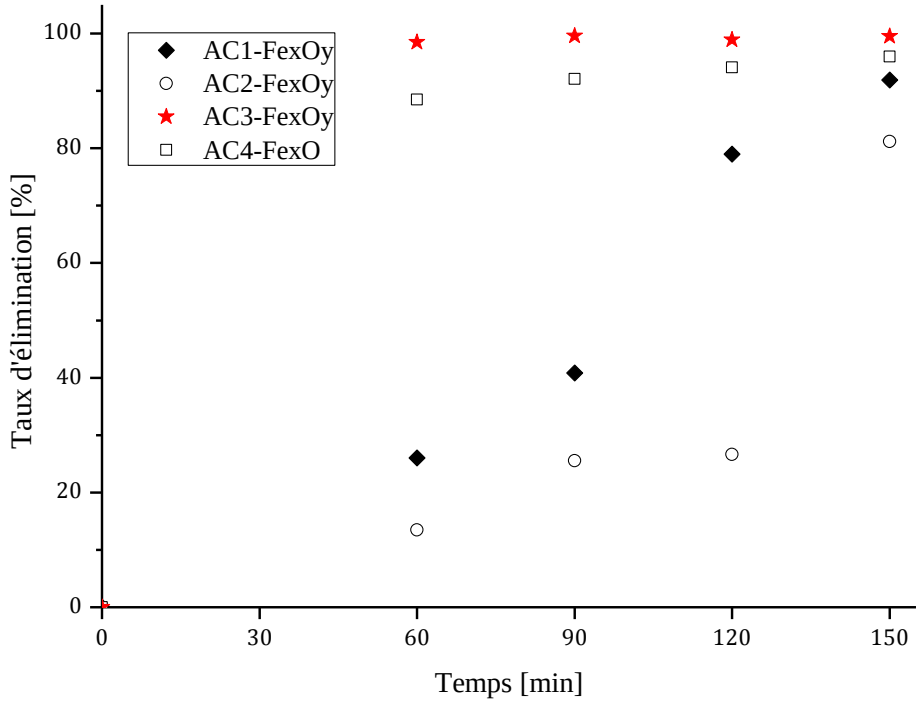


Figure 33 : Taux d'élimination du BM par procédé Fenton avec les catalyseurs ACn-FexOy en 2h30 obtenus à 291 nm avec le HPLC.

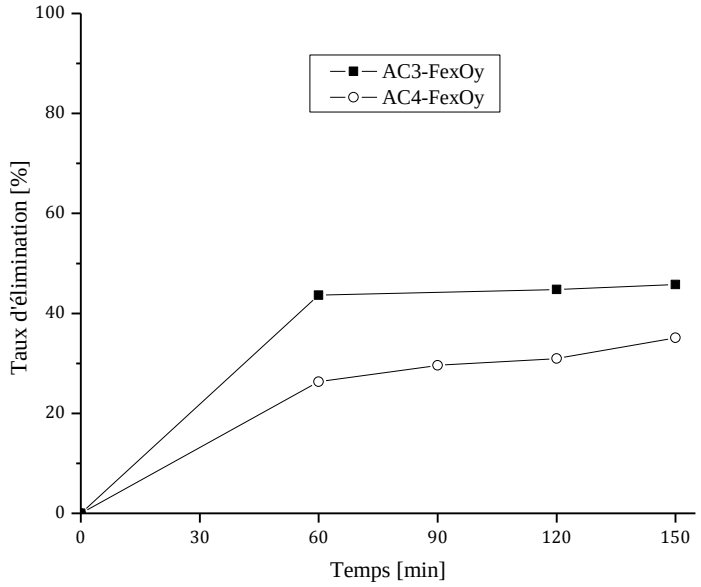
Conditions opératoires: $[Cat]_i$ = 0,8 g L^{-1}, $[BM]_i$ =180 mg L^{-1}, $[H_2O_2]_i$ = 30 mM pH3

Le catalyseur AC1-FexOy, acide et majoritairement mésoporeux a montré les meilleures performances d'élimination du BM par procédé Fenton comparativement au catalyseur AC2-FexOy, acide et majoritairement microporeux. Il faut souligner que la différence entre le taux d'élimination du BM avec AC1-FexOy et AC2-FexOy était de 14 % avant l'ajout du H_2O_2 (adsorption) et de 12 % à la fin des 1h30 de réaction en présence du H_2O_2 (procédé Fenton).

Le taux d'élimination du BM par procédé Fenton c'est-à-dire, à partir du temps d'ajout du H_2O_2 à la fin du test est pratiquement le même pour les deux catalyseurs. L'élimination du BM avec AC2-FexOy est plus lente que lorsque le catalyseur AC1-FexOy est utilisé. Une diffusion lente des molécules de BM et de H_2O_2 dans les pores du catalyseur, étant donné qu'il est majoritairement microporeux (Tableau 13), peut être l'un des facteurs expliquant cette différence de dégradation dans le temps. Aussi, la compétition entre le processus d'adsorption du BM et le transport de l'eau oxygénée nécessaire pour produire des radicaux hydroxyles d'une part et entre l'adsorption du BM et les sous-produits de dégradation d'autre part dans des pores relativement petits, peuvent expliquer cette lenteur.

Les taux d'élimination du BM obtenus à chaque prélèvement au cours de ces tests confirment que les catalyseurs basiques AC3-FexOy et AC4-FexOy préparés par activation avec du KOH ont un grand pouvoir adsorbant. En effet, un taux d'élimination de 99 et 89% a été obtenu

après une heure (avant l'ajout du H_2O_2) d'adsorption du BM sur le catalyseur AC3-FexOy majoritairement microporeux et le catalyseur AC4-FexOy mésoporeux à 50 %, respectivement. Suite à l'ajout de l'eau oxygénée, une augmentation du taux d'élimination de l'ordre de 1 et 7 % a été observée pour les deux catalyseurs après 2h30 de réaction. Afin de mieux observer l'élimination du BM par procédé Fenton avec ces catalyseurs basiques, de nouveaux tests ont été effectués en augmentant la concentration initiale du colorant à 300 mg L^{-1}. Les taux d'élimination obtenus au cours de ces tests sont représentés en fonction du temps sur la Figure 34.



<u>Figure 34 :</u> Elimination du BM par procédé Fenton avec les catalyseurs AC3-FexOy et AC4-FexOy en 2h30 suivi à 291 nm avec le HPLC.

<u>Conditions opératoires</u>: $[Cat]_i$ = 0,8 g L^{-1}, $[BM]_i$ =300 mg L^{-1}, $[H_2O_2]_i$ = 30 mM pH3

L'élimination du BM était de 44% et 26% pour AC3-FexOy et AC4-FexOy, respectivement après une heure d'adsorption avant l'ajout de H_2O_2. Une faible augmentation de l'élimination, 2 et 9 % pour respectivement, est obtenue au bout de 2h 30 de réaction. Cette faible variation du taux d'élimination du BM indique une activité catalytique faible des catalyseurs AC3-FexOy et AC4-FexOy. Ceci pourrait être le résultat de la désactivation des radicaux hydroxyles à la surface de ces catalyseurs du fait de leur basicité. Aussi, une perte du H_2O_2 suite à sa décomposition en oxygène et eau (équation 6) peut également justifier la faible activité catalytique des basiques. Il a été observé que le taux de décomposition augmentait sensiblement dans certaines gammes de pH, en particulier à pH 8 ou plus et que les sites basiques, composés de groupes chromènes, à la surface du carbone initient cette réaction de décomposition [261]. Il faut aussi noter que plusieurs auteurs [138,141,143,147] effectuent un post

traitement avec de l'acide, principalement HNO_3, avant l'insertion du fer lors de la synthèse des catalyseurs à base de charbons actifs. Le catalyseur AC3-FexOy a donné le meilleur taux d'élimination du BM mais en termes d'activité catalytique, AC4-FeOy semble plus performant que AC3-FexOy. La même tendance a été obtenue pour les catalyseurs acides AC1-FexOy et AC2-FexOy. Ainsi, la présence de mésopores dans les catalyseurs favorise l'élimination par procédé Fenton.

Dans le souci de vérifier le type, homogène ou hétérogène, de mécanisme d'élimination par procédé Fenton que les catalyseurs ACn-FexOy utilisent la quantité de fer lixiviée a été déterminée à la fin de chaque test. Cette quantité étant calculée avec les teneurs réelles en fer des catalyseurs. Les teneurs réelles en fer des catalyseurs calculées, après leur minéralisation par combustion et une attaque acide, comme décrites dans la partie matériel et méthode, sont consignées dans le Tableau 15.

Tableau 15: Quantité de fer lixiviée lors des tests Fenton avec les catalyseurs ACn-FexOy

Conditions opératoires: $[Cat]_i$ = 0,8 g L^{-1}, $[BM]_i$ =180 mg L^{-1}, $[H_2O_2]_i$ = 30 mM pH3

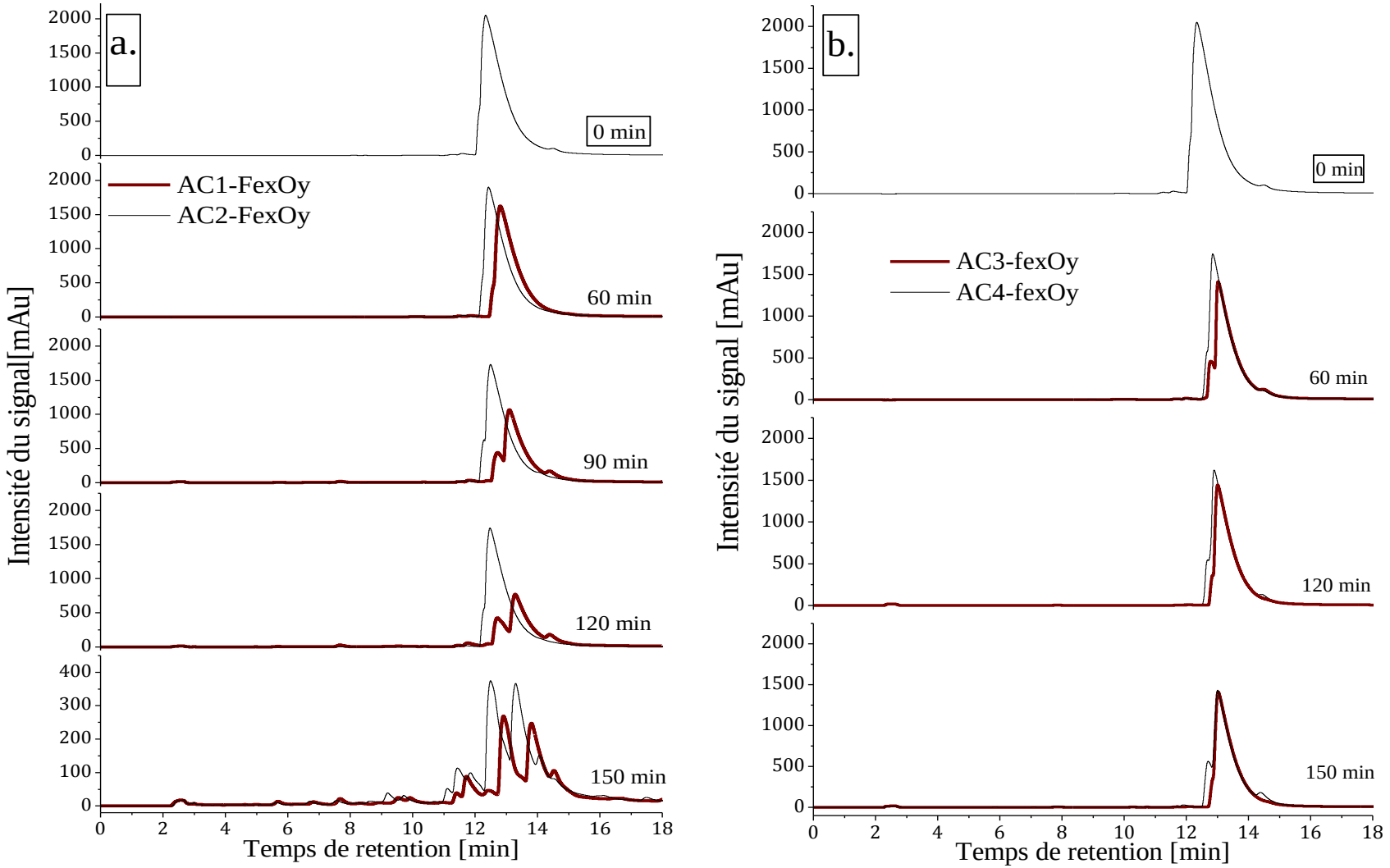
Catalyseur	AC1-FexOy	AC2-FexOy	AC3-FexOy	AC4-FexOy
Teneur réelle en fer [%]	5,4	5,9	5,8	5,3
Concentration de fer lixivié [mg L^{-1}]	0,303	0,205	0,077	0,095
Pourcentage de perte du fer [%]	0,70	0,44	0,17	0,22

Les charbons actifs AC1 et AC3 ont été aussi minéralisés pour servir de témoin. A la fin du processus de combustion, toute la matière a disparu du creuset contenant le charbon actif AC1 et le charbon AC3. Comme espéré, la matrice servant de support aux catalyseurs, les charbons actifs ne contenaient pas initialement de fer. La teneur réelle en fer des quatre catalyseurs à base de charbons actifs est proche de la quantité de fer (6%) initialement insérée dans leur support. La différence entre teneur théorique et réellement présente peut être liée à une dissolution incomplète des cendres lors de l'attaque acide et la précision avec laquelle la solution de fer utilisée lors de l'imprégnation a été préparée. Les catalyseurs ACn-FexOy contenant plus de mésopores, AC1-FexOy et AC4-FexOy sont ceux qui ont une teneur en fer plus faible.

Le rapport entre la masse de fer lixivié en solution obtenu pour chaque catalyseur et la masse de fer contenue dans le catalyseur initialement introduite dans la réaction est également rapporté dans le Tableau 15. Le catalyseur AC1-FexOy est celui qui a été le fer a été plus lixivié. La quantité de fer lixivié en solution par différents les catalyseurs est inférieure à 0,031 mg L^{-1}, vraiment en dessous des limites légales imposes par les règlementations internationales qui autorisent seulement 2 ppm d'ions Fer dans les eaux traitées qui doivent être rejetées directement dans l'environnement [262]. En général, une lixiviation plus élevée du fer a été rapportée par d'autres auteurs pour des catalyseurs préparés sur des supports de charbon actif. Cette valeur est aussi inférieure à la concentration minimum de fer III nécessaire pour déclencher une réaction de Fenton homogène.

Néanmoins, la contribution possible du Fenton homogène catalysée par le fer lixivié du catalyseur AC1-FexOy a été vérifiée comme décrit dans le dernier paragraphe de la section II. II. 1. Le taux d'élimination du BM en 15 heures de réaction est négligeable, environ 4% des 180 mg L^{-1} de BM égal à la concentration initiale de BM utilisé pour les différents tests. La quantité de fer lixiviée en solution par les catalyseurs ACn-FexOy synthétisés dans cette étude n'a pas une grande influence sur leurs performances globales. Ainsi, l'élimination du BM par procédé Fenton en utilisant les catalyseurs ACn-FexOy est gouvernée par des réactions de type hétérogène. Aussi le fer lixivié représente à peine 0,7 % de la quantité initialement présente dans le catalyseur utilisé ce qui révèle une stabilité potentiellement intéressante pour des utilisations sur plusieurs cycles.

La Figure 35 montre les chromatogrammes HPLC obtenus à 291 nm pendant l'élimination du BM par Fenton hétérogène pour chaque catalyseur ACn-FexOy. Il faut noter que les résultats présentés sont ceux issus des tests effectués avec une concentration initiale en BM de 180 mg L^{-1} et 300 mg L^{-1} pour les catalyseurs acides et basiques, respectivement.

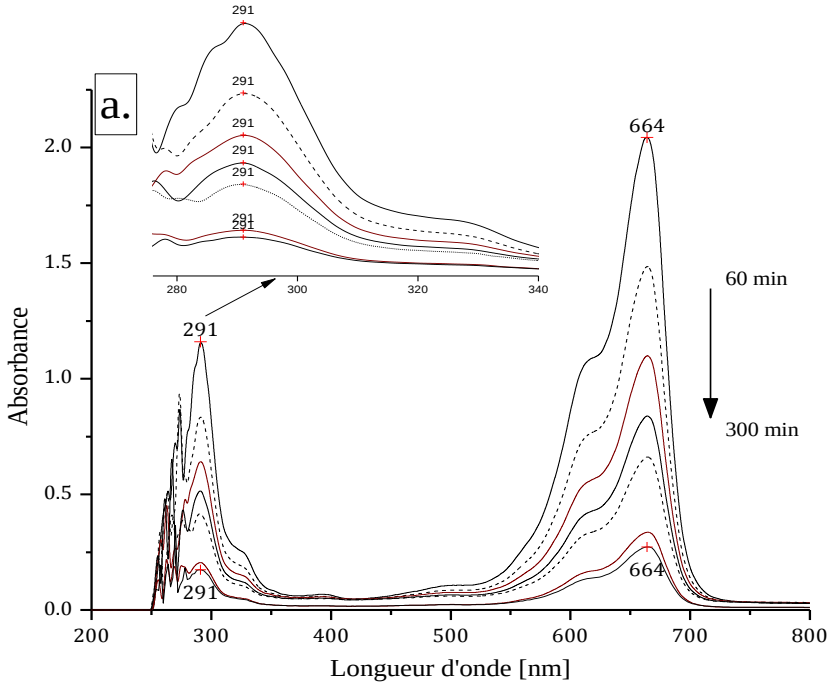


<u>Figure 35</u>: Chromatogrammes des échantillons prélevés pendant l'élimination du BM utilisant a. AC1-FexOy ou AC2-FexOy + H_2O_2, b. AC3-FexOy ou AC4-FexOy + H_2O_2

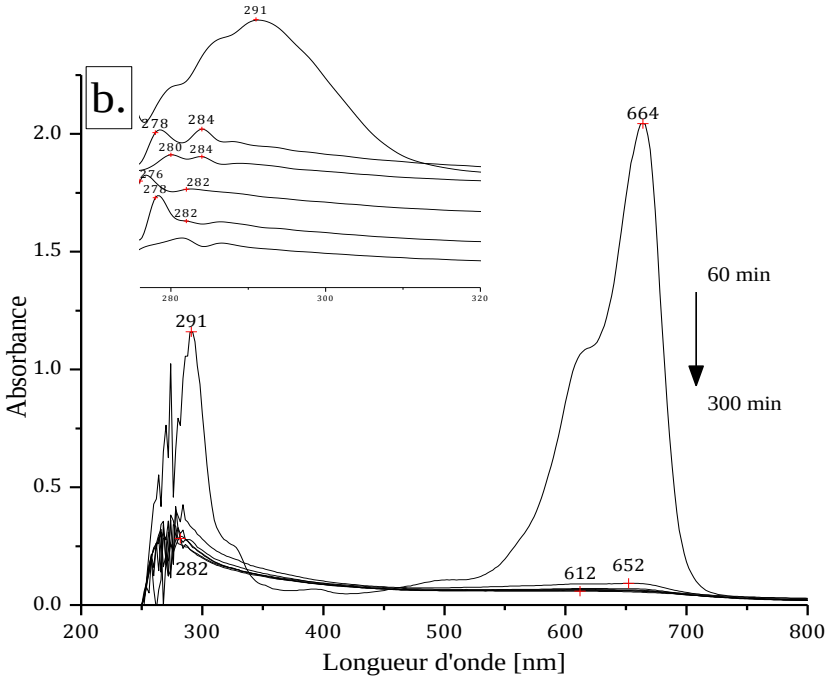
<u>Conditions opératoires</u>: $[Cat]_i$ = 0,8 g L^{-1}, $[BM]_i$ =180 mg L^{-1} pour AC1- ou AC2-FexOy et 300 mg L^{-1}pour AC3- et AC4-FexOy, $[H_2O_2]_i$ = 30 mM pH3

Seul le pic du BM a été enregistré pour les catalyseurs ACn-FexOy après une heure d'adsorption avant l'ajout de H_2O_2. Les chromatogrammes obtenus pour les échantillons prélevés après l'ajout de H_2O_2 montrent non seulement une diminution du pic BM, mais aussi l'apparition de nouveaux pics entre 2 et 3 min puis 12 et 14 min. On peut en déduire que la dégradation des molécules de BM a commencé au même moment que le procédé Fenton a été initié pour ces catalyseurs. Les nouveaux pics observés peuvent être attribués aux produits de dégradation du BM. Les sous-produits de dégradation obtenus pour les catalyseurs acides sont similaires avec des temps de rétention et profil de pics semblables (Figure 35a).

L'évolution des spectres UV-Visible des échantillons prélevés au cours des tests d'élimination du BM par adsorption (sans H_2O_2) ou par Fenton hétérogène (avec H_2O_2) utilisant AC1-FexOy est présentée sur la Figure 36 et la Figure 37. Ces résultats combinés avec les chromatogrammes peuvent aider à illustrer le mécanisme de dégradation du BM.



<u>Figure 36</u>: Spectres UV-Vis des prélèvements au cours de l'élimination du BM par adsorption utilisant le catalyseur AC1-FexOy



<u>Figure 37</u>: Spectres UV-Vis des prélèvements au cours de l'élimination du BM par Fenton oxydation utilisant le catalyseur AC1-FexOy

Les changements observés sur les spectres UV-Vis au cours du temps, illustrent la transformation des caractéristiques moléculaires du BM pendant l'élimination par procédé Fenton et confirment l'hypothèse de la dégradation du BM déduite des résultats de la chromatographie rapportée plus haut. Les deux principaux pics d'absorbance caractéristiques du BM sont devenus de plus en plus faibles au cours du processus d'élimination du BM sans H_2O_2 indiquant que les molécules de BM ont été principalement absorbées par le catalyseur. Une réduction progressive du pic dans la région visible (661 nm) a été constatée lors de l'élimination du BM par adsorption (Figure 36). Il faut rappeler que seul le pic du BM a été enregistré sur les chromatogrammes (Figure 32b) obtenus à l'issue du test d'adsorption du BM sur le catalyseur AC1-FexOy indiquant l'absence de sous-produits.

Cependant, une disparition complète du pic dans la région visible (661 nm) a été constatée lors de l'élimination du BM dans le cas du procédé d'oxydation de Fenton dès l'ajout de l'eau oxygénée. La disparition du pic dans le visible indique la destruction du groupe thiazine responsable de la coloration bleu [263–266]. Le pic d'absorbance dans le visible est passé de 664 nm (MB maximum pic) à 652 nm, la longueur d'onde d'absorption maximale de l'Azure B à un temps de réaction de 100 min, puis décalé à 612 nm l'absorption maximale pour Azure C à 300 minutes [267]. Ainsi donc, la N-déméthylation du BM contenant des groupes méthyl-amine auxochromiques a eu lieu pendant la dégradation du BM dans cette étude.

On note aussi la présence des bandes d'absorption larges dans le visible dès l'ajout de H_2O_2 pouvant être lié au chevauchement des pics d'absorption l'Azure B et de l'Azure C [268]. De plus, au fur et à mesure que le temps de traitement se prolonge, le pic principal d'absorption dans l'UV présente un décalage de 290 nm à 282 nm. Ce décalage peut être attribué à la rupture des groupes thiazines libérant les noyaux aromatiques.

La Figure 38 montre les changements enregistrés sur les spectres UV pendant l'élimination du BM par adsorption et procédé Fenton utilisant le catalyseur basique AC3-FexOy.

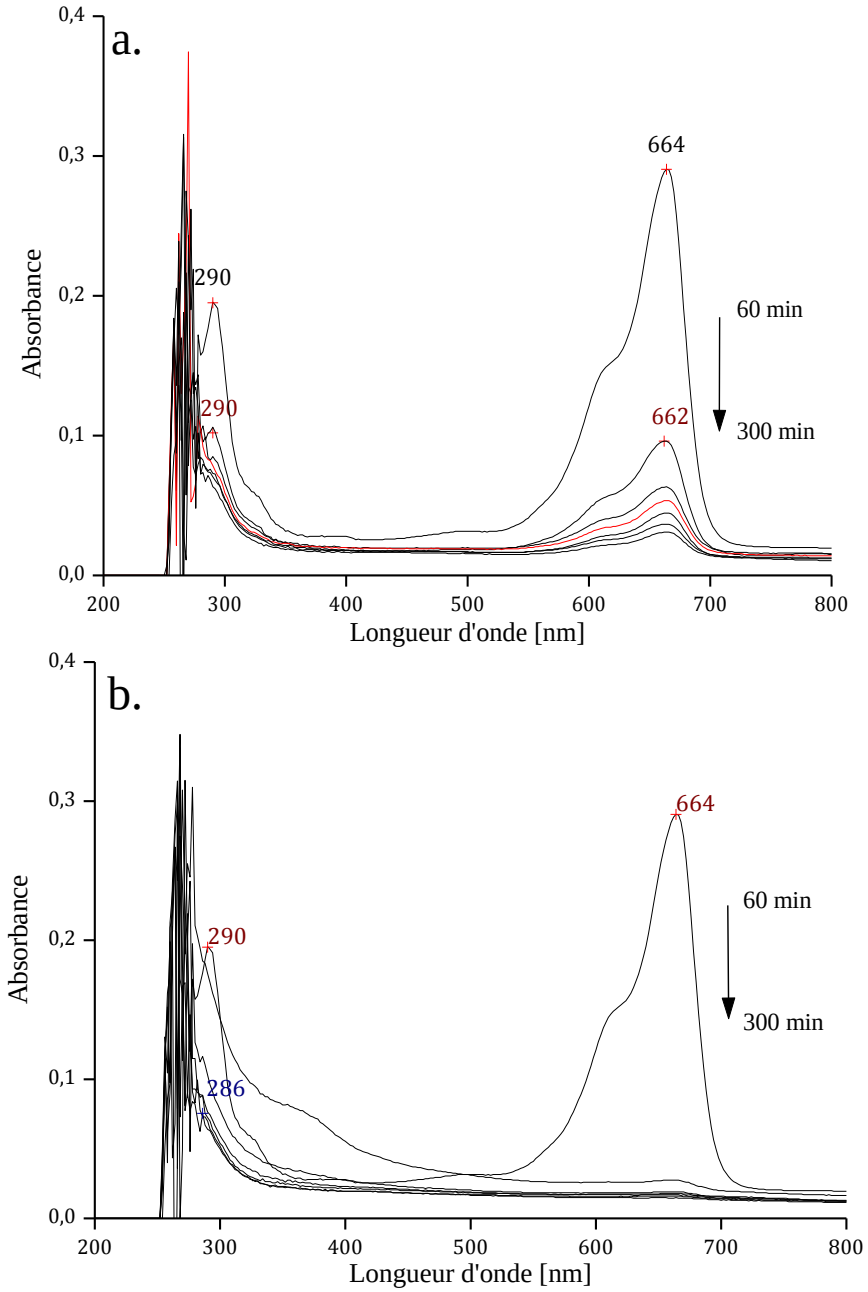


Figure 38: Comparaison des spectres UV-Vis des prélèvements au cours de l'élimination du BM par a. adsorption et b. Fenton oxydation utilisant le catalyseur AC3-FexOy

Le décalage des pics maximums dans l'UV et le visible au cours du test d'élimination par Fenton hétérogène est comparable à celui observé en utilisant le catalyseur à base de charbon activé avec du H_3PO_4 AC1-FexOy. Le léger décalage de 292 nm à 286 nm observé au cours du processus d'adsorption indique la présence de produits autres que le BM. Une augmentation du pic maximal dans l'UV à t = 100 min suivie d'une réduction graduelle sont observées au cours de l'élimination par procédé Fenton. Ceci pourrait indiquer la formation de nouveaux produits intermédiaires de dégradation du BM. Ce résultat est en accord avec celui issu de l'analyse HPLC de l'échantillon prélevé après 15 h d'adsorption du BM sur le catalyseur AC3-FexOy, un deuxième pic a été enregistré sur ce chromatogramme (Figure 32c). Ceci pourrait confirmer l'hypothèse de la désorption de sous-produits adsorbés durant l'adsorption du BM sur ce catalyseur.

Le processus de dégradation a probablement eu lieu à l'intérieur des pores des catalyseurs. La Figure 38 présente le mécanisme s'opérant à l'intérieur les catalyseurs ACn-FexOy durant l'élimination du BM par Fenton hétérogène. Les molécules de BM sont adsorbées sur le catalyseur pendant une heure de temps, ensuite le H_2O_2 est ajouté dans le milieu. Ce H_2O_2 en contact avec le fer présent dans les catalyseurs produit des radicaux hydroxyles. Ces radicaux hydroxyles produits à l'intérieur des pores des catalyseurs par la réaction de Fenton vont probablement attaqués les molécules de BM préalablement adsorbées libérant ainsi de la porosité ce qui permettra au matériau d'adsorber une quantité supplémentaire de BM.

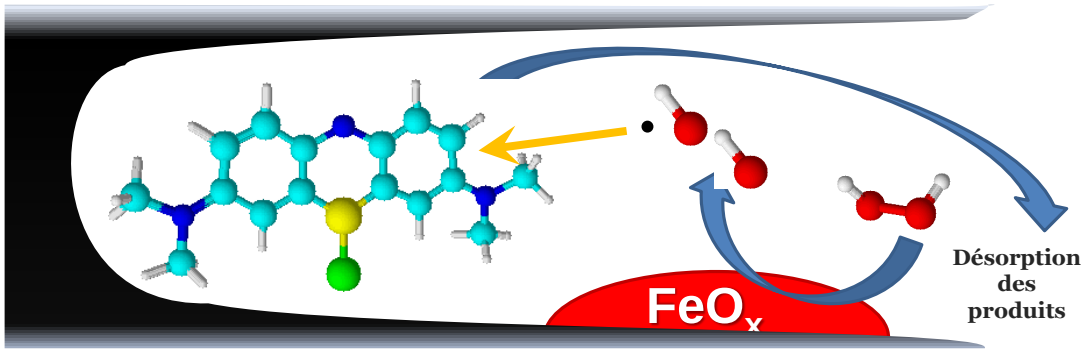


Figure 39 : Proposition du mécanisme s'opérant durant l'élimination du BM par procédé Fenton avec les catalyseurs ACn-FexOy

III.III Conclusion partielle

L'objectif de ce chapitre était d'élaborer des catalyseurs à base de charbon actif et de les tester pour l'élimination du BM. Au terme de ce chapitre, il a été montré que des catalyseurs ACn-FexOy peuvent être obtenus par la (i) préparation élaboration de charbons actifs issus des coques de balanites par activation chimique et par (ii) l'insertion du fer dans ces charbons actifs c'est-à-dire imprégnation avec une solution aqueuse de nitrate de fer suivi d'un traitement thermique. Plusieurs charbons actifs ont été élaborés dans des conditions différentes tout en se référant à la littérature.

Quatre charbons actifs dont deux préparés par activation avec une solution de H_3PO_4 (AC1 et AC2) ou de KOH (AC3 et AC4) ; deux essentiellement microporeux (AC2 et AC3) et deux micro-mésoporeux (AC1 et AC4) ont été choisis et utilisés comme support afin de ressortir l'influence de la texture poreuse et des propriétés chimiques de surface du catalyseur sur ses performances d'élimination. Tous les quatre développent des surfaces spécifiques importantes (plus de 1200 $m^2\ g^{-1}$) comparables à ceux trouvés dans la littérature. Une faible diminution de la surface spécifique mais aussi des micropores a été observée après insertion du fer à l'aide de l'analyse d'adsorption/désorption d'azote. Les images MEB et l'effet de fluorescence observé sur les spectres DRX indiquent la présence d'agglomérats de fer à la surface des catalyseurs.

Les catalyseurs basiques ont présenté les meilleures capacités d'adsorption, probablement dû à leur surface spécifique plus élevée. Aussi, l'adsorption du BM sur les catalyseurs semble se faire via des liaisons chimiques plus ou moins fortes. Aussi l'élimination du BM par Fenton hétérogène en utilisant les catalyseurs basiques (AC3-FexOy et AC4-FexOy) est faible comparativement aux catalyseurs acides et malgré leur capacité d'adsorption élevée. Cette faible performance catalytique de AC3-FexOy et AC4-FexOy a été attribuée à la désactivation des radicaux en milieu basique. Toutefois, on remarque que la présence de mésopores dans le catalyseur améliore ses performances pour l'élimination du BM par procédé Fenton hétérogène. Le catalyseur micro-mésoporeux synthétisé à base de charbon actif préparé par activation chimique avec H_3PO_4 (AC1-FexOy) a présenté la meilleure performance catalytique.

L’estimation de la quantité de fer lixivié à l’issue des tests d’élimination du BM par procédé Fenton révèle que les différents catalyseurs sont potentiellement réutilisables sur plusieurs cycles. Aussi, le taux d’élimination du BM en présence de H_2O_2 et du filtrat issu du test Fenton effectué avec les catalyseurs ACn-FexOy était très faible. Ainsi, l’élimination du BM par procédé Fenton en utilisant ces catalyseurs s’est faite essentiellement par des réactions de types hétérogènes. Dans la suite de ce travail en chapitre IV, une étude sera menée sur l’élimination du BM par procédé Fenton en utilisant les catalyseurs à base de latérite.

CHAPITRE IV. ELIMINATION DU BM PAR PROCÉDÉ FENTON UTILISANT LA LATÉRITE

A l'instar du chapitre précédent portant sur les catalyseurs à base de charbons actifs, ce chapitre est consacré à l'étude des catalyseurs à base de latérite. Les propriétés d'un catalyseur Fenton hétérogène peuvent influencer de manière significative ses performances d'élimination et contribue ainsi à l'interprétation des résultats associés. Par conséquent, la première partie de ce chapitre est consacrée à la détermination des propriétés minéralogique, cristallographique et texturale des différents catalyseurs à base de latérite synthétisés selon le protocole expérimental décrit au Chapitre II. Ensuite, les modifications structurales et texturales induites par la calcination de la latérite ont été discutées et mise en relation avec leur capacité à éliminer le colorant modèle aussi bien par adsorption que par procédé Fenton.

IV.I Caractéristiques physico-chimiques de la latérite et des latérites calcinées

IV. I. 1. Propriétés minéralogiques de la latérite brute

Dans cette étude, la connaissance des propriétés minéralogiques de la latérite est basée sur les résultats tirés des analyses EDS, DRX et ATG/DSC.

IV.I.1. a. *Composition chimique*

Les analyses élémentaires EDS semi-quantitatives de la latérite brute prélevée (0,8m à1m) à différents points de la carrière A dans la ville de Dano indiquent que les principaux minéraux trouvés dans le matériau sont Al, Si, Fe et Ti (Tableau 16 et Annexe 3).

Tableau 16 : Analyse élémentaire EDS semi-quantitative de la latérite brute obtenue de l'image MEB

Element (rayon spectral)	Al (K)	Si (K)	Fe (K)	Ti (K)
Point 1 (At %)	30,29	21,47	48,24	-
Point 2 (At %)	34,11	28,63	35,91	1,35
Point 3 (At %)	34,59	29,69	34,31	1,42

Les courbes ATG/DSC des échantillons de la latérite brute obtenue en utilisant de l'argon sont représentées sur la Figure 40.

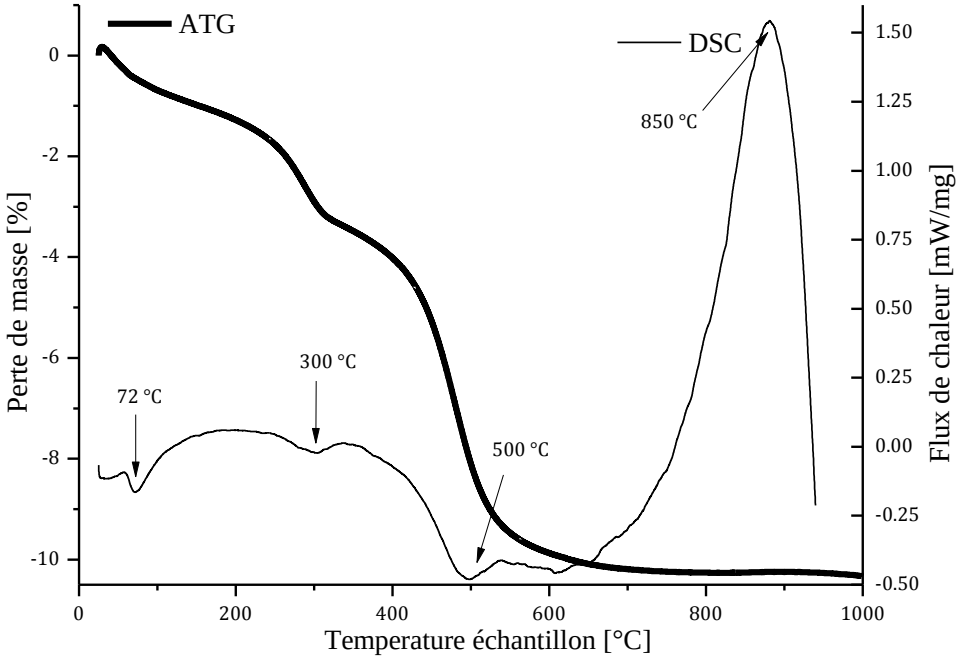


Figure 40 : Courbes ATG/DSC de la latérite brute sous atmosphère d'argon

La courbe DSC montre trois principaux pics endothermiques suivis de quelques pics exothermiques. Le premier pic est entre 60 et 120 °C et est causé par l'élimination de l'eau libre. Le pic autour de la température 300 °C est probablement lié à la déshydroxylation de la goethite en hématite. Xu et al., Guo et al. et Chen et al. ont également rapporté dans leurs travaux sur des carrières de latérite que, le pic endothermique représentant la transformation de la goethite en hématite se situait respectivement à 305 °C, 313 °C et 350 °C sur les courbes d'ATG/DSC [269–271]. Fan et al. ont aussi observé un pic endothermique sur la courbe DTA des particules de goethite synthétique qu'ils ont attribué à la transformation de phase goethite due à sa déshydratation [272].

La température de déshydroxylation thermique de la goethite varie entre 140 à 500 °C et est fonction de la nature du matériau [273]. Aussi, la température de dehydroxylation pour la goethite fine et faiblement cristalline est généralement inférieure à celle de la goethite grossière et hautement cristalline [274]. Ainsi, la température d'apparition du pic à 300 °C impliquerait que la cristallinité et la taille des particules de cette latérite de Dano sont moyennes. La perte de masse correspondant aux deux processus suivants : la perte de l'eau libre et de l'eau cristalline contenue dans la goethite (dehydroxylation) respectivement de 1 et 2,3 %. Le dernier est très proche du pourcentage massique théorique de l'eau libérée lors de la transformation de la goethite en hématite (équation 38). Cette perte de masse d'une valeur totale de 3,3 % causée par l'évaporation de l'eau est progressive.

Au cours du traitement thermique, la DSC a affiché un troisième pic endothermique entre 400 et 580 °C qui peut être attribué à la dehydroxylation de la kaolinite avec formation du métakaolin [275]. Ce même pic a été observé sur la courbe DSC lors de l'analyse thermique de la kaolinite pure par Maubec [276]. Aussi, Shvarzman et al. [277] dans sa quête de l'influence du degré de déhydroxylation sur l'activité pozzolanique de la kaolinite, a déduit des analyses ATD que la formation de métakaolin, se produit dans la gamme de température 450 °C à 570 °C à l'issue du processus de dehydroxylation de la kaolinite. La valeur exacte étant fonction du degré de cristallinité et de la taille des particules du matériau.

Cette probable dehydroxylation de la kaolinite contenue dans la latérite était associée à une perte de masse considérable de 6 % entre 430 et 520 °C, comme le montre la courbe ATG sur la Figure 40. Un pic exothermique observé autour de 850 °C n'était associé à aucune perte de masse. Certains auteurs [278–281] ont également observé un pic similaire sur la courbe DSC obtenu après analyse DTG-DSC d'un minerai de latérite et l'ont attribué aux phénomènes de recristallisation entraînant la formation d'une phase spinelle [282]. Li et al. ont plutôt attribué ce pic exothermique apparu à 805 °C à la cristallisation du silicate [283]. Le comportement thermique de la latérite sur les plages de température de 300 à 500 °C, 550 à 650 °C et 700 à 900 °C est montré respectivement dans les équations 38 - 39

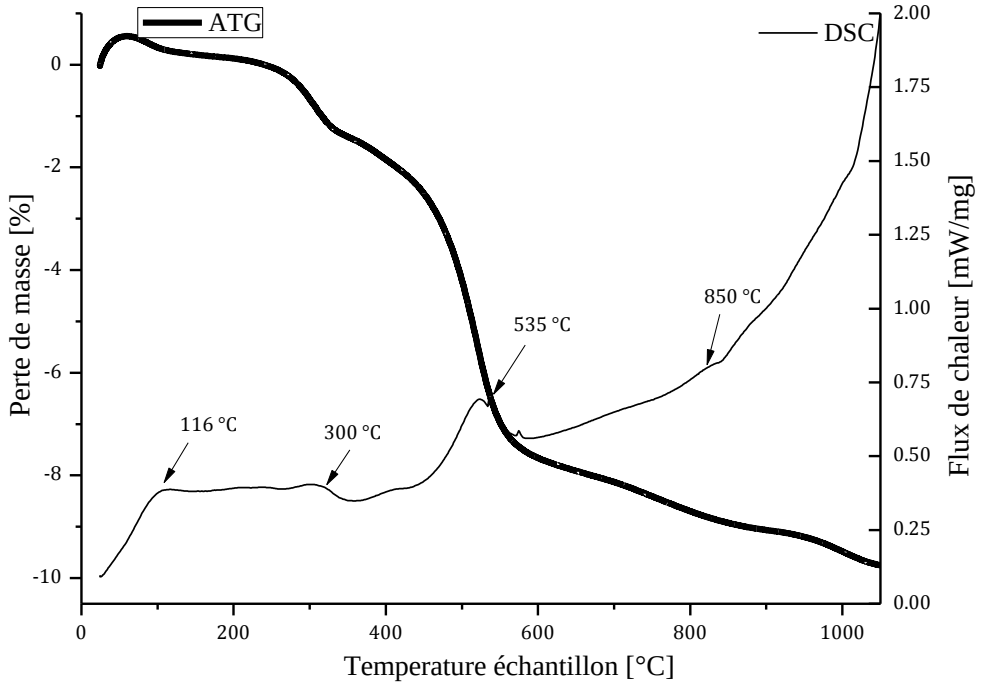
$$2\,\alpha - \mathrm{FeOOH} \rightarrow \alpha - \mathrm{Fe_2O_3} + \mathrm{H_2O} \quad (38)$$

$$\text{Goethite} \rightarrow \text{Hématite}$$

$$2\,\mathrm{Si_2O_5Al_2(OH)_4} \rightarrow 2\,\mathrm{Al_2O_3Si_2O_7} + 2\,\mathrm{H_2O} \quad (39)$$

$$\text{Kaolinite} \rightarrow \text{Métakaolin}$$

Une étude comparative du comportement minéralogique de la latérite sous traitement thermique en présence d'air synthétique a été jugée nécessaire et effectuée. Les résultats issus des analyses ATG/DSC sont représentés sur la Figure 41.



*<u>Figure 41</u> **:** Courbes ATG/DSC de la latérite brute sous air*

Les températures d'apparition des pics sont semblables à celles de l'argon (Figure 41) à l'exception qu'ils sont exothermiques. Deux transformations principales sont notées : de 100 à 350 °C et à 535 °C. Le premier pic entre 35 et 100 °C est large et attribué au couplage des phénomènes liés à l'évaporation de l'eau libre et à la déshydratation ou dehydroxylation de la goethite. La présence d'oxygène aurait permis une accélération l'oxydation en rendant la transformation plus facile. La dehydroxylation de la kaolinite contenue dans la latérite serait responsable du second pic. Ces changements dans la structure minéralogique de la latérite peuvent expliquer la diminution de la surface avec la température de calcination.

IV.I.1. b. ***Structure cristalline***

L'analyse Rietveld DRX de la latérite brute prélevée sur des couches superficielles de la carrière (0,8- 1,0m) de Dano a été effectuée dans les travaux de Lawane [163].

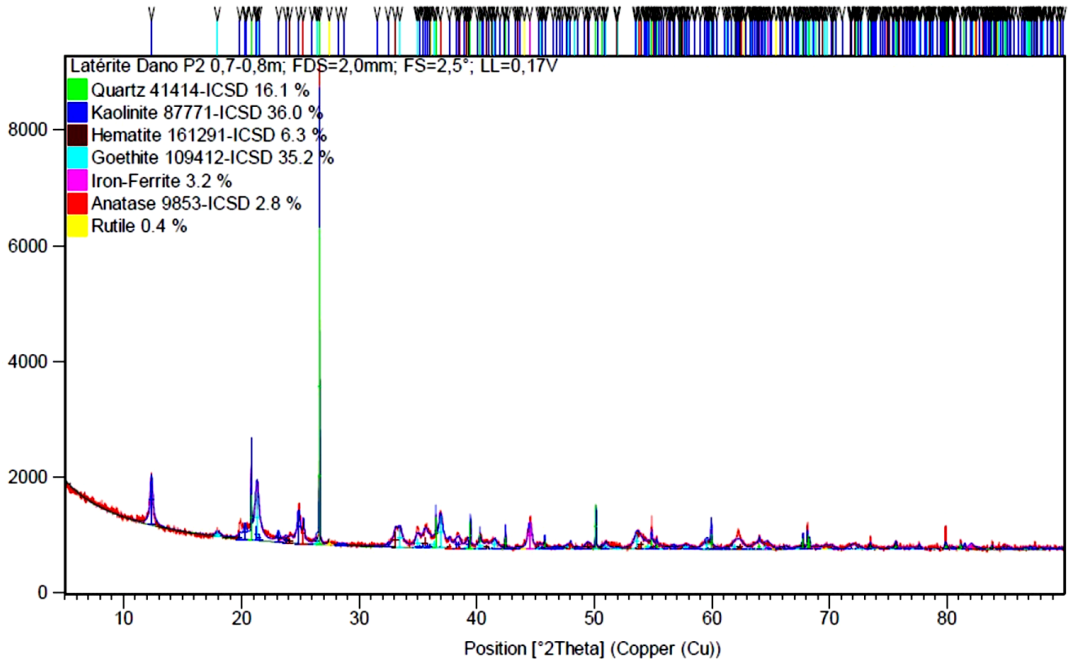


Figure 42 : Diagramme DRX de la latérite brute avec le résultat de la quantification Rietveld

Le diffractogramme présenté sur la Figure 42 révèle que les phases cristallines principales de LB sont la kaolinite ($Si_2O_5Al_2$ $(OH)_4$), qui est la phase majoritaire avec 36,0% massique et le quartz % (SiO_2) avec 16,1%. Les phases à base de fer constituent le deuxième sous-groupe de phases cristallines avec principalement de la goethite (α-FeO(OH)) à 35,2% massique, de l'hématite (α-Fe_2O_3) à 6,3% et 3,2% de ferrite (α-Fe). La teneur massique totale du fer dans la partie cristalline de la latérite brute a été estimée à environ 30% de la masse totale. Les phases du troisième sous-groupe cristallin sont les phases d'oxyde de titane en quantité infime. La couleur rouge ocre de la latérite est attribuée à la présence de phases d'oxydes de fer.

Les données de la littérature ont été utiles pour étudier l'évolution de la microstructure de la latérite survenant au cours de la calcination à partir de modèles DRX de latérites calcinées à différentes températures (Figure 43).

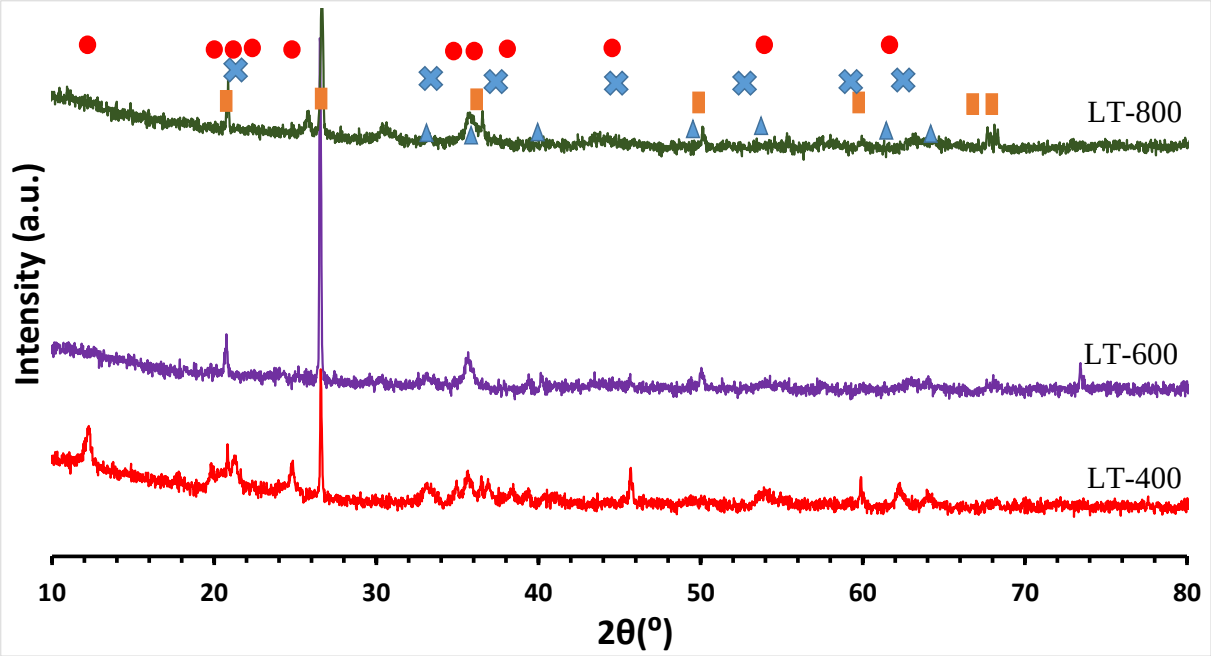


Figure 43 : Diagramme DRX des catalyseurs latéritiques
(● Kaolinite, ✖Goethite, ▮ Quartz, ▲ Hématite)

Il est évident d'après les résultats DRX que la microstructure de la latérite est fortement modifiée pendant la calcination. La matrice de la kaolinite est partiellement détruite en raison de la perte d'eau structurale et la phase de goethite précédemment associée à la kaolinite se transforme en cristallites d'hématite libres. Ces résultats sont en accord avec les données ATG-DSC représentées sur la Figure 40. La goethite a été détectée sur les images DRX de la latérite calcinée à 400 °C. Ainsi, la dehydroxylation de la goethite a commencé à partir de 300 °C, comme l'indique le pic autour sur les courbes ATG-DSC, mais est achevée à une température plus élevée (> 400 °C). Ce résultat peut être expliqué par la présence de quelques oxyhydroxydes de fer plus fortement reliés aux feuillets de kaolinite. Ces oxyhydroxydes de fer sont probablement déshydroxylés simultanément avec la kaolinite à température plus élevée.

Aussi, la déshydroxylation probable de la kaolinite issue des courbes ATG-DSC (pic autour de 550 °C) est clairement mise en évidence par le diagramme DRX de la latérite calcinée à 600 °C qui montre la perte des pics de diffraction de la kaolinite. Seuls les plans cristallins de l'hématite et les phases de quartz ont été détectés (Figure 43). Les pics de diffraction de l'hématite sont de faible intensité malgré l'augmentation de la teneur en oxyde de fer du matériau en raison de la perte d'eau structurale. On peut en déduire que tous les oxydes de fer se présentent sous la forme de cristallites nanométriques d'hématite dans la latérite calcinée à 600 °C.

Le diagramme DRX de la latérite calcinée à 800 °C révèle l'apparition d'une nouvelle phase en faible quantité associée à la diminution de la taille des cristallites du quartz. Ces caractéristiques témoignent des modifications structurelles au cours de la calcination à 800 °C et coïncident avec le début de la formation d'une phase spinelle indiquée par le pic exothermique sur la courbe DSC. Le procédé de métakaolinisation a été largement étudié et les phénomènes connus en plus de la déshydroxylation de la kaolinite sont l'agrégation des particules de métakaolin et le début de leur frittage dont l'importance dépend de la quantité de kaolinite dans le matériau et de la température de calcination [284].

IV. I. 2. Caractéristique texturales de la latérite et des latérites traitées

Les analyses d'adsorption et de désorption d'azote effectuées sur la latérite brute et ses catalyseurs dérivés sont présentées sur la Figure 44.

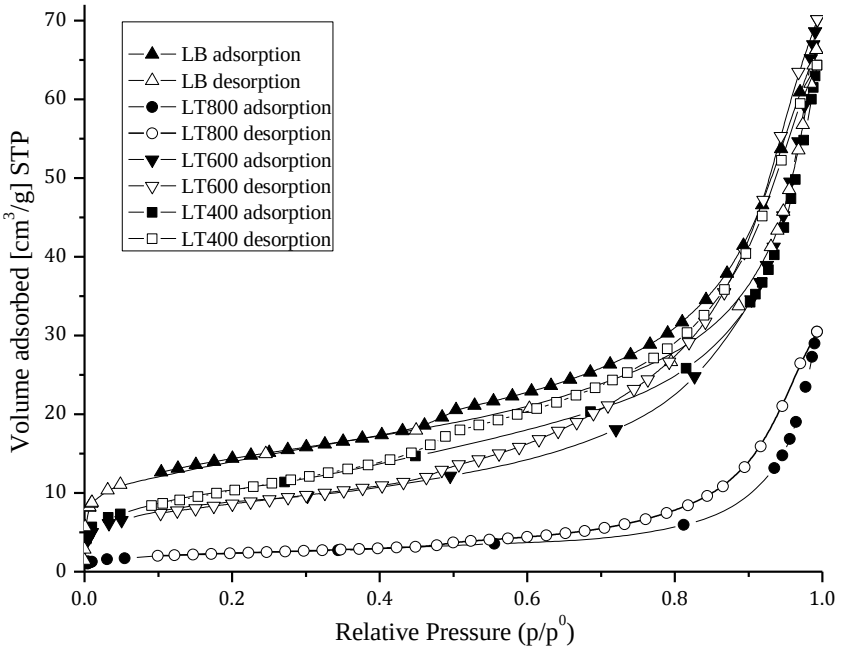


Figure 44 : Isothermes d'adsorption/désorption d'azote des catalyseurs à base de latérite

Le type de pores présent dans les différentes latérites a été estimé avec l'allure des isothermes d'adsorption et de désorption d'azote. Toutes les courbes s'apparentent à l'isotherme de type II, caractéristique des macropores ou matériaux non poreux, conformément à la classification de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) [130,285]. Néanmoins, une boucle d'hystérésis de type 3 a été obtenue de la branche de désorption des isothermes, aux pressions relatives élevées de 0,50 à 1,00. Ce type d'hystérésis est généralement attribué à la présence d'agrégats de particules semblables à des plaques donnant lieu à des mésopores en forme de fente dans lesquels une condensation capillaire N_2 peut se produire [286].

Dans la latérite brute, ces particules en forme de plaque sont probablement les couches de kaolinite compilées recouvertes par des oxydes de fer libres, comme discuté précédemment. L'isotherme de LB présente une portion parallèle à l'axe des ordonnées à basse pression, dans la plage de pression relative du remplissage des micropores, ce qui témoigne de la présence de quelques micropores dans la latérite brute. Ainsi, les latérites ont une faible porosité mais contiennent quelques micropores et mésopores. L'isotherme d'adsorption/ désorption d'azote de la latérite calcinée à 800 °C est située au-dessous de celles des autres latérites, indiquant un volume plus faible d'adsorption d'azote.

Les valeurs de surface spécifique et du volume total des pores dans les latérites, déduites des isothermes d'adsorption de N_2 sont résumés dans le Tableau 17.

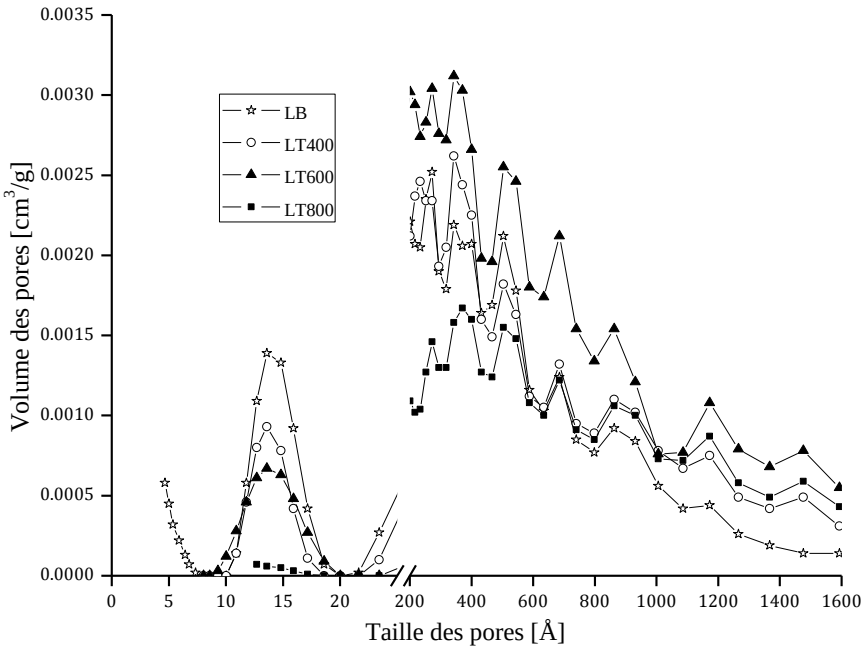
Tableau 17 ***:*** *Surface spécifique et volume des pores des catalyseurs à base de latérite*

Reference de l'échantillon	Volume des pores [$cm^3\ g^{-1}$]	Surface spécifique [$m^2\ g^{-1}$]
LB	0,103	50 ± 0,17
LT - 400	0,100	36 ± 0,40
LT - 600	0,109	28 ± 0,20
LT - 800	0,047	07 ± 0,07

Il ressort de ce tableau que la surface spécifique a diminué avec la température de calcination. La distribution de taille des pores basée sur le modèle DFT, représentée sur la Figure 45, et le profil des isothermes d'adsorption de N_2 montre une perte progressive de microporosité jusqu'à 600 °C. On remarque notamment que la branche d'adsorption parallèle à l'axe des ordonnées sur les isothermes est beaucoup plus remarquable sur la courbe d'isotherme de la latérite brute et disparait au fur et à mesure que la température de calcination augmente. Les modifications structurales au cours du processus de métakaolinisation ajoutées à la dehydroxylation des couches protectrices de goethite entraînent un rétrécissement globalement croissant de la structure aluminosilicate avec la température de calcination. Ce rétrécissement pourrait expliquer la chute de la surface spécifique et la perte de microporosité avec la calcination.

Un fait intéressant remarqué à partir de la distribution de la taille des pores illustrée à la Figure 45 est que jusqu'à 600 °C, la mésoporosité ne semble pas être affectée par l'effet de rétrécissement puisqu'une légère augmentation du volume mésoporeux est détectée. Le diamètre moyen des pores de la latérite brute, LT-400, LT-600 et LT-800 était de 8,3 nm, 10,9

nm, 15,4 nm et 25,6 nm respectivement. Ce qui indique un élargissement des pores avec la calcination. En réalité, l'effet du retrait ou de rétrécissement induit par la calcination est équilibré par la libération de l'eau structurale pendant de la déshydroxylation des phases de kaolinite et de goethite conduisant à l'élargissement de l'espacement entre les couches et donc à de la mésoporosité. Cette augmentation du volume mésoporeux dans les latérites calcinées à 400 °C et à 600 °C est intéressante pour l'application visée puisque ces mésopores en forme de fente sont supposés être revêtus d'oxydes de fer libres tels que l'hématite comme discuté précédemment. Le volume total des pores varie donc faiblement jusqu'à 600 °C (Tableau 17). En revanche, une forte réduction à la fois de la microporosité et de la mésoporosité est observée pour la latérite calcinée à 800 °C, ce qui entraîne une forte diminution de la surface spécifique et du volume total des pores. Ces modifications de texture sont associées au début du frittage des particules de métakaolin et aux phénomènes de recristallisation tels que détectés par la DRX.



<u>Figure 45</u> : La distribution de la taille des pores par DFT des différents catalyseurs à base de latérite

Les résultats de caractérisation des catalyseurs à base de latérite notamment l'accessibilité du fer rendu possible par la calcination montre qu'ils présentent un fort potentiel catalytique pour une utilisation dans le procédé Fenton en hétérogène.

IV.II Etude des performances des catalyseurs à base de latérite en adsorption et procédé Fenton pour l'élimination du BM

Dans cette section, les résultats de l'étude des performances des catalyseurs latéritiques, précédemment préparés et caractérisés, pour l'élimination du BM aussi bien par adsorption que par Fenton hétérogène sont présentés. L'objectif ici est de trouver la relation entre les modifications structurales de la latérite brute survenues au cours du processus de calcination et les performances d'élimination du colorant modèle. Il s'agissait aussi de comprendre les mécanismes mis en jeu lors l'élimination du BM par le procédé Fenton en utilisant ces catalyseurs latéritiques et de rechercher les valeurs optimales des différents paramètres expérimentaux.

IV. II. 1. Comparaison des performances d'élimination du bleu de méthylène des catalyseurs à base de latérite

IV.II.1. a. *Par adsorption*

Les capacités d'adsorption du BM en phase liquide et le temps d'équilibre des catalyseurs à base de latérites seront présentés dans cette partie du travail. Ces données ont été obtenues à partir des tests sans ajout de H_2O_2. La Figure 46 présente les capacités d'adsorption du BM sur les catalyseurs latéritiques en fonction du temps, mesurées au spectrophotomètre à la longueur d'onde 661 nm.

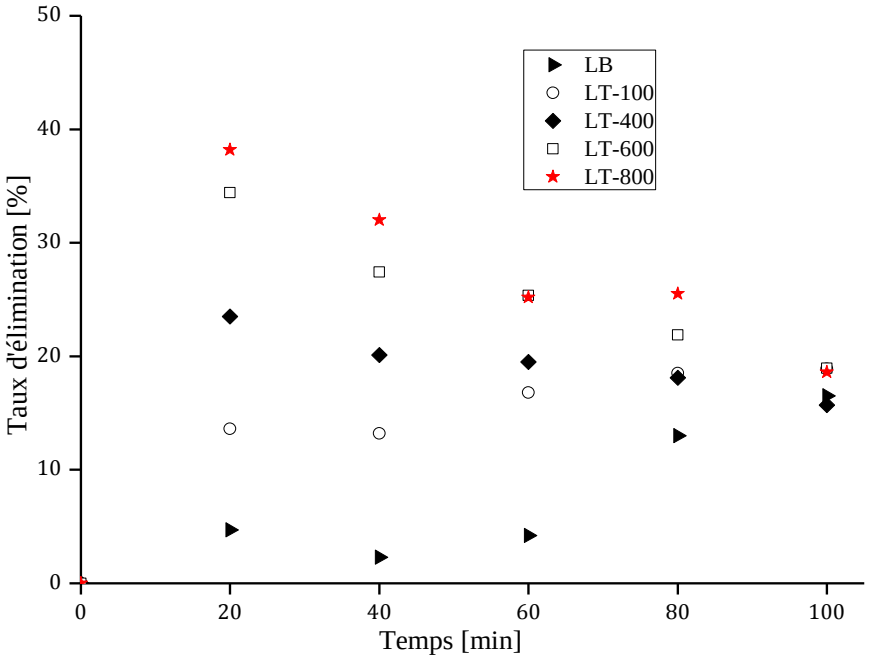


Figure 46 : Taux d'adsorption du BM sur les différents catalyseurs latéritiques obtenus à 661 nm

Conditions opératoires: [Latérites]= 3 g L^{-1}, $[BM]_0$ =40 mg L^{-1}, pH= non contrôlé, T= 25°C

La capacité d'adsorption de la latérite augmente avec sa température de calcination jusqu'à 20 minutes. La capacité d'adsorption des catalyseurs LT-600 et LT-800 était proche, 34,4% et 38,2%, et plus élevée que celui des catalyseurs LT-400, LT-100 et LB, qui était de 23,5 %, 18,9 % et 16,5 %, respectivement. L'équilibre d'adsorption du colorant BM sur les latérites calcinées à 400, 600 et 800 °C est atteint au bout des 20 premières minutes de réaction. Cependant, pour le catalyseur LT-100, l'adsorption du BM évolue progressivement. Une diminution du taux d'élimination du BM pour les catalyseurs LT-400, LT-600 et LT-800 est observée après 20 minutes avec des taux d'adsorption en 100 minutes de 15,7, 16,5 et 18,6 respectivement. Cette chute est probablement due à une désorption de la fraction instable labile du colorant adsorbé suite à l'augmentation des collisions interparticulaires [287–289].

L'amélioration de la capacité d'adsorption de la latérite avec la calcination observée dans les 20 premières minutes comme le montre la Figure 46, est probablement liée au changement textural subit au cours de sa calcination. Il s'agit notamment de l'élargissement des pores et de la formation de mésopores en forme de fente comme affirmé dans la discussion de la Figure 44. Toutefois au-delà de 20 minutes d'adsorption, la capacité d'adsorption est presque la même valeur pour tous les échantillons de latérite en dépit de leurs caractéristiques texturales poreuses différentes. Au vu de ces résultats, le H_2O_2 sera ajouté après 20 minutes d'adsorption au cours des tests d'élimination par Fenton hétérogène afin d'atteindre l'équilibre d'adsorption avant le déclenchement de la réaction Fenton du mélange.

IV.II.1. b. ***Par procédé Fenton***

Les tests d'élimination du BM par procédé Fenton utilisant les différents catalyseurs latéritiques suivis au spectrophotomètre à la longueur d'onde 661 nm sont représentés sur la Figure 47.

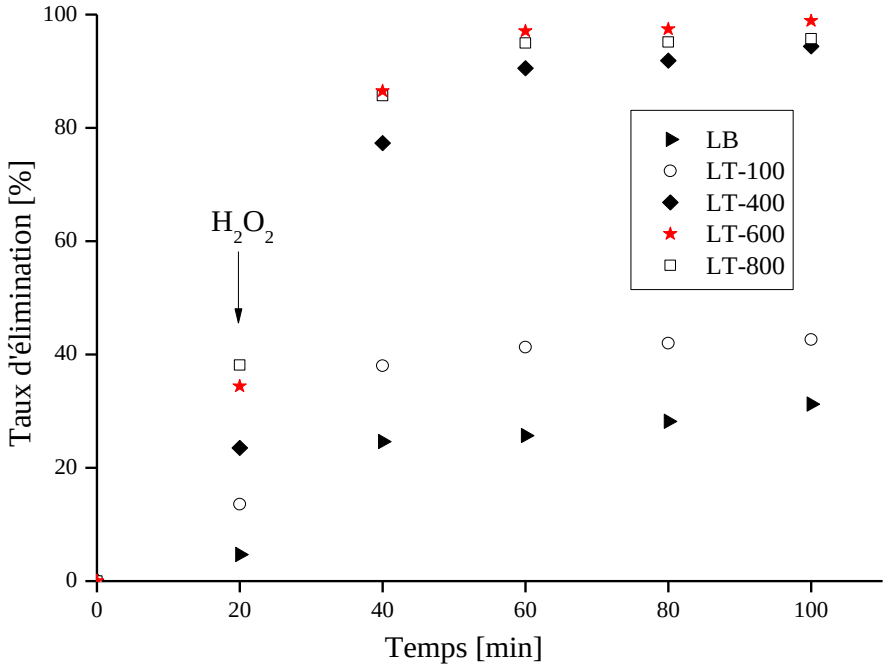


Figure 47 : Taux d'élimination du BM par procédé Fenton utilisant différents catalyseurs latéritiques en 100 min mesurés à 661 nm.

Conditions opératoires: [LT-600] = 3 g L^{-1}, [BM] =40 mg L^{-1}, [H_2O_2] = 25 mg L^{-1} ajoutée à t = 20 min, pH= 3, T= 25°C

Les cinq profils d'adsorption ont la même allure présentant une phase lente dans les 20 premières minutes suivie d'une augmentation remarquable des taux d'élimination dès l'ajout de H_2O_2. Le taux d'élimination du BM est beaucoup plus important pour les catalyseurs LT-400 à LT-600 et LT-800 que pour la latérite brute. Il a augmenté de 4,5% entre 400 et 600 °C pour diminuer de 3,2% à 800 °C. La calcination de la latérite brute a donc amélioré ses performances en tant que catalyseur Fenton hétérogène pour l'élimination du BM. En effet, la calcination modifie fortement la microstructure de la latérite comme démontré dans le paragraphe IV. I. 1. Outre la transformation des oxydes de fer libres, on s'attend à ce que la calcination favorise l'extraction du fer structural du réseau kaolinite afin de libérer les oxydes de fer et ainsi d'augmenter l'accessibilité des sites d'oxyde de fer à la surface du catalyseur.

En rappel, la destruction partielle de la structure de la kaolinite suite à la perte d'eau structurale, mais aussi à la transformation de la phase de goethite associée au réseau kaolinite en hématite pendant la calcination jusqu'à 400 °C. Aussi, la kaolinite est déshydroxylée en métakaolin contenant principalement des phases d'hématites à 600 °C. En réalité, un effet similaire de la calcination, a déjà été observé dans un matériau composite olivine-nickel [290], dans un sable aquifère quartzitique recouvert naturellement d'oxyde de fer [291] ou dans de l'argile contenant naturellement du fer [173]. Par ailleurs, il a été rapporté que dans un sol kaolinite riche en fer, le remplacement du Fe^{3+} par l'ion Al^{3+} dans la kaolinite est favorisé par

le processus d'oxydation et entraîne la formation d'oxydes de fer libres [292]. Ces transformations devraient se produire pendant la calcination de la latérite brute augmentant ainsi la quantité des oxydes de fer libres et disponibles à la surface du catalyseur.

En ce qui concerne la nature des sites d'oxydes de fer, il a été démontré par la DRX que la goethite est la phase principale de fer dans la latérite brute mais n'est plus détectée à 600 °C. L'hématite sous forme de petites cristallites ou faiblement cristallisée a également été détectée dans les latérites calcinées tandis que la quantité totale de Fe_2O_3 dans le matériau entier augmentait avec la température de calcination à cause des réactions de déshydroxylation. Il a été rapporté que l'hématite est la plus active dans la catalyse de l'oxydation du 2-chlorophénol par le procédé de Fenton comparativement à la goethite, bien que la goethite soit plus active dans la décomposition du H_2O_2 [293]. Ces conclusions issues de travaux de recherche sur les oxydes de fer purs sont en accord avec l'augmentation des performances catalytiques de la latérite avec la température de calcination. On peut donc affirmer que la calcination augmente non seulement l'accessibilité des oxydes de fer mais elle fournit également de l'hématite avec plus de sites catalytiques actifs que dans les latérites brutes.

La chute de la surface spécifique de la latérite observée avec la calcination n'a pas empêché l'amélioration de ses performances avec la calcination. Il a été rapporté que le degré de cristallinité des particules d'hématite prévaut sur les effets de la surface spécifique dans la décomposition de H_2O_2 [294]. En outre, l'élargissement des pores provoqué par la calcination jusqu'à 600 °C est probablement favorable à la diffusion interne du BM, de H_2O_2 et des sous-produits de dégradation augmentant ainsi l'élimination globale. La latérite calcinée à 600 °C a présenté les meilleures performances en présence de H_2O_2 avec un taux d'élimination de 98% au bout de 100 minutes de traitement à température ambiante.

L'étude du mécanisme réactionnel au cours des tests d'élimination du BM par procédé Fenton en utilisant les catalyseurs latéritiques est résumée dans le Tableau 18. La modélisation a été effectuée à partir de 20 minutes, temps auquel le H_2O_2 a été ajouté, et auquel la réaction de Fenton hétérogène est supposée commencer. La forme exponentielle du modèle de pseudo-premier ordre, traduit par l'équation 40, a été appliquée aux données expérimentales. Dans l'équation 40, E est défini comme la valeur de la concentration en BM à l'équilibre à l'infini et A est appelé l'amplitude du procédé. Ce modèle est adapté au procédé d'élimination du BM par Fenton hétérogène avec des valeurs de R^2 proches de 1.

Les paramètres k, X et E sont complémentaires pour une meilleure description du procédé. La valeur de k augmente dès le séchage à 100 °C et E diminue avec la calcination prouvant une fois de plus l'avantage du traitement thermique.

$$[MB]_t = Ae^{-kt} + E \qquad 40$$

Tableau 18 : Constantes cinétiques d'élimination du BM les cinq catalyseurs à base de latérite

Concentration initiale de BM [mg L^{-1}]	k [min^{-1}]	A [mg L^{-1}]	E [mg L^{-1}]	R^2
LB	-0,0028	-16,1806	48,8697	0,9720
LT-400	0,0725	28,1633	2,4412	0,9994
LT-600	0,0841	25,6953	0,5473	0,9996
LT-800	0,0877	23,1126	1,6344	0,9996

IV.II.1. c. *Mécanisme d'élimination*

Dans le souci de comprendre la contribution respective de l'adsorption et de la dégradation par procédé Fenton dans le processus globale d'élimination du BM par les catalyseurs latéritiques, une comparaison des taux d'élimination du BM par les deux procédés est effectuée (Tableau 19).

Tableau 19 : Comparaison des taux d'adsorption et de dégradation du BM utilisant les catalyseurs latéritiques mesurés à 661 nm au bout de 100 minutes de réaction

Conditions opératoires: [Latérites]= 3 g L^{-1}, $[BM]_0$ =40 mg L^{-1}, $[H_2O_2]$= 25 mg L^{-1} ajouté à t= 20 min, pH= 3, T= 25°C

Catalyseurs	LB	LT-100	LT-400	LT-600	LT-800
Taux d'élimination [%] sans H_2O_2	16,5	18,9	15,7	16,5	18,6
Taux d'élimination [%] avec H_2O_2	31,2	42,64	94,4	98,9	95,74

Cette comparaison des taux d'élimination du BM par adsorption (sans H_2O_2) avec ceux obtenus par procédé Fenton (en présence de H_2O_2) démontre clairement que la réaction de Fenton est effective. L'ajout de H_2O_2 a considérablement augmenté le taux d'élimination du BM pour tous les catalyseurs de latérite. Il a été démontré précédemment que la latérite brute et les latérites calcinées contiennent une quantité significative d'oxyde de fer. Il est bien connu que le fer initie les réactions de décomposition du H_2O_2 qui génèrent des radicaux hydroxyles (équations 41 et 42) capables de dégrader des molécules organiques telles que le BM.

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow HO^{\circ} + OH^{-} + Fe^{3+} \quad (41)$$

$$HO^{\circ} + \text{Bleu de méthylène} \rightarrow CO_2 + H_2O + \text{produits inorganiques} \quad (42)$$

Les concentrations de fer lixivié dans la solution à la fin de l'expérience sont résumées dans le Tableau 20.

Tableau 20 : Concentration de fer lixivié en solution après 100 minutes de réaction

Conditions opératoires: [Catalyseur]= 3 g L^{-1}, $[BM]_0$ = 40 mg L^{-1}, $[H_2O_2]$= 25 mg L^{-1} ajoutée à t = 20 min, pH= 3, T= 25°C

Latérite	RL	TL 400	TL 600	TL 800
Concentration en fer [mg L^{-1}]	0,11	0,02	0,12	0,08
Wt/Wi [%][a]	11,3[b]	2,0[b]	11,1[b]	7,4[b]

[a] Wt- masse de fer total lixivié en solution, Wi – masse de fer cristallin dans le catalyseur

[b] Wi est estimée en se basant sur la quantité de fer contenu dans la phase cristalline issue de l'analyse quantitative DRX de la latérite brute en tenant compte de la perte masse enregistrée durant l'ATG pour les échantillons de latérites calcinées

Ces valeurs sont très inférieures aux concentrations minimales de fer généralement utilisées dans le procédé Fenton homogène classique et aux concentrations de fer résultant de la lixiviation du fer rapporté dans la littérature comme pouvant induire des mécanismes de Fenton homogène [102,295]. On peut donc conclure que l'élimination du BM a été principalement effectuée par des mécanismes de Fenton hétérogène, décrit par exemple par les équations 43 - 46.

$$\equiv Fe(II) + H_2O_2 \rightarrow \equiv Fe(OOH)^{2+} + H^{+} \quad (43)$$

$$\equiv Fe(OOH)^{2+} \rightarrow \equiv Fe(II) + HOO^{\circ} \quad (44)$$

$$\equiv Fe(II) + H_2O_2 \rightarrow \equiv Fe(II) + HO^{\circ} + OH^{-} \quad (45)$$

$$HO^{\circ} + BM \rightarrow CO_2 + H_2O + \text{produits de minéralisation} \quad (46)$$

Ces valeurs sont certes approximatives, mais elle donne une idée des indications utiles sur l'ampleur de la lixiviation du fer. Il était attendu que la calcination améliore la stabilité catalytique de la latérite, grâce à un renforcement des interactions entre les oxydes de fer et l'argile, en limitant la lixiviation du fer en solution lors des tests d'élimination du colorant par procédé Fenton. Toutefois, le catalyseur LT-400 s'est avéré le plus stable en considérant la lixiviation du fer. Ceci est probablement dû au renforcement des interactions oxydes de fer-kaolinite avant les modifications dans la structure de la kaolinite ayant lieu à partir de 600 °C. La latérite calcinée à 600 °C ayant présenté la meilleure performance catalytique a été utilisée pour le reste des tests d'élimination.

L'évolution du spectre des prélèvements de la solution aqueuse effectués pendant les tests d'élimination du BM par adsorption et par procédé Fenton en utilisant le catalyseur LT-600 est présentée sur la Figure 48a et la Figure 48b, respectivement.

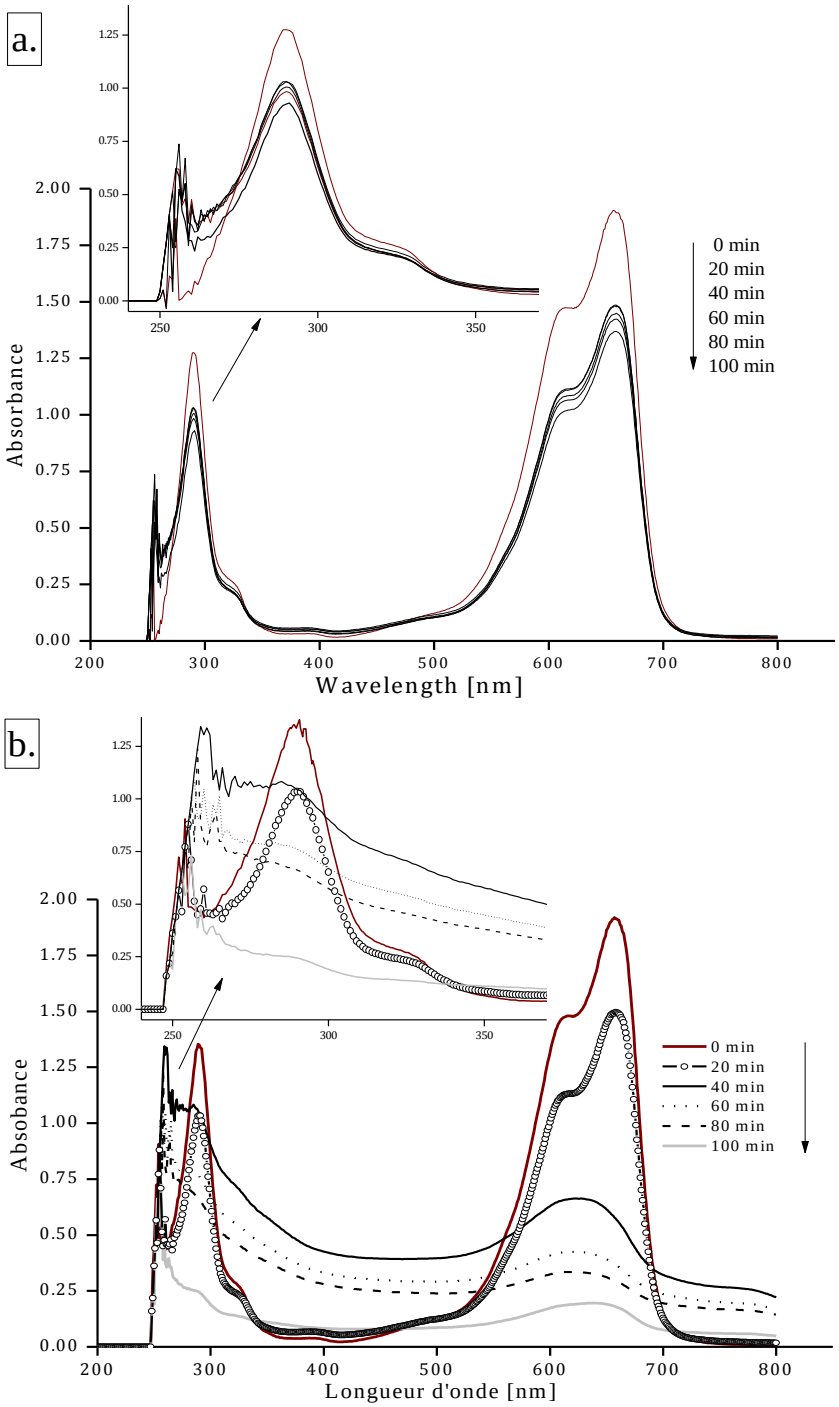
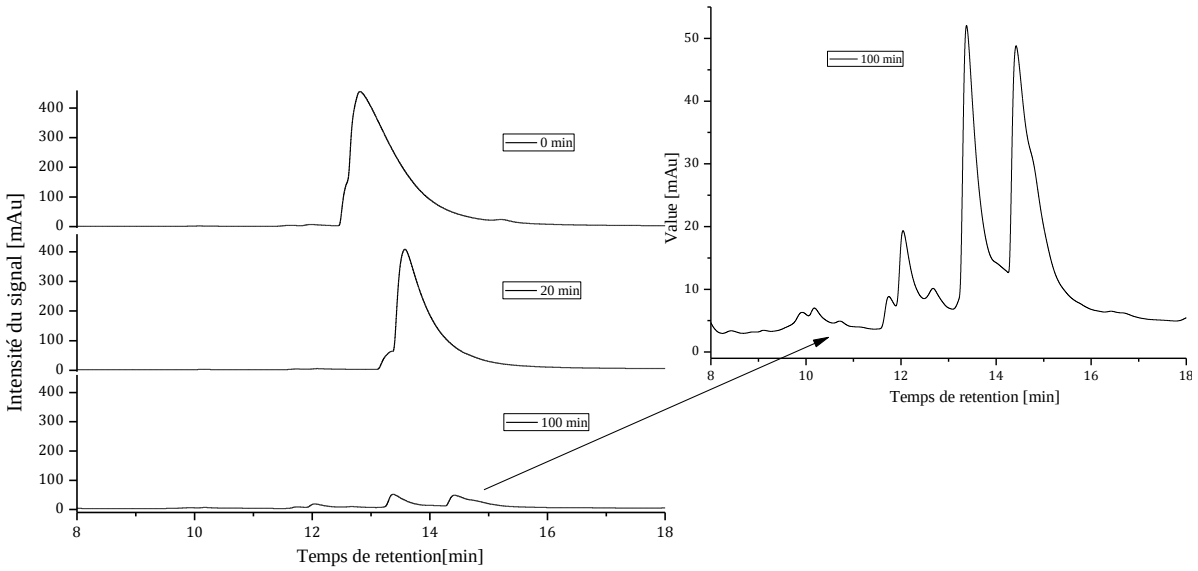


Figure 48 : *Spectres d'absorption UV-vis obtenus durant l'élimination du BM en a. adsorption b. procédé Fenton utilisant le catalyseur LT-600*

Conditions opératoires : [BM] = 60 mg L^{-1}, [H_2O_2] = 40 mg L^{-1}, [LT-600] = 3 g L^{-1}, pH= 3, T= 25°C

Il faut noter que les discussions menées sur ces spectres sont aussi valables pour les spectres des autres catalyseurs. Seuls les spectres du catalyseur LT-600 sont montrés parce qu'il a donné les meilleures performances en terme de catalyseur Fenton hétérogène. Au bout de 100 minutes de traitement, on observe une disparition quasi totale des pics situés à 291 nm et 661 nm dans le cas du procédé Fenton. Cette disparition révèle la destruction du groupe thiazine (661 nm), le chromophore responsable de la couleur et des cycles aromatiques (291 nm). Quelques nouveaux pics sont apparus dans la zone UV (<400 nm) pendant les tests d'élimination par Fenton hétérogène, tandis qu'une faible diminution des pics d'absorption de BM a été observée au cours des tests d'adsorption. Ces nouveaux pics peuvent être attribués aux produits de dégradation du BM. Ainsi, la dégradation des molécules de MB au cours des tests d'élimination par Fenton hétérogène est clairement mise en évidence.

La Figure 49 présente la superposition des chromatogrammes, obtenus à 291 nm après analyse des prélèvements, durant l'élimination du BM par procédé Fenton utilisant le catalyseur LT-600. Ce résultat est en accord avec les informations tirées de l'analyse des spectres UV-Vis et confirme la dégradation des molécules de BM pendant le procédé Fenton. Seul le pic du BM est observé à 20 min de réaction et ensuite de nouveaux pics sont apparus à t = 100 min après l'ajout de H_2O_2. Ces pics peuvent être attribués aux produits de dégradation. La concentration des produits de dégradation et des molécules de BM diminue progressivement au cours de la réaction, au fur et à mesure que les radicaux hydroxyles sont produits.



*<u>Figure 49</u> **:** Chromatogrammes des prélèvements durant l'élimination du BM par procédé Fenton utilisant le catalyseur LT-600 suivie à 291 nm*

Le mécanisme proposé pour l'élimination du BM par procédé Fenton à la surface des catalyseurs latéritique est présenté à la Figure 50.

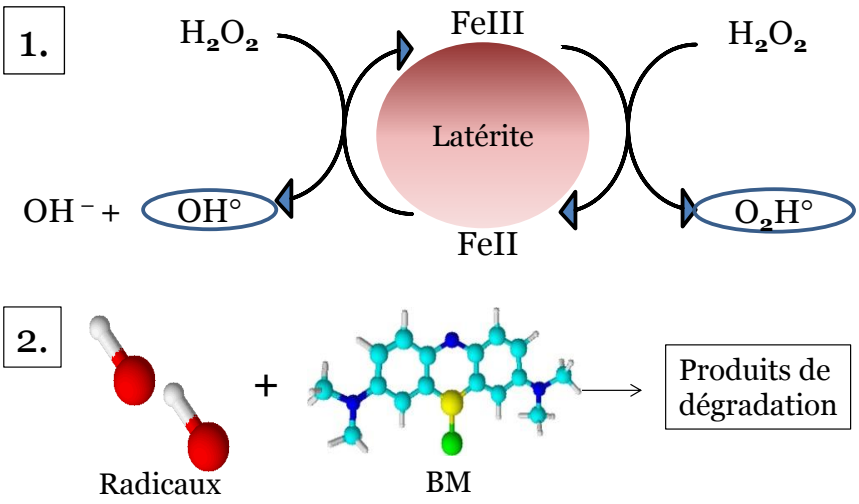


Figure 50 : Proposition du mécanisme s'opérant à la surface des catalyseurs latéritiques durant l'élimination du BM par procédé Fenton

IV. II. 2. Influence des paramètres opératoires sur les performances d'élimination du BM des catalyseurs à base de latérite

Les paramètres opératoires, tels que pH, température, concentration initiale des réactifs, ont une grande influence sur le procédé Fenton surtout en homogène. Cette partie consiste à étudier l'effet de ces paramètres sur l'élimination du BM par Fenton hétérogène en utilisant les catalyseurs latéritiques et de déterminer leurs valeurs optimales. L'étude sera réalisée sur la latérite calcinée à 600 °C qui a donné les meilleures performances catalytiques pour l'élimination du BM. La plage de valeurs étudiée pour chaque paramètre est inscrite dans le Tableau 21. Un paramètre est varié pendant que les autres sont maintenus constants pendant chaque test.

Tableau 21 : Valeurs utilisées pour l'étude de l'influence des conditions opératoires sur le procédé Fenton

Paramètres	**Valeur**
pH initial	2 à 9
Température initiale [°C]	25 à 100
Concentration initiale de BM [mg L-1]	20 à 100
Dosage initial de latérite [g L-1]	1 à 5
Concentration initiale de H_2O_2 [mg L-1]	0 à 40
Influence de la lumière	Sans ou avec
Agitation	Sans, faible et fort

IV.II.2. a. *Influence du pH*

L'influence du pH sur l'élimination du BM par Fenton hétérogène a été étudiée sur une plage de pH de 2 à 9. Les taux d'élimination obtenus sont présentés sur la Figure 51 et l'élimination maximale de chaque catalyseur est transcrite dans le Tableau 22.

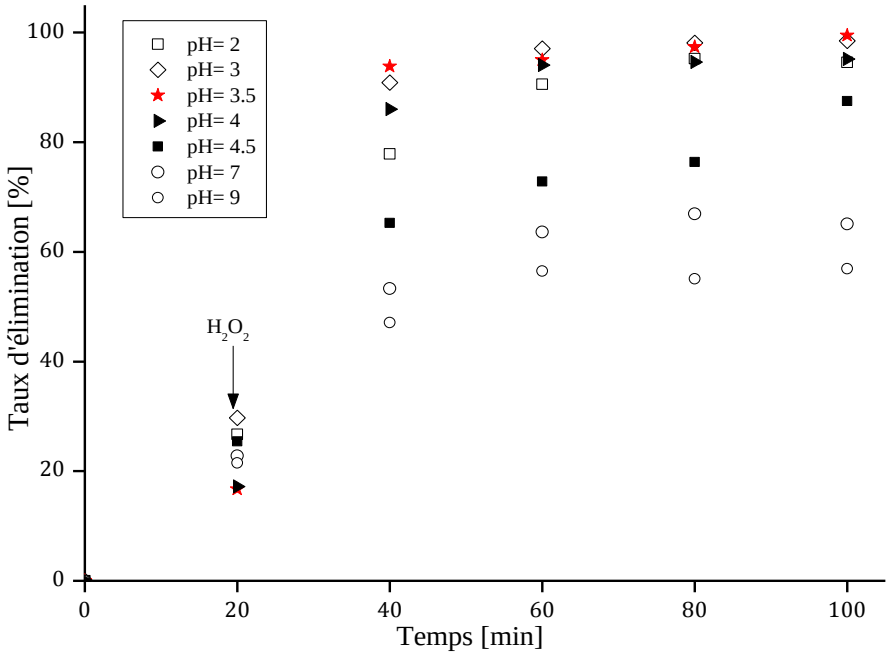


Figure 51 : Influence du pH sur l'élimination du BM en 100 minutes suivi à 661 nm

Conditions opératoires: $[BM]_0$= 40 mg L^{-1}, [LT-600] = 3 g L^{-1}, $[H_2O_2]$ = 25 mg L^{-1}, T = 25°C

Tableau 22 : Taux d'élimination maximal du BM par Fenton hétérogène pour différent pH

pH initial	**2**	**3**	**3,5**	**4**	**4,5**	**7**	**9**
Taux d'élimination [%]	94,56	98,5	99,5	95,2	87,5	65,1	56,9

Cette étude de l'influence du pH révèle globalement que la réaction évolue plus lentement à pH neutre et basique que celle observée aux pH acides. Le pH optimum pour l'élimination du BM par Fenton hétérogène était de 3,5. La valeur du pH optimum pour le procédé Fenton homogène est connue, d'après les études précédentes, être autour de 3. Cette valeur est principalement liée à la formation des précipités de fer ($[Fe(OH)_2]s_{olide}$ ou $[FeO(OH)]s_{olide}$) aux pH inférieur à 3, réduisant ainsi le nombre d'ions ferreux utiles pour catalyser la réaction de Fenton. La formation de précipité en Fenton hétérogène est improbable. Un taux d'élimination du BM de près de 90 % a été obtenu dans un intervalle de pH plus large allant de 2 à 4,5. En plus, 65% de MB ont pu être éliminé à pH neutre. Ce procédé Fenton est donc moins sensible au pH que le procédé Fenton en homogène. Il a été démontré dans la

littérature que l'utilisation des matériaux argileux contenant du fer, en tant que catalyseur Fenton hétérogène, présentait l'avantage d'élever la valeur du pH optimum et d'agrandir l'intervalle du pH du procédé [7,296,297]. La décomposition du peroxyde d'hydrogène en oxygène (O_2) et en eau (H_2O) (équation 6) aux pH élevés peut être le facteur limitant la réaction de Fenton aux pH neutre et basique [298,299]. En outre, le radical hydroxyle est moins puissant à pH basique avec un potentiel standard par rapport à une électrode normale à hydrogène (ENH) de 2,81 V dans les milieux acides contre 1,55 V dans les milieux basiques [300].

IV.II.2. b. ***Influence de la température***

La température est également un des paramètres qui a une grande influence sur le procédé Fenton. Les taux d'élimination du BM par Fenton hétérogène obtenus au bout de 100 minutes, en variant la température de réaction de 25 °C à 100 °C, sont consignés dans le Tableau 23.

Tableau 23 : Taux d'élimination du BM obtenus à 661 nm pour différentes températures au bout de 100 minutes

Conditions opératoires**:** $[BM]_0$ = 60 mg,L^{-1}, $[H_2O_2]$ = 40 mg,L^{-1}, [Latérites] = 3 g L^{-1}, pH= 3, T = 25°C

Températures [°C]	Taux d'élimination [%]
25	99,4
50	97,7
75	98,5
100	96,1

Les taux d'élimination sont sensiblement égaux à 1 % près quelle que soit la valeur de la température utilisée. Certaines valeurs de températures optimales issues de la littérature sur l'utilisation du fer fixé sur des argiles (Argile-FexOy) comme catalyseurs Fenton hétérogène sont rapportées dans le Tableau 24.

*Tableau 24 **:** Quelques températures optimales obtenues avec les systèmes Argile-FexOy / H_2O_2*

Référence	Température optimale [°C]	Colorant modèle	Observation [%]
Catrinescu et al. [296]	70	Phénol	COD 90 Couleur 99
Hassan et Hameed [153]	50	Réactive Bleu 4	Couleur 99
Azmi et al. [301]	60	Acide vert 25	Couleur 93,1
Ramirez et al. [176]	70	Orange II	COT 91 Couleur 98
Daud et Hameed [174]	50	Réactive Noire	Couleur 100

Ce tableau montre qu'une température de réaction élevée augmente la vitesse de réaction entre H_2O_2 et le catalyseur. Ce type d'effet est expliqué par la loi d'Arrhenius qui dit que les

constantes cinétiques ont une dépendance exponentielle avec la température de la réaction. Cependant, certains travaux sur le procédé Fenton indiquent que les températures élevées favorisent la décomposition thermique du peroxyde d'hydrogène en oxygène et en eau (équation 6). Cette décomposition réduit donc la concentration de peroxyde et limite donc la production de radicaux hydroxyles par la réaction de Fenton [176,296,301,302]. Toutes ces hypothèses n'ont pas été vérifiées dans cette étude au cours de laquelle la température n'a pas présenté une influence significative sur l'élimination du BM. Ce qui est un avantage important puisque ce catalyseur peut être utilisé, quelle que soit la température de l'effluent à traiter sans un traitement préalable.

IV.II.2. c. *Influence de la concentration initiale de colorant*

L'effet de la concentration initiale du BM sur la décoloration du colorant par Fenton hétérogène en utilisant le catalyseur a également été étudié et le taux d'élimination à différentes concentrations initiales est représenté en fonction du temps sur la Figure 52.

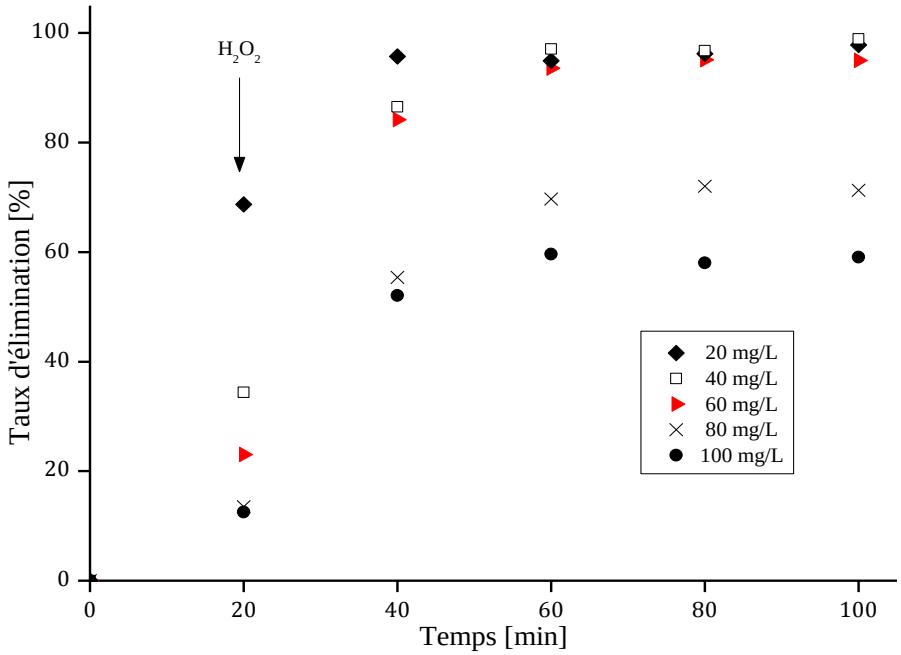


Figure 52 **:** *Effet de la concentration initiale du BM sur l'élimination en 100 minutes suivie à 661 nm*

Conditions opératoires : $[H_2O_2]$ = 25 mg L^{-1} ajoutée à t= 20 min, [LT-600] = 3 g L^{-1}, pH= 3, T = 25°C

Le taux d'élimination du BM était sensiblement égal aux concentrations initiales de 20 et 40 mg L^{-1}. Cependant, une diminution du taux d'élimination est observée aux concentrations initiales de BM supérieures à 60 mg L^{-1} pour la même période de réaction. Cette diminution est probablement due au grand nombre de molécules de MB présentes dans la solution pour un même nombre de radicaux hydroxyles formés. Aussi la concentration initiale élevée du

polluant crée une adsorption compétitive sur la surface du catalyseur entre les molécules de BM d'une part. D'autre part, l'adsorption des produits de dégradation intermédiaires ou sous-produits de dégradation du BM réduit le nombre de sites catalytiques au cours de la réaction et par conséquent l'élimination du colorant. Néanmoins, plus de 60% d'élimination du BM est observée pour la plus forte concentration initiale de 100 mg L^{-1} au bout de 100 minutes. Ce qui est encourageant sachant que la concentration des colorants habituellement trouvés dans les eaux usées d'industrie textile est comprise entre 10 et 250 mg L^{-1} [303]. Les données cinétiques telles que la constante de vitesse ont été déterminées selon le modèle de l'équation 40 afin de mieux comprendre le mécanisme d'élimination du BM par Fenton hétérogène. Les résultats de la modélisation sont résumés dans le Tableau 25.

Tableau 25 ***:*** *Effets de la concentration initiale du BM sur l'élimination du colorant en 100 minutes et les paramètres du modèle cinétique de pseudo-premier ordre*

Concentration initiale de BM [mg L^{-1}]	Taux d'élimination [%]	k [min^{-1}]	A [mg L^{-1}]	E [mg L^{-1}]	R^2
20	97,8	0,180	6,17	0,81	0,9931
40	98,9	0,085	25,60	0,64	0,9992
60	95,0	0,094	44,36	2,94	0,9999
80	71,3	0,061	50,94	21,44	0,9974
100	59,1	0,097	41,85	36,63	0,9981

Ce modèle décrit bien les données cinétiques avec des valeurs de R^2 proches de 1. Les valeurs de k ne varient pas de manière significative d'une concentration à une autre pour des valeurs supérieures à 20 mg L^{-1}. Il faut noter que l'adsorption a été majoritaire dans l'élimination globale du BM de concentration 20 mg L^{-1} (Figure 52). Néanmoins la valeur de k seule n'est pas représentative de l'efficacité catalytique dans le cas des systèmes complexes à plusieurs étapes telles que le Fenton hétérogène. La valeur de E tend vers 0 aux concentrations initiales égales à 20 et 40 mg L^{-1} puis augmente fortement à partir de 60 mgL^{-1}. Cette augmentation de E avec une faible variation de k peut être expliquée par la diminution du nombre de sites actifs à la surface du catalyseur et serait ainsi un indicateur de l'ampleur de la désactivation du catalyseur par le BM et ses sous-produits. Aussi, un changement d'ordre de la réaction peut justifier cette variation de E.

IV.II.2. d. ***Influence de H_2O_2***

- Effet de H2O2

L'ajout du peroxyde d'hydrogène est le facteur déclenchant la réaction de Fenton donc sa concentration initiale est un paramètre très important dans le procédé Fenton hétérogène.

La *Figure 53* montre l'évolution du taux d'élimination du BM par le système LT 600/H_2O_2 en faisant varier la concentration initiale de peroxyde d'hydrogène.

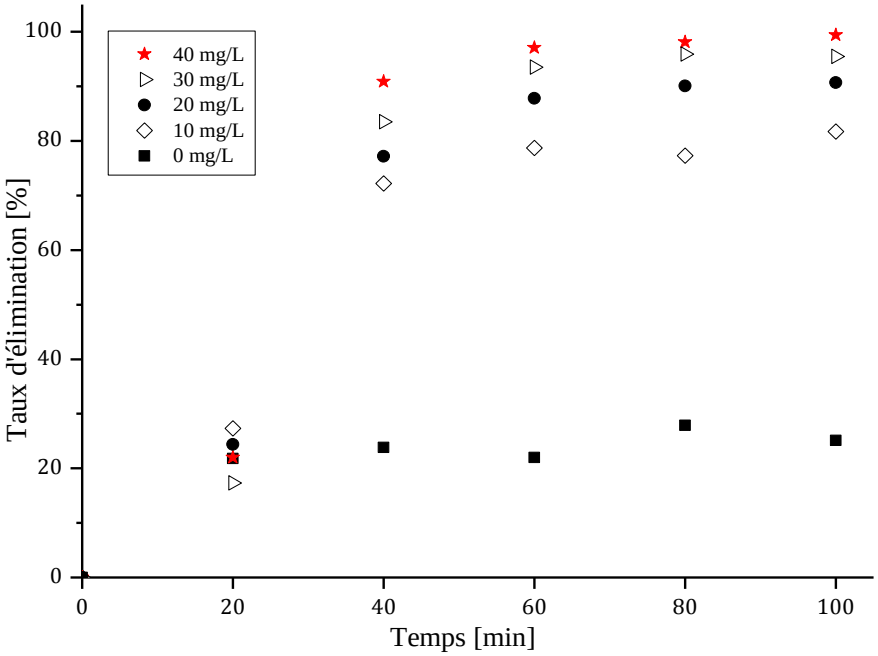


Figure 53 : Effet de la concentration initiale de H_2O_2 sur l'élimination du colorant en 100 minutes suivi à 661 nm

Conditions opératoires: $[BM]_0$ = 60 mg L^{-1}, [LT-600] = 3 g L^{-1}, pH= 3, T = 25°C

Seul 25% du BM a été adsorbé sur le catalyseur LT-600 après 100 minutes pendant l'expérience sans H_2O_2. Aussi, l'équilibre d'adsorption est déjà atteint à 20 min, démontré par l'obtention d'un plateau à partir de ce temps. Les valeurs de la constante cinétique et du taux d'élimination du BM ont augmenté avec l'augmentation de la concentration initiale en H_2O_2 de 5 à 40 mg L^{-1} (*Tableau 26*). Aussi au fur à mesure de l'augmentation de la concentration initiale de H_2O_2, le "endpoint" se rapproche de zéro. En effet, l'augmentation de la concentration de H_2O_2 a stimulé la production de radicaux hydroxyles sur la surface du catalyseur LT-600, qui a par conséquent accéléré et augmenté le taux d'élimination du BM. Toutefois, l'augmentation du taux d'élimination était de moins en moins importante lorsque la concentration de H_2O_2 a augmenté. Ceci est lié au piégeage des radicaux hydroxyles °OH (équation 47) entraînant la réduction du nombre disponible et donc du taux d'élimination étant donné que les radicaux hydroperoxyles (HOO°) générés sont significativement moins réactifs [102]

$$H_2O_2 + HO° \rightarrow HOO° + H_2O \qquad 47$$

*Tableau 26 **:** Les paramètres du modèle cinétique de pseudo-premier ordre par rapport à la concentration de BM pour différentes concentrations initiales de H_2O_2*

Concentration de H_2O_2 [mg L^{-1}]	k [min^{-1}]	A [mg L^{-1}]	E [mg L^{-1}]	R^2
0	0,082	12,14	47,82	0,9422
5	0,091	21,88	22,18	0,9970
10	0,097	32,40	12,59	0,9956
15	0,099	34,87	8,91	1,0000
20	0,079	41,12	5,75	1,0000
25	0,094	42,71	2,83	1,0000
30	0,092	45,69	2,48	1,0000
35	0,106	43,94	1,53	0,9999
40	0,114	47,52	0,91	0,9997

- Effet du temps d'ajout de H2O2

L'effet du temps d'ajout de H_2O_2 a été étudié en effectuant des tests d'élimination du BM avec tous les catalyseurs latéritiques.

Tableau 27 : Comparaison des taux d'élimination du BM par Fenton hétérogène avec les catalyseurs latéritiques au bout de 100 min pour différents temps d'ajout de H_2O_2

Conditions opératoires : $[BM]_0$ = 40 mg L^{-1}, [Latérites] = 3 g L^{-1}, $[H_2O_2]$ = 25 mg L^{-1}, pH= 3, vitesse d'agitation=230 trs/min

Catalyseur / Taux d'élimination [%]	LB	LT-100	LT-400	LT-600	LT-800
ajout de H_2O_2 à 0 min	30	40,2	89,7	94,4	91,1
ajout de H_2O_2 à 20 min	31	43	96	98	94

Le taux d'élimination est légèrement supérieur dans le cas des tests avec ajout de l'eau oxygénée à t = 20 min, ce qui indique l'effet positif de la phase d'adsorption de 20 minutes sur la réaction. La faible influence est probablement liée à la faible porosité ou capacité d'adsorption des différents catalyseurs. Néanmoins, la phase adsorption du BM semble donc être une première étape indispensable dans le processus d'élimination du BM en Fenton hétérogène.

- Effet du mode d'ajout de H2O2

Le mode d'ajout de l'eau oxygénée est aussi un paramètre important pour maximiser le taux d'élimination du polluant par procédé Fenton. L'ajout de H_2O_2 se fait généralement en une seule fois au début de la réaction. Il a été rapporté qu'il peut être avantageux de faire plusieurs ajouts à des temps différents (ajout fractionné), ceci afin de limiter l'excès de H_2O_2 dans la solution, et donc la consommation des radicaux hydroxyles par les réactions parasites qui pourraient en découler [304,305]. Plusieurs chercheurs ont utilisé le mode d'ajout fractionné de H_2O_2 dans le procédé Fenton mais ont trouvé des effets différents de l'addition par étapes. Par exemple, Yip et al. [306] et Doumic et al. [51] ont prouvé que l'élimination du TOC, pour des modèles de colorant textile Orange G et Acid Black respectivement en Fenton homogène et utilisant le matériau composite Cuivre-bentonite activé avec de l'acide, peut être améliorée en fractionnant la même quantité de H_2O_2 en deux doses. Et pourtant, Flotron [307] ainsi que Bouafia [308] ont respectivement constaté que l'élimination d'hydrocarbures aromatiques polycycliques ou la minéralisation d'un mélange de colorant n'était pas très différente pour l'ajout de H_2O_2 au cours de la réaction en une ou deux étapes. Ainsi, afin d'améliorer l'élimination du BM tout en assurant l'utilisation complète de H_2O_2 lors de la réaction d'oxydation, le mode d'ajout de l'oxydant a été aussi étudié pour le catalyseur à base de latérite élaboré à 600 °C. L'élimination du BM par procédé Fenton avec ajout total ou fractionné de H_2O_2 est comparée sur la Figure 54.

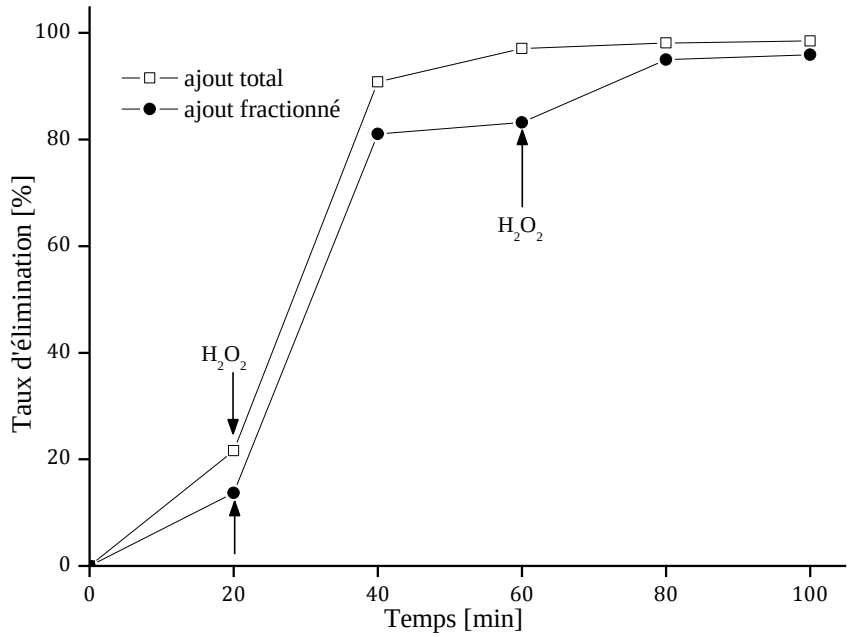


Figure 54 : Influence du mode d'ajout de H_2O_2 sur l'élimination du BM par le système en LT-600/H_2O_2 en 100 minutes suivie à 661 nm

Conditions opératoires: $[BM]_0$ = 60 mg L^{-1}, [LT-600] = 3 g L^{-1}, $[H_2O_2]$ = 40 mg L^{-1} ajoutée à t = 20 min pH= 3, T = 25°C

L'ajout fractionné constituait à ajouter le volume correspondant à 20 mg L^{-1} à t= 20 min et ensuite à t = 60 min par contre l'ajout total constituait à ajouter tout le volume correspondant à 40 mg L^{-1} à t= 20 min. L'élimination du BM par procédé Fenton hétérogène est presque totale, quel que soit le mode d'ajout du H_2O_2 comme le montre la Figure 54, dans ces conditions expérimentales. Dans le cas du mode d'ajout fractionné, chaque ajout de H_2O_2 est suivi d'une augmentation remarquable du taux d'élimination dans les minutes après chaque injection de H_2O_2. L'hypothèse de l'élimination du BM par les radicaux hydroxyles générés durant la réaction de Fenton hétérogène, créée par le contact du H_2O_2 avec les sites actifs de fer contenu dans le catalyseur LT-600 est confirmée (équation 43). Le plateau observé entre 40 et la 60ème minute (courbe ajout fractionné sur la Figure 54) est probablement dû à l'insuffisance des radicaux hydroxyles (concentration faible par rapport au BM) dans le milieu sachant qu'ils ont une durée de vie courte. L'eau oxygénée injectée à 20 minutes de la réaction a ainsi été totalement consommée dans les 20 premières minutes.

IV.II.2. e. *Influence du dosage initial du catalyseur LT-600*

La Figure 55 représente l'influence du dosage du catalyseur sur l'élimination du BM.

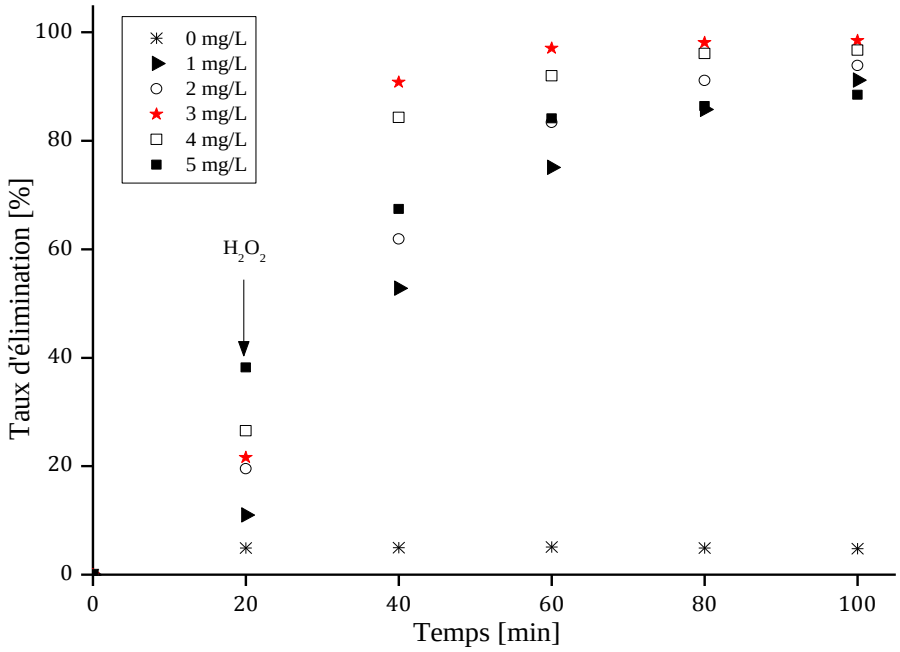


Figure 55 : Influence du dosage du catalyseur LT-600 sur l'élimination du BM en 100 minutes

Conditions opératoires: [BM] = 60 40 mg L^{-1} [H_2O_2] = 40 mg L^{-1} ajoutée à t = 20 min, pH= 3, T = 25°C

L'expérience réalisée avec H_2O_2 seul, sans catalyseur (0 mg L^{-1}) a conduit à une élimination quasi nulle du BM ce qui confirme que le H_2O_2 seul ne peut pas dégrader le BM. Ce qui est évident à cause de son faible pouvoir oxydant (1,77 par rapport à ENH [309]). Le taux d'élimination du BM a augmenté avec le dosage du catalyseur LT-600 pendant l'étape

d'adsorption dans les 20 premières minutes, en raison de l'augmentation des sites d'adsorption. Après l'ajout de H_2O_2, le taux d'élimination du BM est passé de 91 à 99% lorsque le dosage du catalyseur LT-600 a été augmenté de 1 à 3 g L^{-1}. Un taux d'élimination plus élevé a été observé au fur et à mesure que le dosage du catalyseur augmentait à cause de l'augmentation des sites catalytiques actifs à la surface de la latérite et par conséquent des radicaux hydroxyles libres générés (équations 43 - 45). Cependant l'élimination est réduite lorsque la dose du catalyseur a été augmentée de 3 à 5 g L^{-1}. La même tendance a été obtenue avec les constantes de vitesse, calculées à partir du modèle cinétique de pseudo premier ordre, résumées dans le Tableau 28. Ce phénomène a déjà été observé dans d'autres systèmes de Fenton hétérogène et est attribué à l'effet de piégeage des radicaux OH° par des réactions secondaires à la surface du catalyseur (équations 48 - 50) [6]. La constante de vitesse la plus élevée de la réaction de Fenton hétérogène sur le catalyseur LT-600 a été obtenue à 3 g L^{-1} de dosage du catalyseur. Ensuite, elle a diminué pour des valeurs plus élevées de dosage du catalyseur avec une augmentation concomitante du point final de la réaction. Un ratio catalyseur/H_2O_2 optimal est donc à maintenir.

$$\equiv Fe^{2+} + HO° \rightarrow \equiv Fe^{3+} + OH^- \qquad 48$$

$$\equiv Fe^{3+} + HOO° \rightarrow \equiv Fe^{2+} + O_2 + H^+ \qquad 49$$

$$\equiv Fe^{2+} + HOO° \rightarrow \equiv Fe^{3+} + HOO^- \qquad 50$$

Tableau 28 ***:*** *Paramètres cinétiques par rapport à la concentration de BM pour différent dosage du catalyseur LT-600*

Dosage du catalyseur [g L^{-1}]	k [min-1]	A [mg L^{-1}]	E [mg L^{-1}]	R^2
1	0,034	52,68	1,64	0,9999
2	0,041	47,31	1,46	0,9992
3	0,117	47,31	1,12	0,9999
4	0,087	44,06	2,57	0,9987
5	0,044	31,99	5,70	0,9950

IV.II.2. f. ***Effet de l'irradiation par la lumière naturelle***

L'impact de l'irradiation de la lumière naturelle sur la dégradation du BM par le LT-600 a été également étudié. La Figure 56 met en exergue l'influence positive de l'irradiation par la lumière naturelle sur la réaction de dégradation du BM sur le catalyseur LT-600.

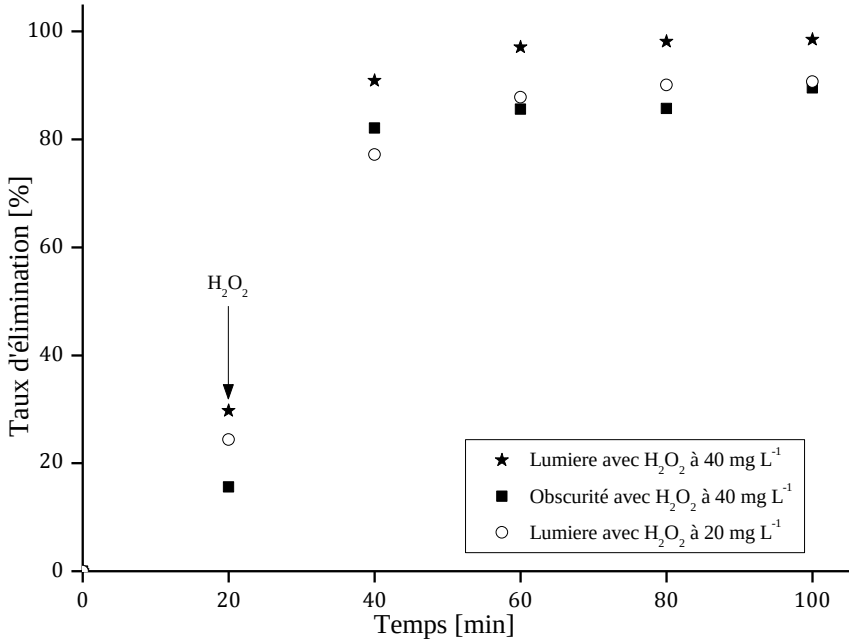


Figure 56 : Effet de la lumière naturelle sur l'élimination du BM en 100 minutes

Conditions opératoires: [LT-600] = 3 g L^{-1}, $[BM]_0$ = 60 mg L^{-1}, $[H_2O_2]$ = 40 mg L^{-1} ajoutée à t = 20 min, T = 25°C, pH= 3

En effet, la même expérience effectuée dans l'obscurité a eu presque le même effet qu'une réduction de deux fois de la concentration initiale de H_2O_2. Il est bien connu que l'irradiation UV / visible accélère à la fois le procédé Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2) et le Fenton-Like (Fe^{3+}/H_2O_2) tout en améliorant les taux de dégradation de divers colorants [295,310–314]. Dans ce genre de système communément appelé système photo-Fenton, la génération de radicaux hydroxyles peut se faire deux principaux mécanismes : (i) la photolyse directe de H_2O_2 (équation 51) et (ii) la photo-réduction des espèces chimiques Fe^{3+} ou $Fe(OH)^{2+}$ en Fe^{2+} (équations 52 et 53) permettant la réaction de Fenton ultérieure (équation 54).

$$H_2O_2 + h\upsilon \rightarrow {}^{\circ}OH + {}^{\circ}OH \qquad 51$$

$$Fe^{3+} + h\upsilon + H_2O \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + {}^{\circ}OH \qquad 52$$

$$Fe(OH)^{2+} + h\upsilon \rightarrow Fe^{2+} + {}^{\circ}OH \qquad 53$$

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + {}^{\circ}OH \qquad 54$$

Cependant, la région photo-chimiquement active de H_2O_2 dans les procédés photo-Fenton se trouve dans les UVC (230-290 nm) [103,315,316] alors que le rayonnement solaire atteignant la surface de la Terre est exempt de rayonnement UV-C en raison de son absorption par l'oxygène et l'ozone dans la stratosphère. Aussi l'ion Fe^{3+} ou ses complexes $Fe(OH)^{2+}$ agissent

comme des espèces absorbant la lumière produisant des radicaux hydroxyles et des ions Fe^{2+} durant les réactions photo-Fenton (équations 52 et 53). Ces complexes absorbent la lumière dans la région UV-visible jusqu'à une longueur d'onde de 600 nm et peuvent ainsi se produire sous irradiation solaire [317,318]. Toutefois, dans la présente étude, les espèces de fer détectées en solution n'étaient pas suffisantes pour considérer une contribution homogène du mécanisme de Fenton comme discuté précédemment. Par conséquent, l'amélioration quoi que faible de l'élimination sous l'effet de l'irradiation par la lumière naturelle observée sur la Figure 56, peut être attribuée à l'activité photocatalytique des nano phases de l'hématite présentes à la surface du catalyseur LT-600. En effet, l'hématite est un semi-conducteur bien connu avec une bande écart de 1,9-2,2 eV pouvant être activé par illumination avec une région visible dans le spectre solaire [315,319]. La production de radical hydroxyle réactif et d'anion superoxyde issus de l'irradiation de l'hématite, contribuant à la dégradation des molécules organiques, traduit en équations écrites **55** à **57** :

$$Fe_2O_3 + h\upsilon \rightarrow \alpha Fe_2O_3\,(e^- + h^+) \qquad \textbf{55}$$

$$\alpha Fe_2O_3(h^+) + {OH^-}_{ads} \rightarrow \alpha Fe_2O_3 + {OH^\circ}_{ads} \qquad \textbf{56}$$

$$\alpha Fe_2O_3(e^-) + O_2 \rightarrow \alpha Fe_2O_3 + {O_2}^{\circ -} \qquad \textbf{57}$$

Cet effet positif de la lumière naturelle est particulièrement intéressant compte tenu des applications pratiques de l'utilisation des latérites largement disponibles en Afrique subsaharienne qui reçoit annuellement environ 2500-3000 h de rayonnement solaire avec plus de 2000 kWh m^{-2} an^{-1} d'irradiation dans la plupart de ses régions [320,321]. Ainsi donc, des performances photocatalytiques améliorées et plus remarquables sont attendues pour le catalyseur LT-600 sous irradiation solaire réelle.

IV.II.2. g. ***Réutilisation de la Latérite***

L'une des qualités importantes d'un catalyseur est sa capacité à être réutilisé. Deux types d'expériences ont été effectués pour évaluer les possibilités de réutilisation du catalyseur LT-600. Au cours de la première série d'expériences, le catalyseur LT-600 a été lavé cinq fois avec de l'eau distillée avant d'être réutilisé pour un autre test (Figure 57).

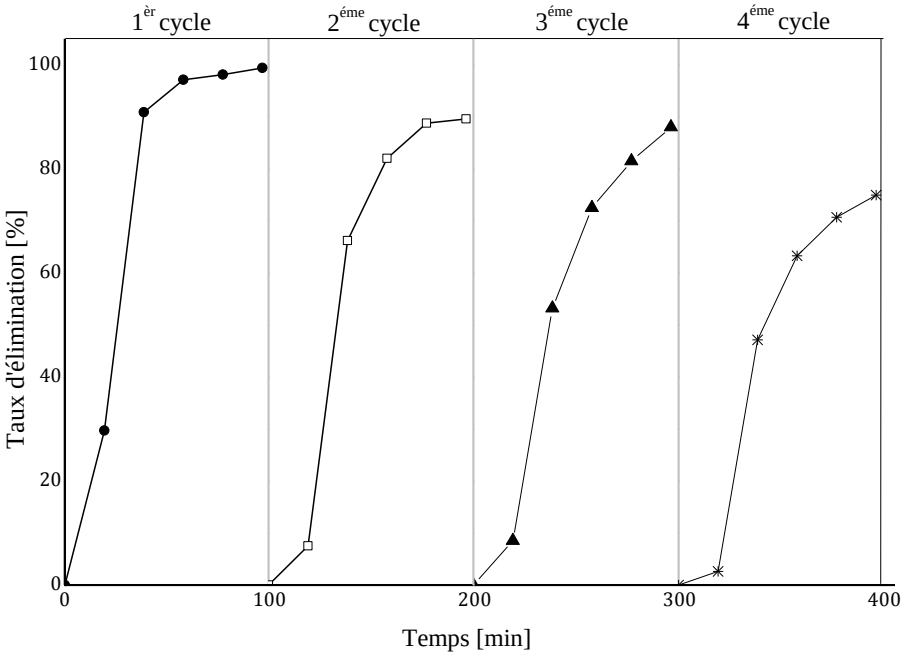


Figure 57 : Réutilisation du catalyseur TL-600 sur plusieurs cycles

Conditions opératoires: [LT-600] = 3 g L^{-1}, [BM] = 60 mg L^{-1}, [H_2O_2] = 40 mg L^{-1}, pH= 3, T= 25 °C

Le taux d'élimination du BM a été réduit de 24,4% au quatrième cycle en 100 minutes de réaction. En plus, une chute de 20% du taux d'élimination du BM observée pendant les 20 premières minutes, avant l'ajout de H_2O_2, témoignant une diminution de la capacité d'adsorption du catalyseur au fil des cycles. Dans la deuxième série d'expériences, le catalyseur LT-600 a été lavé et séché à 50 °C puis utilisé dans un second cycle (Figure 58).

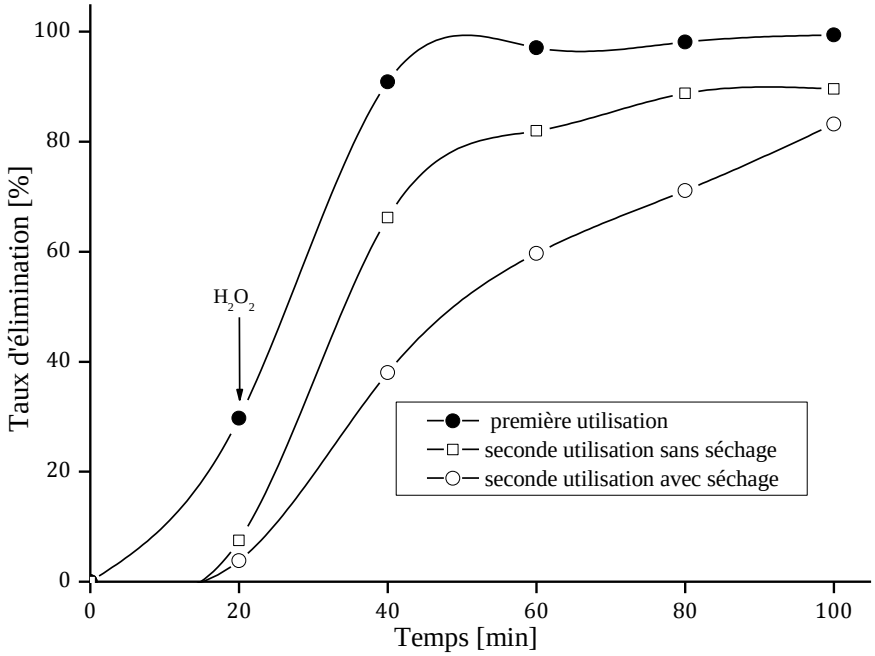


Figure 58 : Comparaison des traitements avant réutilisation du catalyseur LT-600

L'étape de séchage dans le processus de recyclage s'est avérée préjudiciable aux performances de dégradation du catalyseur et pourrait être attribuée au renforcement de l'empoisonnement des sites catalytiques d'oxyde de fer par les sous-produits de dégradation BM au cours de l'étape de séchage en plus de l'empoisonnement en phase liquide pendant la réaction de Fenton. Une réduction des capacités d'adsorption et d'oxydation de Fenton est observée pour les deux séries d'expériences (avec ou sans séchage). La difficulté d'éliminer complètement les sous-produits de la dégradation du BM de la surface du catalyseur ainsi que les pertes de catalyseur pendant l'étape de récupération peuvent être à l'origine de cette diminution d'activité [176,296]. Bien qu'un processus de régénération efficace du catalyseur n'ait pas encore été développé, le catalyseur LT-600 s'est avéré conserver une performance de dégradation élevée sur quatre cycles successifs et a ainsi démontré son potentiel en tant que candidat prometteur pour des applications pratiques soutenues.

IV.III Conclusion partielle

Dans ce chapitre, la latérite provenant de Dano (Burkina Faso) a été calcinée à différentes températures comprises entre 100 et 800 °C et utilisée comme catalyseur pour l'élimination du bleu de méthylène. La première étape qui a consisté à caractériser ces catalyseurs par les analyses DRX, EDS, ATG-DSC et adsorption d'azote ont permis de comprendre les modifications survenues dans la microstructure de la latérite pendant la calcination. La latérite brute utilisée comprend principalement de la kaolinite, du quartz de la goethite et de l'hématite. Au cours du processus de calcination à partir de 400 °C, la goethite se transforme en hématite libre et la kaolinite est déshydroxylée ce qui conduit à la formation de métakaolin contenant de l'hématite en surface. Ainsi, la calcination de la latérite a rendu accessible le qu'elle contient.

Dans la deuxième étape une comparaison des performances d'élimination du BM par adsorption (absence de H_2O_2) et par procédé Fenton (en présence de H_2O2) des différents catalyseurs latéritiques. L'élimination du BM avec ces catalyseurs latéritiques était majoritairement par Fenton hétérogène. Aussi, malgré la forte réduction (%) de la surface spécifique due aux modifications structurales induites par la calcination, la latérite calcinée à 600 °C a présenté la meilleure performance catalytique en termes d'élimination du BM par Fenton hétérogène avec un taux d'élimination de 99% après 100 minutes de traitement à température ambiante. L'influence de certains paramètres opératoires tels que le pH initial de

la solution, le dosage du catalyseur, la concentration de H_2O_2 et la concentration initiale de BM a également été étudiée, notamment afin de déterminer les conditions optimales de l'élimination du BM par Fenton hétérogène en utilisant la latérite calcinée à 600 °C. Ce catalyseur a montré une stabilité catalytique sur plusieurs utilisations avec une diminution de 7% du taux d'élimination du BM après une réutilisation de quatre cycles consécutifs. Sur la base de ces performances catalytiques, les latérites largement disponibles méritent d'être prises en compte dans la conception de solutions durables de traitement des eaux usées dans les pays tropicaux en développement.

CHAPITRE V. COMPARAISON DES PERFORMANCES DES CATALYSEURS ET CONCEPTION D'UN RÉACTEUR À LIT FIXE

Deux types de catalyseurs ont été développés et testés pour l'élimination d'un colorant modèle: les catalyseurs à base de charbons actifs ACn-FexOy (Chapitre III) et les catalyseurs latéritiques (Chapitre IV). Il est donc nécessaire de comparer les performances de ces deux types de catalyseurs synthétisés dans les mêmes conditions opératoires. Ce chapitre est consacré dans un premier temps à la comparaison des performances des différents catalyseurs à base de charbons actifs ou de latérites pour l'élimination du bleu de méthylène par Fenton hétérogène. Un schéma du mécanisme d'élimination probable du BM par les différents catalyseurs sera proposé. Aussi, des latérites provenant de différentes carrières ont été testées afin d'évaluer l'efficacité des catalyseurs à base de latérite quelle que soit leur composition chimique et minéralogique. Au vu de l'efficacité des différents catalyseurs à éliminer le BM dans un système batch, une étude a été menée sur leur comportement dans un système en continu. Ainsi, un réacteur à lit fixe a été conçu et les résultats issus des tests de validation des performances épuratoires seront présentés.

V.I Comparaison des performances d'élimination du bleu de méthylène des catalyseurs ACn-FexOy et LT-600

Dans un premier temps, des tests d'élimination du BM ont été réalisés avec le catalyseur AC1-FexOy dans les conditions optimums déterminées au paragraphe IV. II. 2, pour le catalyseur LT-600. En effet, les catalyseurs AC1-FexOy et LT-600 ont présenté les meilleures performances catalytiques comparativement aux autres catalyseurs ACn-FexOy et latéritiques, respectivement. Le Tableau 29 présente une comparaison des taux d'élimination du BM obtenus les catalyseurs AC1-FexOy et LT-600.

Tableau 29 : Comparaison des taux d'élimination du BM des catalyseurs AC1-FexOy et LT-600

Conditions opératoires: $[BM]_0$ = 100 mg,L^{-1}, $[H_2O_2]$ = 40 mg,L^{-1}, [Cat] = 3 g L^{-1}, pH= 3, T = 25°C

Catalyseurs	Taux d'élimination à			
	0 min	20 min	40 min	60 min
AC1-FexOy	0	99,8	99,8	99,9
LT-600	0	12,5	52,1	59,6

Les données du Tableau 29 montrent qu'au bout 20 minutes d'adsorption sur le catalyseur AC1-FexOy avant l'ajout de H_2O_2, une décoloration de près de 99 % du bleu de méthylène est déjà obtenue. L'élimination du BM s'est faite dans ce cas majoritairement par le processus d'adsorption. Ceci est probablement lié à la surface spécifique très élevée du catalyseur AC1-FexOy comparativement aux catalyseurs latéritiques. La contribution du Fenton hétérogène dans l'élimination globale est donc difficile à observer dans le cas de cette expérience.

L'effet du temps d'ajout de H_2O_2 sur les performances des catalyseurs ACn-FexOy a été donc étudié. Le Tableau 30 montre une comparaison des taux d'élimination du BM obtenus avec ajout de H_2O_2 au début de la réaction (t = 0 min) ou après un temps d'adsorption (t = 60 min) par procédé Fenton pour les catalyseurs AC1-FexOy et AC4-FexOy. Les deux catalyseurs ont présenté la meilleure performance catalytique parmi les ACn-FexOy acides et basiques, respectivement.

Tableau 30: Elimination du BM par procédé Fenton utilisant les catalyseurs AC1-FexOy et AC4-FexOy suivie au spectrophotomètre à 291 nm avec ajout de H_2O_2 a. t=0 min et b t= 60 min

Conditions opératoires: $[Cat]_i$ = 0,8 g L^{-1}, $[BM]i$ =180 mg L^{-1}, $[H_2O_2]_i$ = 30 mM, pH3

Catalyseur	Temps d'ajout du H_2O_2	Taux d'élimination [%] à			
		60 min	100	140	300min
AC1-FexOy	0 min	49,6	69,3	74,8	80,1
	60 min	36,7	79,4	83,2	85,5
AC4-FexOy	0 min	76,4	84,6	88,3	91,6
	60 min	75,4	86,6	91,7	94,6

L'élimination du BM est légèrement plus élevée dans le cas des tests avec ajout de l'eau oxygénée après 60 min d'adsorption comparativement aux tests avec ajout au début du test pour tous les deux catalyseurs. Par exemple, avec le catalyseur AC1-FexOy, une différence du taux d'élimination du BM de 10 % est obtenue à 100 minutes de réaction entre les deux temps d'ajout. L'adsorption préalable du BM semble donc être favorable au processus de dégradation par Fenton hétérogène en utilisant les catalyseurs ACn-FexOy. Ce même résultat a été observé pour les catalyseurs latéritiques. Il semblerait donc que la dégradation par Fenton hétérogène en utilisant les catalyseurs synthétisés dans cette étude a principalement eu lieu dans les pores. En effet, avec une étape d'adsorption, les radicaux libres générés lors du contact entre H_2O_2 et les sites d'oxydes de fer réagissent avec les molécules de BM à proximité (déjà adsorbées).

Le plus performant des catalyseurs latéritiques préparés (LT-600) a été testé dans les mêmes conditions opératoires que tous les catalyseurs ACn-FexOy. L'eau oxygénée a été ajoutée dans ce cas au début de la réaction, à l'instant t= 0 afin de mieux comparer les performances pour l'élimination du BM par procédé Fenton des deux types de catalyseurs synthétisés. Les profils d'élimination du BM, obtenus pour le catalyseur latéritique (LT-600) et les catalyseurs ACn-FexOy sont représentés sur la Figure 59.

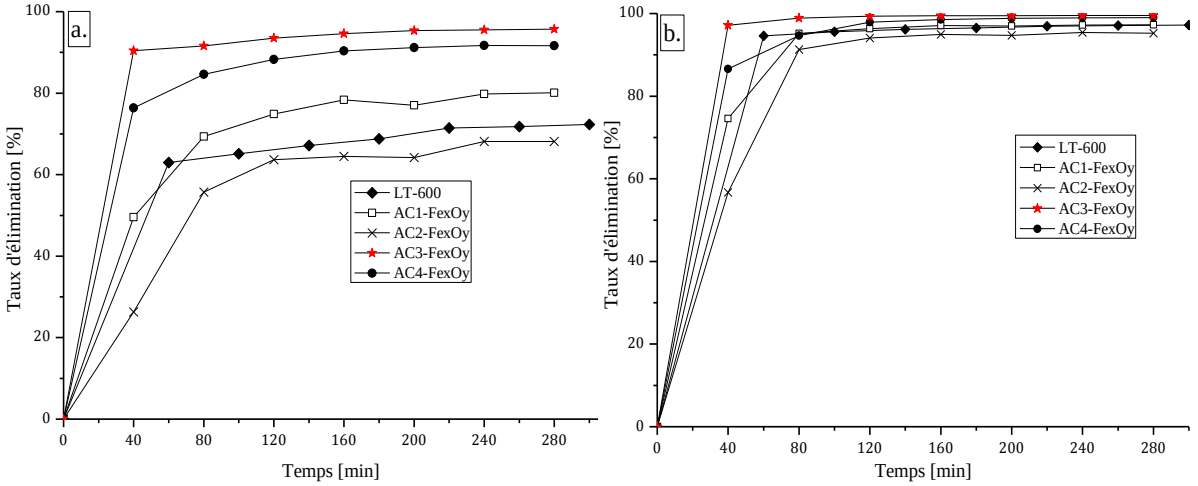


Figure 59 : Comparaison des performances catalytiques de certains catalyseurs avec ajout de H_2O_2 à t= 0 min suivies à a. 291 nm et b. 661 nm

Conditions opératoires: $[Cat]_i$ = 0,8 g L^{-1}, $[BM]_i$ =180 mg L^{-1}, pH = 3, vitesse d'agitation = 230 trs/min

L'élimination du BM atteint son maximum dans les 80 premières minutes pour tous les catalyseurs et même aux deux longueurs d'onde 291nm et 661 nm (Figure 59). Les radicaux hydroxyles, auteurs de la dégradation du colorant, ont une durée de vie courte et par conséquent leur action sur le colorant se déroule sur un intervalle de temps court. Aussi, les taux de décoloration mesurée à 661 nm du BM à partir de 80 minutes de réaction sont presque similaires pour tous les catalyseurs. C'est le catalyseur AC3-FexOy qui a donné le meilleur taux d'élimination du BM et les catalyseurs LT-600 et AC2-FeOy ont donné les plus faibles taux. Cependant, il semble que l'élimination du BM par Fenton hétérogène avec les catalyseurs basiques AC3-FeOy et AC4-FeOy est principalement dominée par le processus d'adsorption justifiant la superposition des courbes obtenus à 291 nm et à 661 nm.

Une différence remarquable existe entre l'allure des courbes du BM avec les taux d'élimination du BM calculés à 291 nm et à 661 nm pour les catalyseurs AC1-FexOy, AC2-FexOy et LT-600. Le taux d'élimination du BM était par exemple de 63,7 % et 94,1 % à 291 nm et à 661 nm, respectivement pour les catalyseurs AC1-FexOy. Il est supposé que les noyaux aromatiques et les groupes responsables de la couleur sont responsables du pic à 291

nm et à 661 nm, respectivement. Ainsi, les radicaux hydroxydes produits au cours des tests de Fenton hétérogène grâce à ces catalyseurs ont attaqués et brisés les différentes liaisons des groupes thiazine du BM (-C=S et -C=N) plus rapidement que les noyaux aromatiques. Les voies de dégradation du BM rapportées dans la littérature commencent généralement avec la rupture du groupe thiazine [189,322,323]. La Figure 60 présente une proposition de voies de dégradation du BM par les catalyseurs synthétisés dans cette étude.

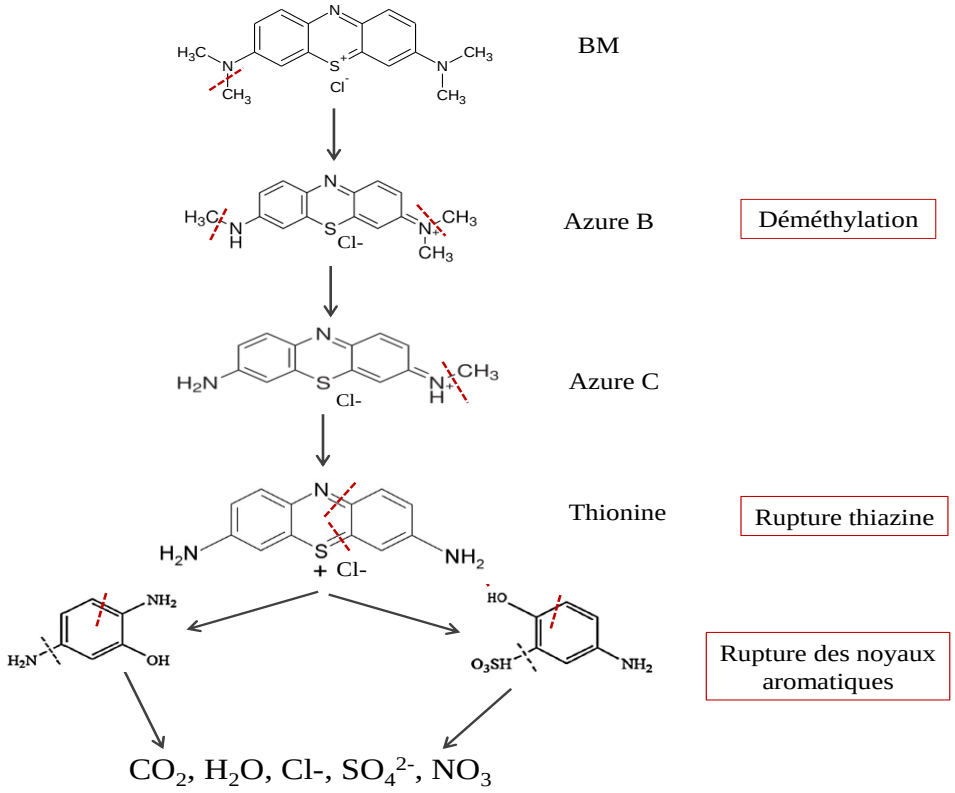


Figure 60: Étapes probables de la dégradation par Fenton hétérogène du BM

V.II Elimination du BM en utilisant différentes latérites

La composition chimique de la latérite est fortement variable en fonction du lieu et du temps de prélèvement. Swanson [158] a démontré que des latérites dérivées d'un même type de roche varient en composition, en fonction de la zone où l'échantillon est prélevé. L'activité catalytique de latérites provenant de différentes carrières a été évaluée pour l'élimination du BM par procédé Fenton. Des tests d'éliminations du BM ont été effectués avec des catalyseurs préparés à base de latérites brutes LB_B et LB_C, différentes de celle utilisée (LB) pour les tests précédents. En effet, les latérites LB_B (prélevée à la deuxième carrière à Dano) et LB_C (prélevée à Pabré) a été prélevée dans une autre zone et à une date différente de la première (Figure 11).

V.II.1. a. ***Catalyseurs à partir de LB_B***

Le diagramme issu de l'analyse DRX de la latérite brute LB_B est présenté à la Figure 61.

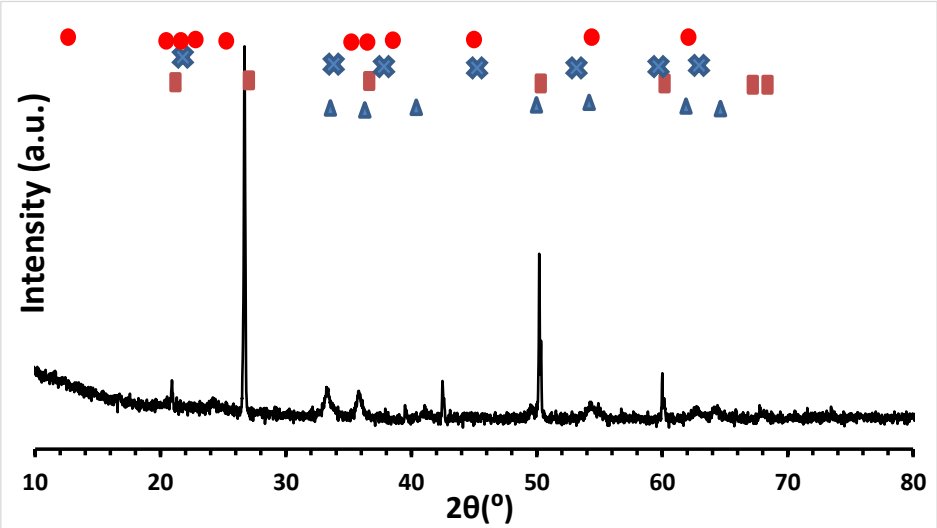


Figure 61 : Diagramme DRX de la latérite brute b (● Kaolinite, ✖Goethite, ▮ Quartz, ▲ Hématite)

L'analyse DRX révèle qu'elle contient principalement du quartz, de l'hématite, de la goethite et de la kaolinite. Les pics de goethite et de kaolinite sont de faible intensité. Les références LT-100b, LT-400b, LT-600b et LT-800b désignent les la latérite LB_B calcinée à 100, 400, 600 et 800 °C, respectivement. Les valeurs moyennes des taux d'élimination par adsorption et par le procédé Fenton sont respectivement présentées sur la Figure 62 et la Figure 63.

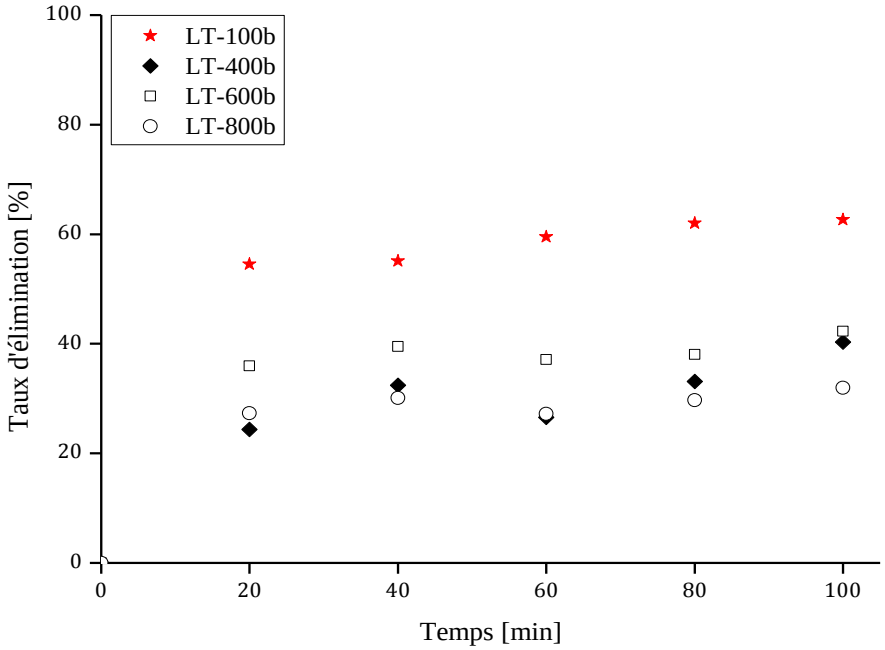


Figure 62 : Capacités d'adsorption du BM sur les catalyseurs issus de la latérite b en 100 minutes obtenues à 661 nm.

Conditions opératoires: [Catalyseur]= 3 g L^{-1}, $[BM]_0$ = 60 mg L^{-1}, pH= 3, T= 25°C

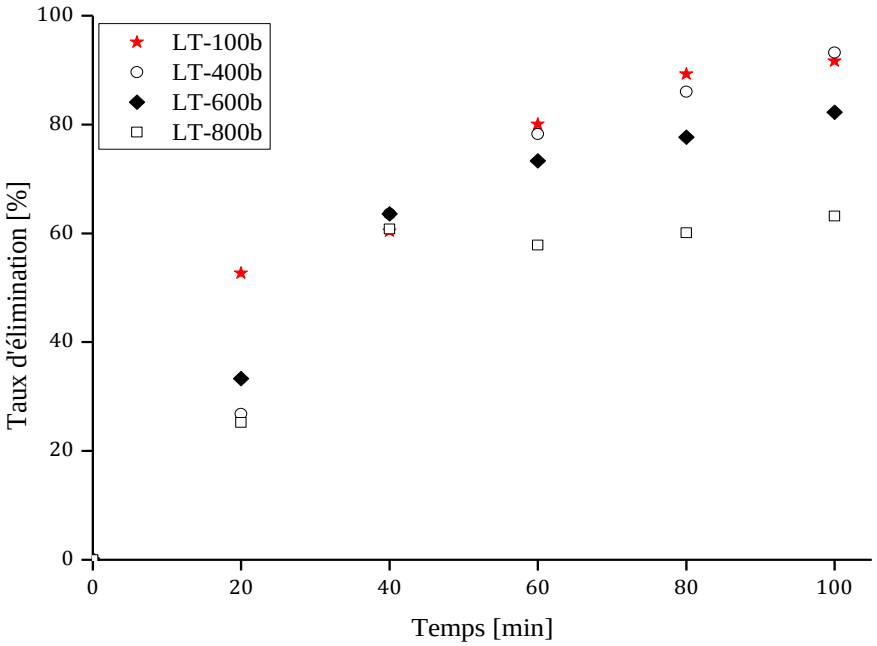


Figure 63 : Taux d'élimination du BM par procédé Fenton utilisant les catalyseurs issus de la latérite B en 100 minutes

Conditions opératoires: [Catalyseur]= 3 g L^{-1}, $[BM]_0$ = 60 mg L^{-1}, $[H_2O_2]$= 40 mg L^{-1} ajouté à t= 20 min, pH= 3, T= 25°C

La latérite séchée à 105 °C, LT-100b a montré la meilleure performance en adsorption et on note une diminution de la capacité d'adsorption de la latérite avec sa calcination. L'eau libre et structurale contenue dans la latérite est éliminée au cours de la calcination, et ce processus étant plus prononcé quand la température du traitement thermique est élevée. Cette déshydratation a probablement entrainé un resserrement ou une destruction des pores et par conséquent une perte de la porosité de la latérite.

Cependant, c'est le catalyseur LT-400b qui a donné la meilleure performance pour l'élimination du BM par procédé Fenton. La calcination a probablement entrainé la transformation des phases hématites en des particules d'hématite plus stable (α-Fe_2O_3) étant donné que la phase d'hématite se transforme en magnétite autour de 1200 °C [324]. Liu et al. [325] ont rapporté que la stabilité thermodynamique des protohématites se produit entre 250 et 600 °C et s'accompagne d'une chute de la surface spécifique. Aussi, il est possible que l'élimination de l'eau libre et structurale soit graduelle et donc plus faible et lente aux basses températures. Tout ceci aurait contribué au fort taux de dégradation du BM obtenu pour la latérite calcinée à 400 °C. Hermanek et al. [294] ont obtenu le rendement catalytique la plus élevée, pour la décomposition du H_2O_2, avec l'échantillon d'oxyde de fer présentant une teneur dominante en phase cristalline α-Fe_2O_3 et une surface spécifique faible.

La perte de la porosité limite la diffusion du colorant vers les sites actifs d'oxyde de fer ce qui justifie la diminution de l'élimination globale du BM à partir de 400 °C. Une étude de comparaison des résultats des tests en présence et en absence de H_2O_2 a été menée afin de voir dans le cas des catalyseurs élaborés à base de la latérite b, la contribution de l'adsorption et de la dégradation par procédé Fenton dans l'élimination globale du colorant. Les résultats sont résumés dans le Tableau 31 et les Figure 64a et Figure 64b montrent la représentation schématique dans le cas de LT-100b et LT-400b.

Tableau 31 **:** Comparaison du taux d'adsorption et de dégradation du BM utilisant des catalyseurs au bout de 100 min

Conditions opératoires: [Cat b]= 3 g L^{-1}, $[BM]_0$ =60 mg L^{-1}, $[H_2O_2]$= 40 mg L^{-1} ajouté à t= 20 min, pH= 3, T= 25°C

Référence du catalyseur	LT-100b	LT-400b	LT-600b	LT-800b
Taux d'élimination avec H_2O_2 [%]	91,6	93,2	82,3	63,2
Taux d'élimination sans H_2O_2 [%]	62,7	40,3	42,3	31,9
Contribution probable du Fenton [%]	29	52,9	40	31,2

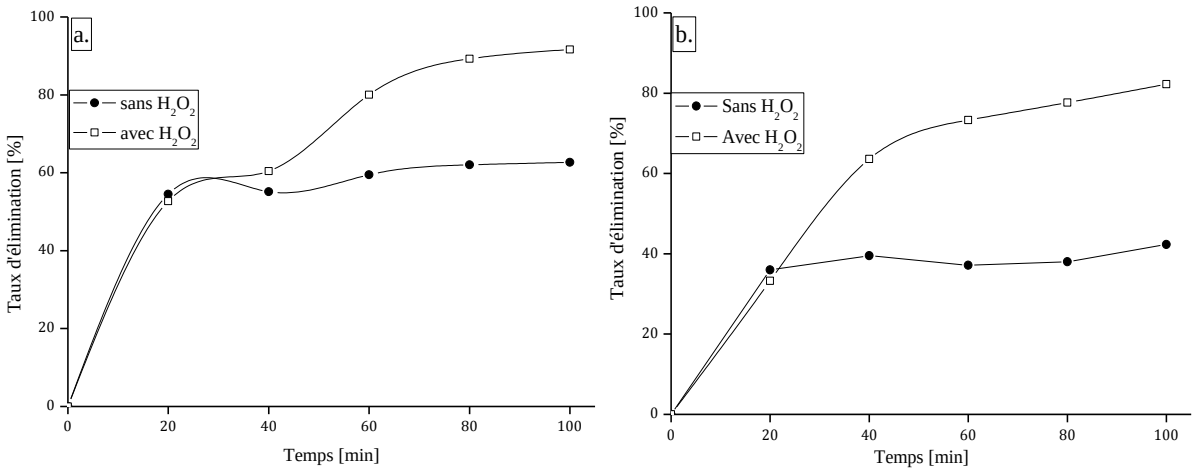


Figure 64 **:** *Comparaison de l'élimination du BM en présence et en absence de H_2O_2 utilisant le catalyseur a. LT-100 b. LT-400b*

Il ressort du tableau que le taux attribué au procédé Fenton dans l'élimination globale du BM augmente avec la calcination pendant que la capacité d'adsorption chute. Par exemple, le taux d'élimination global du BM avec le catalyseur LT-100b (92 %) est élevé comparativement à LT-600b (82 %) mais pas en termes de procédé Fenton. L'élimination avec LT-100b est majoritairement due au processus d'adsorption. La Figure 64 montre l'effet des radicaux hydroxyles. En effet, à l'ajout de H_2O_2, on note une augmentation du taux d'élimination pour les tests de Fenton hétérogène par rapport à ceux en adsorption. Ainsi, l'accessibilité des sites actifs de fer a été une fois de plus améliorée au cours de la calcination.

V.II.1. b. ***Catalyseur LB_C***

La composition minéralogique de la latérite LB_C, déduite des résultats DRX et XPS des travaux de Sore et al. [326] est présentée dans le Tableau 32. Il ressort de ce tableau que l'échantillon de latérite LB_C contient environ 63,1 % de kaolinite ; 18,4 % de Goethite et 16,8 % de Quartz. Cette latérite contient une quantité de fer faible comparativement aux échantillons de latérite de Dano. La présence de la goethite (FeO(OH)), est néanmoins suffisante pour l'utilisation de cette latérite en tant que catalyseur pour le procédé Fenton.

Tableau 32 : Composition minéralogique de la latérite LB_C

% massique	Latérite
Kaolinite	63,1
Goethite	18,4
Quartz	16,8

La Figure 65 montre l'influence des paramètres opératoires tels que la concentration initiale de BM, de H_2O_2 et le dosage initial du catalyseur LB_C sur l'élimination du colorant BM par Fenton hétérogène. Le taux d'élimination maximale du BM de 82% est obtenu à une concentration initiale de H_2O_2 de 40 mg L^{-1}, de BM égale à 60 mg L^{-1} et un dosage de latérite initiale de 3 g L^{-1} au bout de 240 min de réaction. Ces conditions optimums sont égales à celles obtenues pour la latérite LB. L'élimination du BM par procédé Fenton en utilisant des catalyseurs latéritiques s'est avérée efficace indépendamment de l'origine de la Latérite.

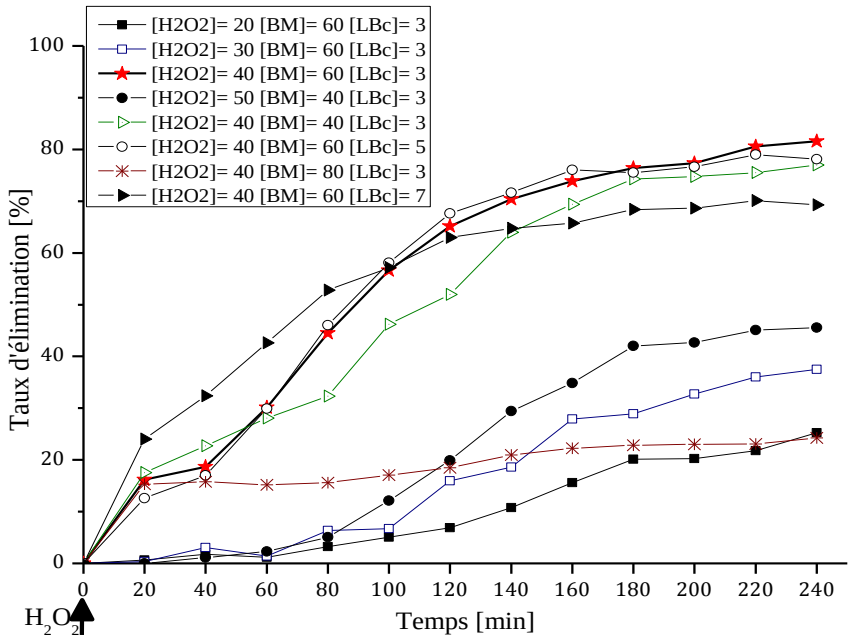


Figure 65 : Etude des paramètres pour l'élimination du BM par Fenton utilisant LB_C suivi à 661nm

Conditions opératoires : [BM] et [H_2O_2] en mg L^{-1} ; [LB_C] en g L^{-1} ; pH = 3 ; T=25°C ; Vitesse d'agitation= 1000 trs/min

V.II.1. c. *Comparaison des catalyseurs LT-600, LB_B et LB_C*

La Figure 66 présente une comparaison entre les profils cinétiques des catalyseurs LT-600, LB_B et LB_C. Le catalyseur LB_C a donné le taux de décoloration du BM le plus faible. Ceci est probablement lié à sa teneur en fer faible principalement sous forme de goethite [293]. C'est le catalyseur LB_C, la latérite extraite de Pabré qui sera utilisée sous forme de grain pour les tests d'élimination en continu.

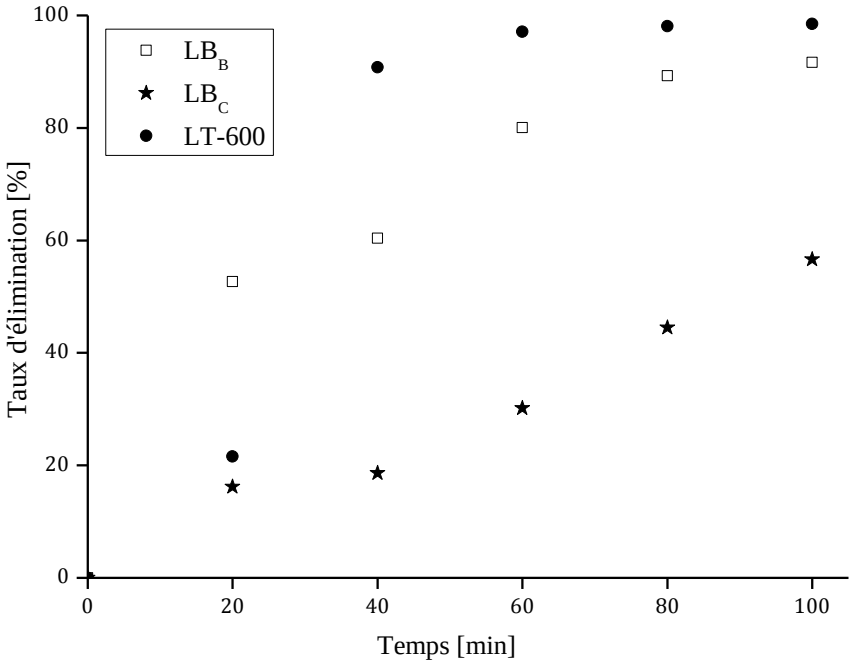


Figure 66 : Comparaison des performances catalytiques deLT-600, LB_B et LB_C mesurés à 661 nm

Conditions opératoires: [Cat]= 3 g L^{-1}, $[BM]_0$ =60 mg L^{-1}, $[H_2O_2]$= 40 mg L^{-1} ajouté à t= 20 min, pH= 3, T= 25°C

V.III Conception et performances du réacteur à lit fixe

Le système de traitement en continu a été en effet dimensionné avec les données cinétiques du catalyseur le moins performant (LB_C). Le test d'élimination du BM par procédé Fenton effectué dans conditions optimum avec le catalyseur LB_C en grain a été modélisé avec différents modèles cinétiques (équations 19 et 20) afin de connaitre l'ordre de la réaction comme représentée sur la Figure 67. Le meilleur coefficient de corrélation (0,9745) est obtenu avec le modèle cinétique de premier ordre. Par conséquent, l'élimination de BM par le procédé Fenton hétérogène en utilisant les grains de latérite LB_C est mieux décrite par le modèle pseudo premier ordre.

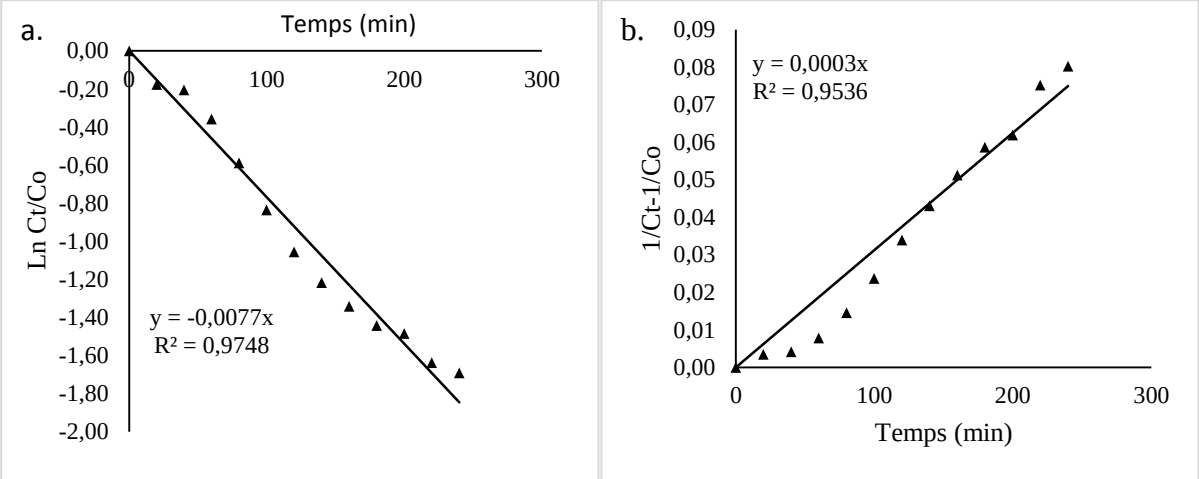


Figure 67 : Cinétique de 1er et 2e ordres de décoloration de BM par procédé Fenton hétérogène en utilisant les grains LB_C

La constante cinétique k et la conversion maximale Xmax étant connu le réacteur a été dimensionné en utilisant les équations 33 à 36 déjà présentées dans la partie conception d'un réacteur du chapitre le matériel et les méthodes. Les dimensions de la colonne du réacteur pour un débit d'alimentation Q_0 de la solution de BM fixé égale à 2,5 mL min^{-1} sont récapitulées dans le Tableau *33*

Tableau 33 ***:*** *Dimensions des différentes parties du réacteur à lit fixe*

Dimensions	**Valeurs**	**Unités**
Débit d'alimentation (Q_o)	2,5	mL/min
Volume de réacteur (V_R)	557	mL
Volume du catalyseur (V_{cat})	557	mL
Epaisseur minimale du lit catalytique (L_{min})	3,16	cm
Epaisseur du lit catalytique calculée (h_{lat})	5,71	cm
Temps de passage (τ)	13362	s
Vitesse spatiale (VVH)	0,00449	min^{-1}

La Figure 68 montre le réacteur à lit fixe de type piston utilisé pour traiter le BM en solution aqueuse en utilisant la latérite LB_C (annexe 5).

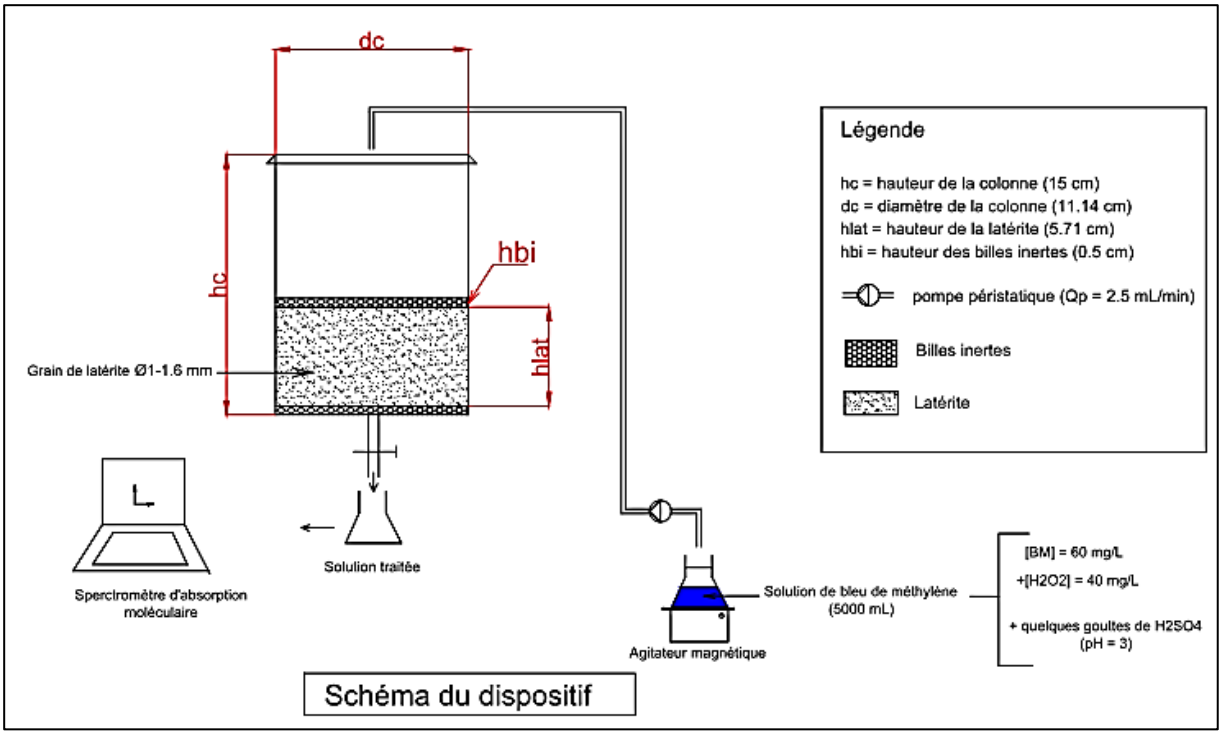


Figure 68 : Dispositif du réacteur à lit fixe en écoulement piston proposé

Le système d'élimination proposé est composé d'une pompe péristatique et d'une colonne à lit fixe. La pompe sert aspirer la solution de BM à traiter et à la refouler dans la partie supérieure de la colonne du réacteur. La colonne à lit fixe est le cœur du traitement. Elle est en polyéthylène, possède un volume de 1500 mL pour une hauteur de 15 cm et se compose :

- Un lit fixe de grain de latérite Ø 1-1,6 mm sur lequel coule l'influent à traiter ;
- Des billes inertes de hauteur 0,5 cm placées aux extrémités inférieures et supérieures du lit fixe pour permettre un bon mélange de la solution et un bon équilibre du lit de catalyseur ;
- Un couvercle contenant des petits trous de part et d'autre pour faciliter la répartition de la solution à traiter sur le lit de latérite ;
- Une vanne prévue au bas de la colonne pour le prélèvement d'échantillons destinés aux analyses par spectrophotométrie d'absorption moléculaire ;
- Un port avec des accrochages pour soutenir la colonne à lit fixe.

Les résultats issus des tests pour évaluer les performances épuratoires du système mis en place pour l'élimination du colorant BM par adsorption ou procédé Fenton sont inscrits dans le *Tableau 34*.

Tableau 34 : *Taux d'élimination de BM par adsorption et procédé Fenton dans le réacteur*
Conditions opératoires : [BM]=60 mg L^{-1} et [H_2O_2]= 40 mg L^{-1} ; [RL_C]= 3 g L^{-1} ; pH = 3

Temps de prélèvement [h]	**Type de traitement**			
	Adsorption		Procédé Fenton	
	Taux d'élimination [%]		Taux d'élimination [%]	
Longueur d'onde	291 nm	661 nm	291 nm	661 nm
16	97,51	98,02	99,62	99,71
24	96,51	94,27	97,96	99,53
40	77,74	63,22	97,39	97,82

Le lit catalytique de latérite LB_C a une capacité d'adsorption de BM égale à 96,51 % et 94,27 % aux longueurs d'onde 291 nm et 661 nm respectivement même au bout d'un temps de traitement long de 24 h. Une réduction de la capacité d'adsorption du BM jusqu'à 77,74 % et 63,22 % a été notée à 40 h de traitement. Cette baisse de la capacité d'adsorption du BM sur le lit est probablement due à la saturation des pores du lit et à une probable désorption du colorant. L'élimination du colorant BM par le procédé Fenton hétérogène dans le réacteur à lit fixe est quasi complète jusqu'à 16 h de réaction puis diminue à partir de 24 h.

Une légère baisse des performances du lit catalytique pour l'élimination du BM par procédé Fenton, d'environ 2,23 % et 1,89 % aux longueurs d'onde 291 nm et 661 nm respectivement, est observée à 40 h. La multifonctionnalité du lit de latérite à savoir ses capacités d'adsorption et catalytique pourrait être à l'origine de cette bonne performance d'élimination du BM. Le Tableau 35 présente une comparaison des performances épuratoires du réacteur à lit fixe rempli de catalyseurs à base de matériaux poreux imprégnés de fer utilisés dans d'autres travaux. Ce tableau montre que les performances épuratoires du lit catalytique conçu sont comparables à celles trouvées par d'autres auteurs même si l'écoulement du polluant à traiter était pour la plupart de ces études ascendantes. Les tests épuratoires ont été réalisés dans cette étude à température ambiante avec une concentration faible en eau oxygénée, ce qui est économiquement attrayant.

Tableau 35: *Les résultats comparatifs de colorants éliminés par des réacteurs à lit fixe rempli de catalyseur Fenton basé sur différents supports au cours des dernières années.*

Catalyseur	**Polluant**	**Dosages optimums Conditions réactionnelles**	**Observations**	**Références**
AC imprégné de Fer	Chicago sky blue 0,012 mM	$[H_2O_2]$= 2,25 mM ; Wcat/Q= 4,1 g min mL^{-1} pH 3 à 50°C ;	88% d'élimination de CSB et de 47% COT en 15 h	Mesquita [180]
Fe-AC	Alcian Blue 0,01 mM	$[H_2O_2]$= 30 mM ; Wcat/Q= 3,3 g min mL^{-1} ; pH= 2,5 à 50°C	93,2% élimination de et 54,1% COT en 30 min	Duarte [181]
La_2O_3- Fe_2O_3- montmorillonite	Bleu de méthylène 0.31 mM	$[H_2O_2]$= 30 mM Wcat/Q= 30 g min mL^{-1}	100 % d'élimination du BM en 120h	Fida [188]
Latérite	Bleu methylene 0,19 mM	$[H_2O_2]$= 40 mg L^{-1} Hcat= 3,2 cm Q_0= 2,5 mL min^{-1}	97,82 % d'élimination du BM en 40h	Ce travail

Le taux conversion du BM calculé à partir de l'équation (31) utilisée pour le dimensionnement du réacteur à lit fixe est 82 %, mais après les tests expérimentaux sur le réacteur une conversion de 97 % et 98 % à 291 nm et 661 nm, respectivement a été obtenu. La valeur trouvée expérimentalement est donc supérieure à la valeur théorique. Ainsi, la méthode utilisée dans cette conception semble être intéressante et performante.

V.IV Conclusion partielle

L'objectif de ce chapitre est de comparer les performances des deux familles de catalyseur pour l'élimination du BM mais également de concevoir et de tester un système de traitement en continu. Il ressort de la cette comparaison que les catalyseurs à base de charbons actifs ont une très bonne capacité d'élimination du BM mais principalement par le processus d'adsorption. Toutefois, le catalyseur à base de latérite LT-600 a pu éliminer près de 60 % du BM malgré sa surface spécifique faible. La composition chimique de la latérite étant variable, plusieurs types de latérites différentes de par leur composition en type et en quantité d'oxydes de Fer ont pu être utilisées avec succès pour l'élimination du BM par procédé Fenton. La latérite ayant présenté la performance d'élimination la plus faible a été utilisée pour la

conception du réacteur à lit fixe. Le réacteur à lit fixe a été dimensionné et conçu sur la base des conditions opératoires optimales. Le débit d'alimentation a été choisi égal à 2,5 mL $min^{-1,}$ le taux de conversion fixé est de 82%. Le lit catalytique en présence de H_2O_2 et en absence de H_2O_2 révèle une bonne performance épuratoire avec un pourcentage d'élimination du BM de 98% et 63,22 %, respectivement au bout de 40 h de traitement.

CONCLUSION

Ce travail de recherche avait pour objectif d'élaborer des matériaux catalytiques à faible coût pour le développement d'un procédé durable et efficace de traitement d'effluents industriels par Fenton hétérogène, adapté au contexte de l'Afrique Subsaharienne en utilisant des ressources naturelles disponibles.

Dans l'optique d'atteindre cet objectif, deux familles de catalyseurs ont été synthétisées à base (i) de charbon actif (AC) et (ii) de la latérite par des techniques simples.

- ✓ L'élaboration des catalyseurs à base de charbons actifs (ACn-FexOy) a nécessité une étape préalable de synthèse. Elle a consisté à préparer des charbons actifs à base de coques de *Balanites aegyptiaca* par activation chimique avec de l'hydroxyde de potassium ou de l'acide phosphorique dans des conditions soigneusement choisies. Les catalyseurs à base de charbons actifs proprement dite sont obtenus par une imprégnation des charbons actifs avec du nitrate de fer suivie d'un traitement thermique sous atmosphère inerte.

- ✓ La deuxième famille de catalyseur a été obtenue par calcination à différentes températures de latérite brute broyée et tamisée. Plusieurs latérites différentes de par leur provenance et leur composition minéralogique ont été utilisées dans cette étude.

Plusieurs charbons actifs ont été ainsi synthétisés, mais seulement quatre ont été utilisés dans la synthèse des catalyseurs ACn-FexOy : des charbons actifs basique et acide ; mésoporeux et microporeux. Deux catalyseurs issus de charbons actifs préparés par activation (i) avec du H_3PO_4 (donc acide), AC1-FexOy et AC2-FexOy avec une surface spécifique de 1115 et 983 $m^2\ g^{-1}$ respectivement et (ii) avec KOH (donc basique), AC3-FexOy et AC4-FexOy ayant avant fonctionnalisation une surface spécifique comparable d'environ 1600 $m^2\ g^{-1}$ environ. Aussi, deux des charbons actifs retenus sont constitués majoritairement des micropores et les deux autres contiennent des mésopores à hauteur de 50 %. Les valeurs de surface spécifique obtenues sont comparables à celle obtenue dans la littérature sur les charbons actifs issus de biomasses. Toutefois, lors de la fonctionnalisation une réduction de la surface spécifique du charbon actif et la création d'une mésoporosité additionnelle sont observées et sont associées à la fixation du fer sur le charbon. La présence d'oxydes de fer a été mise en évidence par analyse MEB des catalyseurs ACn-FexOy. Toutefois, la structure cristalline du fer n'a pas pu être définie par analyse DRX.

L'élimination du colorant modèle, le bleu de méthylène (BM) par le catalyseur ACn-FexOy se fait par deux mécanismes phénomènes :

- ✓ Adsorption :

Elle est beaucoup plus élevée pour les catalyseurs basiques (92 % pour AC3-FexOy) que pour les acides (37 % pour AC2-FexOy). Ainsi, les meilleures capacités d'adsorption ont été obtenues avec les catalyseurs à base de charbons actifs ayant les surfaces spécifiques les plus élevées. Aussi, le processus d'adsorption du BM est majoritairement chimique. On peut citer par exemple, les interactions dispersives entre les cycles aromatiques et –N = N–, –N = C ou –C = C– des molécules de bleu de méthylène et les électrons π des carbones de la structure des charbons actifs.

- ✓ Dégradation par Fenton hétérogène :

Les catalyseurs acides ont présenté une meilleure activité catalytique que les basiques (92 % pour AC1-FexOy). Une diminution du pouvoir oxydant ou une désactivation du radical OH° au voisinage et à l'intérieur des pores des catalyseurs basiques peuvent être la cause du faible taux de dégradation par rapport à l'adsorption. Aussi, la présence de mésopores dans les catalyseurs (AC1-FexOy et AC4-FexOy) favorise l'élimination du BM par Fenton hétérogène. En effet, les mésopores permettent une diffusion plus facile des réactifs (bleu de méthylène et peroxyde d'hydrogène) vers les sites d'oxyde de fer où se déroulent les réactions de Fenton hétérogène.

Tous les catalyseurs latéritiques ont présenté de bonnes performances pour l'élimination du BM par procédé Fenton. L'effet de la calcination a été premièrement étudié avec la latérite de Dano contenant 30 % de fer. Le catalyseur latéritique obtenu par calcination de la latérite à 600 °C a donné le meilleur taux d'élimination du bleu de méthylène par Fenton hétérogène de 99 % après 100 minutes de réaction à température ambiante, malgré sa surface spécifique faible comparativement à la latérite brute. En effet, les diverses modifications structurales, telles que la transformation de la goethite structurale en hématite libre, ayant lieu pendant la calcination ont permis que le fer soit plus accessible en surface.

Le taux d'élimination du bleu de méthylène optimal (99 %) par procédé Fenton en utilisant les catalyseurs latéritiques a été obtenu à pH 3 (mais 65 % est obtenu à pH7), aux températures comprise entre 25 et 100 °C avec 3 g L^{-1} du catalyseur et un ratio BM/H_2O_2 de 1,5. La réaction de Fenton est déclenchée à l'ajout du H_2O_2, le temps et le mode d'ajout de ce dernier influencent également l'élimination du colorant. L'ajout H_2O_2 après un temps d'adsorption a

augmenté (4 %) les performances d'élimination comparé à l'ajout à l'instant t = 0 (même pour les catalyseurs Acn-FexOy). Cette amélioration est principalement liée à la porosité du matériau. Aussi, l'ajout en une seule fois est plus efficace que l'ajout fractionné du H_2O_2. Il a été aussi remarqué que l'irradiation naturelle apporte une amélioration faible mais remarquable au procédé Fenton. Le catalyseur LT-600 démontre une forte stabilité catalytique sur plusieurs utilisations avec une diminution de 20 % du taux d'élimination du bleu de méthylène après une réutilisation sur quatre cycles consécutifs.

La latérite brute a été également diversifiée en utilisant une latérite LB_B provenant d'une seconde carrière à Dano riche en hématite et LBC de Pabré (16,7 % de fer). L'élimination du BM a été possible quelle que soit la latérite utilisée. Le meilleur taux d'élimination du BM avec les catalyseurs issus de la latérite LB_B a été donné avec LB-400b obtenue par calcination à 400 °C malgré sa capacité d'adsorption plus faible. Les deux familles de catalyseurs synthétisés dans cette étude se sont donc révélées efficaces pour l'élimination du BM par Fenton hétérogène. Le mécanisme de dégradation est le même pour tous et a eu lieu à la surface du catalyseur. La latérite LB_C est la moins performante néanmoins, elle arrive à éliminer 81 % du bleu de méthylène sur un temps plus long, 4 heures. Cette latérite a été utilisée, en grain de diamètre compris entre 1 mm et 1,6 mm, pour le dimensionnement d'un système continu d'élimination du BM par procédé Fenton.

En considérant les conditions optimales, un réacteur à lit fixe fonctionnant en continu a été dimensionné et mis en place. Le volume du réacteur est égal à 557 mL avec une épaisseur du lit de latérite égale à 5,71 cm. Le temps de passage théorique des molécules de bleu de méthylène était de 223 minutes. L'évaluation des performances du lit catalytique dans ce système continu révèle une bonne activité catalytique avec une élimination quasi totale du BM au bout de 40 h même si l'adsorption semble être le processus d'élimination majoritaire. Ces résultats permettent d'envisager une utilisation à plus grande échelle de ces catalyseurs très prometteurs. Sur la base de ces performances catalytiques, les nouveaux catalyseurs préparés dans cette étude à partir des ressources naturelles disponibles méritent d'être sérieusement pris en compte dans la conception de solutions durables et facilement abordables de traitement des effluents chargés en colorants dans les pays d'Afrique subsaharienne.

Les perspectives à ce travail sont formulées comme suit:

- Améliorer les performances de la latérite par calcination à une température plus élevée ;
- Utiliser du Fer extrait de la latérite pour la synthèse des catalyseurs à base de charbons actifs;
- Suivre la minéralisation du colorant modèle par la mesure du Carbone Organique Total (COT) pour vérifier la dégradation complète et limiter ainsi la formation de sous-produits plus dangereux ;
- Poursuivre l'étude avec des effluents réels d'industries textiles afin d'évaluer les performances des catalyseurs dans un milieu complexe ;
- Concevoir réacteur à lit fixe avec un débit d'alimentation plus élevé soit en augmentant sa taille ou utiliser des catalyseurs qui contiennent des oxydes de Fer II;
- Réaliser une étude technico - économique pour évaluer le coût que peut engendrer ce procédé avec la latérite, la latérite calcinée ou le catalyseur à base de charbon actif s'il est adopté par une industrie de textiles locale;
- Comparer au coût d'investissement et de fonctionnement d'autres technologies.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] United Nations Environment Programme, *Afr. Water Atlas* 2010.

[2] A. T. Atimtay, S. K. Sikdar, *Security of Industrial Water Supply and Management*, Springer, 2011.

[3] N. K. Daud, M. A. Ahmad, B. H. Hameed, 2010, *165*, 111–116.

[4] O. J. Hao, H. Kim, P.-C. Chiang, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 2000, *30*, 449–505.

[5] J. H. Ramirez, F. J. Maldonado-Hódar, A. F. Pérez-Cadenas, C. Moreno-Castilla, C. A. Costa, L. M. Madeira, *Appl. Catal. B Environ.* 2007, *75*, 312–323.

[6] S. Navalon, M. Alvaro, H. Garcia, *Appl. Catal. B Environ.* 2010, *99*, 1–26.

[7] D. Tabet, M. Saidi, M. Houari, P. Pichat, H. Khalaf, *J. Environ. Manage.* 2006, *80*, 342–346.

[8] N. K. Daud, B. H. Hameed, *Desalination* 2011, *269*, 291–293.

[9] H. Bel Hadjltaief, P. Da Costa, P. Beaunier, M. E. Gálvez, M. Ben Zina, *Appl. Clay Sci.* 2014, *91–92*, 46–54.

[10] B. A. Ünnü, G. Gündüz, M. Dükkancı, *Desalination Water Treat.* 2016, *57*, 11835–11849.

[11] A. V. Russo, A. Labourt, P. G. Bercoff, S. E. Jacobo, *Optimization* 2015, *4*, 19–25.

[12] M. L. Rache, A. R. García, H. R. Zea, A. M. T. Silva, L. M. Madeira, J. H. Ramírez, *7th Int. Conf. Environ. Catal. ICEC2012 Lyon Fr.* 2014, *146*, 192–200.

[13] F. Martinez, G. Calleja, J. A. Melero, R. Molina, *Appl. Catal. B Environ.* 2007, *70*, 452–460.

[14] A. R. Khataee, S. G. Pakdehi, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2014, *45*, 2664–2672.

[15] R. Gallay, Etude de La Dégradation de Composés Récalcitrants Par Le Procédé Photo-Fenton, Ecole polytechnique de Lausanne, 2006.

[16] P. Roger, V. Jacq, Introduction À La Bioremédiation Des Sols, Des Eaux et de L'air, 2000.

[17] J. S. Knapp, K. C. A. Bromley-Challoner, in *Handb. Water Wastewater Microbiol.* (Eds.: D. Mara, N. Horan), Academic Press, London, 2003, pp. 559–595.

[18] M. Chaguer, Analyse, Synthèse et Étude Solvatochromique de Composés Tinctoriaux, Université Mentouri de Constantine, 2007.

[19] N. N. Merzoug, Application Des Tiges de Dattes Dans L'adsorption de Polluants Organiques., University of Souk Ahras, 2014.

[20] Colour index international, "About (Colour Index International)," n.d.

[21] Z. Carmen, S. Daniela, in *Org. Pollut. Ten Years Stockh. Conv.-Environ. Anal. Update*, InTech: Croatia, 2012, pp. 55 – 86.

[22] N. Oubagha, Décontamination Des Eaux Contenant Les Colorants Textiles et Les Adjuvants Par Des Matériaux Naturels et Synthétique, Chimie de l'environnement, MOULOUD MAMMERI TIZI OUZOU, 2011.

[23] M. L. Chacón-Patiño, C. Blanco-Tirado, J. P. Hinestroza, M. Y. Combariza, *Green Chem.* 2013, *15*, 2920–2928.

[24] N. S. Maurya, A. K. Mittal, P. Cornel, *J. Environ. Biol.* 2007, *29*, 31–36.

[25] Zollinger, H, *VCH Publ.* 1987, 92–102.

[26] H. Mansour, O. Boughzala, D. Barillier, L. Chekir-Ghedira, R. Mosrati, *Rev. Sci. L'eauJournal Water Sci.* 2011, *24*, 209–238.

[27] I. R. Kirsch, H. J. Cohen, *J. Pediatr.* 1980, *96*, 276–278.

[28] S. S. Auerbach, D. W. Bristol, J. C. Peckham, G. S. Travlos, C. D. Hébert, R. S. Chhabra, *Food Chem. Toxicol.* 2010, *48*, 169–177.

[29] M. Sudha, A. Saranya, G. Selvakumar, N. Sivakumar, *Int. J. Curr. Microbiol. Appl. Sci.* 2014, *3*, 670–690.

[30] G. P. Srinivasan, A. Sikkanthar, A. Elamaran, C. R. Delma, K. Subramaniyan, S. T. Somasundaram, *Coast Life Med* 2014, *2*, 154–162.

[31] D. Bhatia, N. R. Sharma, J. Singh, R. S. Kanwar, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 2017, *47*, 1836–1876.

[32] Samiha HAMMAMI, Étude de Dégradation Des Colorants de Textile Par Les Procédés D'oxydation Avancée. Application À La Dépollution Des Rejets Industriels, Géomatériaux, 2008.

[33] R. M. Novais, A. P. F. Caetano, M. P. Seabra, J. A. Labrincha, R. C. Pullar, *J. Clean. Prod.* 2018, *197*, 1137–1147.

[34] C. M. Aldea, *Aerul Si Apa Compon. Ale Mediu.* 2010, 76.

[35] S. Navalon, M. Alvaro, H. Garcia, *Appl. Catal. B Environ.* 2010, *99*, 1–26.

[36] E. Neyens, J. Baeyens, *J. Hazard. Mater.* 2003, *98*, 33–50.

[37] C. P. Huang, C. Dong, Z. Tang, *Waste Manag.* 1993, *13*, 361–377.

[38] A. Babuponnusami, K. Muthukumar, *J. Environ. Chem. Eng.* 2014, *2*, 557–572.

[39] Gema Pliego, Juan A. Zazo, Patricia Garcia-Muñoz, Macarena Munoza, Jose A. Casas, Juan J. Rodriguez, *Environ. Sci. Technol.* 2015.

[40] E. Neyens, J. Baeyens, *J. Hazard. Mater.* 2003, *98*, 33–50.

[41] F. A. Velichkova, Vers Un Procédé Fenton Hétérogène Pour Le Traitement En Continu D'eau Polluée Par Des Polluants Pharmaceutiques, Génie des Procédés et d'Environnement, Université de Toulouse, 2014.

[42] J. De Laat, H. Gallard, *Environ. Sci. Technol.* 1999, *33*, 2726–2732.

[43] J. J. Pignatello, E. Oliveros, A. MacKay, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 2006, *36*, 1–84.

[44] G. Saunier, Etude Expérimentale Du Fractionnement Isotopique Du Fer Aux Conditions Hydrothermales, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2011.

[45] P. Salgado, V. Melin, D. Contreras, Y. Moreno, H. D. Mansilla, *J. Chil. Chem. Soc.* 2013, *58*, 2096–2101.

[46] M. Haddou, Dégradation de Dérivés de L'acide Benzoïque Par Les Procédés D'oxydation Avancée En Phase Homogène et Hétérogène : Procédés Fenton, Photo-Fenton et Photocatalyse, Chimie Macromoléculaire et Supramoléculaire, Université de Toulouse, 2010.

[47] S. Karthikeyan, A. Titus, A. Gnanamani, A. B. Mandal, G. Sekaran, *Desalination* 2011, *281*, 438–445.

[48] F. Ogata, T. Nakamura, N. Kawasaki, *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)* 2018, *66*, 585–588.

[49] K. Dutta, S. Mukhopadhyay, S. Bhattacharjee, B. Chaudhuri, *J. Hazard. Mater.* 2001, *84*, 57–71.

[50] A. Lopez, G. Mascolo, A. Detomaso, G. Lovecchio, G. Villani, *Chemosphere* 2005, *59*, 397–403.

[51] L. I. Doumic, P. M. Haure, M. C. Cassanello, M. A. Ayude, *Appl. Catal. B Environ.* 2013, *142–143*, 214–221.

[52] P. R. Gogate, A. B. Pandit, *Adv. Environ. Res.* 2004, *8*, 501–551.

[53] Chen, E. A. Capanema, H. S. Gracz, *J. Agric. Food Chem.* 2003, *51*, 6223–6232.

[54] R. L. Krüger, R. M. Dallago, M. Di Luccio, *J. Hazard. Mater.* 2009, *169*, 443–447.

[55] J.-H. Sun, S.-P. Sun, G.-L. Wang, L.-P. Qiao, *Dyes Pigments* 2007, *74*, 647–652.

[56] J. A. Zazo, G. Pliego, S. Blasco, J. A. Casas, J. J. Rodriguez, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011, *50*, 866–870.

[57] I. Gulkaya, G. A. Surucu, F. B. Dilek, *J. Hazard. Mater.* 2006, *136*, 763–769.

[58] J. H. Ramirez, C. A. Costa, L. M. Madeira, *Sel. Contrib. XIX Ibero Am. Catal. Symp.* 2005, *107*, 68–76.

[59] A. Aris, P. N. Sharratt, *J. Kejuruter. Awam* 2005, *17*, 1–17.

[60] E. O. Ayodamope, R. Kidak, *Int. J. Sci. Eng. Res.* 2015, *6*, 984–995.

[61] C. Merli, E. Petrucci, A. P. Da, M. Pernetti, *Ann. Chim.* 2003, *93*, 761–770.

[62] J. I. N. JUARE, Virus Inactivation by Homogeneous and Heterogeneous Fenton-like Processes, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2012.

[63] W. Y. Yan, Y. H. Chai, Trans Tech Publ, 2012, pp. 2274–2277.

[64] J. R. Guimarães, M. Guedes Maniero, R. Nogueira de Araújo, *J. Environ. Manage.* 2012, *110*, 33–39.

[65] S. M. Arnold, W. J. Hickey, R. F. Harris, *Environ. Sci. Technol.* 1995, *29*, 2083–2089.

[66] W. Chu, K. H. Chan, C. Y. Kwan, K. Y. Choi, *Chemosphere* 2007, *67*, 755–761.

[67] E. C. Catalkaya, F. Kargi, *Chemosphere* 2007, *69*, 485–492.

[68] W. Z. Tang, C. P. Huang, *Environ. Technol.* 1997, *18*, 13–23.

[69] F. Ay, F. Kargi, *J. Hazard. Mater.* 2010, *179*, 622–627.

[70] H. Shemer, Y. K. Kunukcu, K. G. Linden, *Chemosphere* 2006, *63*, 269–276.

[71] X. Cui, P. Zeng, G. Qiu, Y. Liu, Y. Song, X. Xie, L. Han, *Environ. Earth Sci.* 2015, *73*, 4967–4977.

[72] T. Mackuľak, M. Mosný, R. Grabic, O. Golovko, O. Koba, L. Birošová, *Environ. Toxicol. Pharmacol.* 2015, *39*, 483–488.

[73] Z. Wang, K. Chen, J. Li, L. Mo, Q. Wang, *Environ. Prog. Sustain. Energy* 2011, *30*, 168–176.

[74] E. C. Catalkaya, F. Kargi, *J. Hazard. Mater.* 2007, *139*, 244–253.

[75] M. Ahmadi, F. Vahabzadeh, B. Bonakdarpour, E. Mofarrah, M. Mehranian, *J. Hazard. Mater.* 2005, *123*, 187–195.

[76] M. S. Lucas, J. A. Peres, *J. Hazard. Mater.* 2009, *168*, 1253–1259.

[77] F. J. Rivas, F. J. Beltrán, O. Gimeno, J. Frades, *J. Agric. Food Chem.* 2001, *49*, 1873–1880.

[78] R.-F. Yu, H.-W. Chen, W.-P. Cheng, P.-H. Hsieh, *J. Environ. Eng.* 2009, *135*, 325–332.

[79] Y.-O. Kim, H.-U. Nam, Y.-R. Park, J.-H. Lee, T.-J. Park, T.-H. Lee, *Korean J. Chem. Eng.* 2004, *21*, 801–805.

[80] P. Bautista, A. F. Mohedano, M. A. Gilarranz, J. A. Casas, J. J. Rodriguez, *J. Hazard. Mater.* 2007, *143*, 128–134.

[81] M. Ksibi, *Chem. Eng. J.* 2006, *119*, 161–165.

[82] P. Bautista, A. Mohedano, J. Casas, J. Zazo, J. Rodriguez, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2008, *83*, 1323–1338.

[83] S. Meriç, H. Selçuk, V. Belgiorno, *Water Res.* 2005, *39*, 1147–1153.

[84] A. E. Papadopoulos, D. Fatta, M. Loizidou, *Environ. Appl. Adv. Oxid. Process.* 2007, *146*, 558–563.

[85] W. Kuo, *Water Res.* 1992, *26*, 881–886.

[86] F. I. Hai, K. Yamamoto, K. Fukushi, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 2007, *37*, 315–377.

[87] D. Melgoza, A. Hernandez-Ramirez, J. M. Peralta-Hernandez, *Photochem. Photobiol. Sci.* 2009, *8*, 596–599.

[88] M. Neamtu, A. Yediler, I. Siminiceanu, A. Kettrup, *J Photoch Photobio Chem* 2003, *161*, DOI 10.1016/S1010-6030(03)00270-3.

[89] S. Sanchis, A. M. Polo, M. Tobajas, J. J. Rodriguez, A. F. Mohedano, *Water Res.* 2014, *49*, 197–206.

[90] H. Zou, W. Ma, Y. Wang, *Arch. Environ. Prot.* 2015, *41*, 33–39.

[91] T.-H. Kim, C. Park, J. Yang, S. Kim, *J. Hazard. Mater.* 2004, *112*, 95–103.

[92] A. F. Rossi, Fenton's Process Applied to Wastewaters Treatment, 2014.

[93] J. P. Stow, Chemical Remediation of PCB Contaminated Soils Using Fenton's Reagent, Chernistry and Chemical Engineering, Royal Military College of Canada, 1997.

[94] S. Karthikeyan, M. E. Priya, R. Boopathy, M. Velan, A. B. Mandal, G. Sekaran, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2012, *19*, 1828–1840.

[95] A. D. Bokare, W. Choi, *J. Hazard. Mater.* 2014, *275*, 121–135.

[96] A. R. Ribeiro, O. C. Nunes, M. F. R. Pereira, A. M. T. Silva, *Environ. Int.* 2015, *75*, 33–51.

[97] M. A. Oturan, J.-J. Aaron, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 2014, *44*, 2577–2641.

[98] J. V. Coelho, M. S. Guedes, R. G. Prado, J. Tronto, J. D. Ardisson, M. C. Pereira, L. C. Oliveira, *Appl. Catal. B Environ.* 2014, *144*, 792–799.

[99] R. Matta, K. Hanna, S. Chiron, *Sci. Total Environ.* 2007, *385*, 242–251.

[100] S. R. Pouran, A. A. Abdul Raman, W. M. A. Wan Daud, *J. Clean. Prod.* 2014, *64*, 24–35.

[101] S. R. Thakare, *J. Environ. Sci.* 2004, *16*, 285–287.

[102] J. He, X. Yang, B. Men, D. Wang, *40th Anniv. RCEES* 2016, *39*, 97–109.

[103] M. Tekbaş, H. C. Yatmaz, N. Bektaş, *Microporous Mesoporous Mater.* 2008, *115*, 594–602.

[104] H. Hassan, B. H. Hameed, *Desalination* 2011, *276*, 45–52.

[105] H. Issa Hamoud, Réactivité de Catalyseurs À Base de Cérium Pour L'oxydation Catalytique Des Colorants Textiles En Procédé Fenton/photo Fenton, 2015.

[106] F. Rodríguez-Reinoso, *Carbon* 1998, *36*, 159–175.

[107] F. Stüber, J. Font, A. Fortuny, C. Bengoa, A. Eftaxias, A. Fabregat, *Top. Catal.* 2005, *33*, 3–50.

[108] A. R. Khataee, S. Aber, M. Zarei, M. Sheydaei, *Chem. Phys. Res. J.* 2011, *4*, 167.

[109] S. Bubanale, Shivashankar, *Int. J. Eng. Res. Technol.* 2017, *6*, 495–498.

[110] E. P. Leimkuehler, Production, Characterization, and Applications of Activated Carbon, University of Missouri--Columbia, 2010.

[111] M. Ahmedna, W. E. Marshall, R. M. Rao, *Bioresour. Technol.* 2000, *71*, 113–123.

[112] M. Lillo-Ródenas, J. Marco-Lozar, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2007, *80*, 166–174.

[113] S. Alam, F. K. BANGASH, *J. Chem. Soc. Pak.* 2009, *31*, 705–711.

[114] G. Ghanizadeh, G. Asgari, *React. Kinet. Mech. Catal.* 2011, *102*, 127–142.

[115] J. B. Parra, J. J. Pis, J. C. De Sousa, J. A. Pajares, R. C. Bansal, *Carbon* 1996, *34*, 783–787.

[116] A. K. Mittal, C. Venkobachar, *J. Environ. Eng.* 1993, *119*, 366–368.

[117] S. Altenor, B. Carene, E. Emmanuel, J. Lambert, J.-J. Ehrhardt, S. Gaspard, *J. Hazard. Mater.* 2009, *165*, 1029–1039.

[118] T. M. Alslaibi, I. Abustan, M. A. Ahmad, A. A. Foul, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2013, *88*, 1183–1190.

[119] M. A. Yahya, Z. Al-Qodah, C. W. Z. Ngah, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2015, *46*, 218–235.

[120] S. Wong, N. Ngadi, I. M. Inuwa, O. Hassan, *J. Clean. Prod.* 2018, *175*, 361–375.

[121] C. Ayral, Elimination de Polluants Aromatiques Par Oxydation Catalytique Sur Charbon Actif, Génie des Procédés et de l'Environnement, UNIVERSITÉ DE TOULOUSE, 2009.

[122] N. J. Krou, Etude Expérimentale et Modélisation D'un Procédé Séquentiel AD-OX D'élimination de Polluants Organiques, Génie des Procédés et de l'Environnement, Université de Toulouse, 2010.

[123] M. K. B. Gratuito, T. Panyathanmaporn, R.-A. Chumnanklang, N. Sirinuntawittaya, A. Dutta, *Explor. Horiz. Biotechnol. Glob. Venture* 2008, *99*, 4887–4895.

[124] S. Pullket, Sewage Sludge as Source of Activated Carbon for the Removal of Endocrine Disrupting Chemical in Wastewater, Imperial College London, 2015.

[125] O. S. Bello, I. A. Adeogun, J. C. Ajaelu, E. O. Fehintola, *Chem. Ecol.* 2008, *24*, 285–295.

[126] I. A. W. Tan, A. L. Ahmad, B. H. Hameed, *J. Hazard. Mater.* 2008, *153*, 709–717.

[127] S. Sharifan, A Comparative Optimisation Study of Activated Carbon Production from Hazelnut Shells by Thermal and Microwave Heating Methods, Imperial College London, 2014.

[128] H. Marsh, Carmela, in *Act. Carbon*, Elsevier Science Ltd, Oxford, 2006, pp. 143–242.

[129] S. Jagannathan, Process, Structure and Electrochemical Properties of Carbon Nanotube Containing Films and Fibers, Georgia Institute of Technology, 2009.

[130] F. Rouquerol, L. Luciani, P. Llewellyn, R. Denoyel, J. Rouquerol, *Tech. Ing. Anal. Caractér.* 2003, *2*, p1050. 1–p1050. 24.

[131] D. Kouotou, (Prénom), Optimisation Des Conditions de Préparation Des Charbons Actifs À Base de Coques de Noix de Palme de l'Eléis Guinéensis Par La Méthode Des Plans d'Expériences: Application À l'Elimination Des Micropolluants Des Eaux, Université de Yaoundé I, 2014.

[132] R. Azargohar, Production of Activated Carbon and Its Catalytic Application for Oxidation of Hydrogen Sulphide, University of Saskatchewan Saskatoon, 2009.

[133] A. M. M. Vargas, A. L. Cazetta, M. H. Kunita, T. L. Silva, V. C. Almeida, *Chem. Eng. J.* 2011, *168*, 722–730.

[134] J. L. Figueiredo, M. F. R. Pereira, *Catal. Today* 2010, *150*, 2–7.

[135] W. M. A. W. Daud, A. H. Houshamnd, *J. Nat. Gas Chem.* 2010, *19*, 267–279.

[136] A. N. Soon, B. H. Hameed, *Desalination* 2011, *269*, 1–16.

[137] M. Fayazi, M. A. Taher, D. Afzali, A. Mostafavi, *J. Mol. Liq.* 2016, *216*, 781–787.

[138] L. A. da Silva, S. M. S. Borges, P. N. Paulino, M. A. Fraga, S. T. de Oliva, S. G. Marchetti, M. do Carmo Rangel, *Catal. Today* 2017, *289*, 237–248.

[139] S. T. T. Le, T. T. Ngo, W. Khanitchaidecha, A. Nakaruk, *Bull. Mater. Sci.* 2015, *38*, 1039–1042.

[140] H. Lan, A. Wang, R. Liu, H. Liu, J. Qu, *J. Hazard. Mater.* 2015, *285*, 167–172.

[141] L. Wang, Y. Yao, Z. Zhang, L. Sun, W. Lu, W. Chen, H. Chen, *Chem. Eng. J.* 2014, *251*, 348–354.

[142] M. Gonçalves, M. C. Guerreiro, L. C. A. de Oliveira, C. S. de Castro, *J. Environ. Manage.* 2013, *127*, 206–211.

[143] Y. Yao, L. Wang, L. Sun, S. Zhu, Z. Huang, Y. Mao, W. Lu, W. Chen, *Chem. Eng. Sci.* 2013, *101*, 424–431.

[144] J. Wu, G. Lin, P. Li, W. Yin, X. Wang, B. Yang, *Water Sci. Technol.* 2012, *67*, 572–578.

[145] F. Duarte, F. J. Maldonado-Hódar, L. M. Madeira, *Appl. Catal. B Environ.* 2011, *103*, 109–115.

[146] F. Duarte, F. J. Maldonado-Hódar, L. M. Madeira, *Appl. Catal. B Environ.* 2011, *103*, 109–115.

[147] T. D. Nguyen, N. H. Phan, M. H. Do, K. T. Ngo, *J. Hazard. Mater.* 2011, *185*, 653–661.

[148] C. S. Castro, M. C. Guerreiro, L. C. A. Oliveira, M. Gonçalves, A. S. Anastácio, M. Nazzarro, *Appl. Catal. Gen.* 2009, *367*, 53–58.

[149] H.-J. Fan, H.-Y. Shu, K. Tajima, *J. Hazard. Mater.* 2006, *128*, 192–200.

[150] E. Sairane, Modification of Carbon Materials for Catalyst Application, Aalto University School of Chemical Technology, 2015.

[151] Y. Yang, K. Chiang, N. Burke, *Catal. Today* 2011, *178*, 197–205.

[152] V. Cleveland, Novel Heterogeneous Fenton Oxidation Using Magentic Iron Oxide-Decorated Carbon Nanotube to Remove Endocrine Disrupting Compounds in Wastewater and Water, University of Hawaii, 2014.

[153] H. Hassan, B. H. Hameed, *Spec. Sect. Symp. Post-Combust. Carbon Dioxide Capture* 2011, *171*, 912–918.

[154] L. Zhang, S. Hong, J. He, F. Gan, Y.-S. Ho, *Desalination Water Treat.* 2011, *25*, 98–105.

[155] T. R. Paton, M. A. J. Williams, *Ann. Assoc. Am. Geogr.* 1972, *62*, 42–56.

[156] C. D. Ollier, R. W. Galloway, *Catena* 1990, *17*, 97–109.

[157] Y. Tardy, in *Dev. Earth Surf. Process.* (Ed.: I.P. Martini and W. Chesworth), Elsevier, 1992, pp. 379–405.

[158] C. O. Swanson, *J. Am. Ceram. Soc.* 1923, *6*, 1248–1260.

[159] G. Stoops, V. Marcelino, in *Interpret. Micromorphol. Featur. Soils Regoliths* (Eds.: G. Stoops, V. Marcelino, F. Mees), Elsevier, Amsterdam, 2010, pp. 329–350.

[160] Z. P. B. Bohi, Caracterisation Des Sols Lateritiques Utilises En Construction Routiere : Cas de La Region de l'Agneby (Côte d'Ivoire), Mechanics of materials., Ecole des Ponts ParisTech, 2008.

[161] F. Rueda, Caractérisation et Propriétés Superficielles de Latérites Vénézuéliennes Soumises À Différents Traitements, Sciences des Matériaux, Université des sciences et technologies de Lille, 1997.

[162] Y. Milogo, Etude Géotechnique, Chimique et Minéralogique de Matières Premières Argileuse et Latéritique Du Burkina Faso Améliorées Aux Liants Hydrauliques : Application Au Génie Civil (bâtiment et Route), Chimie minérale, Université de Ouagadougou, 2008.

[163] A. Lawane, Caractèrisation Des Matériaux Latéritiques Indurés Pour Une Meilleure Utilisation Dans L'habitat En Afrique, 2iE & Université du Havre, 2014.

[164] K. Ndi, G. Kofa, T. Metiotsop, E. Amba, G. Kayem, *RA J Appl Res* 2015, *1*, 269–276.

[165] M. Kamagate, A. A. Assadi, T. Kone, S. Giraudet, L. Coulibaly, K. Hanna, *Chemosphere* 2018, *195*, 847–853.

[166] A. Hagstroem, Removal of Arsenic from Groundwater Using Adsorption to Ferrihydrite-Coated Laterite in Burkina Faso, Royal Institute of Technology, 2017.

[167] S. L. Coulibaly, Abattement Des Phosphates Des Eaux Usées Par Adsorption Sur Des Géomatériaux Constitués de Latérite, Grès et Schistes Ardoisiers, Université de Lorraine, 2014.

[168] A. R. Khataee, S. G. Pakdehi, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2014, *45*, 2664–2672.

[169] B. Manu, Mahamood, *Int. J. Earth Sci. Eng.* 2011, *4*, 1103–1110.

[170] R. Karale, B. Manu, S. Shrihari, *Int. J. Sci. Eng. Res.* 2013, *4*, 207–210.

[171] T. G. Merlain, L. T. Nanganoa, B. B. P. Desire, N. J. Nsami, K. J. Mbadcam, *Adv. Chem. Eng. Sci.* 2016, *6*, 553.

[172] A. Khataee, F. Salahpour, M. Fathinia, B. Seyyedi, B. Vahid, *J. Ind. Eng. Chem.* 2015, *26*, 129–135.

[173] A. Ausavasukhi, T. Sooknoi, *J. Colloid Interface Sci.* 2014, *436*, 37–40.

[174] N. K. Daud, B. H. Hameed, *J. Hazard. Mater.* 2010, *176*, 1118–1121.

[175] H.-Y. Xu, X.-L. He, Z. Wu, L.-W. Shan, W.-D. Zhang, *Bull Korean Chem Soc* 2009, *30*, 2249.

[176] J. H. Ramirez, C. A. Costa, L. M. Madeira, G. Mata, M. A. Vicente, M. L. Rojas-Cervantes, A. J. López-Peinado, R. M. Martín-Aranda, *Appl. Catal. B Environ.* 2007, *71*, 44–56.

[177] P. Trambouze, *Réacteurs Chimiques: II Technologie*, 1993.

[178] B. M. Esteves, C. S. Rodrigues, L. M. Madeira, *Appl AOPs Drink. Water Treat.* 2017, 211–255.

[179] M. Rolland, Des Limites À La Réduction D'échelle En Réacteur de Test Catalytique En Lit Fixe?, Université Claude Bernard-Lyon I, 2014.

[180] I. Mesquita, L. C. Matos, F. Duarte, F. Maldonado-Hódar, A. Mendes, L. M. Madeira, *J. Hazard. Mater.* 2012, *237*, 30–37.

[181] F. Duarte, V. Morais, F. J. Maldonado-Hódar, L. M. Madeira, *Chem. Eng. J.* 2013, *232*, 34–41.

[182] F. Tisa, A. A. A. Raman, W. M. A. W. Daud, *J. Environ. Manage.* 2014, *146*, 260–275.

[183] J.-L. Houzelot, *Tech. Ing. Génie Procédés* 2005.

[184] J. B. Hall, D. H. Walker, *Balanites Aegyptiaca: A Monograph.*, 1991.

[185] B. P. Chapagain, Y. Yehoshua, Z. Wiesman, *Bioresour. Technol.* 2009, *100*, 1221–1226.

[186] L. D. F. Bambara, Développement de Charbons Actifs a Base de Coques de Balanites En vu de La Purification Du Biogaz, 2iE, 2014.

[187] J. Villermaux, *Génie de La Réaction Chimique*, 1993.

[188] H. Fida, G. Zhang, S. Guo, A. Naeem, *J. Colloid Interface Sci.* 2017, *490*, 859–868.

[189] R. Zuo, G. Du, W. Zhang, L. Liu, Y. Liu, L. Mei, Z. Li, *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2014, *2014*.

[190] Y. Richardson, Nouvelles Stratégies Catalytiques Pour La Gazéification de La Biomasse: Génération in-Situ de Nanoparticules À Base de Nickel Ou de Fer Au Cours de L'étape de Pyrolyse, Montpellier 2, 2010.

[191] F.-X. Collard, Nouvelles Stratégies Catalytiques Pour La Gazéification de La Biomasse : Influence de Métaux Imprégnés Sur Les Mécanismes de Pyrolyse, 2iE & Université de Technologie de Compiègne, 2012.

[192] F. Carrasco-Marin, M. V. Lopez-Ramon, C. Moreno-Castilla, *Langmuir* 1993, *9*, 2758–2760.

[193] J. P. Olivier, *J. Porous Mater.* 1995, *2*, 9–17.

[194] D. Cazorla-Amorós, J. Alcaniz-Monge, A. Linares-Solano, *Langmuir* 1996, *12*, 2820–2824.

[195] D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves. Structure Chemistry, and Use*, JohnWiley & Sons, 1974.

[196] M. L. Stewart, J. M. Stencel, 1992.

[197] S. M. Yakout, G. Sharaf El-Deen, *Arab. J. Chem.* 2016, *9*, S1155–S1162.

[198] J. Jagiello, M. Thommes, *Carbon 03 Conf.* 2004, *42*, 1227–1232.

[199] J. Silvestre-Albero, A. Silvestre-Albero, F. Rodríguez-Reinoso, M. Thommes, *Festschr. Dedic. Peter Thrower Ed.--Chief 1972 - 2012* 2012, *50*, 3128–3133.

[200] J. Garrido, A. Linares-Solano, J. M. Martin-Martinez, M. Molina-Sabio, F. Rodriguez-Reinoso, R. Torregrosa, *Langmuir* 1987, *3*, 76–81.

[201] C. Russo, Characterization and Synthesis of Carbon Aggregates in High Temperature Environment, Univerité de Naples Federico II, 2013.

[202] H. Hadoun, Z. Sadaoui, N. Souami, D. Sahel, I. Toumert, *Appl. Surf. Sci.* 2013, *280*, 1–7.

[203] T. Tay, S. Ucar, S. Karagöz, *J. Hazard. Mater.* 2009, *165*, 481–485.

[204] Y. Sudaryanto, S. B. Hartono, W. Irawaty, H. Hindarso, S. Ismadji, *Bioresour. Technol.* 2006, *97*, 734–739.

[205] A. C. Arampatzidou, E. A. Deliyanni, *J. Colloid Interface Sci.* 2016, *466*, 101–112.

[206] M. Olivares-Marín, C. Fernández-González, A. Macías-García, V. Gómez-Serrano, *Appl. Surf. Sci.* 2006, *252*, 5980–5983.

[207] S. Zuo, J. Yang, J. Liu, X. Cai, *Fuel Process. Technol.* 2009, *90*, 994–1001.

[208] B. S. Girgis, A.-N. A. El-Hendawy, *Microporous Mesoporous Mater.* 2002, *52*, 105–117.

[209] S. Zuo, Z. Xiao, J. Yang, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2012, *95*, 236–240.

[210] R. Yavuz, H. Akyildiz, N. Karatepe, E. Çetinkaya, *Fuel Process. Technol.* 2010, *91*, 80–87.

[211] C. Nieto-Delgado, J. R. Rangel-Mendez, *Ind. Crops Prod.* 2011, *34*, 1528–1537.

[212] J. A. Menéndez-Díaz, I. Martín-Gullón, *Types of Carbon Adsorbents and Their Production*, Elsevier, 2006.

[213] S. Zuo, J. Yang, J. Liu, *Carbon* 2010, *48*, 3293–3295.

[214] M. Molina-Sabio, F. Rodríguez-Reinoso, *Proc. Third Int. TRIPrinceton Workshop Charact. Porous Mater. Angstroms Millim.* 2004, *241*, 15–25.

[215] J. Hayashi, A. Kazehaya, K. Muroyama, A. P. Watkinson, *Carbon* 2000, *38*, 1873–1878.

[216] A. M. Gadalla, H.-F. Yu, *J. Mater. Res.* 1990, *5*, 1233–1236.

[217] G. Tong, J. Guan, Z. Xiao, X. Huang, Y. Guan, *J. Nanoparticle Res.* 2010, *12*, 3025–3037.

[218] P. Melnikov, V. A. Nascimento, I. V. Arkhangelsky, L. Z. Consolo, L. C. S. de Oliveira, *J. Therm. Anal. Calorim.* 2014, *115*, 145–151.

[219] O. Pezoti Jr., A. L. Cazetta, I. P. A. F. Souza, K. C. Bedin, A. C. Martins, T. L. Silva, V. C. Almeida, *J. Ind. Eng. Chem.* 2014, *20*, 4401–4407.

[220] V. Fierro, G. Muñiz, A. H. Basta, H. El-Saied, A. Celzard, *J. Hazard. Mater.* 2010, *181*, 27–34.

[221] A.-N. A. El-Hendawy, A. J. Alexander, R. J. Andrews, G. Forrest, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2008, *82*, 272–278.

[222] S. Lowell, J. E. Shields, M. A. Thomas, M. Thommes, in *Charact. Porous Solids Powders Surf. Area Pore Size Density*, Springer, 2004, pp. 129–156.

[223] S.-H. Yoon, S. Lim, Y. Song, Y. Ota, W. Qiao, A. Tanaka, I. Mochida, *Carbon* 2004, *42*, 1723–1729.

[224] F. M. Duarte, F. J. Maldonado-Hódar, L. M. Madeira, *Appl. Catal. Gen.* 2013, *458*, 39–47.

[225] I. Benhamed, Amélioration Par Ajout D'un Métal de Transition de La Régénération in Situ D'un Charbon Actif Par Oxydation Catalytique, Université de Toulouse, 2015.

[226] D. Montané, V. Torné-Fernández, V. Fierro, *Chem. Eng. J.* 2005, *106*, 1–12.

[227] M. Jagtoyen, F. Derbyshire, *Carbon* 1998, *36*, 1085–1097.

[228] J. Guo, A. C. Lua, *Mater. Chem. Phys.* 2003, *80*, 114–119.

[229] F. Suárez-García, A. Martínez-Alonso, J. M. . Tascón, *Carbon* 2004, *42*, 1419–1426.

[230] Y. Guo, D. A. Rockstraw, *Bioresour. Technol.* 2007, *98*, 1513–1521.

[231] A. Allwar, *J Appl Chem* 2012, *2*, 9–15.

[232] A.-N. A. El-Hendawy, *Appl. Surf. Sci.* 2009, *255*, 3723–3730.

[233] A. Ahmadpour, D. D. Do, *Carbon* 1997, *35*, 1723–1732.

[234] B. Jibril, O. Houache, R. Al-Maamari, B. Al-Rashidi, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2008, *83*, 151–156.

[235] C. T. Chekem, Elaboration de Matériaux Composites Bifonctionnels Charbon Actif-TiO2 À Partir Des Ressources Végétales Tropicales Pour Des Applications de Traitement de L'eau Par Voie Solaire, 2iE & UPVD, 2017.

[236] L. D. F. Bambara, 2014.

[237] A.-N. A. El-Hendawy, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2006, *75*, 159–166.

[238] V. Gomez-Serrano, J. Pastor-Villegas, A. Perez-Florindo, C. Duran-Valle, C. Valenzuela-Calahorro, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 1996, *36*, 71–80.

[239] R. Yang, G. Liu, X. Xu, M. Li, J. Zhang, X. Hao, *Biomass Bioenergy* 2011, *35*, 437–445.

[240] D. Prahas, Y. Kartika, N. Indraswati, S. Ismadji, *Chem. Eng. J.* 2008, *140*, 32–42.

[241] K. K. Alau, Gimba Casimir E., Agbaji B. E., Abeche Steven E., 2015.

[242] A. M. Puziy, O. I. Poddubnaya, A. Martınez-Alonso, F. Suárez-Garcıa, J. M. D. Tascón, *Carbon* 2002, *40*, 1507–1519.

[243] E. Altıntıg, H. Altundag, M. Tuzen, A. Sarı, *Chem. Eng. Res. Des.* 2017, *122*, 151–163.

[244] A. Raman, B. Kuban, A. Razvan, *Corros. Sci.* 1991, *32*, 1295–1306.

[245] W. Xiao, A. M. Jones, R. N. Collins, M. W. Bligh, T. D. Waite, *Talanta* 2017, *175*, 30–37.

[246] L. Muniandy, F. Adam, A. R. Mohamed, E.-P. Ng, *Microporous Mesoporous Mater.* 2014, *197*, 316–323.

[247] E. Ekrami, F. Dadashian, M. Soleimani, *Fibers Polym.* 2014, *15*, 1855–1864.

[248] Q. Yu, M. Li, X. Ji, Y. Qiu, Y. Zhu, C. Leng, *J. Wuhan Univ. Technol.-Mater Sci Ed* 2016, *31*, 260–268.

[249] Y. Kan, Q. Yue, D. Li, Y. Wu, B. Gao, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2017, *71*, 494–500.

[250] Q. Shi, A. Li, Z. Qing, Y. Li, *J. Ind. Eng. Chem.* 2015, *25*, 308–313.

[251] P. A. Bland, G. Cressey, O. N. Menzies, *Meteorit. Planet. Sci.* 2004, *39*, 3–16.

[252] A. Katafias, M. Lipińska, K. Strutyński, *React. Kinet. Mech. Catal.* 2010, *101*, 251–266.

[253] S. Naeem, V. Baheti, J. Wiener, J. Marek, *J. Text. Inst.* 2017, *108*, 803–811.

[254] P. Faria, J. Orfao, M. Pereira, *Water Res.* 2004, *38*, 2043–2052.

[255] Q. Qian, M. Machida, H. Tatsumoto, *Waste Manag.* 2008, *28*, 1064–1071.

[256] M. F. R. Pereira, S. F. Soares, J. J. Órfão, J. L. Figueiredo, *Carbon* 2003, *41*, 811–821.

[257] A. Reffas, V. Bernardet, B. David, L. Reinert, M. B. Lehocine, M. Dubois, N. Batisse, L. Duclaux, *J. Hazard. Mater.* 2010, *175*, 779–788.

[258] R. Hoppe, G. Schulz-Ekloff, D. Wöhrle, E. S. Shpiro, O. P. Tkachenko, *Zeolites* 1993, *13*, 222–228.

[259] S. Álvarez-Torrellas, G. Ovejero, R. García-Lovera, A. Rodríguez, J. García, *Clean Technol. Environ. Policy* 2016, *18*, 1085–1096.

[260] G. Mckay, G. Ramprasad, P. Mowli, *Water Res.* 1987, *21*, 375–377.

[261] L. B. Khalil, B. S. Girgis, T. A. M. Tawfik, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2001, *76*, 1132–1140.

[262] S. Sabhi, J. Kiwi, *Water Res.* 2001, *35*, 1994–2002.

[263] Q. Zhuo, H. Ma, B. Wang, F. Fan, *J. Hazard. Mater.* 2008, *153*, 44–51.

[264] S. E. H. Etaiw, M. M. El-bendary, *Appl. Catal. B Environ.* 2012, *126*, 326–333.

[265] T. Duan, Y. Chen, Q. Wen, Y. Duan, *Rsc Adv.* 2014, *4*, 57463–57475.

[266] G. Zhou, F. Fang, Z. Chen, Y. He, H. Sun, H. Shi, *Catal. Commun.* 2015, *62*, 71–74.

[267] L. Jaism, N. D Radhy, R. Q. Kmal, *Chem Eng Res.* 2015, *32*, 62–69.

[268] T. Zhang, T. ki Oyama, S. Horikoshi, H. Hidaka, J. Zhao, N. Serpone, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2002, *73*, 287–303.

[269] Y. L. Xu, S. Chen, S. Q. Gui, Y. Y. Bian, W. Z. Ding, D. S. Tan, *Adv. Mater. Res.* 2013, *813*, 250–254.

[270] X. Guo, D. Li, K.-H. Park, Q. Tian, Z. Wu, *Hydrometallurgy* 2009, *99*, 144–150.

[271] G.-J. Chen, W.-S. Hwang, S.-H. Liu, J.-S. Shiau, *Mater. Trans.* 2015, *56*, 550–555.

[272] H. Fan, B. Song, Q. Li, *Mater. Chem. Phys.* 2006, *98*, 148–153.

[273] B. Ma, C. Wang, W. Yang, Y. Chen, B. Yang, *Int. J. Miner. Process.* 2013, *124*, 42–49.

[274] Y. Swamy, B. Kar, J. Mohanty, *Hydrometallurgy* 2003, *69*, 89–98.

[275] G. t Mitra, S. Bhattacherjee, *Acta Crystallogr. B* 1970, *26*, 2124–2128.

[276] N. Maubec, Approche Multi-Échelle Du Traitement Des Sols À La Chaux-Etudes Des Interactions Avec Les Argiles, Université de Nantes, 2010.

[277] A. Shvarzman, K. Kovler, G. Grader, G. Shter, *Cem. Concr. Res.* 2003, *33*, 405–416.

[278] W. Luo, Q. Feng, L. Ou, G. Zhang, Y. Chen, *Spec. Issue Bio Hydrometall.* 2010, *23*, 458–462.

[279] J. Lu, S. Liu, J. Shangguan, W. Du, F. Pan, S. Yang, *Miner. Eng.* 2013, *49*, 154–164.

[280] S. Li, Study of Nickeliferrous Laterite Reduction, McMaster University, 1999.

[281] J. Gao, M. Zhang, M. Guo, *Hydrometallurgy* 2015, *158*, 27–34.

[282] B. Sonuparlak, M. Sarikaya, I. A. Aksay, *J. Am. Ceram. Soc.* 1987, *70*, 837–842.

[283] G. Li, Q. Zhi, M. Rao, Y. Zhang, W. Cai, T. Jiang, *Powder Technol.* 2013, *249*, 212–219.

[284] B. Fabbri, S. Gualtieri, C. Leonardi, *Geopolymers New Smart Way Sustain. Dev.* 2013, *73*, 2–10.

[285] F. G. Nogueira, J. H. Lopes, A. C. Silva, R. M. Lago, J. D. Fabris, L. C. Oliveira, *Appl. Clay Sci.* 2011, *51*, 385–389.

[286] Sing K. S. W., *Pure Appl. Chem.* 2009, *57*, 603–619.

[287] S. J. Severtson, S. Banerjee, *Environ. Sci. Technol.* 1993, *27*, 1690–1692.

[288] L. Boumehdi Toumi, L. Hamdi, Z. Salem, K. Allia, *Desalination Water Treat.* 2015, *53*, 806–817.

[289] F. Falil, F. Allam, B. Gourich, C. Vial, F. Audonnet, *J. Environ. Chem. Eng.* 2016, *4*, 2556–2564.

[290] C. Courson, L. Udron, D. Świerczyński, C. Petit, A. Kiennemann, *Catal. Today* 2002, *76*, 75–86.

[291] W. P. Kwan, B. M. Voelker, *Environ. Sci. Technol.* 2003, *37*, 1150–1158.

[292] I. Rozenson, B. Spiro, I. Zak, *Clays Clay Min.* 1982, *30*, 207–214.

[293] H.-H. Huang, M.-C. Lu, J.-N. Chen, *Water Res.* 2001, *35*, 2291–2299.

[294] M. Hermanek, R. Zboril, I. Medrik, J. Pechousek, C. Gregor, *J. Am. Chem. Soc.* 2007, *129*, 10929–10936.

[295] C. L. Hsueh, Y. H. Huang, C. C. Wang, C. Y. Chen, *Chemosphere* 2005, *58*, 1409–1414.

[296] C. Catrinescu, C. Teodosiu, M. Macoveanu, J. Miehe-Brendlé, R. Le Dred, *Water Res.* 2003, *37*, 1154–1160.

[297] L. Mammeri, T. Sehili, W. Remache, S. Belaidi, *Sci. Technol. A* 2014, 91–97.

[298] A. R. Khataee, S. G. Pakdehi, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2014, *45*, 2664–2672.

[299] D. Guettaia, Elimination Du Bisphenol-A Par Des Procédés D'oxydation Avancée, Université Abou Bakr BELKAÏD, 2010.

[300] J. L. Wang, L. J. Xu, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 2012, *42*, 251–325.

[301] N. H. M. Azmi, V. M. Vadivelu, B. H. Hameed, *Desalination Water Treat.* 2014, *52*, 5583–5593.

[302] S. T. Khankhasaeva, D. V. Dambueva, E. T. Dashinamzhilova, A. Gil, M. A. Vicente, M. N. Timofeeva, *J. Hazard. Mater.* 2015, *293*, 21–29.

[303] G. Liu, J. Zhou, J. Wang, X. Zhang, B. Dong, N. Wang, in *Microb. Degrad. Synth. Dyes Wastewaters*, Springer International Publishing, Cham, 2015, pp. 111–133.

[304] Y. Deng, J. D. Englehardt, *Water Res.* 2006, *40*, 3683–3694.

[305] J. Herney-Ramirez, M. A. Vicente, L. M. Madeira, *Appl. Catal. B Environ.* 2010, *98*, 10–26.

[306] A. C.-K. Yip, F. L.-Y. Lam, X. Hu, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005, *44*, 7983–7990.

[307] V. Flotron, *Thèse Dr.* 2004.

[308] S. Chergui, Dégradation Des Colorants Textiles Par Procédés D'oxydation Avancée Basée Sur La Réaction de Fenton: Application À La Dépollution Des Rejets Industriels, Université Paris-Est, 2010.

[309] M. Litter, in *Environ. Photochem. Part II*, Springer, 2005, pp. 325–366.

[310] C.-H. Liao, S.-F. Kang, H.-P. Hung, *J. Environ. Sci. Health Part A* 1999, *34*, 989–1012.

[311] C. W. Scheeren, J. N. G. Paniz, A. F. Martins, *J. Environ. Sci. Health Part A* 2002, *37*, 1253–1261.

[312] X.-R. Xu, H.-B. Li, W.-H. Wang, J.-D. Gu, *Chemosphere* 2004, *57*, 595–600.

[313] M. S. Lucas, J. A. Peres, *Dyes Pigments* 2007, *74*, 622–629.

[314] I. Grčić, S. Papić, K. Žižek, N. Koprivanac, *Chem. Eng. J.* 2012, *195–196*, 77–90.

[315] J. Feng, X. Hu, P. L. Yue, *Environ. Sci. Technol.* 2004, *38*, 5773–5778.

[316] S. Komtchou, A. Dirany, P. Drogui, D. Robert, P. Lafrance, *Water Res.* 2017, *125*, 91–103.

[317] O. Legrini, E. Oliveros, A. M. Braun, *Chem. Rev.* 1993, *93*, 671–698.

[318] S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M. I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak, *Catal. Today* 2009, *147*, 1–59.

[319] Z. Cao, M. Qin, B. Jia, Y. Gu, X. Wang, X. Qu, *J. Phys. Chem. Solids* 2017, *107*, 42–49.

[320] J. Ndounla, D. Spuhler, S. Kenfack, J. Wéthé, C. Pulgarin, *Appl. Catal. B Environ.* 2013, *129*, 309–317.

[321] D. A. Quansah, M. S. Adaramola, L. D. Mensah, *Energy Procedia* 2016, *106*, 97–110.

[322] Q. Wang, S. Tian, J. Long, P. Ning, *Photocatalytic Process. Environ. Remediat. Honor Prof Jincai Zhao Chin. Acad. Sci.* 2014, *224*, 41–48.

[323] L. Trandafilović, D. Jovanović, X. Zhang, S. Ptasińska, M. Dramićanin, *Appl. Catal. B Environ.* 2017, *203*, 740–752.

[324] R. Zboril, M. Mashlan, D. Petridis, *Chem. Mater.* 2002, *14*, 969–982.

[325] H. Liu, T. Chen, X. Zou, C. Qing, R. L. Frost, *Thermochim. Acta* 2013, *568*, 115–121.

[326] S. O. Sore, A. Messan, E. Prud'homme, G. Escadeillas, F. Tsobnang, *Constr. Build. Mater.* 2018, *165*, 333–345.

ANNEXES

<u>Annexe 1</u>: Balanites aegyptiaca

Branche

Fruits

Pulpe

Noix

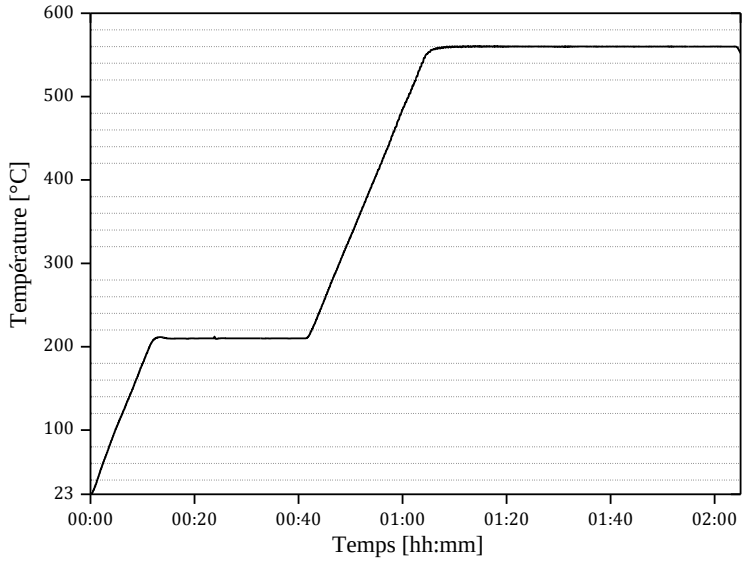
Coques

Amande

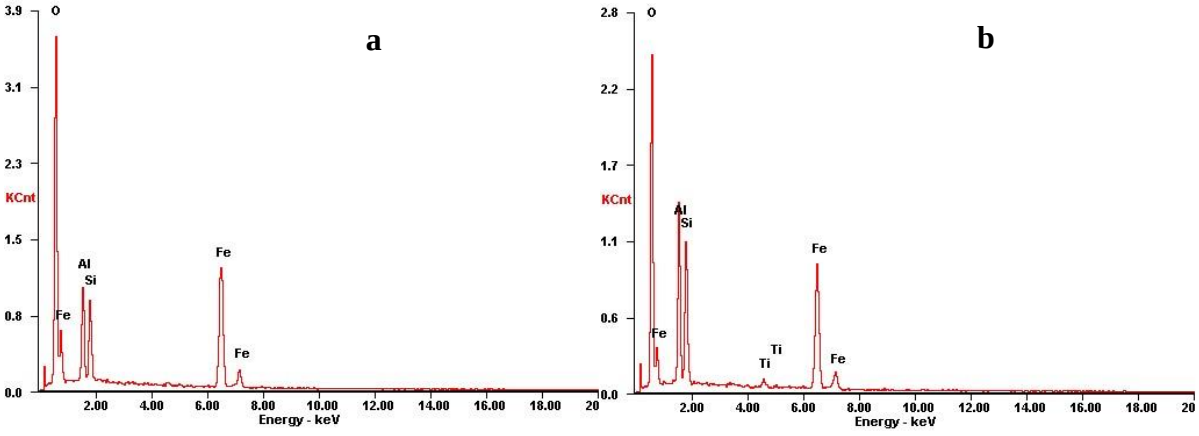
<u>Annexe 2</u> : Fours et Evolution de la température réelle de l'échantillon (biomasse) déposé dans le four lors de la préparation du charbon actif AC1

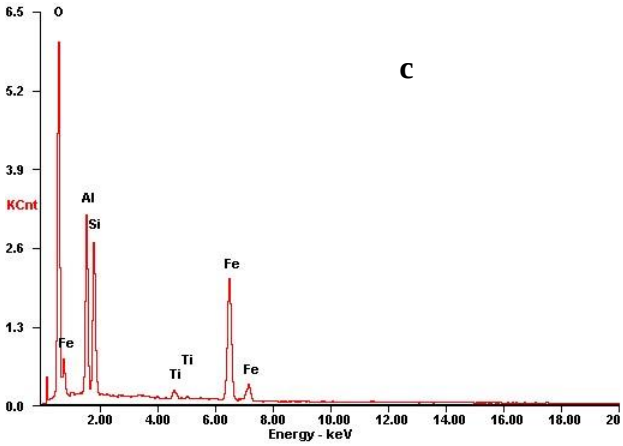
Fours a. Process engineering of SU

b. LabEREE 2iE

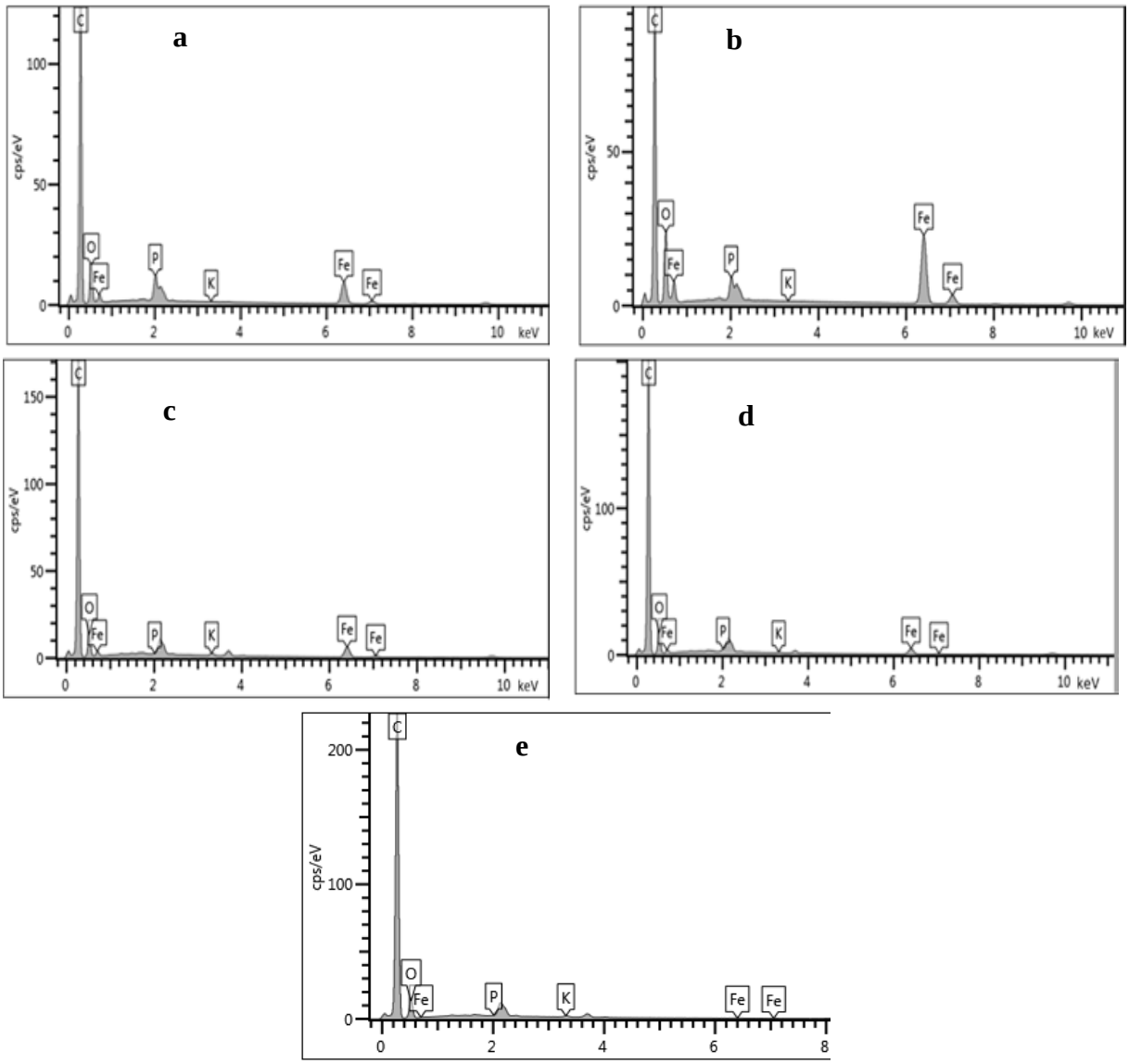


<u>Annexe 3</u> : Spectre EDS de la latérite brute (LB) enregistrés sur les images MEB de trois différents zones : a. Zone 1; b. Zone 2, c. Zone 3.





<u>Annexe 4</u> : Spectre EDS du catalyseur a. AC1-FexOy, b. AC2-FexOy, c. AC3-FexOy, d. AC4-FexOy et du charbon actif e. AC4



Annexe 5 : Photo du réacteur à lit fixe conçu