

Université Mohamed khider – Biskra
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département : chimie industrielle
Référence :

جامعة محمد خيضر - بسكرة
كلية العلوم و التكنولوجيا
قسم الكيمياء الصناعية
المرجع:



**Thèse présentée en vue de l'obtention
Du diplôme de
Doctorat en : Chimie industrielle
Spécialité (Option) : Génie chimique**

**Thème :
Elaboration et caractérisation d'un composite à base biochar et ses
applications à la photocatalyse et l'adsorption des polluants**

**Présentée par : Hamida khadidja
Soutenue publiquement le 14/04/2025
Devant le jury composé de :**

Dr. Hamdi Ines	MCA	Président	Université de Biskra
Dr. Rehali Hanane	MCA	Directeur de thèse	Université de Biskra
Pr. Menasra Hayet	Professeur	Co-Directeur de thèse	Université de Biskra
Pr. Adjal Fatima	Professeur	Examinatrice	Université de Biskra
Dr. Almi Sana	MCA	Examinatrice	Université de Biskra
Dr. Seridi Saida	MCA	Examinatrice	Université de Guelma

Promotion : 2024/2025

Remerciement

*Je voudrais avant tout remercier le **Dieu** Tout-Puissant et Miséricordieux, qui m'a donné la volonté, la santé, la patience et la force dont j'avais besoin pendant toutes ces années pour accomplir cette tâche.*

*Mon profond remerciement va à Dr. **Hanane REHALI**, et Pr. **Hayet MENASRA** de l'Université de Biskra pour m'avoir soutenu pendant toute la période de thèse, pour l'intérêt constant qu'il a porté à ce travail ainsi que pour ses bons conseils et orientations.*

*Je remercie sincèrement Dr. **Ines HAMDI**, de l'université de Biskra, pour sa présidence du jury de thèse.*

*Je lui témoigne tout mon respect, Pr. **Fatima ADJAL** de l'Université de Biskra a accepté d'évaluer mon travail et assister à ma soutenance. Je le remercie sincèrement pour cela.*

*Dr. **Saida SERIDI** de l'université de Guelma, je vous remercie sincèrement d'avoir pris le temps et utilisé vos compétences en tant qu'examinatrice pour évaluer minutieusement cette thèse et participer au jury.*

*Dr. **Sana ALMI**, de l'Université de Biskra a accepté d'évaluer ce travail et de participer à ma soutenance. Je lui exprime ici mes sincères remerciements.*

*Je remercie toutes celles et ceux qui ont participé de près ou de loin à ce travail qui a été réalisé à l'université de Biskra et au laboratoire de Génie civil, Hydraulique, Développement Durable et Environnement "Larghyde" dirigé par le Pr. **Abdelhafid OUNIS** et laboratoire Centre de Recherche Scientifique et Techniques sur les Régions Aride "CRSTRA" dirigé par le M. **Mohamed KECHEBAR**.*

*Je tiens à remercier tout spécialement Mme **Radia NAILI** et Mme **Hayet BENMACHICHE**, ingénieur au laboratoire de chimie industrielle et laboratoire de chimie de l'université Mohamed Khider-Biskra, pour leur gentillesse, leur soutien et leurs services.*

A mes proches, qui m'ont sans cesse soutenu, encouragé et motivé dans la réalisation et l'élaboration de mon projet, merci beaucoup.

Dédicace

Je dédie entièrement ce travail à :

*À l'esprit pur de **Mon père** qui m'accompagne toujours,*

***Ma mère** et ma seconde moitié me soutiennent, mon premier soutien après mon
père, mon compagnon dans mes épreuves.*

*À ma chère sœur **Sarah**. À mes frères **Ahmed** et **Omar**.*

*À ma chère grand-mère, mes tantes **Om al-Khair**, **Nasira** et mon oncle **Said***

*À toutes les familles **Hamida** et **Adaika**.*

*À tous mes amis, en particulier **Rima DJezzar**, ma compagne sur la route, et mes*

*amies **Loubna Amraoui**, **Amani Louam**, **Majda Charif**, **Zohra Djeddar**, **Iman***

***Akacha**, **Mebarka Kaddouri** et **Saliha Ben Aoun**.*

Et mes collègues tout au long de mes études.

*Je remercie en particulier **M. Hassan Alouane**, le propriétaire de la ferme de*

pommes de terre, pour sa facilité les choses.

*À tous ceux qui m'ont encouragé et soutenu avec amour dans les moments les plus
difficiles.*

Je dédie cet humble travail.

Khadidja

Sommaire

<i>Remerciement</i>	I
<i>Dédicace</i>	II
<i>Liste des figures</i>	III
<i>Liste des tableaux</i>	VI
<i>Liste des Abréviations</i>	VII
<i>Sommaire</i>	
<i>Introduction générale</i>	1

CHAPITRE I : L'adsorption des colorants synthétiques sur un support solide "charbon actif"

I.1. Introduction	8
I.2. Le phénomène de l'adsorption	8
I.3. Types d'adsorption	9
I.3.1. Adsorption physique (physisorption)	9
I.3.2. Adsorption chimique (chimisorption)	9
I.4. Mécanisme d'adsorption et processus de transport	10
I.5. Les isothermes d'adsorption et leur classification	11
I.5.1. Classification de Giles	11
I.5.2. Classification de Brunauer, Emmett et Teller (BET)	12
I.6. Modèles des isothermes d'adsorption	13
I.6.1. Modèle de Langmuir	13
I.6.2. Modèle de Freundlich	14
I.6.3. Modèle de Temkin	15
I.7. Modélisation cinétique de l'adsorption	15
I.7.1. Modèle cinétique du pseudo-premier ordre	16
I.7.2. Modèle cinétique du pseudo-second ordre	16
I.7.3. Modèle d'Elovich	16
I.8. Les adsorbants : Le charbon actif	17
I.8.1. Introduction au charbon actif	17
I.8.2. Méthodes d'activation du charbon actif	18

• Activation physique	18
• Activation chimique	18
I.8.3. Structure chimique et physique du charbon actif	18
I.8.3.1. Microstructure du charbon actif	18
I.8.3.2. Fonctions chimiques de surface	19
• Caractère acide	19
• Caractère basique	19
I.8.3.3. Porosité des charbons actifs	20
• Nature des pores	20
• Surface spécifique	20
• Volume poreux	21
I.9. Les colorants synthétiques	21
I.9.1. Définition et propriétés générales	21
I.9.2. Nomenclature et classification des colorants	21
I.9.3. Impacts environnementaux des colorants synthétiques	23
• Influence des colorants industriels sur l'écosystème aquatique	23
• Sous-oxygénation	23
• Effets sur la couleur, turbidité, et odeur	23
• Persistance et bioaccumulation	24
I.10. Conclusion	25
Références bibliographique	

CHAPITRE II : Propriété photocatalytique des composites à base de carbon

II.1. Introduction	31
II.2. Photocatalyse hétérogène	31
II.3. Principes de la photocatalyse hétérogène	31
II.4. Mécanisme de la photocatalyse hétérogène	32
II.5. Études cinétiques	33
II.6. Les composites à base de carbone	33
II.6.1. Les composites de groupe carbon-carbon	34

II.6.2. Les composites de groupe carbon-métal	35
II.6.3. Les composites de groupe carbon-oxyde métallique	36
II.6.4. Les composites de groupe carbon-oxyde mixte	37
II.6.4.1. Les composites carbon à base d'Aurivillius	38
II.6.4.1.1. Carbon à base d'Aurivillius (n=1)	38
II.6.4.1.2. Carbon à base d'Aurivillius (n=2)	39
II.6.4.1.3. Carbon à base d'Aurivillius (n=3)	40
II.7. Conclusion	42
Références bibliographique	43

CHAPITRE III : Préparation et caractérisation de PPT modifié

III.1. Introduction	49
III.2. L'origine de charbon actif	49
III.3. Caractérisation du plante pomme de terre (PPT)	50
III.3.1. Analyse thermogravimétrique (ATG) et analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) de PPT	50
III.3.2. Spectroscopie infrarouge (FTIR) de PPT	51
III.3.3. Diffraction des rayons X de PPT	52
III.3.4. Analyse par microscopie électronique à balayage de la surface du PPT (MEB), et analyse dispersive en énergie (EDS)	53
III.3.5. Analyse de BET de PPT brute	54
III.4. Préparation des PPT modifiés	56
III.4.1. Mode opératoire	56
III.5. Caractérisation des charbons actifs PPT-ZnCl ₂ /PPT-NaOH/PPT-HCl	56
III.5.1. Analyse par microscopie électronique à balayage de la surface des charbons actifs (MEB), et analyse dispersive en énergie (EDS)	57
• Les images de MEB des charbons actifs	57
• L'analyse EDS des charbon actifs	58
III.5.2. Analyse par spectroscopie infrarouge (FTIR)	60
III.5.3. Diffraction des rayons X (DRX)	62
III.5.4. Analyse de BET	64

III.5.5. Le pH du point zéro charge (pH_{pzc})	65
III.6. Conclusion	67
Références bibliographique	68

Chapitre IV : Etude de l'adsorption de Rhodamine b sur les charbons actifs préparés

IV.1. Introduction	71
IV.2. Le Rhodamine b	71
IV.2.1. Préparation de Solution	71
IV.2.2. Propriétés physique et chimiques de RhB	72
IV.3. Etude des paramètres opératoires sur l'adsorption du RhB	73
IV.3.1. Effet du temps de contact et l'étude de la cinétique d'adsorption du RhB	73
IV.3.2. Effet de la concentration initiale en RhB	75
IV.3.3. Effet de la dose de l'adsorbant	76
IV.3.4. Etude de l'isotherme d'adsorption du RhB	77
IV.3.5. Effet de pH initiale	80
IV.3.6. Effet de la force ionique	81
IV.3.7. Réutilisation et recyclage de PPT modifié	82
IV.4. Caractérisation de surface externe et interne des charbons actifs après l'adsorption du RhB	84
IV.4.1. Image MEB et EDS de PPT modifié après l'adsorption de RhB	84
IV.4.2. DRX de PPT modifié après l'adsorption de RhB	86
IV.4.3. FTIR de PPT modifié après l'adsorption de RhB	88
IV.5. Conclusion	89
Références bibliographique	91

CHAPITRE V : Composites PPT-ZnCl₂(1-x)/BTO(x) : Synthèse, Caractérisation et Applications Photocatalytiques

V.1.Introduction	94
V.2. Choix du Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂ (BTO) Aurivillius pour l'Hétérojonction avec le Charbon Actif	94
V.2.1. Structure cristalline et stabilité de titanate de bismuth (Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂)	95
V.2.2. Méthodes de synthèse Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂	96

V.2.2.1. Synthèse par sol-gel	96
V.2.2.2. Synthèse par hydrothermale	97
V.2.2.3. Synthèse par la méthode céramique	97
V.2.2.4. Synthèse en sels fondus	98
V.3. Préparation des composites PPT-ZnCl ₂ (1-x)/BTO(x)	98
V.4. Caractérisation des composites PPT-ZnCl ₂ (1-x)/BTO(x)	99
V.4.1. Diffraction des rayons X (DRX) de BTO pur et des composites PPT-ZnCl ₂ (1-x)/BTO(x)	99
V.4.2. Analyse par MEB de PPT-ZnCl ₂ (1-x)/BTO(x)	100
V.4.3. Analyse dispersive en énergie (EDS) de PPT-ZnCl ₂ (1-x)/BTO(x)	102
V.4.4. Analyse par spectroscopie infrarouge (FTIR) de BTO pur et des composites PPT-ZnCl ₂ (1-x)/BTO(x)	103
V.4.5. Analyse par spectroscopie Raman	104
V.4.6. Analyse BET de BTO pur et des composite PPT-ZnCl ₂ (1-x)/BTO(x)	105
V.5. Dégradation Photocatalytique de la Rhodamine B par PPT-ZnCl ₂ (1-x)/BTO(x)	108
V.5.1. Protocole expérimental	108
V.5.2. Effets des conditions expérimentales	109
V.5.2.1. Effet de l'énergie de gap	109
V.5.2.2. Effet de la cinétique de dégradation photocatalytique	110
V.5.2.3. Effet de la concentration initiale de RhB	113
V.5.2.4. Effet des scavengers (espèces actives)	114
V.5.2.5. Cycles de réutilisation et recyclage du composite	115
V.6. Conclusion	116
Références bibliographiques	118
Conclusion générale	123
Perspectives	125
الملخص	130
Abstract	131
Résumé	132
Annexe	133

Liste des figures

Figure I.1: Illustration schématique : la physisorption et la chimisorption.	9
Figure I.2: Les différents processus de transport de liquide vers solide par l'adsorption.	10
Figure I.3: Classification de Giles.	12
Figure I.4: Différents types d'isothermes d'adsorption.	13
Figure I.5: La structure poreuse du charbon actif.	17
Figure I.6: Représentation de la structure de charbon actif.	19
Figure I.7: Les trois catégories de la porosité d'un adsorbant.	20
Figure I.8: La surface totale d'un charbon actif.	21
Figure II.1: Le processus photocatalytique hétérogène.	32
Figure II.2: Le mécanisme de décontamination du MB par des composites biochar/g-C ₃ N ₄ .	35
Figure II.3: Mécanisme de la réduction du 4-NP, MB et MO catalysés par AC-Cu.	36
Figure II.4: Mécanisme de transfert de charge entre Co ₃ O ₄ et g-C ₃ N ₄ d'un photocatalyseur composite hétérojonction sous irradiation lumineuse.	37
Figure II.5: La structure d'Aurivillius en fonction du nombre de couches de pseudo-pérovskite.	38
Figure II.6: Mécanisme de séparation des charges dans l'irradiation visible et activité photocatalytique accrue du BW/N-B.	39
Figure II.7: Illustration schématique de l'activité photocatalytique pour les composites BTNO/RGO.	40
Figure II.8: La formation des hétérojonctions Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂ et g-C ₃ N ₄ "p-n".	41
Figure II.9: Mécanisme de réaction photocatalytique sur CQDs/BTO.	41
Figure III.1: Région de Rabbah El Oued.	49
Figure III.2: Analyse de ATG/DSC de matière brute PPT.	50
Figure III.3: Spectre FTIR de PPT brute.	52
Figure III.4: Diffraction des rayons X de PPT brute.	53
Figure III.5: Images MEB de PPT brute.	54
Figure III.6: Isotherme d'adsorption N ₂ pour PPT brute.	55
Figure III.7: Les étapes de préparation des charbons actifs.	56

Figure III.8: Analyse de MEB des charbons actifs : (a) PPT-ZnCl ₂ , (b) PPT-NaOH, et (c) PPT-HCl.	57
Figure III.9: Analyse de FTIR des charbons actifs : a) PPT-ZnCl ₂ , b) PPT-NaOH, et c) PPT-HCl.	60
Figure III.10: DRX de PPT modifié : a) PPT-ZnCl ₂ , b) PPT-NaOH, et c) PPT-HCl.	62
Figure III.11: Analyse de BET pour déterminer la surface spécifique de PPT-ZnCl ₂ .	64
Figure III.12: Le pH du point zéro charge (pH _{pzc}) de chaque adsorbant.	65
Figure IV.1: (a) Courbe d'étalonnage du colorant RhB, et (b) Uv-Visibe spectre d'absorption du RhB.	72
Figure IV.2: Effet du temps de contact et les modèles cinétiques de l'adsorption de RhB sur le PPT modifié.	74
Figure IV.3: Influence de concentration initiale sur l'adsorption de RhB (C ₀ = 5-200 mg/L, dose de l'adsorbant= 1 g/L, pH=6.3).	76
Figure IV.4: Effet de la dose de PPT modifié sur : (a) le rendement d'élimination du RhB et (b) la capacité d'adsorption (C ₀ = 20 mg/L, pH = 6.3, dose de l'adsorbant = 0.5 g/L à 4 g/L).	77
Figure IV.5: Les modèles isothermes de l'adsorption de RhB sur le PPT modifié.	78
Figure IV.6: Influence de pH initiale de la solution sur l'adsorption de RhB (C ₀ = 20 mg/L, dose de l'adsorbant= 1 g/L).	80
Figure IV.7: Le teste de force ionique sur les charbons actifs.	82
Figure IV.8: Réutilisation et recyclage de PPT modifié.	83
Figure IV.9: Images MEB de PPT modifié après l'adsorption : a) PPT-ZnCl ₂ /RhB, b) PPT-NaOH/RhB, et c) PPT-HCl/RhB.	84
Figure IV.10: Comparaisons entre DRX de PPT modifié avant et après l'adsorption de RhB : a) PPT-ZnCl ₂ , b) PPT-NaOH, c) PPT-HCl.	87
Figure IV.11: Analyse de FTIR de PPT modifié après adsorption de RhB : a) PPT-ZnCl ₂ , b) PPT-NaOH, c) PPT-HCl.	88
Figure V.1: La structure de Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂ Aurivillius.	95
Figure V.2: Représentation schématique de la méthode Sol-Gel étape par étape.	96
Figure V.3: Autoclave pour La synthèse hydrothermale.	97

Figure V.4: Les étapes de préparation des composites PPT-ZnCl ₂ (1-x)/BTO(x) ainsi que BTO.	99
Figure V.5: DRX du BTO pur et des composites PPT-ZnCl ₂ (1-x)/BTO(x).	99
Figure V.6: Morphologie de tous les composites : a) BTO pur, b) PPT-ZnCl ₂ (0.3)/BTO(0.7), c) PPT-ZnCl ₂ (0.5)/BTO(0.5) et d) PPT-ZnCl ₂ (0.7)/BTO(0.3).	101
Figure V.7: Spectroscopie infrarouge (FTIR) de BTO pur et des composites PPT-ZnCl ₂ (1-x)/BTO(x).	104
Figure V.8: Spectres Raman : a) BTO pur ; b) charbon actif PPT-ZnCl ₂ et composite PPT-ZnCl ₂ (0,7)/BTO(0,3).	105
Figure V.9: (a-d). Isothermes d'adsorption-désorption de N ₂ pour le BTO pur et les composites analysés.	106
Figure V.10: Réacteur Batch pour la dégradation photocatalytique.	108
Figure V.11: (a,b). Analyse Uv-Visible du BTO purs et des composites PPT-ZnCl ₂ (1-x)/BTO(x).	110
Figure V.12: L'effet du temps de contact sur la dégradation photocatalytique de RHB.	111
Figure V.13: (a-c) les spectres Uv-Visible de la dégradation photocatalytique de RhB sur PPT-ZnCl ₂ (1-x)/BTO(x), (d) L'effet du temps de contact (150 min) sur la dégradation de RHB.	112
Figure V.14: Linéaires de pseudo-premier ordre de tous les composites.	113
Figure V.15: L'effet de la variation de la teneur initiale en RhB sur l'évolution du rendement d'élimination RhB sur le PPT-ZnCl ₂ (0.7)/BTO(0.3).	114
Figure V.16: Effet des scavengers sur la dégradation photocatalytique de RhB.	115
Figure V.17: Les cycles de réutilisation / recyclage de composite PPT-ZnCl ₂ (0.7)/BTO(0.3).	116

Liste des tableaux

Tableau I.1: classification chimique et l'indice des couleurs (IC).	22
Tableau III.1: Les éléments chimique de la surface de PPT brute.	54
Tableau III.2: Les résultats d'analyse BET de PPT brute.	54
Tableau III.3: Les résultats d'analyse EDS des PPT modifiés.	58
Tableau IV.1: Les propriétés physiques et chimiques de la Rhodamine B.	72
Tableau IV.2: Présenté les valeurs des paramètres des modèles cinétiques d'adsorption.	75
Tableau IV.3: Présenté les valeurs des paramètres des modèles isothermes d'adsorption.	79
Tableau IV.4: Les éléments chimiques de surface de PPT modifié après l'adsorption.	85
Tableau V.1: Les résultats de l'EDS pour le BTO pure et chaque composite.	102
Tableau V.2: Paramètres texturaux du BTO pur et des composites préparés.	107

Liste des Abréviations

PPT : Plant pomme de terre

BTO : Titanate de bismuth

RhB : Rhodamine b

PPT-ZnCl₂ : Plant pomme de terre activée par un solution de ZnCl₂

PPT-NaOH : Plant pomme de terre activée par un solution de NaOH

PPT-HCl : Plant pomme de terre activée par un solution de HCl

ATG : L'analyse thermogravimétrique

DSC : La calorimétrie différentielle à balayage

DRX : La Diffraction des Rayons X

MEB : La microscopie électronique à balayage

EDS : La spectroscopie à dispersion d'énergie

FTIR : La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

BET : La méthode d'analyse par Brunauer, Emmett et Teller (BET)

q_m : Capacité d'adsorption maximale

q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre

C_e : Concentration à l'équilibre

R_L : Facteur de séparation

K_L, K_F, K_T : Le constante de modèle Langmuir, Freundlich, et Temkin

K₁, K₂ : La constante de modèle cinétique première ordre et second ordre

E_g : Bande interdite (gaps)

BV : Bande de Valence

BC : Bande de conductance

k : La constante de vitesse de réaction apparente

S_{BET} : Surface BET (m²/g).

PFO : Pseudo-premier ordre

PSO : Pseudo-second-ordre

Introduction

Générale

Introduction Générale

L'eau est essentielle à toutes les formes de vie sur Terre. Il représente environ 60 % du corps humain et est crucial pour les fonctions corporelles vitales, y compris la digestion, la circulation et la régulation de la température. L'eau soutient les écosystèmes, l'agriculture et les industries, ce qui en fait la colonne vertébrale de notre vie quotidienne et de nos économies. Une eau propre et accessible est essentielle pour la santé publique, la prévention des maladies et l'hygiène. Il joue également un rôle clé dans la production et le transport d'énergie. La protection et la conservation des ressources en eau sont essentielles pour maintenir l'équilibre de notre environnement et assurer un avenir durable aux générations à venir.

La hausse des activités industrielles intensifie les pressions sur les réserves d'eau douce de la planète et constitue ainsi une menace sérieuse pour notre environnement et notre santé [1-3]. Ces activités produisent une gamme diversifiée de produits chimiques qui entrent dans le cycle de l'eau. Les déchets industriels, en particulier ceux provenant de secteurs tels que le textile, les cosmétiques, les plastiques, l'alimentation et les produits pharmaceutiques, contiennent souvent divers colorants synthétiques [4,7].

Environ 10 000 colorants et pigments différents sont utilisés dans l'industrie. La production mondiale annuelle de colorants synthétiques dépasse 7×10^5 tonnes [8]. De plus, leur structure aromatique contribue à leur stabilité chimique et les rend résistants à la dégradation biologique [9, 10]. La présence de colorants dans les plans d'eau peut avoir des conséquences importantes pour la santé humaine. Pour résoudre ce problème, une gamme de méthodes chimiques et physiques telles que l'adsorption, la filtration, les traitements biologiques, l'oxydation catalytique et les traitements combinés ont été utilisés pour éliminer efficacement ces colorants de l'eau [11,13].

La technique de l'adsorption est la méthode la plus favorable pour l'élimination des colorants. Elle est devenue une méthode analytique de choix, très efficace et simple dans son utilisation [14,15]. En fonction d'une surface solide pour stabiliser les polluants, le charbon actif est généralement utilisé en raison de sa structure poreuse, de sa vaste surface et de sa grande capacité à stabiliser les polluants à sa surface [16]. Plusieurs agents d'activation chimiques différents ont été étudiés par de nombreux chercheurs ces dernières années pour créer une surface spécifique élevée et une structure poreuse [17], notamment H_3PO_4 [18], H_2SO_4 [19], KOH [20] et $ZnCl_2$ [21].

Cette recherche se concentre sur la modification de la surface du carbone pour augmenter considérablement la surface spécifique et créer des pores, améliorant ainsi la capacité du matériau à adsorber les polluants organiques.

D'autre part, la photocatalyse est devenue une méthode prometteuse [22, 23] qui utilise des semi-conducteurs pour exploiter l'énergie solaire et décomposer les colorants en substances non toxiques [24]. Le rôle des semi-conducteurs dans la génération de paires électron-trou est essentiel à ce processus, car ils interagissent avec les molécules de colorants, ce qui entraîne leur décomposition et la purification de l'eau [25-27]. Le titanate de bismuth ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$), en particulier, a attiré l'attention pour sa structure unique avec des propriétés ferroélectriques, ce qui en fait un candidat remarquable pour la photocatalyse [28, 29].

En outre, la fabrication d'hétérostructures [30], notamment en utilisant des porteurs carbonés, a été efficace pour élargir la gamme d'absorption de la lumière et accélérer la séparation des charges [31, 32], le biochar devenant un choix privilégié en raison de son faible coût, capacité d'adsorption exceptionnelle, et polyvalence dans l'approvisionnement [33, 34]. L'utilisation de matrices de biocharbon excelle également dans la performance du transport d'électrons, réduisant la recombinaison électron-trou et prolongeant la durée de vie des trous actifs, améliorant finalement l'activité photocatalytique du catalyseur [35, 36]. Dans cette optique, le biochar représente une solution durable et polyvalente pour la dépollution et la lutte contre la pollution environnementale [37].

L'objectif de ce travail est d'obtenir, dans un premier temps, un charbon actif préparé à partir de déchets de plant pomme de terre (PPT), ayant subi une activation chimique par ZnCl_2 , NaOH , HCl avec une concentration de 0.5M suivie par une carbonisation à $600\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 3heurs. Pour cela, nous allons tester deux procédés : Le premier repose sur la rétention de ces polluants en présence d'un charbon activé par l'adsorption. Le second procédé consiste à dégradation ces polluants en utilisant la photocatalyse hétérogène sur un système $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BTO)/irradiation solaire et $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BTO)+ charbon activé/irradiation solaire. Ce travail est organisé en cinq (5) chapitres.

✚ Le premier chapitre présente : bibliographique sur la méthode d'adsorption, les différents types d'adsorptions, leurs mécanismes et sa cinétique, les isothermes et leurs modèles.

Ainsi, les adsorbant tel que le charbon actif et sa structure et les fonctions de la surface et finalement avec les différents colorant et l'impact sur l'environnement.

- ✚ Dans le deuxième chapitre, nous avons décrit le processus photocatalyse, le principe général de la photocatalyse hétérogène et le mode d'action photocatalytique, leurs mécanismes et sa cinétique, les composites à base de carbon et les composites à base de carbon et Aurivillius en particulier $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BTO).
- ✚ Le troisième chapitre met en lumière l'origine du charbon actif et sa caractérisation en tant que matière première et la caractérisation avec : ATG/DSC, FTIR, DRX, MEB/EDS, BET, puis les principales méthodes de fabrication des charbons actifs et leurs techniques de caractérisation avant l'application de la méthode d'adsorption, parmi lesquelles : FTIR, DRX, MEB/EDS, BET.
- ✚ Le quatrième chapitre, est axé sur les résultats portant sur les essais d'adsorption sur Rhodamine b (RhB), sur les trois adsorbants élaborés. Étude des différents paramètres tel que : le temps de contact, la dose de l'adsorbant, pH initiale de solution (RhB), force ionique, l'effet de concentration initiale. L'exploitation des résultats obtenus par la réalisation des études cinétiques, et des isothermes d'adsorption. Après avoir obtenu ces résultats, ces trois adsorbants sont caractérisés après le processus d'adsorption (FTIR, DRX, MEB/EDS). Cette partie se termine par la réutilisation et le recyclage de ces trois adsorbants. Le meilleur charbon actif sera sélectionné pour compléter la préparation des composite et la dégradation photocatalytique de RhB.
- ✚ Le cinquième chapitre est consacré à l'étude de la photocatalyse : tout d'abord, la méthode de préparation les trois composites ($\text{PPT-ZnCl}_2(1-x)/\text{BTO}(x)$ avec $x=30\%$, 50% et 70% en poid) à base de charbon actif (PPT-ZnCl_2) et BTO, les caractériser avec FTIR, DRX, MEB/EDS, BET et Raman, puis appliquer ces trois composites dans le processus photocatalytique, après l'exploitation des résultats obtenus par la réalisation des études cinétiques. Enfin, la réutilisation et le recyclage de composites.

Référence bibliographique

1. Naseem. T, Durrani. T. (2021). The role of some important metal oxide nanoparticles for wastewater and antibacterial applications: a review. *J Environ Chem Ecotoxicol*, 3:59–75
2. Tanji. K, El Mrabet. I, Fahoul. Y, Soussi. A, Belghiti. M, Jellal. I, Naciri. Y, El Gaidoumi. A, Kherbeche. A. (2023). Experimental and theoretical investigation of enhancing the photocatalytic activity of Mg doped ZnO for nitrophenol degradation. *React Kinet Mech Catal* 136:1125–1142
3. Ma. R, Nie. D, Sang. M, Wang. W, Nie. G. (2023). Adsorption of rhodamine B and Pb (II) from aqueous solution by MoS₂nanosheet modified biochar: fabrication, performance, and mechanisms. *Bioresour Technol*, 386:129548.
4. Younis. A.M, et al. (2024). Synergistic adsorption of methylene blue from aqueous medium using MgO-Y₂O₃@ gC₃N₄ (MYCN) nanocomposite: Performance evaluation and kinetic study. *Nano-Structures & Nano-Objects*, **39**: p. 101267.
5. Alhathloul. R, et al. (2024). Efficient Rhodamine B dye uptake onto MgZrO₃@ g-C₃N₄ nanostructures: Fabrication and adsorption mechanism. *Inorganic Chemistry Communications*, **165**, 112477.
6. Alharbi. A.A, et al. (2024). Degradation of Methyl Red (MR) dye via fabricated Y₂O₃–MgO/g-C₃N₄ nanostructures: Modification of band gap and photocatalysis under visible light. *Optical Materials*, **152**, 115443.
7. Aissa. M.A.B, et al. (2024). Facile synthesis of TiO₂@ ZnO nanoparticles for enhanced removal of methyl orange and indigo carmine dyes: Adsorption, kinetics. *Heliyon*, 2024. **10**(10).
8. Chandanshive. V, Kadam. S, Rane. N, Jeon. B.H, Jadhav. J, Govindwar. S. (2020). In situ textile wastewater treatment in high rate transpiration system furrows planted with aquatic macrophytes and floating phytobeds. *Chemosphere* 252, 126513.
9. Aissa. M.A.B, et al. (2023). Environmental remediation applications of MxOy-gC₃N₄ nanocomposites (M= Mg, Ti, and Zn): Photocatalytic activity for Indigo carmine dye degradation. *Diamond and Related Materials*, **136**: p. 109988.
10. Idriss. H, M. Ibrahim, and A. Modwi. (2023). Photocatalytic degradation of Congo red pigment by V₂O₅–TiO₂ nanohybrid. *Zeitschrift für Naturforschung A*, **78**(1): p. 67-76.

11. Liu. L, et al. (2020). Cooperation of oxygen vacancies and 2D ultrathin structure promoting CO₂ photoreduction performance of Bi₄Ti₃O₁₂. *Science Bulletin*, **65**(11): p. 934-943.
12. Jiang. W, et al. (2019). Surfactant-Free Synthesis of Single-Crystalline Bi₄Ti₃O₁₂ Nanosheets with Excellent Visible-Light Photocatalytic Activity. *Catalysis Surveys from Asia*, **23**, 322-331.
13. Kumari. H, et al. (2023). A review on photocatalysis used for wastewater treatment: dye degradation. *Water, Air, & Soil Pollution*, **234**(6): p. 349.
14. Daouda. A, Honorine. AT, Bertrand. NG, Richard. D, Domga. (2019) Adsorption of rhodamine B onto orange peel powder. *Am J Chem*, 9(5):142–149
15. Jia. M, Liu. C, Cui. X, Yu. S, Chen. K. (2023). Fast and efficient adsorption of the organic dyes on the porous carbon microspheres prepared from a new two-step approach. *Diam Relat Mater* 131:109604.
16. Ganjoo, Richika, sharma, shveta, kumar, Ashish, et al. (2023). Activated carbon: Fundamentals, classification, and properties. ebook collection. <https://doi.org/10.1039/9781839169861>
17. Naboulsi. A, Naboulsi. I, Regti. A, El Himri. M, El Haddad. M. (2023). The valorization of rosemary waste as a new biosorbent to eliminate the rhodamine B dye. *Microchem J* 191:108790
18. Mbarki. F, Selmi. T, Kesraoui. A, Seffen. M. (2022). Low-cost activated carbon preparation from corn stigmas fibers chemically activated using H₃PO₄, ZnCl₂, and KOH: study of methylene blue adsorption, stochastic isotherm, and fractal kinetic. *Ind Crops Prod*, 178:114546.
19. Kiełbasa. K, Bayar. S, Varol. EA, nscek-Nazzal. J, Bosacka. M, Miadlicki. P, Serafin. J, J. Wrobel. R, Michalkiewicz. B. (2022). Carbon dioxide adsorption over activated carbons produced from molasses using H₂SO₄, H₃PO₄, HCl, NaOH, and KOH as activating agents. *Molecules* 27:7467
20. Li. R, Wang. Z, Guo. J, Li. Y, Zhang. H, Zhu. J, Xie. X. (2018). Enhanced adsorption of ciprofloxacin by KOH modified biochar derived from potato stems and leaves. *Water Sci Technol*, 77(3–4):1127–1136

21. Guo. N, Lv. X, Yang. Qi. XuX, Song. H. (2021). Effective removal of hexavalent chromium from aqueous solution by ZnCl₂ modified biochar: Effects and response sequence of the functional groups. *J Mol Liq*, 334:116149.
22. Saad. I, et al. (2023). Recent advances in photocatalytic oxidation techniques for decontamination of water. *Journal of Water Process Engineering*, **52**: p. 103572.
23. Mustafa. F.S. and A.A. Oladipo. (2024). Rapid degradation of anionic azo dye from water using visible light-enabled binary metal-organic framework. *Journal of Water Process Engineering*, 2024. **64**: p. 105686.
24. Yi. H, et al. (2018). Selective prepared carbon nanomaterials for advanced photocatalytic application in environmental pollutant treatment and hydrogen production. *Applied Catalysis B: Environmental*, **239**: p. 408-424.
25. Liu. J, et al. (2023). Controllable fabrication of Bi₄Ti₃O₁₂/C/Bi₂S₃/MoS₂ heterojunction with effective suppression of Bi₂S₃ assisted by amorphous carbon interlayer for significantly enhanced photocatalysis. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **146**: p. 104882.
26. Ropero-Vega. J.L, et al. (2019). Enhanced visible light photoelectrochemical performance of β -Bi₂O₃-TiO₂/ITO thin films prepared by aqueous sol-gel. *Journal of Solid State Electrochemistry*, **23**: p. 1757-1765.
27. Iqbal. M.A, et al. (2024). Advanced Photocatalysis as a Viable and Sustainable Wastewater Treatment Process: A Comprehensive Review. *Environmental Research*, p. 118947.
28. Das. S, S. Swain, and R. Choudhary.(2023). Studies of structural, dielectric and impedance characteristics of Gd modified Bi₄Ti₃O₁₂ Aurivillius ceramic. *Journal of Solid State Chemistry*, **325**: p. 124121.
29. Marakhovskiy. M, M. Talanov, and A. Panich.(2023). Bi₄Ti₃O₁₂-Based Ferroelectric Ceramics Designed for Extreme Conditions. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, **87**(9): p. 1317-1321.
30. Li. W, et al. (2020). Bi₂Ti₂O₇/TiO₂/RGO composite for the simulated sunlight-driven photocatalytic degradation of ciprofloxacin. *Materials Chemistry and Physics*, 2020. **256**: p. 123650.
31. Xiao. F, et al. (2019). Electrospinning preparation and dye adsorption capacity of TiO₂@Carbon flexible fiber. *Ceramics International*, **45**(9): p. 11856-11860.

32. Chandraboss. V, J. Kamalakkannan, and S. Senthilvelan. (2016). Synthesis of activated charcoal supported Bi-doped TiO₂ nanocomposite under solar light irradiation for enhanced photocatalytic activity. *Applied Surface Science*, **387**: p. 944-956.
33. Isakovski. M.K, et al. (2021). Current State and Future Perspectives of Carbon-Based Materials in the Environment: Fate and Application. *Recent Patents on Nanotechnology*, **15**(3): p. 183-196.
34. Xiong. X, et al. (2017). A review of biochar-based catalysts for chemical synthesis, biofuel production, and pollution control. *Bioresource technology*, **246**: p. 254-270.
35. Leary. R, and A. Westwood. (2011). Carbonaceous nanomaterials for the enhancement of TiO₂ photocatalysis. *Carbon*, **49**(3): p. 741-772.
36. Abreu-Jaureguí. C, et al. (2024). Improved photocatalytic performance of TiO₂/carbon photocatalysts: Role of carbon additive. *Environmental Research*, **251**: p. 118672.
37. Fagan. R, et al. (2016). A review of solar and visible light active TiO₂ photocatalysis for treating bacteria, cyanotoxins and contaminants of emerging concern. *Materials Science in Semiconductor Processing*, **42**: p. 2-14.

Chapitre I :
L'adsorption des
colorants synthétique
sur un support solide
"charbon actif"

I.1. Introduction

L'adsorption est une méthode de séparation très efficace, fréquemment employée dans le domaine du traitement de l'eau afin d'éliminer les contaminants présents en les accumulant à la surface des matériaux solides [1]. Le charbon actif est couramment utilisé sous forme solide en tant qu'adsorbant. Les adsorbants à base de charbon actif se caractérisent par leur grande surface spécifique, leurs pores structuraux, leur facilité de synthèse, leur réactivité élevée et la possibilité d'ajuster les groupes fonctionnels de leur surface, ce qui les rend attractifs pour les contaminants [2,3]. Ce procédé s'avère hautement performant dans l'élimination des polluants organiques comme les colorants et inorganiques comme les métaux lourds [4]. Le phénomène d'adsorption est influencé de manière significative entre les caractéristiques de surface de l'adsorbant et les espèces adsorbées, en raison des forces physiques ou chimiques. Il s'agit d'une méthode simple, économique et respectueuse de l'environnement, qui se révèle idéale pour le traitement des eaux à grande échelle [5]. En outre, l'adsorption peut être combinée à d'autres techniques de traitement afin d'améliorer la qualité de l'eau et d'assurer l'élimination totale des substances nuisibles. Sa performance en fait une technologie efficace pour assurer la qualité de l'eau

I.2. Le phénomène de l'adsorption

L'adsorption repose sur l'attraction et l'adhérence des molécules polluantes nommées adsorbat (soit liquide ou gaz) de la surface d'un matériau solide nommé adsorbant [6]. Ci-après est présentée une analyse des conditions du phénomène d'adsorption dans le contexte du traitement des eaux :

- **Interaction de surface** : ce phénomène résultant de la présence de sites de liaison libres ou actifs à la surface solide, lesquels ont la capacité d'attirer et de stabiliser les contaminants [7].
- **Propriétés de l'adsorbant** : Les substances extraites de l'eau sont désignées sous le terme d'adsorbants. L'efficacité de l'adsorption repose sur diverses caractéristiques de l'adsorbant telles que sa porosité, sa grande surface, sa chimie de surface, ainsi que son coût abordable [8].
- **La physisorption** : également appelée l'adsorption physique, est caractérisée par des interactions de Van der Waals moins intenses.
- **La chimisorption** : également appelée l'adsorption chimique, est la formation des liaisons covalentes plus robustes formées entre liquide et solide [9].

- **Stabilité :** L'adsorption est un phénomène dynamique caractérisé par un adsorption initiale rapide des contaminants. À mesure que l'adsorbat se lie à l'adsorbant, le processus ralentit progressivement jusqu'à ce qu'un équilibre jusqu'à ce que tous les sites disponibles soient remplis [10].

I.3. Types d'adsorption

Divers types d'interactions entre polluant et la surface solide peuvent survenir pendant le phénomène d'adsorption. La distinction entre les deux formes d'adsorption, à savoir la physisorption et la chimisorption, repose sur certains critères [11], (Voir la Figure I.1).

I.3.1 L'adsorption physique (physisorption)

Ce phénomène se distingue par des interactions faibles entre les entités moléculaires, y compris les forces intermoléculaires telles que les interactions de Van der Waals et les forces électrostatiques, illustrées par les liaisons hydrogène [12]. L'énergie d'adsorption est relativement basse. Ce phénomène se distingue dans la création de multiples couches, puisqu'il y a une attraction entre le liquide et le solide au niveau de la première couche suivie par la formation d'autres couches dans lesquelles l'attraction est entre le liquide-liquide. La physisorption est un phénomène spontané et réversible [13].

I.3.2 L'adsorption chimique (chimisorption)

Ce phénomène est chimique, résultant au cours de laquelle des liaisons covalentes se forment entre les molécules polluantes et la surface poreux, ils sont appelés sites actifs. La chimisorption conduit généralement à la création d'une monocouche, et cette réaction est généralement irréversible [14,15].

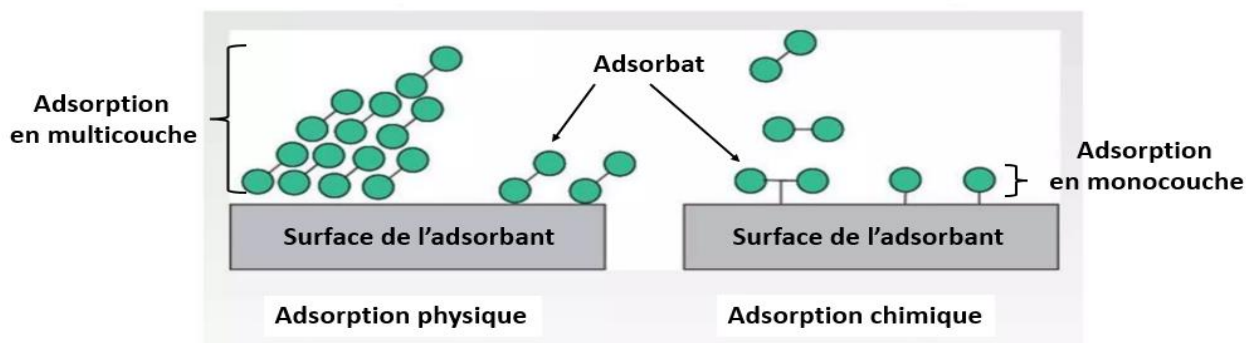


Figure I.1. Illustration schématique : la physisorption et la chimisorption [16].

I.4. Mécanisme d'adsorption et processus de transport

L'adsorption est un phénomène de diffusion de polluant de la phase liquide à la phase solide, vers les sites actifs de l'adsorbant. Ce processus s'effectue généralement de manière séquentielle en plusieurs étapes (voir Figure I.2). Le mécanisme d'adsorption se manifeste par les étapes suivantes :

- La migration de polluant (Adsorbat) s'effectue de la phase liquide en vrac vers la zone proche de la surface d'adsorption.
- Cela est suivi par une diffusion extra-granulaire, durant laquelle le soluté se déplace à travers la couche liquide à la surface des particules solide (adsorbant).
- Le phénomène de transfert de masse intra-particulaire se manifeste au sein de la matrice poreuse des particules d'adsorbant, facilitant ainsi la migration de l'adsorbat vers les sites actifs.
- Dernière étape est suivie par des phénomènes d'interaction d'adsorption, au cours desquels les molécules de polluant se fixent aux sites actifs. Après leur adsorption, les molécules sont réputées immobiles [17,18].

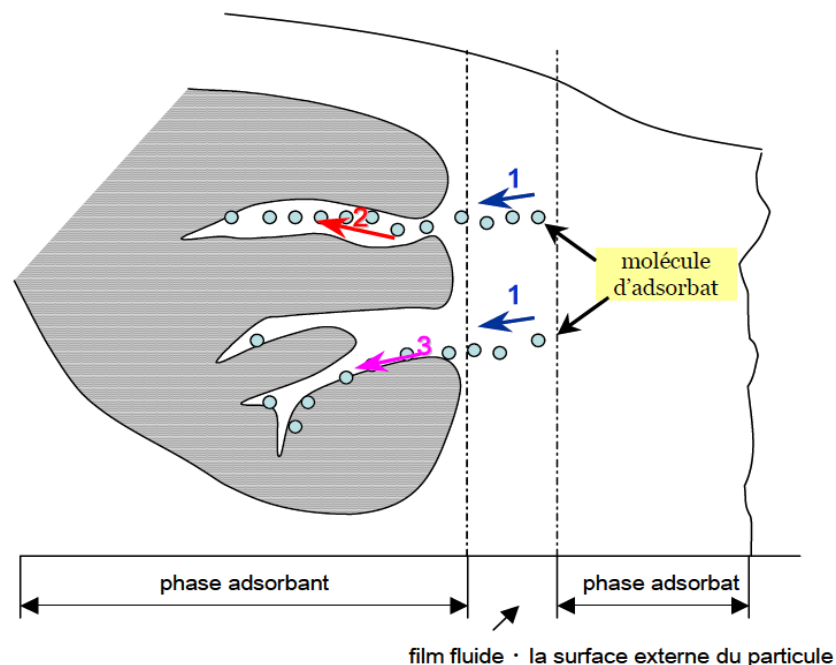


Figure I.2. Les différents processus de transport de liquide vers solide par l'adsorption.

I.5. Les isothermes d'adsorption et leur classification

Divers modèles d'isothermes d'adsorption sont employés pour décrire les mécanismes d'adsorption associés à divers polluants et matériaux adsorbants.

I.5.1 Classification de Giles

GILES et al [19], ont proposé quatre classes principales d'isotherme tel que : les isothermes de classe C (partition Constante), de classe L (Langmuir), de classe H (Haute affinité) et de classe S (Sigmoïde), comme illustré dans la Figure I.3. On distingue 4 classifications :

- L'isotherme de classe "C" l'équivaut à une répartition constante du soluté entre la solution et le solide, ce qui donne à la courbe un aspect linéaire. Cela signifie que pendant le processus d'adsorption, des sites sont créés car les molécules adsorbées sont capables de modifier la texture du l'adsorbant à mesure qu'il se dissout.
- L'isotherme de classe "L" présente une inclinaison non linéaire et concave et peut présenter un level qui indique une saturation possible du matériau adsorbant. Ce fait indique une forte affinité et attraction entre l'adsorbat et l'adsorbant, qui diminue à mesure que les sites d'adsorption sont remplis.
- Dans la classe "H", on observe que l'adsorbat présente une convergence élevée au niveau de la surface d'adsorbant, principalement à de faibles concentrations.
- L'isotherme de type "S" présente un point d'inflexion et indique qu'à de faibles concentrations, il y a une faible affinité entre les ions ou les molécules polluant et le solide (adsorbant). La formation de plusieurs couches supplémentaires au cours de phénomène d'adsorption, cela devient plus favorable en raison des forces Van der Waals d'attraction entre les molécules. D'une part, lorsqu'il s'agit de molécules avec un unique groupe fonctionnel, l'adsorption sur la surface solide est verticale [20].

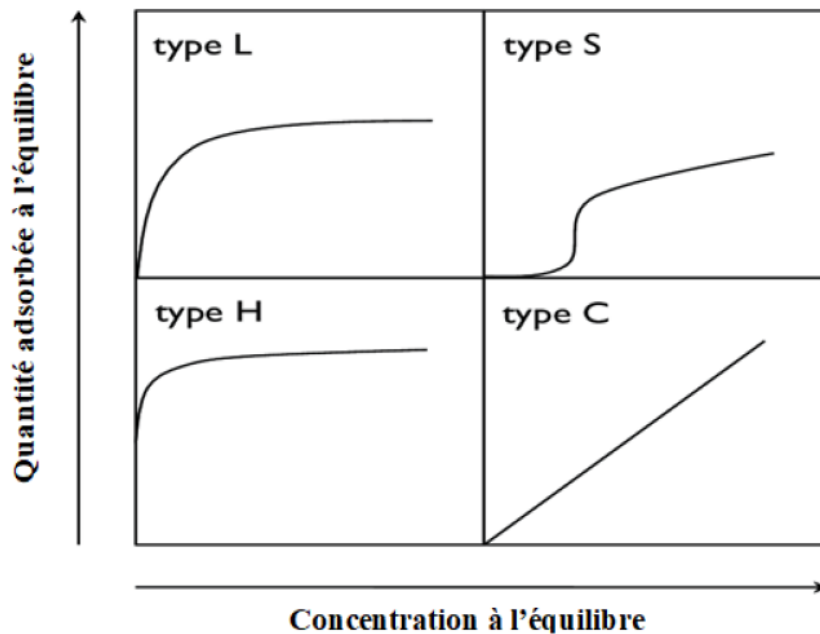


Figure I.3. Classification de Giles [21].

I.5.2 Classification de Brunauer, Emmett et Teller

Les isothermes d'adsorption-désorption peuvent être classées en six catégories selon la classification établie par Brunauer, Emmett et Teller [22]. (Se référer à la Figure I.4). Il est classé comme suit :

- L'isotherme d'adsorption de type "I" est caractérisé par son grand volume microporeux important de solide (adsorbant), avec une saturation se produisant de manière progressive à des concentrations faibles. Caractéristiques classiques d'une adsorption monomoléculaire.
- Les isothermes d'adsorption de type "II" et "III" sont observées de la présence de grands volumes de macropores dans la surface de l'adsorbant, ce qui se traduit par une transition d'une monocouche à une adsorption multicouche, accompagnée d'une condensation capillaire témoignant de l'existence de fortes interactions intermoléculaires.
- L'isotherme d'adsorption de type "IV" est associée aux adsorbants mésoporeux et se caractérise par deux étapes distinctes, l'adsorption ne commence dans la deuxième couche qu'une fois que la première couche est complètement saturée.
- Les isothermes d'adsorption de type "V" sont caractéristiques des adsorbants mésoporeux, montrant une formation multicouche même à des concentrations faibles.

- L'isotherme de type "VI" est caractérisée par une adsorption se produisant en couches successives sur une surface extrêmement homogène.

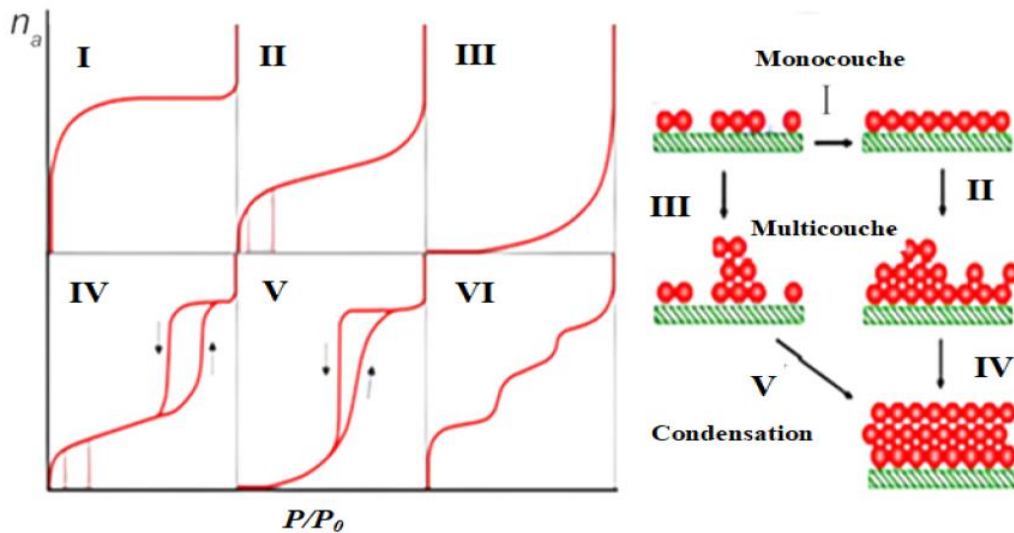


Figure I.4. Différents types d'isothermes d'adsorption [23].

I.6. Les modèles des isothermes d'adsorption

Ce phénomène a été étudié par plusieurs chercheurs et ils ont montré des modèles expliquant comment ce phénomène se produit à la surface de solide (adsorbant). Parmi les plus utilisés de ces modèles, on peut distinguer :

I.6.1. Modèle de Langmuir

Le modèle théorique avancé par "Langmuir" expose une isotherme d'adsorption en monocouche avec des sites actifs d'énergie égale, fondée sur les hypothèses suivantes [24] :

- Tous les sites présentent une uniformité de surface ;
- Aucune interaction n'est observée entre les molécules adsorbées et les sites adjacents ;
- L'énergie des sites d'adsorption reste constante.

Le modèle non linéaire s'explique mathématiquement comme suit (Eq.I.1) :

$$q_e = \frac{q_m \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad \text{Eq.I.1}$$

Où :

q_e : quantité de polluant adsorbée par unité de masse de solide (adsorbant) à l'équilibre ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

q_m : capacité maximale d'adsorption (mg.g⁻¹).

C_e : concentration de la solution (polluant) à l'équilibre (mg/L).

La linéarisation de ce modèle permet par l'équation suivant (Eq.I.2) :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot b \cdot C_e} + \frac{1}{q_m} \quad \text{Eq.I.2}$$

R_L détermine la valeur de séparation (facteur sans dimension), qui peuvent être exprimées l'isotherme de Langmuir, pour prédire si l'adsorption sur un support solide et l'interaction avec le polluant (soluté) est "favorable" ou "défavorable". Le facteur de séparation R_L peut être défini par l'équation suivante (Eq.I.3) [25] :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad \text{Eq.I.3}$$

D'après les résultats du facteur de séparation, l'isotherme d'adsorption est favorable lorsque $0 < R_L < 1$, linéaire lorsque $R_L = 1$, défavorable lorsque $R_L > 1$, et irréversible lorsque $R_L = 0$.

Avec les paramètres d'équation (Eq I.3) : C_0 est la concentration initiale (mg/L) et K_L est la constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir (L/mg).

I.6.2 Modèle de Freundlich

L'équation de Freundlich, qui est strictement empirique, prend en considération les interactions entre les molécules de polluant retenues à la surface de l'adsorbant, tout en prenant en compte que ce type d'isotherme a une surface non uniforme en cours d'adsorption et de fixation de polluant (adsorbat). L'équation (Eq.I.4) ci-dessus représente la forme non linéaire de ce modèle [26] :

Le modèle non linéaire (Eq I.4) :

$$q_e = K_F \cdot (C_e)^{1/n} \quad \text{Eq.I.4}$$

Avec :

q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

C_e : concentration de la solution à l'équilibre (mg/L).

K_F : Constantes de Freundlich [(mg/g)/(mg/L)^{1/n}].

$1/n$: indique l'intensité de la réaction ou l'hétérogénéité de la surface.

La valeur expérimentale $1/n$, peut exprimer les différents cas d'adsorption suivants :

- $1/n=1$ l'adsorption est irréversible ;
- $1/n > 1$ l'adsorption est défavorable ;
- $0 < 1/n < 1$ l'adsorption est favorable.

Le modèle non linéaire de Freundlich suivant l'équation (Eq.I.5) :

$$\ln(q_e) = \ln(K_F) + \frac{1}{n} \ln(C_e) \quad \text{Eq.I.5}$$

I.6.3. Modèle de Temkin

L'isotherme de Temkin est une relation qui caractérise qui définit l'amplitude de l'énergie thermique acquise tout au long du phénomène d'adsorption entre polluant (adsorbat) et support solide (adsorbant), et impliquant la formation de couches multiples d'adsorption. L'équation (Eq.I.6) ci-dessus représente la forme non linéaire du modèle [27,28].

$$q_e = B \cdot \ln(K_T \cdot C_e) \quad \text{Eq.I.6}$$

Avec :

B : est lié à l'énergie thermique d'adsorption ($B = R \cdot T / b_T$, R: constante des gaz parfait (8,314 J/mol K), T: la température absolue (K), et b_T : la constante de Temkin liée à la chaleur de sorption (J/mol))

q_e : quantité de polluant adsorbés à l'équilibre (mg/g).

C_e : concentration du soluté à l'équilibre (mg/L).

K_T : la constant d'équilibre de Temkin (L/mg).

Modèle linéaire de Temkin dans l'équation suivant (Eq.I.7) :

$$q_e = B \ln K_T + B \ln C_e \quad \text{Eq.I.7}$$

I.7. Modélisation de cinétique d'adsorption

L'étude cinétique des phénomènes d'adsorption permet de mieux comprendre les mécanismes qui contrôlent le processus d'adsorption par le transfert des polluants dissous dans la phase aqueuse (adsorbat) vers la phase solide (adsorbant). L'ensemble des travaux scientifiques décrit divers modèles cinétiques et les modèles les plus couramment utilisés qui seront appliqués dans ce travail

sont : le modèle de pseudo-premier ordre, le modèle de pseudo-second ordre et le modèle d'Elovich.

I.7.1 Modèle cinétique du pseudo premier ordre

En 1898, Lagergren a formulé un modèle cinétique de premier ordre, représenté par l'équation suivante. La représentation non linéaire de ce modèle est définie par l'équation (Eq.I.8) [29].

$$q_t = q_e(1 - e^{K_1 \cdot t}) \quad \text{Eq.I.8}$$

q_e et q_t sont respectivement les quantités du polluant absorbées en (mg/g) à l'équilibre et à l'instant t . K_1 est la constante de vitesse de premier ordre (min^{-1}).

La représentation linéaire de ce modèle est obtenue par l'équation suivant (Eq.I.9) [30] :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 \cdot t \quad \text{Eq.I.9}$$

I.7.2 Modèle cinétique du pseudo second ordre

La cinétique de pseudo-second ordre est utilisée pour prendre en compte certains processus d'adsorption [31]. Il est représenté par la formule suivante (Eq.I.10) :

$$q_t = \frac{K_2 \cdot q_e^2 \cdot t}{1 + K_2 \cdot q_e \cdot t} \quad \text{Eq.I.10}$$

Avec :

K_2 : est la constante de vitesse de pseudo-second ordre ($\text{g/mg} \cdot \text{min}$).

Sa forme linéaire s'écrit (Eq.I.11) :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \text{Eq.I.11}$$

I.7.3 Modèle d'Elovich

La forme simplifiée du modèle d'Elovich a été employée pour examiner et caractériser le processus de chimisorption lors de l'adsorption. Ce modèle est représenté par l'équation suivante (Eq.I.12) [32] :

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad \text{Eq.I.12}$$

Avec :

α : constante liée au taux de l'adsorption.

β : la constante de désorption liée à l'étendue de la couverture de surface.

I.8. Les adsorbants

I.8.1. Introduction en charbon actif

Le charbon actif est produit à partir de déchets agricoles dans le but de les utiliser comme déchets ou d'autres sources dans lesquelles le pourcentage de carbone est élevé car il s'agit de l'élément actif de ce produit (Figure I.5). C'est un matériau qui subit un processus thermique pour créer une structure poreuse afin de stabiliser les polluants [33]. Ses sources de fabrication varient en fonction du pourcentage de carbone qu'il contient et peuvent provenir d'une source végétale, animale ou minérale [34-36]. Le charbon actif désigne toute substance solide qui a été soumise à un processus spécifique de carbonisation, d'activation physique, chimique, ou des deux [37]. Ces caractéristiques confèrent au charbon actif la capacité d'effectuer le processus d'adsorption, notamment sa grande surface, sa structure poreuse, son rendement en carbone et sa structure amorphe [38].

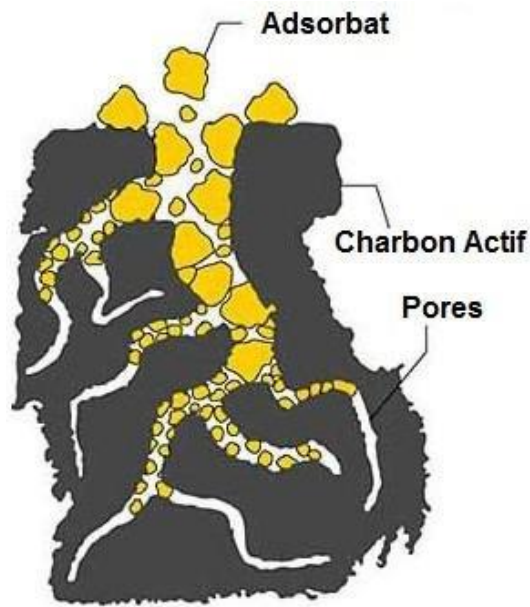


Figure I.5. La structure poreuse du charbon actif [39].

I.8.2 Méthodes d'activation des charbons actifs

❖ Activation physique

L'activation physique se compose d'un processus en deux étapes. Le processus commence par la carbonisation d'une substance carbonée à une température oscillant entre 400 et 800 °C, puis est suivi par l'activation physique du charbon obtenu à des températures élevées allant de 800 à 1000 °C, en présence de gaz oxydants adéquats tels que le dioxyde de carbone (CO_2), la vapeur d'eau (H_2O), l'air (O_2) ou leurs combinaisons [40]. Le gaz d'activation est sélectionné en fonction du matériau initial, étant donné que les matériaux présentent une variété de phénomène pour obtenir à une surface spécifique élevée.

❖ Activation chimique

Dans le processus d'activation chimique, le matériau précurseur est combiné avec des agents d'activation des acides tel que l'acide chlorhydrique (HCl) et l'acide phosphorique (H_3PO_4), des bases comme l'hydroxyde de potassium (KOH) et l'hydroxyde de sodium (NaOH), ainsi que des sels tels que le chlorure de zinc (ZnCl_2) et le chlorure de calcium (CaCl_2). L'activation chimique est une procédure séquentielle qui consiste en l'emploi d'un agent chimique suivi de la carbonisation à des températures comprises entre 400 et 800 °C. Cette activation a lieu en présence d'un gaz inerte, ce qui conduit à la création d'une structure poreuse et à une amélioration de l'efficacité du carbone. L'activation chimique présente l'avantage d'être réalisée à basse température et en un laps de temps court [41].

I.8.3 Structure chimique et physique du charbon actif

I.8.3.1 Microstructures du charbon actif

La structure des carbones activés est formée par un arrangement aléatoire des feuillets d'atomes de carbone (voir Figure I.6). Les atomes sont agencés en structures cycles aromatiques, constituant ainsi des feuilles de carbone appelées graphène [42]. La disposition non uniforme de ces cycles aromatiques engendre des espaces vides entre les feuillets, facilitant ainsi le développement des pores qui contribuent à la vaste surface spécifique du charbon actif.



Figure I.6. Représentation de la structure de charbon actif [42].

I.8.3.2 Fonctions chimiques de surface

L'efficacité du charbon actif est déterminée non seulement par les caractéristiques de grande surface et la forme des pores, mais également par les groupes fonctionnels avec lesquels il interagit avec les polluants. Ces derniers contrôlent l'étendue du processus d'adsorption en fonction de leur nature et concentration dans le charbon actif. Des facteurs tels que le pH de la solution peut contrôler la sélectivité du charbon actif pendant le processus d'adsorption, générant des forces électrostatiques capables d'attirer ou de repousser les solutés.

❖ Caractère acide

L'acidité des surfaces du charbon actif est se liée aux groupes chimiques de surface contenant des atomes d'oxygène. Diverses fonctionnalités contenant de l'oxygène ont été identifiées à la surface du carbone, telles que les groupes carboxyliques, les lactones, les phénols et les carbonyles. Ces groupements fonctionnels confèrent une nature acide à la surface du carbone et participent à ses propriétés hydrophiles [43].

❖ Caractère basique

La basicité du charbon actif peut être expliquée par la présence de régions riches en électrons π issues des cycles aromatiques présents dans les couches de graphène, ainsi que par la présence de complexes hétérocycliques contenant de l'oxygène. Ces sites électroniquement riches ont la capacité d'agir en tant que bases de Lewis en acceptant des protons. Dans leur étude datant de 1992 [44], Leon et ses collègues ont examiné la basicité de la surface de deux ensembles de carbones et ont mis en évidence la capacité des sites carbonés dépourvus d'oxygène à adsorber des protons provenant d'une solution [45].

I.8.3.3. Porosité des charbons actifs

Le charbon actif est une substance à structure poreux, caractérisé par des cavités ou des canaux (plus profonds qu'ils ne sont larges) connus sous le nom de pores, dont les parois contribuent à une surface spécifique accrue. La porosité du charbon actif est influencée par la méthode d'activation soit chimique ou physique, les conditions utilisées, et le type de précurseur utilisé.

❖ Nature des pores

Les caractéristiques des pores dans le charbon actif sont définies selon la classification de granulométrie proposée par Dubinin et approuvée par "IUPAC". Cette classification distingue trois catégories de pores (Figure I.7) : les macropores ou le diamètre des pores $d_p > 50$ nm, les mésopores avec un diamètre $2\text{ nm} < d_p < 50\text{ nm}$ et les micropores désignés avec diamètre $d_p < 2\text{ nm}$. Les micropores peuvent être divisés en deux sous-catégories : ultra micropores et super micropores [46,47].

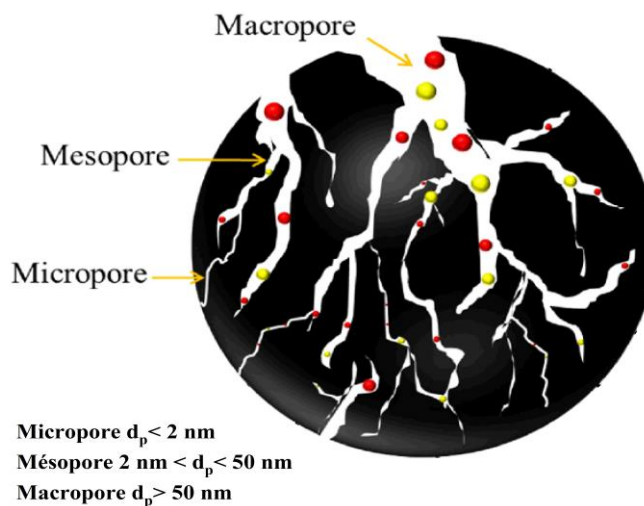


Figure I.7. Les trois catégories de la porosité d'un adsorbant [48].

❖ Surface spécifique

Exprimée en m^2/g , désigne la surface totale par unité de masse du solide (adsorbant). Cette mesure englobe à la fois la surface externe et les surfaces internes de l'adsorbant (voir Figure I.8). La surface interne correspond à la région microporeuse, tandis que la surface externe concerne les régions des mésoporeuse et des macroporeuse [49,50]. L'adsorption multicouche progressive est exclusivement observée au sein des structures mésoporeuses et macroporeuses, comme l'indique la méthode B.E.T.

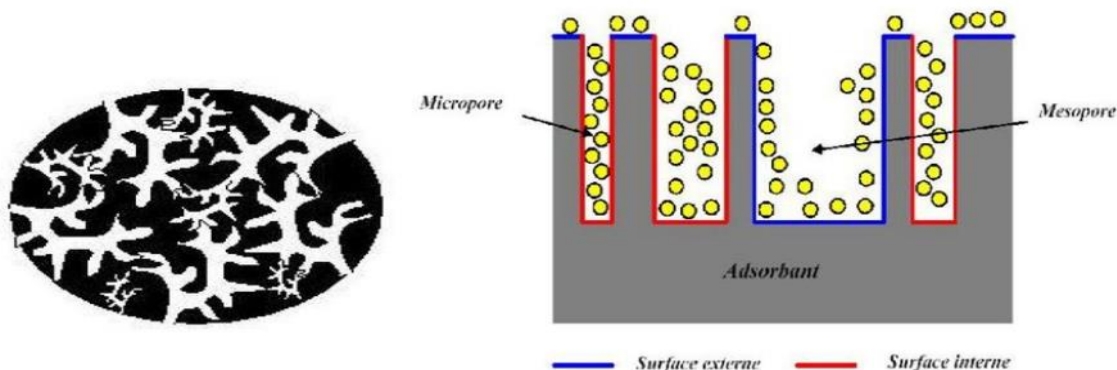


Figure I.8 La surface totale d'un charbon actif [51].

❖ Volume poreux

Un matériau poreux est défini par la quantité d'adsorbat liquide nécessaire pour atteindre la saturation complète de tous les pores disponibles qui sont connectés à la surface des grains. Cette quantité désigne la porosité ouverte et il est généralement exprimée en centimètres cubes par gramme (cm^3/g) de l'adsorbant. L'évaluation est généralement réalisée à l'aide d'isothermes d'adsorption d'azote à une température de 77 K [52].

I.9. Les colorants synthétiques

I.9.1. Définition et propriétés générales

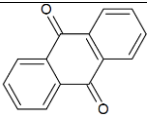
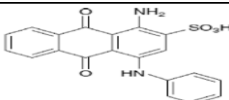
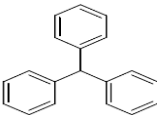
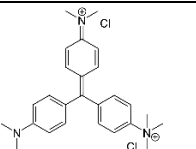
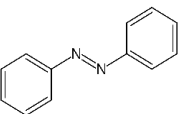
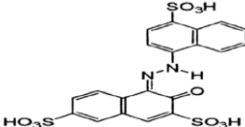
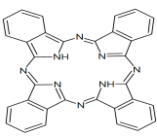
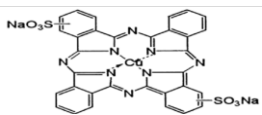
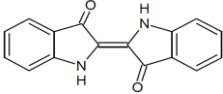
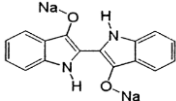
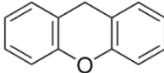
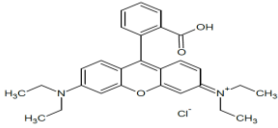
Les colorants constituent une vaste gamme des composé chimiques, qui possèdent toutes la capacité intrinsèque de conférer une couleur durable à diverses matières, notamment les textiles, le cuir et les produits en papier. Ces colorants sont principalement des composés aromatiques, se distinguent par leur capacité à absorber le rayonnement lumineux dans le spectre visible. Les propriétés colorantes de ces composés organiques sont influencées par leur structure et leur composition chimique. En général, les colorants sont constitués d'un ensemble de groupes chromophore dont les plus courants sont : le nitro ($-\text{NO}_2$), azo ($-\text{N}=\text{N}-$), nitroso ($-\text{N}=\text{O}$), thiocarbonyle ($-\text{C}=\text{S}$), carbonyle ($-\text{C}=\text{O}$), et les groupes auxochrome peuvent être acides (COOH , SO_3 et OH) ou basiques (NH_2 , NHR et NR_2), et de structures aromatiques conjuguées [53].

I.9.2. Nomenclature et classification des colorants

Dans l'indice des couleurs (IC) [54], il y a environ 8000 colorants synthétiques qui ont des propriétés chimiques variables et sont répertoriés sous 40000 noms commerciaux. Ces colorants sont classés à l'aide d'un code qui reflète leur classe, leur grade et leur numéro de commande.

L'indice des couleurs fournissent une classification systématique des colorants en fonction de leur utilisation y compris (la catégorie, l'application et la résistance), des compositions chimiques et des marques commerciales associées [53]. Les colorants peuvent être classés généralement en fonction de leur composition chimique (voir le tableau I.1).

Tableau I.1 classification chimique et l'indice des couleurs (IC) [55-58].

Classification chimique	L'indice des couleurs (IC)	chromophore	Exemple
Les colorants Anthraquinoniques	58000-72999		 Acid Blue 25
Les colorants triphénylméthane	42000-42999		 Vert de methyle
Les colorants azoïque	11000-39999		 Acid Red 27
Les colorants Phtalocyanines	74000-74999		 Direct Blue 86
Les colorants indigoïdes	73000-73999		 Vat Blue 1
Les colorants xanthènes	45000-45510		 Rhodamine b

I.9.3 Impacts environnementaux des colorants synthétiques

La présence de colorants dans les eaux usées est un facteur contribuant aux problèmes de pollution, en raison de la présence de résidus de colorants. Même à des concentrations faibles, en particulier celles inférieures à 1 mg/L, le rejet de telles eaux peut présenter des risques importants pour l'environnement. [59] dus aux résidus de colorants, menant à l'émergence de phénomènes conséquents. Les grandes quantités de déchets liquides générées par le secteur textile créent des menaces pour l'écosystème :

❖ Influence des colorants utilisés dans l'industrie textile sur l'écosystème aquatique

Les colorants ont des impacts sur l'écosystème aquatique. Les colorants peuvent persister dans l'environnement pendant une durée prolongée en raison de leur haute stabilité thermique et photochimique qui les rend résistants à la biodégradation. Les fortes concentrations de colorants textiles dans les milieux aquatiques entravent la capacité de l'eau à se réoxygéner et limitent la pénétration de la lumière solaire, perturbant ainsi les processus biologiques des organismes aquatiques et la photosynthèse des végétaux aquatiques et des algues [60].

❖ Sous-oxygénation

Est un processus qui consiste à réduire la quantité d'oxygène dissous dans un milieu donné. Quand des quantités substantielles de matière organique une période prolongée de sous-oxygénation peut entraîner des perturbations dans les écosystèmes aquatiques, compromettant la qualité de l'eau et mettant en péril la biodiversité ainsi que la santé des organismes aquatiques. Les mécanismes naturels de régulation ne sont plus en mesure de contrebalancer la demande en oxygène due à l'activité bactérienne [61].

❖ Effets sur la couleur, turbidité, et odeur

La concentration de composés organiques (tels que les colorants, les pigments, etc.) dans les cours d'eau entraîne la manifestation de troubles de goût, la croissance excessive de bactéries, des émanations malodorantes et des teintes inhabituelles. La persistance est la capacité de maintenir une action ou un comportement malgré les obstacles ou les difficultés rencontrés. [62].

❖ Persistance et bioaccumulation

Les colorants organiques synthétiques sont des composés persistants qui ne peuvent pas être dégradés par les processus naturels de biodégradation. La persistance de ces composés est étroitement liée à leur réactivité chimique, ce qui explique pourquoi les composés insaturés ont une durée de vie plus courte que les composés saturés [63]. L'accumulation d'un composé

particulier se produit lorsqu'un organisme ne dispose pas des mécanismes nécessaires pour l'éviter ou l'éradiquer après son absorption. Ces colorants sont principalement connus pour leurs effets cancérogènes sur les humains et les animaux [62].

I.10. Conclusion

Au cours de ce chapitre, une revue de la littérature a été réalisée afin de décrire le processus d'adsorption des colorants sur un matériau solide, en l'occurrence le charbon actif. Cette revue de la littérature nous a conduit à la conclusion que :

- ✚ La méthode d'adsorption constitue un procédé efficace pour la dépollution des milieux aqueux, et elle peut se manifester sous forme d'adsorption physique ou chimique. Le phénomène d'adsorption implique une séquence d'étapes successives qui décrivent la manière dont les polluants (adsorbat) adhèrent à la surface d'un matériau solide (adsorbant).
- ✚ Divers modèles cinétiques sont employés pour décrire le processus de transport de l'adsorbat à la surface et à l'intérieur des pores de l'adsorbant. L'utilisation de divers modèles isothermes pour modéliser l'équilibre d'adsorption a permis de déterminer si le processus d'adsorption est favorable ou non.
- ✚ L'origine et la structure du charbon actif sont des caractéristiques cruciales qui le distinguent, notamment sa surface et sa porosité, ainsi que les propriétés chimiques de ses surfaces solides. Ils convient de souligner les colorants de synthèse, en identifiant leurs différentes catégories et en analysant leur incidence sur l'écosystème.

Référence bibliographique

1. L. Largettea, R. Pasquier. (2016). A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. *chemical engineering research and design*, 109 ,495–504.
2. Ajiboye. T.O, Oyewo. O.A, Onwudiwe. D.C. (2021). Adsorption and photocatalytic removal of rhodamine B from wastewater using carbon-based materials. *Flat Chem* 29:100277.
3. H.S. Al-Salem, F.K. Algethami, S.T. Al-Goul, A. Shahat. (2023) Adsorption and Removal of Tetrabromobisphenol A by Adsorption on Functionalized Mesoporous Silica Nanotubes: Isotherms, Kinetics, Thermodynamics, and Optimization via BoxBehnken Design, *ACS, Omega* 8, 20125–20137. <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c02788>.
4. Li. K, Wang. X. (2009). Adsorptive removal of Pb II by activated carbon prepared from *Spartina alterniflora*: equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Bioresour. Technol*, 100, 2810–2815.
5. Sreejalekshmi. K.G, Krishnan. K.A, Anirudhan. T.S. (2009). Adsorption of Pb(II) and Pb(II)-citric acid on sawdust activated carbon: kinetic and equilibrium isotherm studies. *J. Hazard. Mater*, 161 (2–3), 1506–1513.
6. A, Dabrowski. (2001). Adsorption—From Theory to Practice. *Adv Colloid Interface Sci*, 93, 135-224. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(00\)00082-8](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(00)00082-8).
7. Rathi. B. S, Kumar. P. S. (2021). Application of adsorption process for effective removal of emerging contaminants from water and wastewater. *Environmental Pollution*, 280, 116995.
8. Pompeu. L. D, Druzian. D. M, Oviedo. L. R, Viana. A. R, Mortari, S. R, Pavoski. G, da Silva. W. L. (2023). Adsorption of Rhodamine b dye onto novel Biochar: Isotherm, Kinetic, thermodynamic study and antibiofilm activity. *Inorganic Chemistry Communications*, 158, 111509.
9. Musah. M, Azeh. Y, Mathew. J. T, Umar. M. T, Abdulhamid. Z, Muhammad. A. I. (2022). Adsorption kinetics and isotherm models: a review. *CaJoST*, 4(1), 20-26.
10. Yousef. R, Qiblawey. H, El-Naas. M. H. (2020). Adsorption as a process for produced water treatment: A review. *Processes*, 8,1657,1-22.

11. Karge. H. G, et Weitkamp. J. (2008). Adsorption and diffusion. Molecular Sieves ISSN 1436-8269. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Volume 7. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-73966-1>.
12. Senesi. N, et Chen. Y. (1989). Interactions of toxic organic chemicals with humic substances. In Toxic organic chemicals in porous media. Springer, Berlin, Heidelberg, pp. 37-90. https://doi.org/10.1007/978-3-642-74468-6_3.
13. Mohamed. G. BOUAZIZ. (2023). Etude de la rétention du cuivre en solutions aqueuses par une bentonite de Mostaganem modifiée, Thèse de Doctorat en hydraulique, Sciences de l'Eau et de l'Environnement. Université Mohamed khider, biskra.
14. Kecili. R, Hussain. C.M. (2018). Mechanism of adsorption on nanomaterials. Nanomater. Chromatogr, 89-115.
15. Saha. P, Chowdhury. S. (2011). Insight into adsorption thermodynamics. Thermodynamics, 16, 349-364.
16. Katibi. K. K, Yunos. K. F, Che Man. H, Aris. A. Z, Mohd Nor. M. Z, Azis. R. S, Umar. A. M. (2021). Contemporary techniques for remediating endocrine-disrupting compounds in various water sources: advances in treatment methods and their limitations. Polymers, 13(19), 3229.
17. C. Manole Creanga. (2007). Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables : par adsorption puis oxydation catalytique, in Toulouse, INPT.
18. Hu. Q, Pang. S, et Wang. D. (2021). In-depth Insights into Mathematical Characteristics, Selection Criteria and Common Mistakes of Adsorption Kinetic Models: A Critical Review. Separation & Purification Reviews. <https://doi.org/10.1080/15422119.2021.1922444>.
19. Giles. C. H, D'Silva. A. P, et Easton. I. A. (1974). A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm part. II. Experimental interpretation. Journal of colloid and interface science, 47(3), 766-778. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(74\)90253-7](https://doi.org/10.1016/0021-9797(74)90253-7).
20. M. Belmouden. (2000). Thèse de Doctorat, Faculté des Sciences d'Agadir.
21. Merle, T. (2009). Couplage des procédés d'adsorption et d'ozonation pour l'élimination de molécules bio-récalcitrantes (Doctoral dissertation, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse).

22. Brunauer. S, Emmett. P. H, et Teller. E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. Journal of the American chemical society, 60(2), 309-319. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>.
23. Abebe. B, Murthy. H. A, Amare. E. (2018). Summary on adsorption and photocatalysis for pollutant remediation: mini review. Journal of encapsulation and adsorption sciences, 8(4), 225-255.
24. Kalam. S, Abu-Khamsin. S. A, Kamal. M. S, and Patil. S. (2021). Surfactant adsorption isotherms: A review. *ACS omega*, 6(48), 32342-32348.
25. Gunawardene. O. H. P., Gunathilake. C. A, Amaraweera. A. P. S.M, Fernando. N. M. L, Manipura. A, Manamperi. W. A, Kulatunga. K. M. A. K, Rajapaksha. S. M, Gamage. A, Dassanayake. R. S, Weerasekara. B. G. N. D, Fernando. P. N. K, Fernando. C. A. N, Jayasinghe. J. A. S. C. (2021). Removal of Pb(II) Ions from Aqueous Solution Using Modified Starch. *J. Compos. Sci*, 5 (2), 46.
26. Foo. K. Y, Hameed. B. H. (2010). Insights into the Modeling of Adsorption Isotherm Systems. *Chem. Eng. J*, 156 (1), 2–10. (20)
27. Azizia. A, Monirib. E, Hassania. AH, Panahic. HA, Jafarinezahdd. M. (2021). Nonlinear and linear analysis of direct yellow 50 adsorption onto modified graphene oxide: kinetic, isotherm, and thermodynamic studies. *Desalin Water Treat*, 229:352–361.
28. Benmessaoud. A, Nibou. D, Mekatel. E. H, Amokrane. S. (2020). A comparative study of the linear and non-linear methods for determination of the optimum equilibrium isotherm for adsorption of Pb²⁺ ions onto Algerian treated clay. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, 39(4), 153-171.
29. Jawad. AH, Ismail. K, Ishak. MAM, Wilson. LD. (2019). Conversion of Malaysian low-rank coal to mesoporous activated carbon: structure characterization and adsorption properties. *Chin J Chem*, 27:1716–1727.
30. Nguyen. T. L. (2023). Enhancement of Methylene Blue Adsorption from ZnO/Activated Carbon Nanocomposites Prepared by Pyrolysis of Molten ZnCl₂ with Rice Husks. *VNU Journal of Science: Mathematics-Physics*, 39(2).
31. Zafar. S, Khalid. N, Daud. M, Mirza. M. L. (2015). Kinetic studies of the adsorption of thorium ions onto rice husk from aqueous media: linear and nonlinear approach. *The Nucleus*, 52(1), 14-19.

32. Inyinbor. AA, Adekola. FA, Olatunji. GA. (2016). Kinetics, isotherms and thermodynamic modeling of liquid phase adsorption of rhodamine B dye onto *Raphia hookerie* fruit epicarp. *Water Resour Ind*, 15:14–27.
33. Z. Heidarinejad, M.H. Dehghani, M. Heidari, G. Javedan, I. Ali, M. Sillanpää. (2020). Methods for preparation and activation of activated carbon: a review, *Environmental Chemistry Letters*, 1-23.
34. A. Gherbia, A. Chergui, A. Yeddou, S. Selatnia Ammar, N. Boubekeur. (2019). Removal of methylene blue using activated carbon prepared from date stones activated with NaOH, *Global NEST Journal*, 21, 374-380.
35. O. Olafadehan, K. Abhulimen, A. Adeleke, C. Njoku, K. Amoo. (2019). Production and characterization of derived composite biosorbents from animal bone, *African Journal of Pure and Applied Chemistry*, 13, 12-26.
36. A.A. Tunde. (2020). Adsorption of ciprofloxacin HCl from aqueous solution using activated kaolin. *World Scientific News*, 145, 62-73.
37. Ukanwa. K. S, Patchigolla. K, Sakrabani. R, Anthony. E, Mandavgane. S. (2019). A review of chemicals to produce activated carbon from agricultural waste biomass. *Sustainability*, 11(22), 6204.
38. C. Bouchelta, M.S. Medjram, O. Bertrand, J.-P. Bellat. (2008). Preparation and characterization of activated carbon from date stones by physical activation with steam, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 82, 70-77.
39. Mohammed.A. Chemrak. (2018). Thèse de Doctorat, Faculté des Sciences et de le technologie université Mostaganem.
40. O. Ioannidou, A. Zabaniotou. (2007). Agricultural residues as precursors for activated carbon production—a review, *Renewable and sustainable energy reviews*, 11,1966-2005.
41. A. Ounas, N. Bergach, K. Ennaciri, A. Yaacoubi, A. Bacaoui. (2009). Préparation des charbons actifs à partir des déchets de l'industrie oléicole, *Agriculture durable en région méditerranéenne*, Rabat, 393-397.
42. Luka. Y, Highina. B.K, and Zubairu.A. (2018). The Promising Precursors for Development of Activated Carbon: Agricultural Waste Materials -A Review, *International Journal of Advances in Scientific Research and Engineering (ijasre)*, 2454-8006. <http://dx.doi.org/10.7324/IJASRE.2018.32615>.

43. Wang. X, Cheng. H, Ye. G, Fan. J, Yao. F, Wang. Y, Ye. D. (2022). Key factors and primary modification methods of activated carbon and their application in adsorption of carbon-based gases: A review. *Chemosphere*, 287, 131995.
44. Y. Leon. C. L, Solar. J. M, Calemma. V, Radovic. L. R. (1992). Evidence for the protonation of basal plane sites on carbon. *Carbon*, 30(5), 797-811.
45. Shafeeyan. M. S, Daud. W. M. A. W, Houshmand. A, Shamiri. A. (2010). A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 89(2), 143-151.
46. Hsieh. H.S, Pignatello. J.J. (2018). Modified carbons for enhanced nucleophilic substitution reactions of adsorbed methyl bromide. *Appl. Catal. B Environ*, 233, 281–288.
47. Du. Y.K, Chen. H.Y, Xu. X, Wang. C.H, Zhou. F, Zeng. Z, Zhang. W.D, Li. L.Q. (2020). Surface modification of biomass derived toluene adsorbent: hierarchically porous characterization and heteroatom doped effect. *Microporous Mesoporous Mater*, 293, 109831.
48. Sultana. M, Rownok, M. H, Sabrin. M, Rahaman. M. H, Alam. S. N. (2022). A review on experimental chemically modified activated carbon to enhance dye and heavy metals adsorption. *Cleaner engineering and technology*, 6, 100382.
49. Sun. M.H, Huang. S.Z, Chen. L.H, Li. Y, Yang. X.Y, Yuan. Z.Y, Su. B.L. (2016). Applications of hierarchically structured porous materials from energy storage and conversion, catalysis, photocatalysis, adsorption, separation, and sensing to biomedicine. *Chem. Soc. Rev*, 45, 3479–3563.
50. Kimling. M.C, Scales. N, Hanley. T.L, Caruso. R.A. (2012). Uranyl-sorption properties of amorphous and crystalline $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ millimeter-sized hierarchically porous beads. *Environ. Sci. Technol*, 46, 7913–7920.
51. Thomas. P. M, François. P. E. (2019). These de doctorat. Préparation et caractérisation des charbons actifs obtenus à partir des coques de noix de Coula edulis: Application dans l'élimination en solution aqueuse des cations Mn (II) et Al (III) et des substances humiques, université sciences et techniques de masuku.
52. A. Khelifi. (2010). Thèse de Doctorat. Etude de la modification de la structure chimique et de la texture poreuse d'un charbon actif algérien par oxydation, Alger.

53. Benkhaya. S, M'rabet. S, El Harfi. A. (2020). A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes. *Inorganic Chemistry Communications*, 115, 107891.
54. H. Yuan, et al. (2020). Enhanced decolourization efficiency of textile dye Reactive Blue 19 in a horizontal rotating reactor using strips of BNC-immobilized laccase: Optimization of conditions and comparison of decolourization efficiency. *Biochem. Eng. J.*, 156, 107501.
55. Benkhaya. S, M'rabet. S, El Harfi. A. (2020). A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes. *Inorganic Chemistry Communications*, 115, 107891.
56. Benkhaya. S, M'rabet. S, El Harfi. A. (2020). Classifications, properties, recent synthesis and applications of azo dyes. *Heliyon*, 6(1).
57. Rauf. M. A, Hisaindee. S. (2013). Studies on solvatochromic behavior of dyes using spectral techniques. *Journal of Molecular Structure*, 1042, 45-56.
58. Rajeshwar. K, Osugi. M. E, Chanmanee. W, Chenthamarakshan. C. R, Zanoni. M. V. B, Kajitvichyanukul. P, Krishnan-Ayer. R. (2008). Heterogeneous photocatalytic treatment of organic dyes in air and aqueous media. *Journal of photochemistry and photobiology C: photochemistry reviews*, 9(4), 171-192.
59. Chequer. F. D, de Oliveira. G. A. R, Ferraz. E. A, Cardoso. J. C, Zanoni. M. B, de Oliveira, D. P. (2013). Textile dyes: dyeing process and environmental impact. *Eco-friendly textile dyeing and finishing*, 6(6), 151-176.
60. Gita. S, Hussan. A, Choudhury. T. G. (2017). Impact of textile dyes waste on aquatic environments and its treatment. *Environ. Ecol*, 35(3C), 2349-2353.
61. HIGARASHI. M.M, JARDIM. W.F. (2002). *Catal, Today*, vol, 76, p, 201-207.
62. Berradi. M, Hsissou. R, Khudhair. M, Assouag. M, Cherkaoui. O, El Bachiri. A, El Harfi. A. (2019). Textile finishing dyes and their impact on aquatic environs. *Heliyon*, 5(11).
63. Rawat. D, Sharma. R. S, Karmakar. S, Arora. L. S, Mishra. V. (2018). Ecotoxic potential of a presumably non-toxic azo dye. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 148, 528-537.

Chapitre II :
Propriété
photocatalytique des
composites à base de
carbon

II.1. Introduction

La dépollution des eaux usées est aujourd'hui une préoccupation majeure. Dans ce chapitre nous présenterons un procédé de traitement des eaux usée : la photocatalyse hétérogène. La photocatalyse est devenue une méthode prometteuse, représente une méthode d'oxydation avancée, basée sur l'excitation d'un semi-conducteur par la lumière, le processus conduit à l'oxydation du polluant de l'eau par une série d'étapes d'une manière plus durable et efficace [1]. Divers semi-conducteurs, dont le dioxyde de titane (TiO_2) [2], l'oxyde de zinc (ZnO) [3], et titanate de bismuth ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) [4], ont été largement utilisés dans les procédés photocatalytiques en raison de leur structure électronique impressionnante, capacités d'absorption de la lumière, efficacité de dégradation des polluants, stabilité thermique, faible toxicité, Efficacité économique et activité catalytique inerte [5-7].

II.2. Photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène est un procédé d'oxydation avancé dans lequel un semi-conducteur solide fonctionne comme un photocatalyseur, activé par rayonnement lumineux qui est une ressource durable. Cette technique facilite la dégradation des polluants par la génération d'espèces réactives, améliorant ainsi l'efficacité de la dégradation des polluants dans diverses applications environnementales [8,9].

II.3. Principe de la photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène repose sur l'excitation d'un semi-conducteur par absorption de lumière doit être inférieure à 400 nm permettant à l'électron de valence d'être excité et de passer de la bande de conduction [10]. Pour que la réaction se produise, le photocatalyseur doit être irradié par un faisceau de photons dont l'énergie dépasse l'amplitude de la bande interdite (gap) du catalyseur ($h\nu > E_g$) (Figure II.1). Cette transition crée un espace électronique appelé trou (h^+) créant un site d'oxydation dans la bande de valence et d'électrons (e^-) dans la bande de conduction (un site de réduction), c'est ce qu'on appelle la formation de paires électron/trou (e^-/h^+) pour la réaction dans la surface de catalyseur [11]. La vitesse de réaction photocatalytique est influencée par de nombreux facteurs : la concentration du catalyseur, la longueur d'onde de la lumière, la concentration initiale du polluant, la température et le flux lumineux [12].

Le processus de la photocatalyse hétérogène peut se décomposer en 5 étapes indépendantes comme tout procédé de catalyse hétérogène [13,14] :

- 1- Diffusion/Transfert du ou des réactifs de la phase fluide vers la surface du catalyseur ;
- 2- L'adsorption des réactifs sur la surface du catalyseur ;
- 3- Réaction en phase solide (adsorbée) (étape où se déroule la réaction photocatalytique) ;
- 4- Désorption des produits finals ;
- 5- Transfert de ces produits de surface solide (catalyseur) vers la phase fluide.

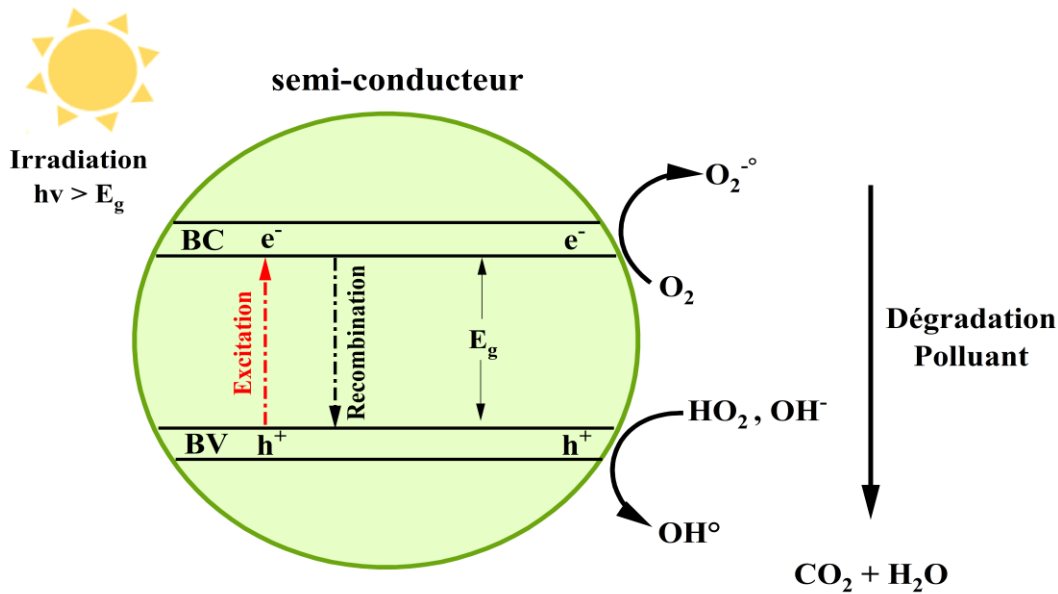


Figure II.1. Le processus photocatalytique hétérogène [15].

II.4. Mécanisme de la photocatalyse hétérogène

La création d'un site d'oxydation (trou h^+) et d'un site de réduction (électron e^-), par excitation du semi-conducteur et son absorption d'énergie supérieure à la valeur de la bande interdite (gap). Le titanate de bismuth ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$), en particulier, a attiré l'attention pour sa structure unique avec des propriétés photocatalytiques, ce qui en fait un candidat remarquable pour la photocatalyse [16]. Le titanate de bismuth exposé à la lumière entraînera un saut d'électrons de la bande de valence vers la bande de conduction, en conséquence des trous (h^+) et des électrons (e^-) sont formés. Cette espèce réagit avec l'oxygène (O_2) et l'eau (H_2O) de l'environnement pour produire des radicaux $\bullet\text{OH}$ qui peuvent dégrader les colorants organiques, suivant l'équation (Eq.II.1 – Eq.II.6) [17] :





II.5. Études cinétiques

La cinétique de la photocatalyse a été examinée à l'aide du modèle de Langmuir-Hinshelwood qui élucide la cinétique de mécanismes catalytiques hétérogènes, caractérisés par le modèle cinétique de premier ordre. Le modèle cinétique a été calculé à l'aide de l'équation (Eq.II.7) [18] :

$$-\ln \frac{C_t}{C_0} = Kt \quad Eq.II.7$$

Où :

C_t : la concentration (mg/L) de polluant à t min.

C_0 : la concentration initiale (mg/L) de polluant.

k : la constante de vitesse de réaction apparente

La constante de vitesse apparente (k) est déterminée à partir du tracé de $\ln (C_t/C_0)$ en fonction du temps (t).

II.6. Les composites à base de carbone

De nombreux efforts ont été faits pour réaliser l'utilisation complète des porteurs de charge photo-excités et inhiber la recombinaison des paires électron-trou pendant le processus photocatalytique, parmi lesquelles la fabrication d'hétérojonction est l'une des meilleures approches pour améliorer l'efficacité de séparation de charge et réduire la recombinaison des paires électron-trou photogénérées [19,20].

Les composites à base des carbons est devenu une approche attrayante et puissante pour préparer des photocatalyseurs à haut rendement. Les matériaux à base de carbone ont les mérites d'une bonne conductivité, d'une grande surface spécifique, d'une large gamme d'absorption de la lumière, de structures contrôlables et de propriétés chimiques stables, mais ils sont également bon marché, facilement disponibles et respectueux de l'environnement, compte tenu de ces propriétés distinctives et exceptionnelles [21-23]. Les composites à base de carbone ont plusieurs aspects à mentionner :

1. Les composites de groupe carbon-carbon (ou le carbon : carbone activé, biochar et graphène, Points quantiques de carbone)
2. Les composites de groupe carbon- métal

3. Les composites carbon- oxyde métallique
4. Les composites carbon – oxyde mixte

II.6.1. Les composites de groupe carbon-carbon

Le biochar dérivé de la biomasse est largement utilisé comme matériau adsorbant pour la décontamination, comme le contrôle des odeurs, le traitement d'urgence des déversements chimiques, l'absorption de polluants dans les eaux potables, etc. [24-26]. La vitesse de réaction d'adsorption est très influencée par le procédé de pyrolyse, de nombreuses études ont été menées pour améliorer le procédé de pyrolyse en vue de produire des carbones adsorbants à valeur ajoutée [27].

Des études antérieures ont montré que les matériaux carbonés dans les composites g-C₃N₄/carbone peuvent agir comme catalyseurs pour fournir des sites catalytiques suffisants pour la dégradation photocatalytique [28,29], et les matériaux de carbone peuvent servir de canaux efficaces de transfert d'électrons et d'accepteurs pour améliorer la séparation des paires électron-trou photogénérées [30]. Pi et al [31], ont montré que les composites préparés à divers rapports biochar/mélatamine, ou le biochar a été préparé à partir de feuilles de châtaignier et mélatamine était une source de graphite g-C₃N₄. Ils ont montré une activité photocatalytique, en particulier dans la décoloration du bleu de méthyle (MB), et l'échantillon de BCM50 a montré la plus haute activité photocatalytique spécifique parmi les composites testés. La présence de biochar accélère le transfert de MB de la solution en vrac à la surface des composites par le biais du processus d'adsorption. Les molécules de MB adsorbées sont facilement soumises au processus photocatalytique ($\bullet\text{O}^{2-}$ et h^+) du biochar/g-C₃N₄, ce qui entraîne la dégradation du MB absorbé (Figure II.2).

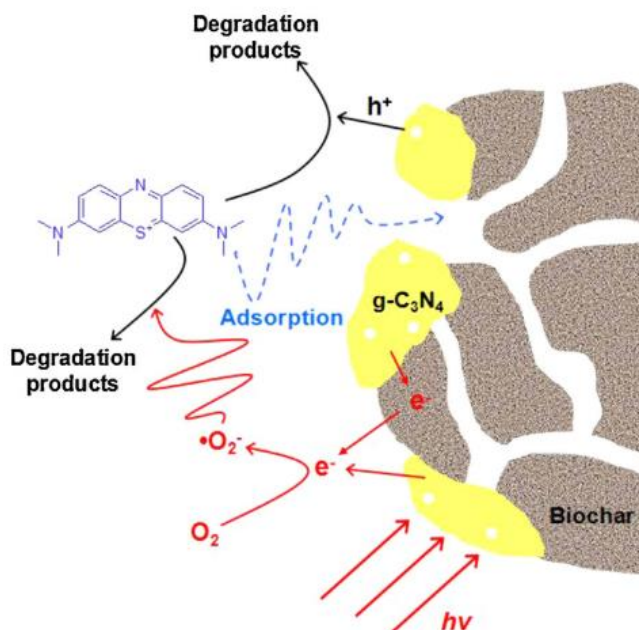


Figure II.2. Le mécanisme de décontamination du MB par des composites biochar/g-C₃N₄ [31].

II.6.2. Les composites de groupe carbon-métal

Les nanoparticules métalliques souffrent d'un problème majeur d'aggrégations dû aux interactions plus fortes générées entre elles [32-34]. L'une des stratégies les plus utilisées est de les soutenir sur des solides afin de limiter leurs aggrégations. Le choix du support est l'un des facteurs clés qui empêche l'aggrégation de nanoparticules ainsi que peut influencer la performance du catalyseur [35,36]. Un des critères les plus recherchés pour un tel support doit avoir des propriétés de texture significatives, et une bonne stabilité dans le milieu réactionnel.

Le charbon actif est l'un des matériaux les plus utilisés et il répond à ces exigences, ce matériau se caractérise par une surface spécifique nettement plus grande et une stabilité intéressante [37,38]. Boukoussa et al [39], ont synthétisé des composites à base de carbone préparé à partir de graines de cactus barbelé et modifié par des nanoparticules minérales (M= Ag, Cu, Fe), et les composites obtenus ont ensuite été testés dans l'interaction de la réduction de nombreux polluants organiques dans un système simple et binaire. Ainsi, il a été démontré que la concentration initiale de l'agent réducteur, la masse du catalyseur et la nature des NP dispersés peuvent influencer de manière significative la dégradation des polluants organiques. Comme mentionné, après la dissociation de NaBH₄, les ions tétrahydroborate (BH₄⁻) sont produits et seront ensuite adsorbés en même temps que le polluant organique à la surface du catalyseur AC-Cu, les ions BH₄⁻ cédant par la suite des électrons. Une étape clé et importante est basée sur la

formation d'hydrogène (H_2) par le par la réduction de l'eau. Le rôle du catalyseur AC-Cu réside dans le transfert des électrons de l'agent réducteur vers l'accepteur (polluant organique) après son adsorption sur la surface du catalyseur et à partir de cette étape plusieurs transformations auront lieu qui conduisent au résultat final d'obtenir le produit souhaité après sa désorption (Figure II.3).

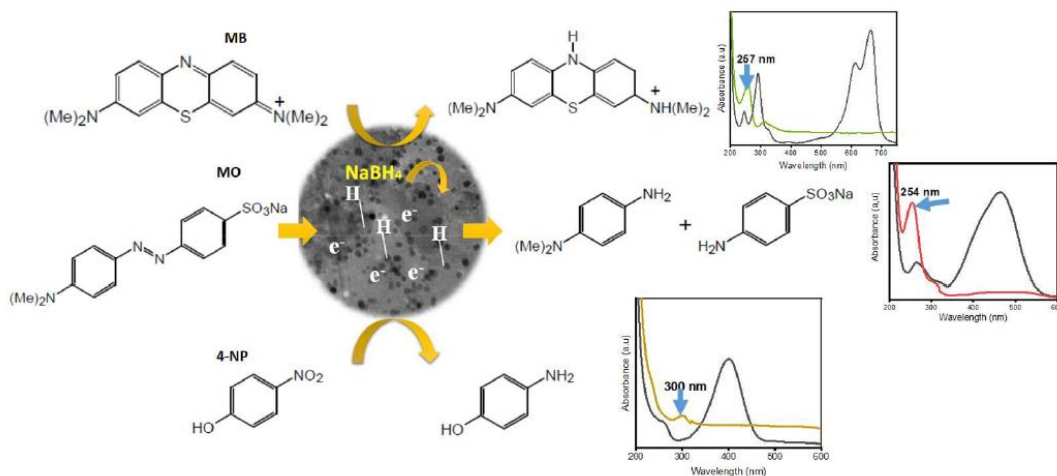


Figure II.3. Mécanisme de la réduction du 4-NP, MB et MO catalysés par AC-Cu [39].

II.6.3. Les composites de groupe carbon-oxyde métallique

Le couplage du biochar avec les oxydes métalliques, sert plusieurs objectifs importants visant à améliorer l'activité photocatalytique pour la réhabilitation environnementale [40]. Les effets synergiques de la combinaison du biochar issu de l'épi de maïs avec des matériaux photocatalytiques nanométriques, tels que le β -FeOOH/ Fe_3O_4 , pour améliorer les performances photocatalytiques. De plus, l'utilisation de la technologie de séparation magnétique est mentionnée comme une méthode efficace pour séparer les nanomatériaux en phase solide des systèmes d'eaux usées [41]. Suganthi et al [42], a été efficacement construite les composites $Co_3O_4/g-C_3N_4$ de schéma Z (comme illustrée dans Figure II.4), de manière hydrothermale assistée par sonication. Le photocatalyseur composite GCO2 optimal synthétisé a révélé une efficacité de dégradation admirable vis-à-vis du polluant organique méthyl orange et méthylène bleu par rapport au $g-C_3N_4$ et Co_3O_4 .

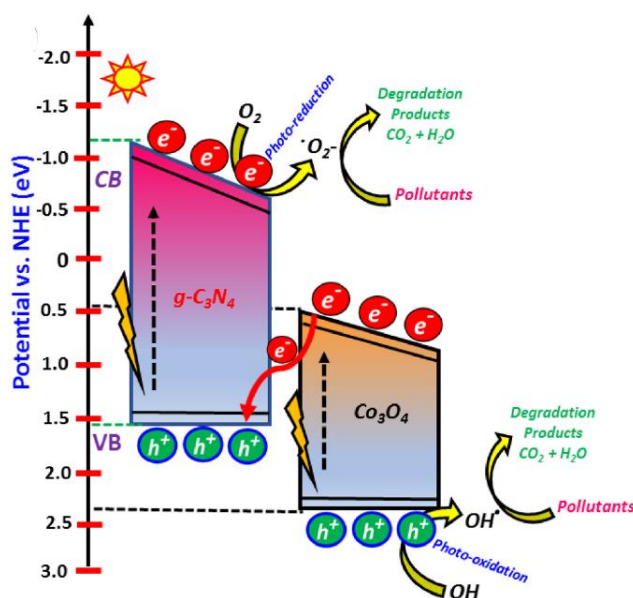


Figure II.4. Mécanisme de transfert de charge entre Co_3O_4 et $\text{g-C}_3\text{N}_4$ d'un photocatalyseur composite hétérojonction sous irradiation lumineuse [42].

II.6.4. Les composites de groupe carbon-oxyde mixte

Les oxydes mixtes sont classés en trois familles : les pérovskites sont des oxydes de formule ABO_3 comme CaTiO_3 , les spinelles sont des oxydes de formules AB_2O_4 comme CoFe_2O_4 [43], et les pyrochlores de formule $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ comme $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [44]. Ces espèces montrent une activité de stimulation distinctive pour la dégradation des polluants.

Les phases Aurivillius est une forme courante de pérovskite C'est l'un des semi-conducteurs les plus prometteurs dans la dégradation photocatalytique. Exemples d'Aurivillius les plus utilisées Bi_2WO_6 ($n = 1$), $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$, $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ($n = 2$), et $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($n = 3$). C'est le but de cette étude de préparer un composite a base carbon- oxyde mixte de type Aurivillius.

La combinaison de matériaux à base de carbone notamment le graphène comme le (GO/RGO), les points quantiques de carbone et de matériaux semi-conducteurs type Aurivillius offre une multitude d'avantages synergiques. En intégrant la séparation des charges efficace et les caractéristiques de transfert d'électrons élevées des matériaux carbonés aux capacités de génération de paires électron-trou des semi-conducteurs, contribuant ainsi à améliorer significativement l'efficacité photocatalytique du composite. Ce type de structure offre plusieurs avantages, une absorption prolongée de la lumière, une séparation potentielle des charges, et une durée de vie prolongée des porteurs de charge [45].

II.6.4.1. Les composites carbon à base d'Aurivillius

De nombreuses propriétés caractéristiques des matériaux d'Aurivillius sont déterminées par leur structure cristalline. Ces composés ont la formule générale $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+} [\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}]^{2-}$ et sont constitués de n couches de pseudo pérovskite alternant avec des couches de $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ (Figure II.5). Les valeurs de « n » peuvent varier de 1 à ∞ [46].

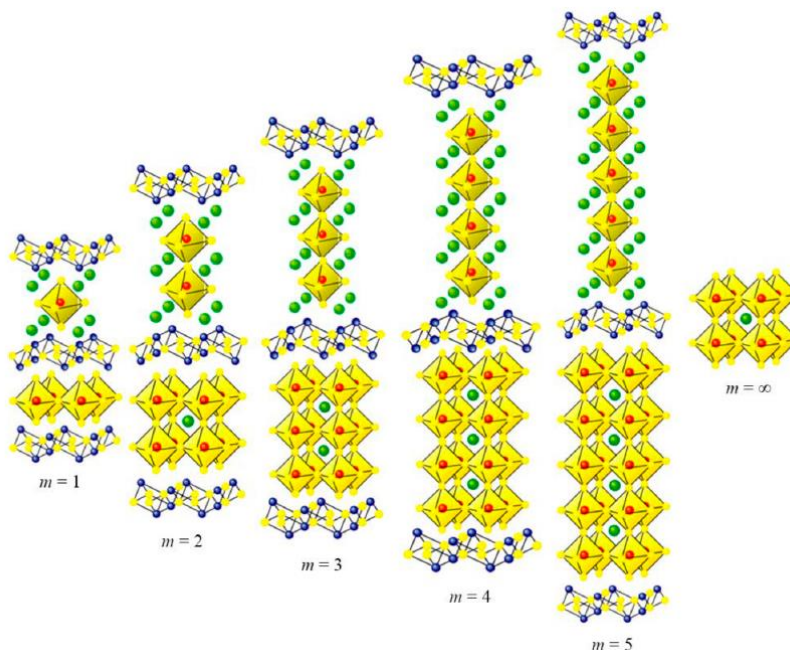


Figure II.5. La structure d'Aurivillius en fonction du nombre de couches de pseudo-pérovskite [46].

II.6.4.1.1. Carbon à base d'Aurivillius ($n=1$)

Les matériaux carbonés, connus pour leurs multiples propriétés d'amplitude et de stabilité de surface élevées, sont largement utilisés comme composants clés dans la fabrication de composés hétérogènes pour améliorer les performances photocatalytiques des systèmes [47].

Wang et al [48], ont préparé de nouveaux composite Bi_2WO_6 chargés en N-biochar avec une activité photocatalytique exceptionnelle ont été synthétisés dans un procédé facile solvothermique donné haut rendement. Le N-biochar a été produit en traitant l'urée avec du biochar de pin, créant un biochar modifié par l'azote qui sert de plateforme pour le chargement de Bi_2WO_6 . Différents rapports de pin biochar et d'urée ont été testés pour optimiser les propriétés du composite N-biochar/ Bi_2WO_6 . En raison de la grande conductivité et de la structure spéciale de feuille du carbon produit, l'écart de bande (bande interdit) de Bi_2WO_6 pourrait être réduit pour améliorer la séparation et la migration des paires d'électrons photogénérées sous excitation visible-lumière

(Figure II.6). Par conséquent, BW/N-B a pu augmenter l'activité photocatalytique de la lumière visible.

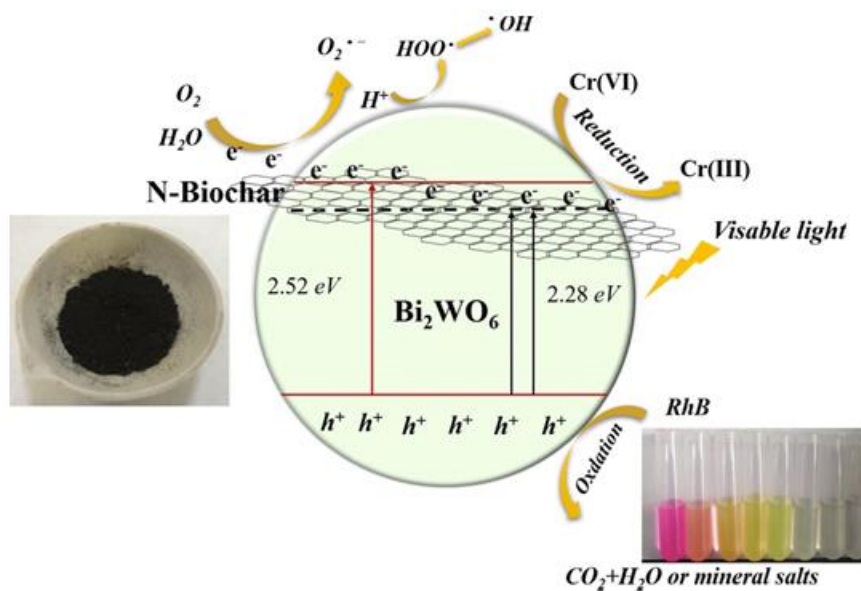


Figure II.6. Mécanisme de séparation des charges dans l'irradiation visible et activité photocatalytique accrue du BW/N-B [48].

II.6.4.1.2. Carbon à base d'Aurivillius (n=2)

Les matériaux semi-conducteurs purs ne présentent généralement pas d'excellentes performances photocatalytiques en raison de leurs interstices fixes et de la possibilité de recombinaison rapide des électrons photogénérés (e^-) dans la bande conductrice et des trous (h^+) dans la bande de valence [49].

Bai et al [50], ont été fabriqués en combinant des photocatalyseurs hétérogènes le $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ (BTNO) et le RGO (Figure II.7). Cette combinaison vise à améliorer l'activité de photocatalyse du développement de l'hydrogène et la dégradation des polluants organiques, en ciblant spécifiquement la dégradation des colorants Rhodamine b (RhB). Les composites BTNO/RGO ont été préparés par un procédé hydrothermal. Parmi les échantillons testés, BG1.0 a présenté les meilleures performances photocatalytiques pour la dégradation du colorant RhB et la production d'hydrogène avec une surface spécifique de $14,7424 \text{ m}^2/\text{g}$ par rapport BTNO $13,5403 \text{ m}^2/\text{g}$, atteignant une dégradation presque complète en 30 minutes.

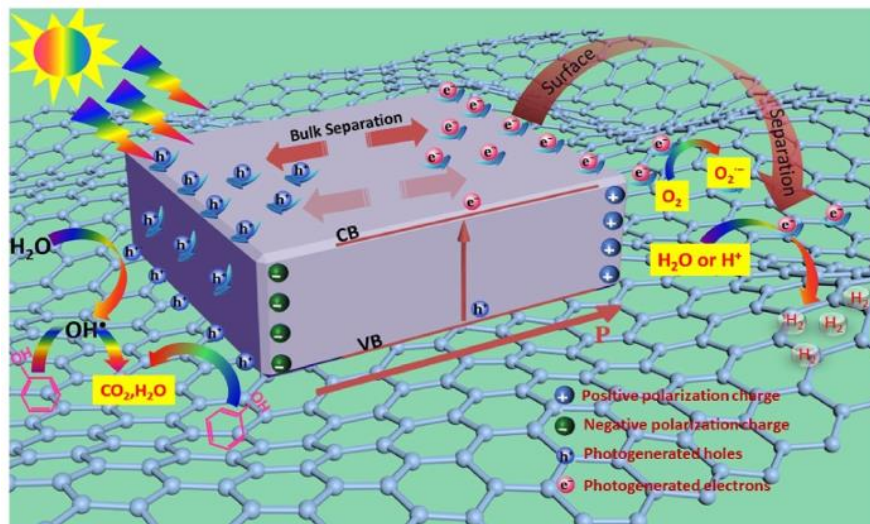


Figure II.7. Illustration schématique de l'activité photocatalytique pour les composites BTNO/RGO [50].

II.6.4.1.3. Carbon à base d'Aurivillius (n=3)

Parmi les plus populaire dans les types d'Aurivillius le plus utilisé est titanate de bismuth $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ sous un nom abrégé BTO ou BIT, ceci est pour sa structure cristalline exceptionnelle en formant des plaques rectangulaires à l'échelle nanométrique. La fabrication de composite à base de carbone et semi-conducteur augmente les caractéristiques optiques en réduisant la bande interdite de composite et en créant des paires électron-trou, et en augmentant leur durée de vie.

D'après Guo et al [51], l'intégration de g- C_3N_4 nano-feuilles ont été fabriquées par chauffage direct de mélamine dans un système semi-fermé avec le BTO conduit à la formation d'hétérojonction p-n, qui sont bénéfiques pour les applications photocatalytiques. Les chercheurs Cui et al [52], ont également confirmé la formation de l'hétérojonction p – n g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ présente un comportement photocatalytique élevé pour la décomposition de RhB (Figure II.8).

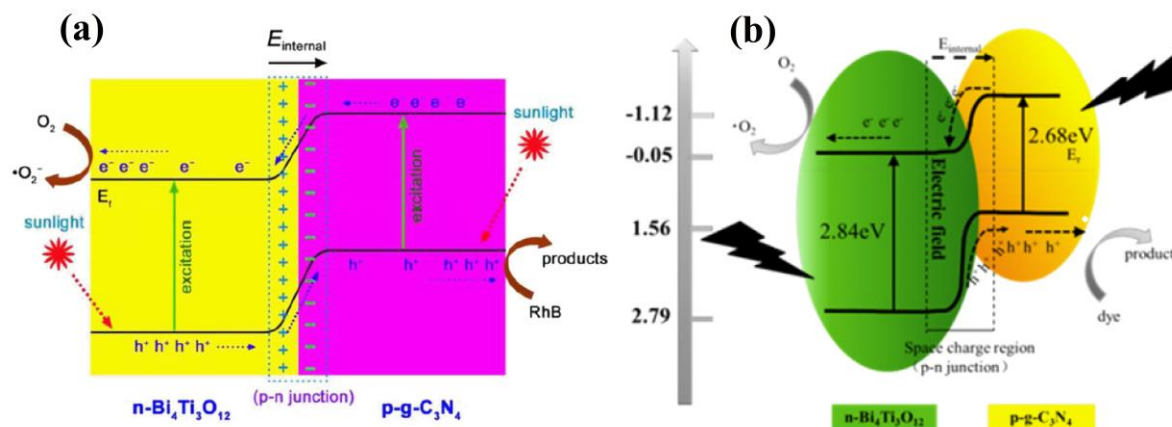


Figure II.8. La formation des hétérojonctions $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ et $\text{g-C}_3\text{N}_4$ "p-n" [51,52].

D'autre part, Wang et al [53] a préparé points quantiques de carbone (CQDs) à base de bambou avec traitement hydrothermal couplé avec des nano-feuilles $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BIT) formant un photocatalyseur qui a démontré une performance supérieure par rapport au BIT pur, l'hétérojonction de carbone (CQDs) et le BIT ont réduit la bande interdite de 2.91 eV de BIT seul au 2.62 eV de composite CQDs /BIT (Figure II.9), qui augmenté du taux de séparation des paires électron-trou. Cette amélioration est cruciale pour la dégradation des polluants organiques. Les effets synergiques des CQDs et du BIT conduisent à une dégradation des polluants.

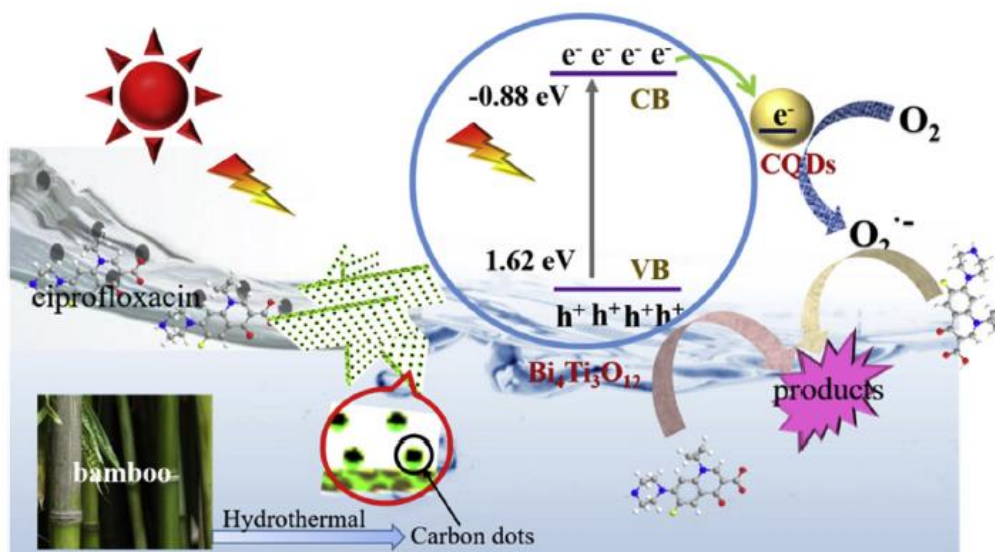


Figure II.9. Mécanisme de réaction photocatalytique sur CQDs/BTO [53].

II.7. Conclusion

Ce chapitre traite de l'étude bibliographique d'une des méthodes les plus efficaces de traitement des eaux usées : La photocatalyse hétérogène.

Ce chapitre a examiné en détail :

- ✚ Définition de la photocatalyse hétérogène ;
- ✚ Le principe de cette méthode, le mécanisme et la cinétique de dégradation des polluants ;
- ✚ Etude des composites à base de carbone, et les différents groupes : carbon- carbon, carbon-métal, carbon-oxyde métallique, carbon- oxyde mixte ;
- ✚ Personnaliser une étude sur les composites carbon à base d'Aurivillius et la structure d'un oxyde mixte de type Aurivillius ;
- ✚ Des exemples sur les groupes Carbon à base d'Aurivillius $n=1$, $n=2$, $n=3$.

Référence bibliographique

1. Iqbal. M. A, Akram. S, Lal. B, Hassan. S. U, Ashraf. R, Kezembayeva. G, Hosseini-Bandegharai. A. (2024). Advanced Photocatalysis as a Viable and Sustainable Wastewater Treatment Process: A Comprehensive Review. *Environmental Research*, 118947.
2. Asiltürk. M, Sayılkan. F, Erdemoğlu. S, Akarsu. M, Sayılkan. H, Erdemoğlu. M, Arpaç. E. (2006). Characterization of the hydrothermally synthesized nano-TiO₂ crystallite and the photocatalytic degradation of Rhodamine B. *Journal of hazardous materials*, 129(1-3), 164-170.
3. Hameed. B. H, Akpan. U. G, Wee. K. P. (2011). Photocatalytic degradation of Acid Red 1 dye using ZnO catalyst in the presence and absence of silver. *Desalination and Water Treatment*, 27(1-3), 204-209.
4. Wang. L, Ma. W, Fang. Y, Zhang. Y, Jia. M, Li. R, Huang. Y. (2013). Bi₄Ti₃O₁₂ synthesized by high temperature solid phase method and it's visible catalytic activity. *Procedia Environmental Sciences*, 18, 547-558.
5. Batool. M, et al. (2021). Bismuth-based heterojunction nanocomposites for photocatalysis and heavy metal detection applications. *Nano-Structures & Nano-Objects*, **27**: p. 100762.
6. Jan. F.A, et al. (2021). Characterization of Alpha Bismuth Trioxide Nanoparticles and their Application for Catalytic Degradation of Xylene Cyanol FF Dye in Aqueous Solution. *Journal of the Chemical Society of Pakistan*, **43**(3).
7. Haro Remón. M, L. Fernández Velasco, and M.C. Ovín Ania. (2012). Carbon-mediated photoinduced reactions as a key factor in the photocatalytic performance of C/TiO₂.
8. Friedmann. D, Hakki. A, Kim. H, Choi. W, Bahnemann. D. (2016). Heterogeneous photocatalytic organic synthesis: state-of-the-art and future perspectives. *Green Chemistry*, 18(20), 5391-5411.
9. Wang. H, Li. X, Zhao. X, Li. C, Song. X, Zhang. P, Huo. P. (2022). A review on heterogeneous photocatalysis for environmental remediation: From semiconductors to modification strategies. *Chinese Journal of Catalysis*, 43(2), 178-214.
10. J.M. Herrmann. (1999). Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis today*, 53, 115-129.

11. Navidpour. A. H, Abbasi. S, Li. D, Mojiri. A, Zhou. J. L. (2023). Investigation of advanced oxidation process in the presence of TiO₂ semiconductor as photocatalyst: property, principle, kinetic analysis, and photocatalytic activity. *Catalysts*, 13(2), 232.
12. Herrmann. J. M. (2010) Environmental photocatalysis: Perspectives for China. *Sci China Chem*, 53,1831–1843.
13. Ahmed. S.N, Haider. W. (2018). Heterogeneous photocatalysis and its potential applications in water and wastewater treatment: A review. *Nanotechnology*, 29, 342001.
14. Dalrymple. O. K, Stefanakos. E, Trotz. M, Goswami. D. Y. (2010). A review of the mechanisms and modeling of photocatalytic disinfection. *Applied Catalysis B: Environmental*, 98(1-2), 27-38.
15. Natarajan. S, Bajaj. H.C, Tayade. R.J. (2018). Recent advances based on the synergetic effect of adsorption for removal of dyes from waste water using photocatalytic process. *J. Environ. Sci.* 65, 201–222.
16. Das. S, S. Swain, and R. Choudhary. (2023). Studies of structural, dielectric and impedance characteristics of Gd modified Bi₄Ti₃O₁₂ Aurivillius ceramic. *Journal of Solid State Chemistry*, **325**: p. 124121.
17. Noviyanti. A. R, Eddy. D. R, Permana. M. D, Risdiana. R. (2023). Heterophase of Bismuth Titanate as a Photocatalyst for Rhodamine B Degradation. *Trends in Sciences*, 20(10), 6147-6147.
18. DR Eddy, SN Ishmah, MD Permana and ML Firdaus. (2020). Synthesis of titanium dioxide/silicon dioxide from beach sand as photocatalyst for Cr and Pb remediation. *Catalysts*, 10, 1248.
19. Moniz. S. J. A, Shevlin. S. A, Martin. D. J, Guo. Z.-X, and Tang. J. (2015). Visiblelight driven heterojunction photocatalysts for water splitting – a critical review. *Energ. Environ. Sci.* 8, 731–759. doi: 10.1039/C4EE03271C.
20. Syed. N, Huang. J, Feng. Y, Wang. X and Cao. L. (2019). Carbon-Based Nanomaterials via Heterojunction Serving as Photocatalyst. *Front. Chem*, 7:713. doi: 10.3389/fchem.2019.00713.
21. N. Fathy, S. ElKhouly. (2021). A review on nano-carbon materials for pollution remediation, *Egypt. J. Chem*, 64, 7029–7052.

22. T.O. Ajiboye, O.A. Oyewo, D.C. Onwudiwe. (2021). Adsorption and photocatalytic removal of Rhodamine B from wastewater using carbon-based materials. *FlatChem*, 29, 100277.
23. Tong. T, Zhang. M, Chen. W, Huo. X, Xu. F, Yan. H, Huang. D. (2024). Recent advances in carbon-based material/semiconductor composite photoelectrocatalysts: Synthesis, improvement strategy, and organic pollutant removal. *Coordination Chemistry Reviews*, 500, 215498.
24. Y. Chen, Y. Zhu, Z. Wang, Y. Li, L. Wang, L. Ding, X. Gao, Y. Ma, Y. Guo. (2011). Application studies of activated carbon derived from rice husks produced by chemical-thermal process – a review, *Adv. Colloid Interface Sci*, 163, 39–52.
25. D. Mohan, C.U. Pittman, P.H. Steele. (2006). Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. *Energ. Fuel*, 20, 848–889.
26. S. Jeffery, F.G.A. Verheijen, M. van der Velde, A.C. Bastos. (2011). A quantitative review of the effects of biochar application to soils on crop productivity using meta-analysis, *Agric. Ecosyst. Environ*, 144, 175–187.
27. A.R. Mohamed, M. Mohammadi, G.N. Darzi. (2010). Preparation of carbon molecular sieve from lignocellulosic biomass: a review, *Renew. Sustain. Energ. Rev.* 14, 1591–1599.
28. S. Cao, J. Low, J. Yu, M. Jaroniec. (2015). Polymeric photocatalysts based on graphitic carbon nitride, *Adv. Mater.* 27, 2150–2176.
29. L. Shi, L. Liang, J. Ma, F. Wang, J. Sun. (2014). Remarkably enhanced photocatalytic activity of ordered mesoporous carbon/g-C₃N₄ composite photocatalysts under visible light, *Dalton Trans.* 43, 7236–7244.
30. G. Liao, S. Chen, X. Quan, H. Yu, H. Zhao. (2012). Graphene oxide modified g-C₃N₄ hybrid with enhanced photocatalytic capability under visible light irradiation, *J. Mater. Chem.* 22 2721–2726.
31. Pi. L, Jiang. R, Zhou. W, Zhu. H, Xiao. W, Wang. D, Mao. X. (2015). g-C₃N₄ modified biochar as an adsorptive and photocatalytic material for decontamination of aqueous organic pollutants. *Applied Surface Science*, 358, 231-239.
32. M. Zhu, C. Wang, D. Meng, G. Diao. (2013). In situ synthesis of silver nanostructures on magnetic Fe₃O₄@C core-shell nanocomposites and their application in catalytic reduction reactions, *J. Mater. Chem*, 1, 2118–2125, [https://doi.org/ 10.1039/C2TA00669C](https://doi.org/10.1039/C2TA00669C).

33. X.H. Zhao, Q. Li, X.M. Ma, Z. Xiong, F.Y. Quan, Y.Z. Xia. (2015). Alginate fibers embedded with silver nanoparticles as efficient catalysts for reduction of 4-nitrophenol, RSC Adv. 5 ,49534–49540, <https://doi.org/10.1039/C5RA07821K>.
34. J. Zhang, Z. Yan, L. Fu, Y. Zhang, H. Yang, J. Ouyang, D. Chen. (2018). Silver nanoparticles assembled on modified sepiolite nanofibers for enhanced catalytic reduction of 4- nitrophenol, Appl. Clay Sci, 166, 166–173, <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.09.026>.
35. Y. Wang, C. Kang, X. Li, Q. Hu, C. Wang. (2021). Ag NPs decorated C–TiO₂/Cd_{0.5}Zn_{0.5}S Z-scheme heterojunction for simultaneous RhB degradation and Cr(VI) reduction, Environ. Pollut. 286,117305, <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.117305>.
36. K. Singh, D. Kukkar, R. Singh, P. Kukkar, N. Bajaj, J. Singh, M. Rawat, A. Kumar, K. H. Kim. (2020). In situ green synthesis of Au/Ag nanostructures on a metal-organic framework surface for photocatalytic reduction of p-nitrophenol, J. Ind. Eng. Chem. 81, 196–205, <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.09.008>.
37. J.V. Kumar, G. Kavitha, G. Albasher, M. Sajjad, R. Arulmozhi, M. Komal, M. S. Nivetha, N. Abirami. (2022). Multiplex heteroatoms doped carbon nano dots with enhanced catalytic reduction of ionic dyes and QR code security label for anti-spurious applications. Chemosphere, 307, 136003, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136003>.
38. K. Ullah, S. Khan, M. Khan, Z.U. Rahman, Y.O. Al-Ghamdi, A. Mahmood, S. Hussain, S.B. Khan, S.A. Khan. (2022). A bioresource catalyst system of alginate-starch-activated carbon microsphere templated Cu nanoparticles: Potentials in nitroarenes hydrogenation and dyes discoloration, Int.J.Biol.Macromol.222,887–901. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.09.226>.
39. Boukoussa. B, Cherdouane. K. R, Zegai. R, Mokhtar. A, Hachemaoui. M, Issam. I, Abboud. M. (2024). Preparation of activated carbon-metal nanoparticle composite materials for the catalytic reduction of organic pollutants. *Surfaces and Interfaces*, 44, 103622.
40. Neon. M.H.K, Islam. S. (2019). MoO₃ and Ag co-synthesized TiO₂ as a novel heterogeneous photocatalyst with enhanced visible light- driven photocatalytic activity for methyl orange dye degradation. Environ. Nanotechnol. Monit. Manag, 12, 100244.

41. Zhang. Z, Wang. G, Li. W, Zhang. L, Guo. B, Ding. L, Li. X. (2021). Photocatalytic Activity of Magnetic Nano- β -FeOOH/Fe₃O₄/Biochar Composites for the Enhanced Degradation of Methyl Orange Under Visible Light. *Nanomaterials*, 11(2):526. <https://doi.org/10.3390/nano11020526>.
42. Suganthi. S, Vignesh. S, Sundar. J. K, Alqarni. S. A, Pandiaraj. S, Oh. T. H. (2023). Cobalt oxide coupled with graphitic carbon nitride composite heterojunction for efficient Z-scheme photocatalytic environmental pollutants degradation performance. *Environmental Research*, 235, 116574.
43. AUGUSTIN. C, SELVAN. R. K. Ao.(2003). Combustion synthesis of ABO₃ and AB₂O₄ compounds- an overview. *Bulletin of electrochemistry* 19 (7). P 319-334.
44. Yao. W. F, Wang. H, Xu. X. H, Zhou. J. T, Yang. X. N, Zhang. Y, Shang. S. X. (2004). Photocatalytic property of bismuth titanate Bi₂Ti₂O₇. *Applied Catalysis A: General*, 259(1), 29-33.
45. X. Li, J. Yu, S. Wageh, A.A. Al-Ghamdi, J. Xie. (2016). Graphene in Photocatalysis: A Review, *Small* 12, 6640–6696. <https://doi.org/10.1002/SMLL.201600382>.
46. Moure. A. (2018). Review and perspectives of aurivillius structures as a lead-free piezoelectric system. *Applied Sciences*, 8(1), 62.
47. Kumar. A, Sharma. G, Naushad. M, Al-Muhtaseb. Aa.H, Kumar. A, Hira. I, Ahamad. T, Ghfar. A.A, Stadler. F.J. (2019). Visible photodegradation of ibuprofen and 2,4-D in simulated waste water using sustainable metal free-hybrids based on carbon nitride and biochar. *J. Environ. Manage.* 231, 1164–1175.
48. Wang. T, Liu. S, Mao. W, Bai. Y, Chiang. K, Shah. K, Paz-Ferreiro. J. (2020). Novel Bi₂WO₆ loaded N-biochar composites with enhanced photocatalytic degradation of rhodamine B and Cr (VI). *Journal of hazardous materials*, 389, 121827.
49. Zhao. Y, Lu. Y, Chen. L, Wei. X, Zhu. J, Zheng. Y. (2020). Redox dual-cocatalyst-modified CdS double-heterojunction photocatalysts for efficient hydrogen production. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12(41), 46073-46083.
50. Bai. J, Chen. C, Zheng. J, Guo. C. (2022). Regulation of ferroelectric polarization and reduced graphene oxide (RGO) synergistically promoting photocatalytic performance of Bi₃TiNbO₉. *Materials Today Physics*, 24, 100691.

51. Guo. Y, Li. J, Gao. Z, Zhu. X, Liu. Y, Wei. Z, Sun. C. (2016). A simple and effective method for fabricating novel p–n heterojunction photocatalyst g-C₃N₄/ Bi₃Ti₄O₁₂ and its photocatalytic performances. *Applied Catalysis B: Environmental*, 192, 57-71.
52. Cui. Z, Yang. H, Zhao. X. (2018). Enhanced photocatalytic performance of g-C₃N₄/ Bi₃Ti₄O₁₂ heterojunction nanocomposites. *Materials Science and Engineering: B*, 229, 160-172.
53. Wang. T, Liu. X, Ma. C, Zhu. Z, Liu. Y, Liu. Z, Yan. Y. (2018). Bamboo prepared carbon quantum dots (CQDs) for enhancing Bi₃Ti₄O₁₂ nanosheets photocatalytic activity. *Journal of Alloys and Compounds*, 752, 106-114.

Chapitre III :
Préparation et
caractérisation de PPT
modifié

III.1. Introduction

Ce chapitre présente la préparation et la caractérisation d'un charbon actif obtenu à partir de déchets de plants pomme de terre (PPT), collectés après la récolte. La préparation suit une méthode d'activation chimique : les échantillons de PPT sont imprégnés dans des solutions de ZnCl_2 , HCl , et NaOH , chacune à une concentration de 0,5 M, puis sont soumis à une carbonisation thermique à 600 °C. Ainsi, trois types de charbon actif ont été produits. Les produits finaux ont été analysés par diverses techniques physico-chimiques, notamment la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage couplée à la spectroscopie à dispersion d'énergie (MEB/EDS), et l'analyse de BET. La caractérisation de la surface inclut également la détermination du point de charge zéro (pH_{PZC}).

III.2. L'origine de charbon actif

Les plants de pomme de terre utilisés pour la préparation de charbon actif proviennent de la région agricole de Rabbah, située dans la wilaya d'El Oued, réputée pour ses vastes cultures de pommes de terre (voir Figure III.1).

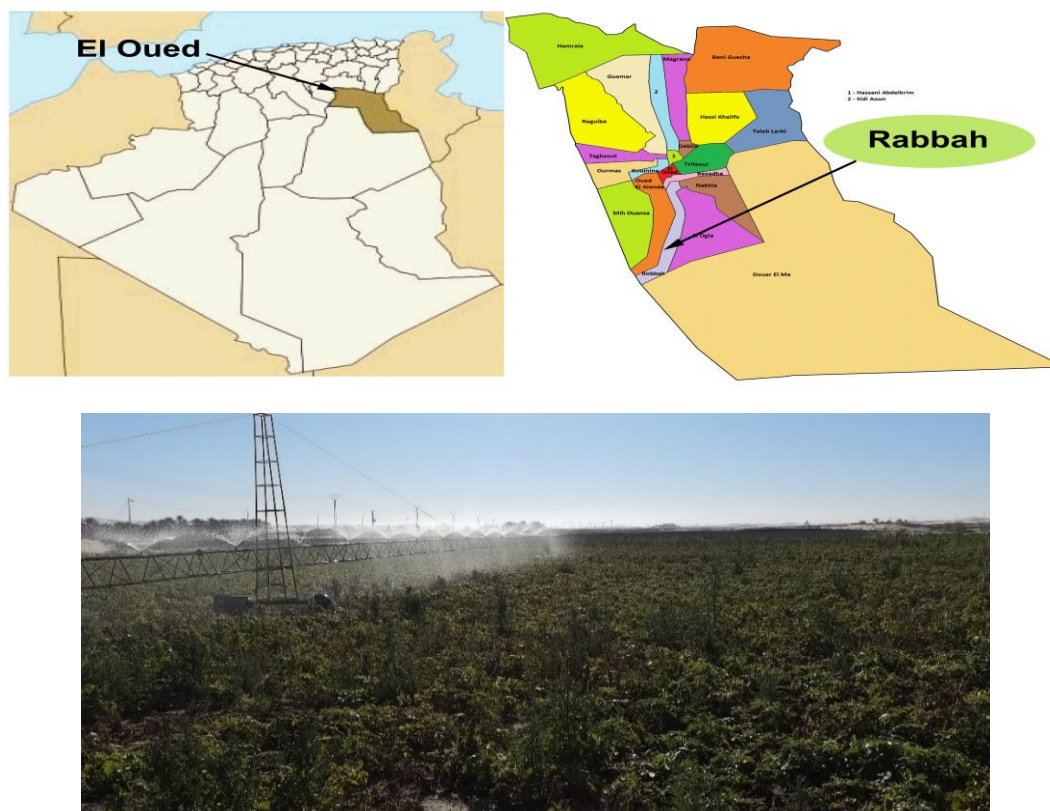


Figure III.1. Région de Rabbah El Oued [1].

Après séparation des plants des pommes de terre, ceux-ci sont lavés à l'eau courante pour éliminer le sol et les résidus d'insectes, puis rincés avec de l'eau distillée pour assurer leur propreté. Les plants nettoyés sont ensuite séchés dans une étuve à 105 ± 1 °C pendant 24 heures. Une fois secs, ils sont broyés et tamisés pour obtenir des particules de taille inférieure à 90 μm , puis stockés dans des récipients stériles. Ce matériau constitue la matière première (PPT) pour la préparation du charbon actif.

III.3. Caractérisation du plante pomme de terre (PPT)

III.3.1. Analyse thermogravimétrique (ATG) et analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) de PPT

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une méthode d'analyse thermique qui permet de mesurer la variation de la masse d'un échantillon en fonction du temps et de la température. L'analyse de l'échantillon de matière brute a été réalisée à l'aide d'un appareil SETARAM Labsys Evo avec option gaz, un débit de 40 ml/min, et une masse initiale de 17,28 mg. Les résultats montrent que la dégradation des biosorbants se déroule en cinq étapes distinctes (Figure III.2).

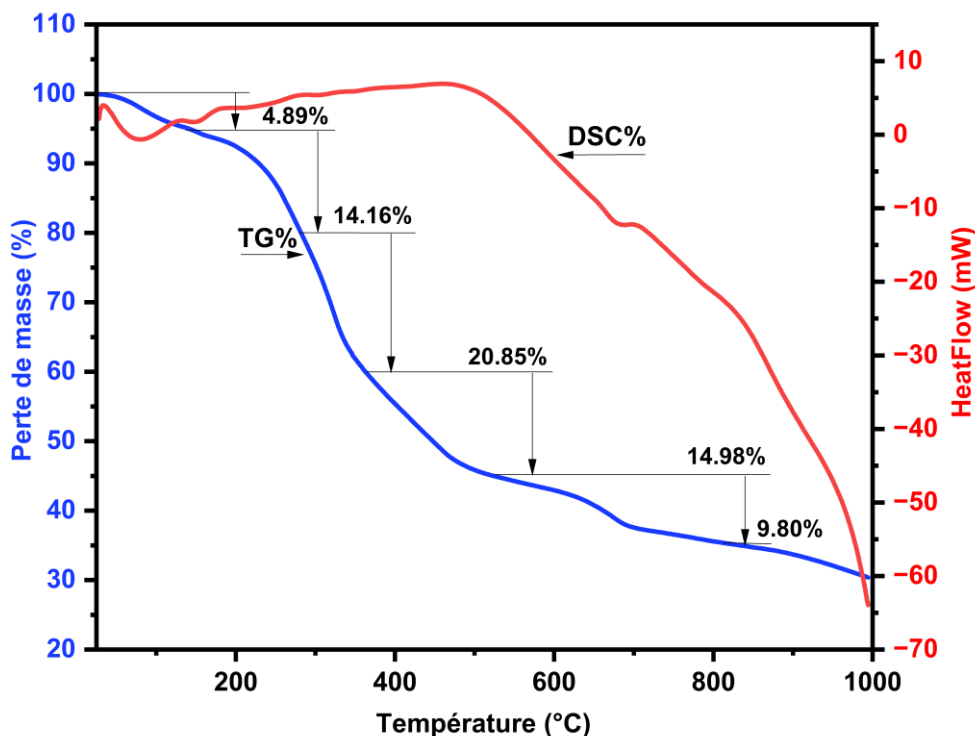


Figure III.2. Analyse de ATG/DSC de matière brute PPT.

- La première perte de masse, représentant 4,89 %, est observée entre 28,31 °C et 142,05 °C, et la deuxième perte, de 14,16 %, s'étend jusqu'à 278,23 °C. Ces pertes de masse peuvent être attribuées à la déshydratation, correspondant à l'élimination de l'eau adsorbée physiquement, ainsi qu'à la libération de composés gazeux tels que le CO₂, CH₄, CO, et H₂, et à la dégradation de l'hémicellulose [2,3].
- La troisième perte de masse se produit entre 276,93 °C et 360,54 °C, avec une diminution de 20,85 % principalement due à la dégradation de la l'hémicellulose.
- La quatrième étape de dégradation, correspondant à une perte de masse de 14,98 %, se situe entre 362,50 °C et 522,06 °C, et est attribuée à la décomposition de la cellulose [4].
- Enfin, la cinquième perte représente la décomposition de la lignine, et il est plus stable thermiquement que la cellulose et les hémicelluloses, avec une plage de dégradation thermique plus large (200-800) [2].

L'analyse calorimétrique différentielle (DSC) a été utilisée pour étudier la dégradation thermique de la matière brute PPT ainsi que les interactions entre ses composants et les modifications structurales induites par le traitement thermique. La courbe DSC (Figure III.2) de l'échantillon PPT non traité montre un premier pic endothermique à 74,63 °C, attribué à l'évaporation de l'humidité [5], et un second pic à 677,83 °C, indiquant la décomposition de lignine présents dans la structure du matériau.

III.3.2. Spectroscopie infrarouge (FTIR) de PPT

L'analyse par spectroscopie infrarouge (IR) dans la gamme de 4000 à 400 cm⁻¹ permet d'identifier les groupements fonctionnels présents dans le charbon brut obtenu à partir de la biomasse de plantes de pommes de terre (PPT).

Les résultats, sur la Figure III.3, révèlent plusieurs bandes caractéristiques de divers groupements fonctionnels typiques des matériaux d'origine végétale. Par exemple, la bande à 3418,87 cm⁻¹ est associée aux liaisons O-H, attribuées aux alcools, phénols ou groupes hydroxyles liés à l'eau résiduelle [6]. De plus, les bandes entre 2923,93 et 2859,09 cm⁻¹ témoignent de la présence de liaisons C-H dans les chaînes alkyles (-CH, -CH₂ et -CH₃), indiquant des composés organiques [7]. Une bande prononcée à 1632,01 cm⁻¹ révèle les vibrations des liaisons C=O, souvent liées à des cétones, aldéhydes ou acides carboxyliques [8].

Les vibrations d'élongation des liaisons C-O apparaissent à 1421,88 cm⁻¹ [9], tandis que les pics entre 1322,57 et 1247,05 cm⁻¹ correspondent aux vibrations des liaisons -COO⁻ Vibration

d'élongation symétrique et antisymétrique de l'ion carboxylique [7], et C-O, typiques des alcools, esters ou éthers issus de la décomposition de la cellulose et de l'hémicellulose [9]. Par ailleurs, la bande à $1102,59\text{ cm}^{-1}$ suggère la présence de cellulose à travers l'élongation des liaisons C-O-C [10]. La région allant de $883,44$ à $774,28\text{ cm}^{-1}$ montre des déformations hors du plan des liaisons C-H, indiquant des structures aromatiques ou des composés phénoliques dans le matériau brut. Enfin, les vibrations de déformation des liaisons C-H se situent entre $661,01$ et $606,83\text{ cm}^{-1}$ [11]. Cette analyse met en lumière la composition fonctionnelle et les propriétés chimiques du matériau brut obtenu à partir de la biomasse de pommes de terre.

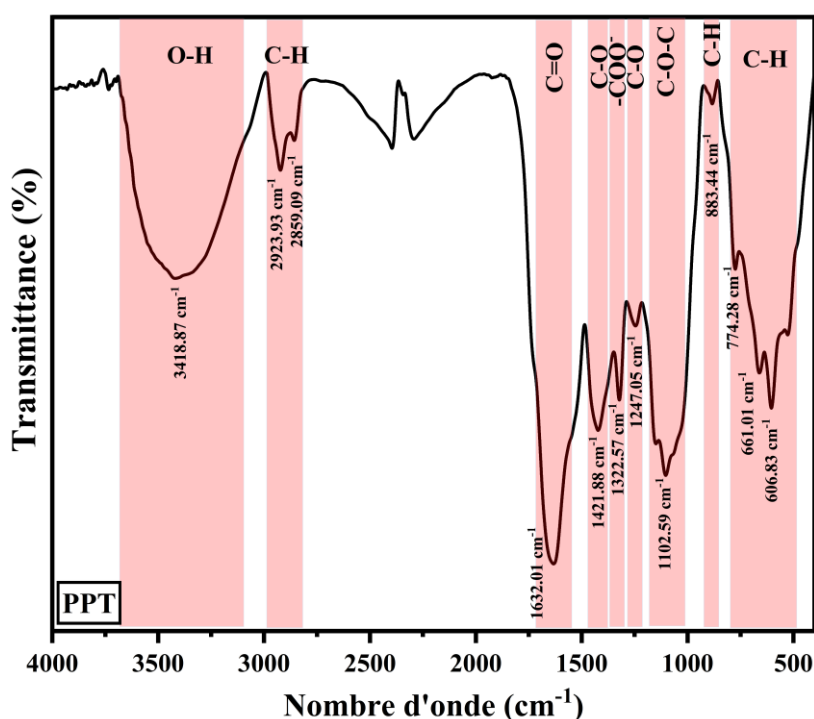


Figure III.3. Spectre FTIR de PPT brute.

III.3.3. Diffraction des rayons X de PPT

Le diagramme de diffraction des rayons X (DRX), présenté à la Figure III.4, illustre les propriétés cristallines du charbon brut obtenu à partir de la biomasse de plantes de pommes de terre (PPT), analysé à l'aide de l'instrument D8 Advance de Bruker. Chaque composé identifiable présente des signatures spécifiques dans les valeurs de 2θ , permettant leur reconnaissance et leur caractérisation.

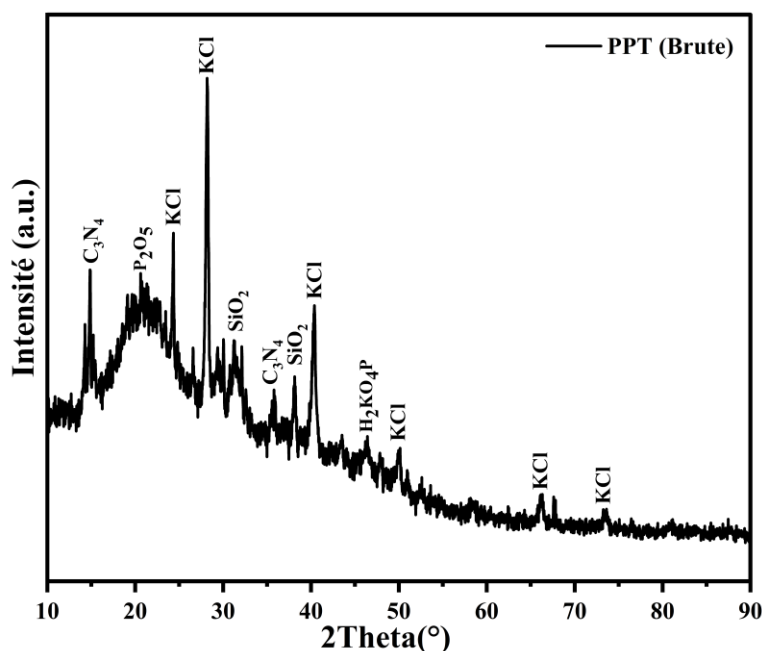


Figure III.4. Diffraction des rayons X de PPT brute.

Les pics caractéristiques du chlorure de potassium (KCl) apparaissent généralement aux positions 2θ de 24.31° , 28.22° , 40.4° , 49.99° , 66.21° , et 73.40° , indiquant la présence de ce composé dans l'échantillon. La silice (SiO_2) est quant à elle identifiable par des pics à 2θ de 31.49° et 38.14° , confirmant son occurrence dans le matériau analysé [12]. La présence de P_2O_5 , bien que sous forme de phase cristalline mineure, peut être détectée par un pic à 2θ de 20.87° . Toutefois, en raison de sa faible concentration et de l'absence de traitement thermique, il reste difficile à observer directement dans le diagramme DRX. Le phosphate monopotassique ($\text{H}_2\text{KO}_4\text{P}$), souvent lié aux phosphates dans la biomasse, peut se manifester par des pics dans la plage de 2θ autour de 46.32° . Enfin, le nitrure de carbone graphitique (C_3N_4), s'il est présent sous forme cristalline, montre des pics distincts autour de 2θ de 5.97° et 35.73° , apportant des indications supplémentaires sur la composition et la structure de l'échantillon.

III.3.4. Analyse par microscopie électronique à balayage de la surface du PPT (MEB), et analyse dispersive en énergie (EDS)

L'analyse MEB dans la Figure III.5, réalisée à l'aide de l'instrument Thermoscientific Prisma E. La morphologie du PPT a montré la présence des grains de taille hétérogène, avec une surface irrégulière et non poreuse, la forme de la surface apparaît comme des plis circulaires. L'analyse de EDS révèle les éléments chimiques à savoir le carbone (C), l'oxygène (O), l'azote (N), magnésium

(Mg), silicium (Si), phosphore (P), soufre (S), Potassium (K), calcium (Ca), et chlore (Cl), sont regroupés dans Tableau III.1.

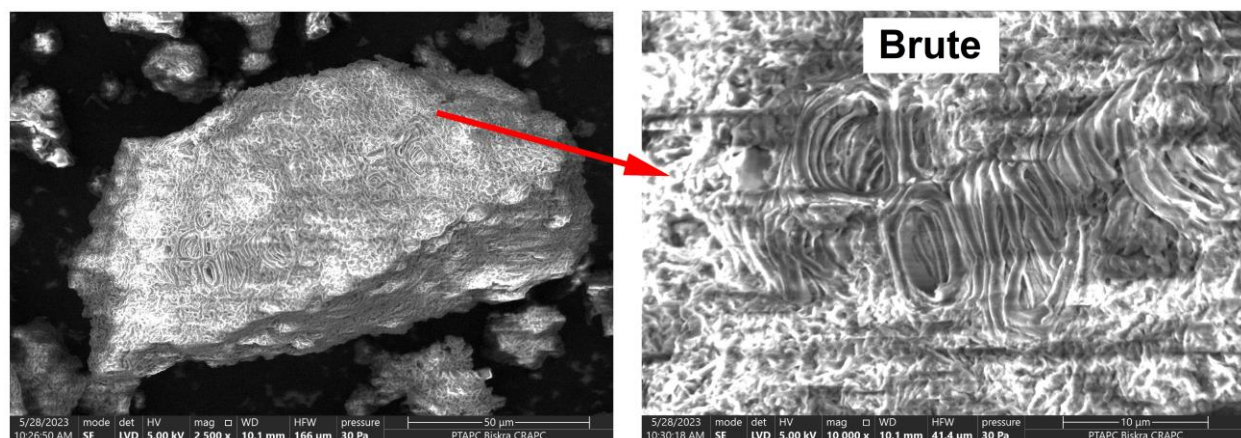


Figure III.5. Image MEB de PPT brute.

Tableau III.1: Les éléments chimiques de la surface de PPT brute.

Elément	C	O	N	Mg	Si	P	S	K	Ca	Cl
PPT (poids %)	16.16	26.22	37.74	1.55	0.27	0.33	2.09	3.86	5.77	6.01

III.3.5. Analyse BET de PPT brute

La surface est l'une des qualités d'adsorption les plus cruciales, en utilisant Micromeritics ASAP 2020 Plus. La Figure III.6 et le Tableau III.2 résume les résultats sur analyse de BET sur PPT.

Tableau III.2: Les résultats d'analyse BET de PPT brute

PPT brute	S_{BET}	Surface de Langmuir	Surface externe	Volume des pores	Taille des pores
Valeur	1.3967 m ² /g	2.7587 m ² /g	1.7743 m ² /g	0.001136 cm ³ /g	21.5846 nm

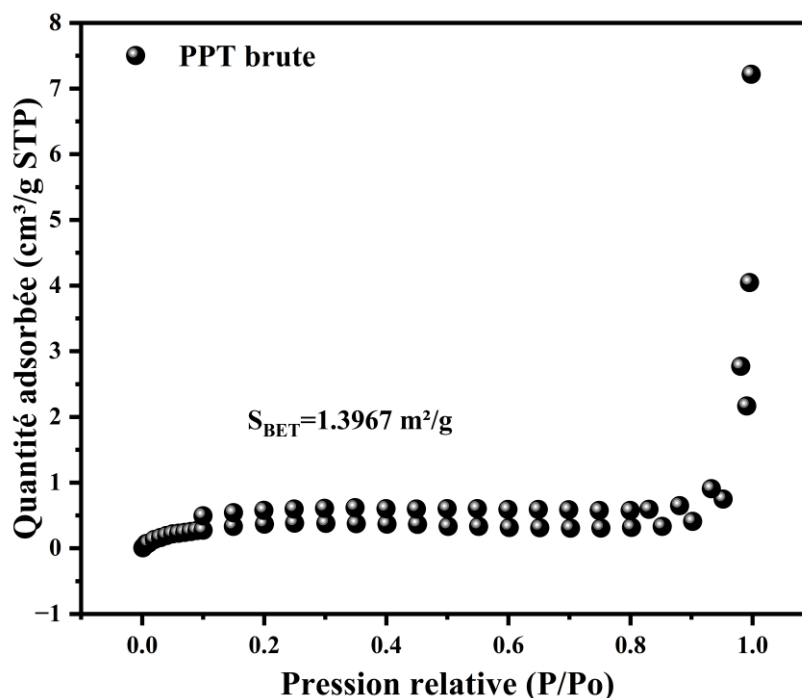


Figure III.6. Isotherme d'adsorption N₂ pour PPT brute.

L'analyse BET réalisée sur la PPT brute a révélé une surface spécifique de 1.3967 m²/g, un volume de pores de 0.001136 cm³/g et une taille moyenne des pores de 21.5846 nm. Ces valeurs indiquent une faible surface spécifique, potentiellement associée à la présence de mésopores ou de structures non poreuses. En comparant ces résultats avec des études similaires portant sur d'autres polymères ou matériaux adsorbants, on observe que la surface spécifique obtenue pour la PPT brute est relativement faible [13]. Par exemple, des matériaux comme les charbons actifs ou les matériaux nanostructures (tels que les nanotubes de carbone ou les matériaux mésoporeux) présentent typiquement des surfaces spécifiques bien plus élevées, dépassant souvent les 500 m²/g, ce qui les rend plus efficaces pour des applications nécessitant une adsorption élevée [14].

Cependant, la présence d'une taille de pores d'environ 21.5846 nm positionne la PPT brute dans la catégorie des mésopores (2–50 nm), ce qui peut être bénéfique pour des applications spécifiques telles que l'adsorption de molécules de taille intermédiaire. Cela pourrait également indiquer que la PPT brute possède des propriétés qui la rendent adaptée à des applications où des interactions de surface modérées sont suffisantes, comme l'adsorption de contaminants organiques dans l'eau ou des utilisations catalytiques modérées.

III.4. Préparation des PPT modifiés

III.4.1. Mode opératoire

À partir de la matière première brute issue de la plante de pomme de terre (PPT) préparée lors de l'étape précédente, des charbons actifs ont été élaborés par activation chimique. Pour cela, 5 g de matière brute ont été pesés puis immergés dans des solutions de ZnCl_2 , HCl et NaOH (45 ml, 0,5 M). La suspension a été agitée pendant 1 heure à température ambiante ($20 \pm 5^\circ\text{C}$). Après l'imprégnation, le mélange a été séché dans une étuve à $105 \pm 1^\circ\text{C}$ pendant 24 heures. La carbonisation a ensuite été effectuée dans un four à moufle à 600°C pendant 3 heures. Les charbons actifs obtenus ont été lavés plusieurs fois avec de l'eau distillée jusqu'à ce que le pH se situe entre 6 et 7. La Figure III.7 illustre les différentes étapes de la préparation du charbon actif.

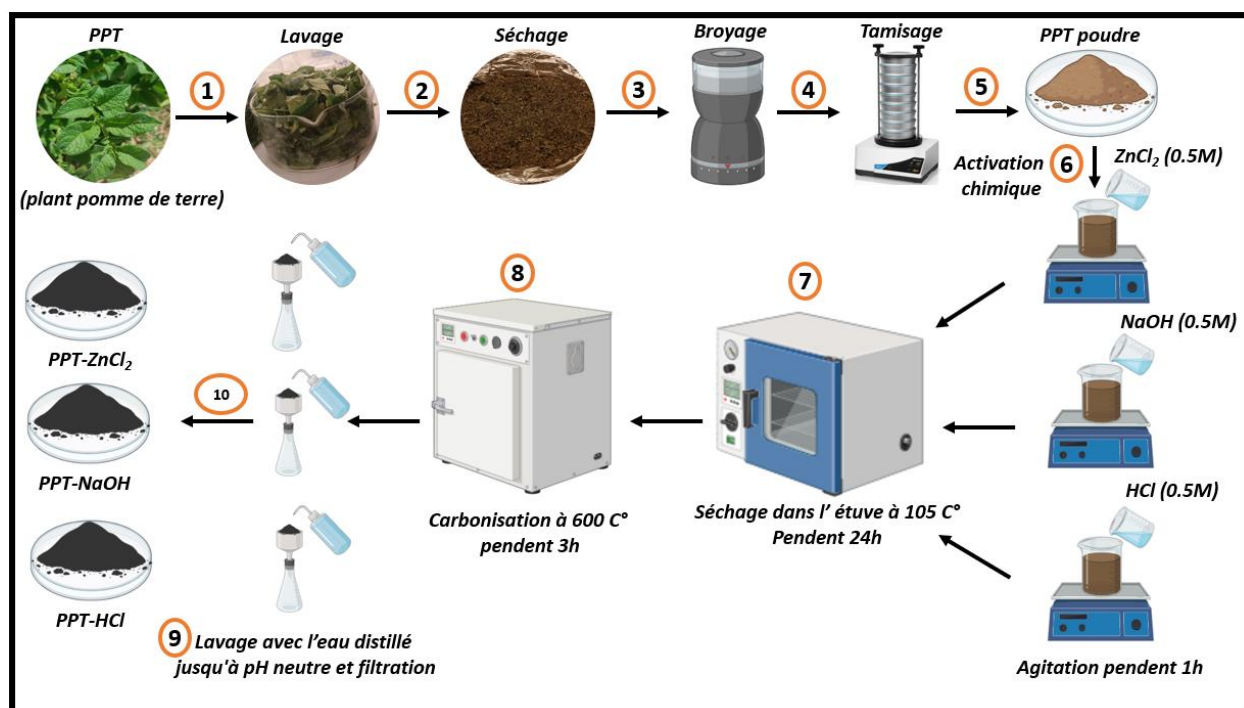


Figure III.7. Les étapes de préparation des charbons actifs.

III.5. Caractérisation des charbons actifs PPT- ZnCl_2 /PPT- NaOH /PPT- HCl

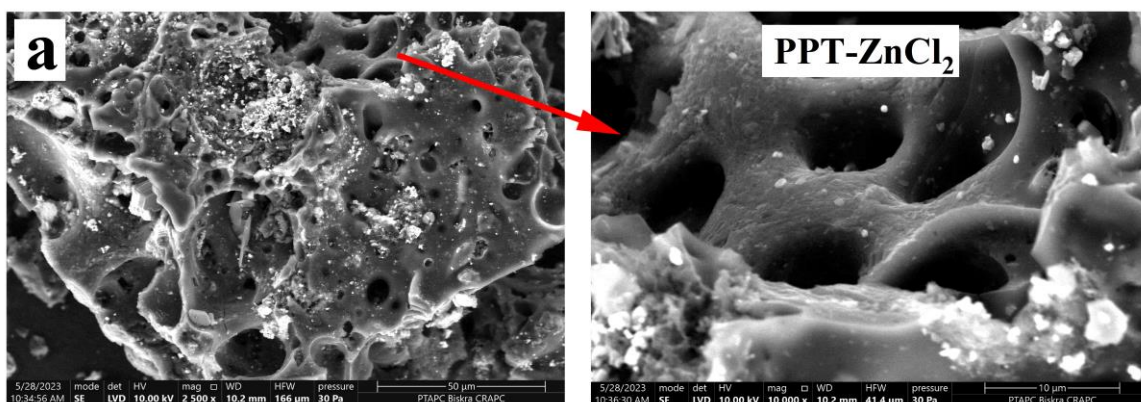
Plusieurs techniques physico-chimiques d'analyses de caractérisation, permettant la connaissance des propriétés de surface à l'extérieur et de l'intérieur des charbons actifs, telles que : l'analyse par microscopie électronique à balayage couplé à une sonde d'analyse dispersive en énergie (MEB/EDS), spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (IRTF), la diffraction des

rayons X (DRX), analyse et Mesure de Surface Spécifique par la méthode Brunauer, Emmett et Teller (BET).

III.5.1. Analyse par microscopie électronique à balayage de la surface des charbons actifs (MEB), et analyse dispersive en énergie (EDS)

❖ Les images de MEB des charbons actifs :

Les images de MEB montrent les 3 charbons actifs PPT-ZnCl₂, PPT-NaOH et PPT-HCl avant l'adsorption (Figure III.8). Chaque charbon a une forme de morphologie de surface, mais tous ont une porosité très développée par rapport à la matière première (PPT). Figure III.8.a, La morphologie du PPT-ZnCl₂ a montré la présence de cratères à la surface, avant l'adsorption à la suite du processus d'activation [15]. Ces cratères ont joué un rôle important dans l'amélioration de la surface après activation. Selon les recherches il est évident que la présence d'espèces de zinc pendant l'échantillonnage la préparation donne lieu à des « cratères » avec des murs rugueux et des surfaces qui ont des variations Tailles de pores, diamètres et espaces vides. Comme indiqué dans la Figure III.8.b, c qui a montré une amélioration de la surface est une référence à l'activation chimique avec NaOH et HCl, et a montré différentes tailles de pores pour PPT-NaOH et PPT-HCl pour l'adsorption au niveau de ces pores.



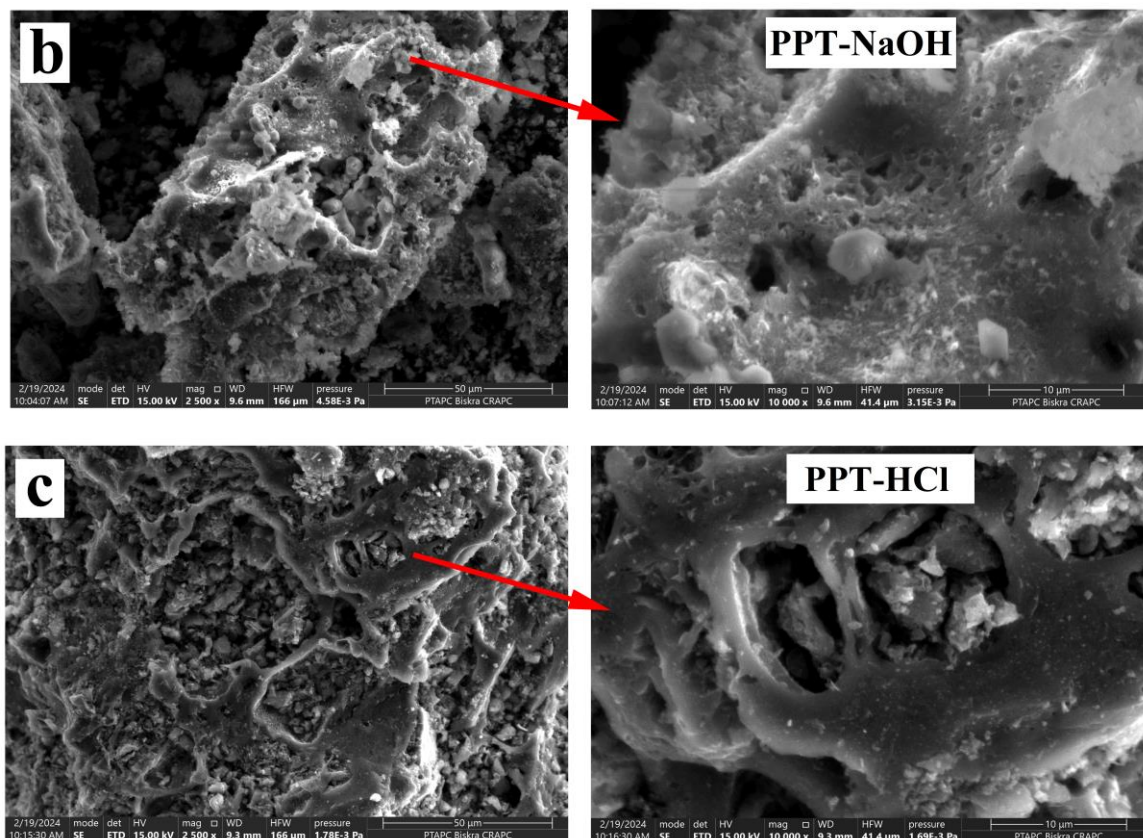


Figure III.8. Analyse de MEB des charbons actifs : (a) PPT-ZnCl₂, (b) PPT-NaOH, et (c) PPT-HCl.

❖ L'analyse EDS des charbon actifs :

Les résultats EDS des PPT modifiés sont donnés dans le Tableau III.3. La composition élémentaire se présente comme suit :

Tableau III.3: Les résultats d'analyse EDS des PPT modifiés.

Elément (poids %)	PPT-NaOH	PPT-HCl	PPT-ZnCl ₂
C	50.23	36.30	63.79
O	29.70	21.17	15.76
Zn	-	-	20.44
Na	3.01	-	-
Mg	2.87	4.26	-
P	1.36	6.14	-
Si	1.94	3.06	-
K	1	0.30	-

Ca	8.09	20.25	-
S	1.81	5.28	-
Cl	-	3.25	-

L'analyse par spectrométrie de dispersion d'énergie (EDS) des charbons actifs révèle des différences notables dans leur composition élémentaire selon l'agent chimique utilisé pour l'activation. Les résultats, présentés dans le Tableau III.3, montrent que le carbone (C) est le principal constituant des échantillons, avec une teneur particulièrement élevée dans l'échantillon activé avec ZnCl_2 (PPT- ZnCl_2), qui atteint 63.79 %. Cette teneur élevée suggère une meilleure rétention de la matière carbonée, probablement due à l'efficacité de ZnCl_2 à promouvoir une activation profonde. L'échantillon traité avec NaOH (PPT-NaOH) contient 50.23 % de carbone, tandis que l'activation par HCl (PPT-HCl) conduit à la plus faible teneur en carbone, soit 36.30 %, ce qui peut indiquer un effet différent sur la structure carbonée.

En ce qui concerne l'oxygène, la teneur varie également en fonction de l'agent chimique. PPT-NaOH présente la teneur en oxygène la plus élevée (29.70 %), ce qui peut être associé à la présence de groupes fonctionnels oxygénés favorisés par NaOH. En revanche, les échantillons PPT-HCl et PPT- ZnCl_2 montrent respectivement des valeurs de 21.17 % et 15.76 %, indiquant une réduction des composés oxygénés, notamment dans le cas de ZnCl_2 , connu pour éliminer les volatils pendant la carbonisation. L'échantillon PPT- ZnCl_2 se distingue également par la présence significative de zinc (20.44 %), confirmant l'imprégnation réussie de cet agent et laissant supposer des propriétés spécifiques de la surface activée.

L'échantillon activé avec NaOH contient 3.01 % de sodium, signalant que cet élément n'a pas été complètement éliminé après le processus de lavage et pourrait influencer sur la réactivité chimique. De plus, les concentrations de magnésium, phosphore, silicium, potassium, calcium, soufre et chlore varient entre les échantillons. PPT-HCl montre des niveaux élevés de calcium (20.25 %) et de phosphore (6.14 %), tandis que PPT-NaOH contient du magnésium (2.87 %) et du calcium (8.09 %). Ces éléments peuvent contribuer à modifier les propriétés de surface des charbons. L'absence de certains éléments dans PPT- ZnCl_2 et la présence de chlore (3.25 %) dans PPT-HCl révèlent des interactions spécifiques entre l'agent chimique et la matière première.

III.5.2. Analyse par spectroscopie infrarouge (FTIR)

La Figure III.9 présente le spectre FTIR des charbons actifs PPT-ZnCl₂, PPT-NaOH et PPT-HCl, enregistré dans la plage de 4000 à 400 cm⁻¹. Les résultats obtenus mettent en évidence les différents groupements fonctionnels présents.

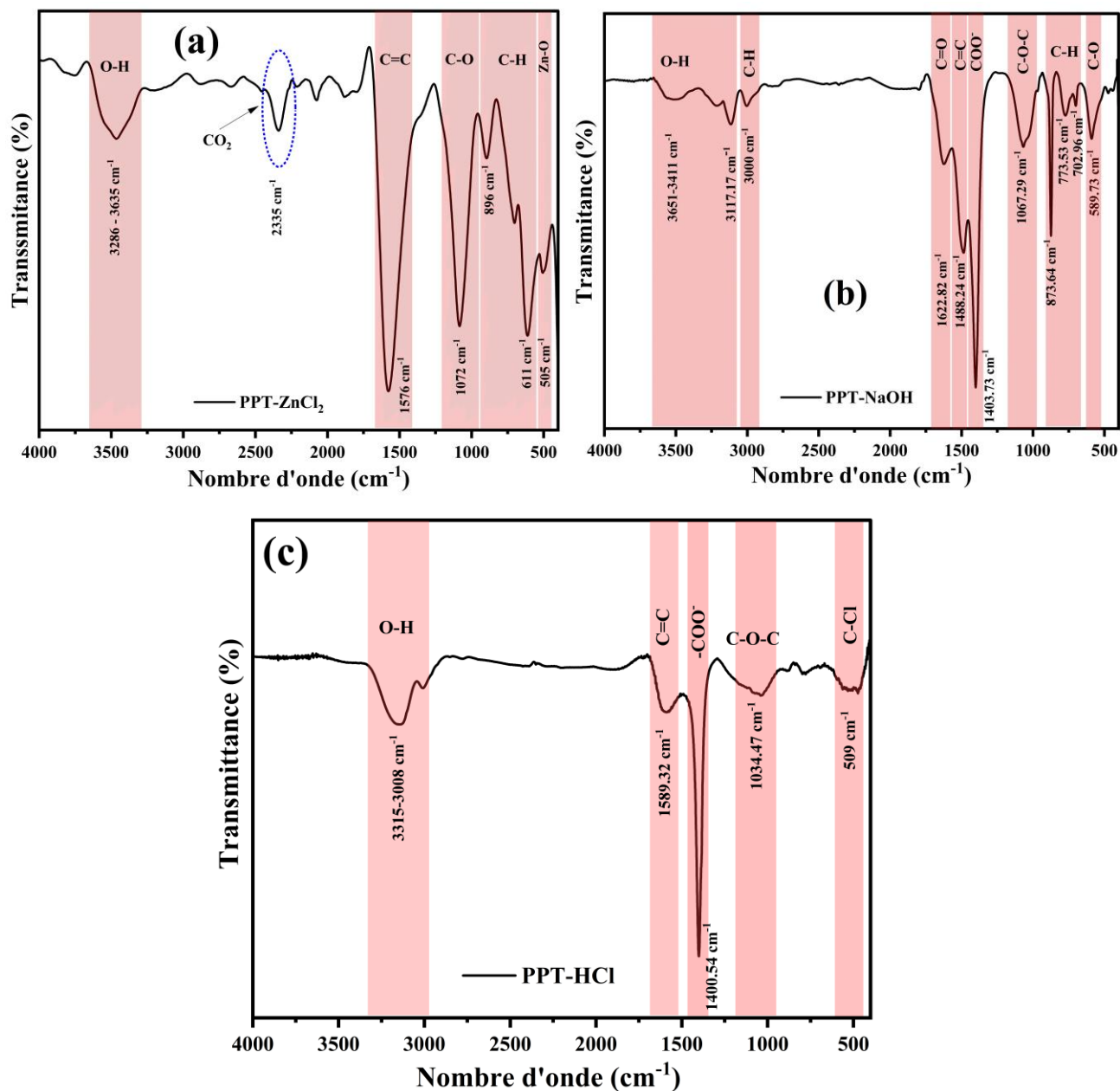


Figure III.9. Analyse de FTIR des charbons actifs : a) PPT-ZnCl₂, b) PPT-NaOH, et c) PPT-HCl.

Les spectres FTIR de PPT-ZnCl₂, PPT-NaOH, et PPT-HCl avant l'adsorption, les résultats de cette analyse sont présentés comme suit :

- **FTIR de PPT-ZnCl₂**

Les groupements hydroxyles (O-H) sont identifiés par une bande située entre 3286 et 3635 cm⁻¹, et la présence de dioxyde de carbone (CO₂) est indiquée par un petit pic à 2335 cm⁻¹ [16]. Un pic notable à 1576 cm⁻¹ correspond à des vibrations d'étirement C=C ou à des cycles aromatiques [17]. Phénols, groupes carboxyliques ou alcools, manifestent une vibration d'étirement asymétrique de la liaison C-O, associée à une bande à 1072 cm⁻¹ [18]. Les pics à 869 et 611 cm⁻¹ suggèrent des vibrations liées aux liaisons C-H [19], tandis que le pic à 505 cm⁻¹ révèle l'apparition de Zn-O [20].

- **FTIR de PPT-NaOH**

La bande située entre 3651 et 3411 cm⁻¹, ainsi qu'à 3117.17 cm⁻¹, indique une élongation de la liaison O-H liée à la cellulose [21]. Un petit pic à environ 3000 cm⁻¹ est généralement attribué aux vibrations d'étirement des liaisons C-H dans les groupes alkyles ou dans des structures aromatiques résiduelles du charbon activé. La faible intensité de ce pic suggère une présence limitée de ces groupes, typique après une activation forte par NaOH, qui favorise la formation de structures aromatiques et carbonées stables. Les bandes à 1622.82 et 1488.24 cm⁻¹ correspondent aux vibrations d'élongation C=O et C=C [22], respectivement. Un grand pic à 1403.73 cm⁻¹ est principalement associé aux groupes carboxylates (COO⁻) [23], formés lors de la déprotonation des acides carboxyliques sous l'effet du traitement alcalin. Le pic à 1067.29 cm⁻¹ indique des liaisons d'élongation C-O-C [10], tandis que les pics à 873.64, 773.53 et 702.96 cm⁻¹ représentent des vibrations de déformation des liaisons C-H [11]. Le pic à 589.73 cm⁻¹ témoigne de la présence de structures aromatiques complexes, et dans une moindre mesure, de liaisons C-O déformées.

- **FTIR de PPT-HCl**

Une bande entre 3315 et 3008 cm⁻¹ est associée aux liaisons O-H [24], tandis qu'un pic à 1589.32 cm⁻¹ représente l'élongation des liaisons C=C dans les structures aromatiques. Un pic marqué à 1400.54 cm⁻¹ peut être attribué aux vibrations de déformation symétriques des groupes carboxylates (COO⁻), et la bande à 1034.47 cm⁻¹ signale des liaisons d'élongation C-O-C [10]. Enfin, un pic à 509 cm⁻¹ pourrait correspondre aux vibrations des liaisons C-Cl, suggérant la présence de traces d'halogènes résultant de l'activation par HCl.

III.5.3. Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse DRX, illustrée par la Figure III.10, met en évidence les propriétés cristallines distinctes des différents échantillons de charbon actif préparés avec divers agents activateurs. Ces résultats permettent non seulement de caractériser la structure cristalline des échantillons mais aussi de comprendre l'interaction entre le matériau carboné et les composés formés pendant le processus d'activation.

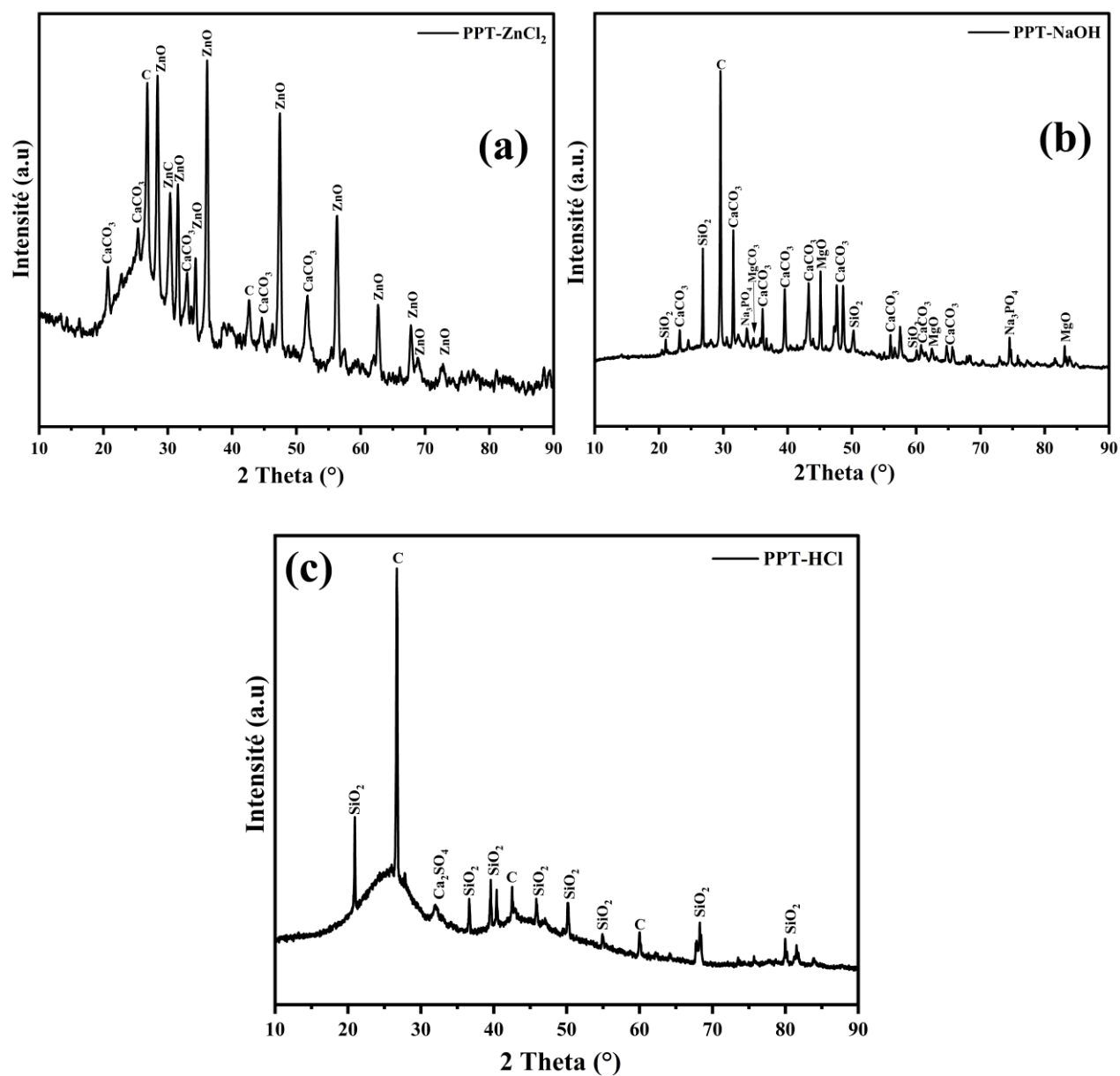


Figure III.10. DRX de PPT modifié : a) PPT-ZnCl₂, b) PPT-NaOH, et c) PPT-HCl.

- **PPT-ZnCl₂ :**

Les pics significatifs observés aux angles 2θ de $31,58^\circ$, $34,34^\circ$, $36,12^\circ$, $47,44^\circ$, $56,30^\circ$, $62,70^\circ$ et $67,78^\circ$ confirment la présence de ZnO. Ce phénomène résulte de la formation de Zn (OH)₂ à partir de l'agent activateur en milieu aqueux neutre et de sa décomposition à 600°C , menant à la création d'une hétérojonction ZnO/charbon actif. Cette hétérojonction est cruciale car elle pourrait favoriser des propriétés catalytiques améliorées, telles que l'adsorption de certains polluants ou la réactivité électrochimique, en raison de la présence de sites actifs supplémentaires [25]. L'apparition de pics de CaCO₃ suggère des interactions secondaires, probablement liées à des impuretés ou à des réactions avec le support carboné. La présence de graphite à $26,86^\circ$ et $42,65^\circ$ confirme la structure graphitique partielle, ce qui pourrait influencer la conductivité électrique et la stabilité thermique du matériau.

- **PPT-NaOH :**

L'intensité notable du pic à $2\theta = 29,55^\circ$ attribuée au graphite indique une forte cristallinité carbonée, ce qui pourrait expliquer des propriétés adsorbants spécifiques. Les multiples pics de CaCO₃ révèlent une possible précipitation en phase solide, suggérant que l'agent basique favorise la formation de composés carbonatés pendant l'activation. La présence de SiO₂, identifiée par des pics à $21,12^\circ$, $26,79^\circ$, $50,25^\circ$ et $60,08^\circ$, est intéressante car elle peut indiquer une incorporation de silicates qui pourraient agir comme stabilisants de la structure ou modulateurs des propriétés de surface. La détection de Na₃PO₄ et de MgO aux angles mentionnés peut être le résultat d'une réaction avec l'agent alcalin, conduisant à des modifications structurelles ayant des implications pour la capacité d'adsorption et la stabilité chimique.

- **PPT-HCl :**

L'identification du graphite aux angles $26,71^\circ$, $42,54^\circ$ et $59,99^\circ$ confirme la nature carbonée de l'échantillon. Cependant, la présence de Ca₂SO₄ à $2\theta = 31,99^\circ$ peut être attribuée à une interaction chimique lors de l'activation acide, qui pourrait influencer la porosité et l'affinité pour certains adsorbats. Les nombreux pics associés à la SiO₂ indiquent que le processus d'activation a pu incorporer ou révéler des phases silicatées, contribuant potentiellement à la résistance thermique et à la modification des sites de surface actifs.

Ces résultats montrent que l'agent activateur utilisé influence de manière significative la composition minérale et la structure cristalline des charbons actifs. La présence de phases comme ZnO, CaCO₃ et SiO₂, ainsi que la cristallinité du graphite, modifie les propriétés adsorbants et les

applications potentielles de ces matériaux. Par exemple, l'hétérojonction ZnO/charbon actif pourrait être explorée pour des applications catalytiques avancées ou des dispositifs de stockage d'énergie.

III.5.4. Analyse de BET

L'utilisation d'agents activateurs joue un rôle crucial dans la détermination des propriétés de surface des charbons actifs, influençant directement la surface spécifique, le volume des pores et la taille des pores. L'analyse BET effectuée sur le charbon actif PPT-ZnCl₂ est illustré dans la Figure III.11 suivantes.

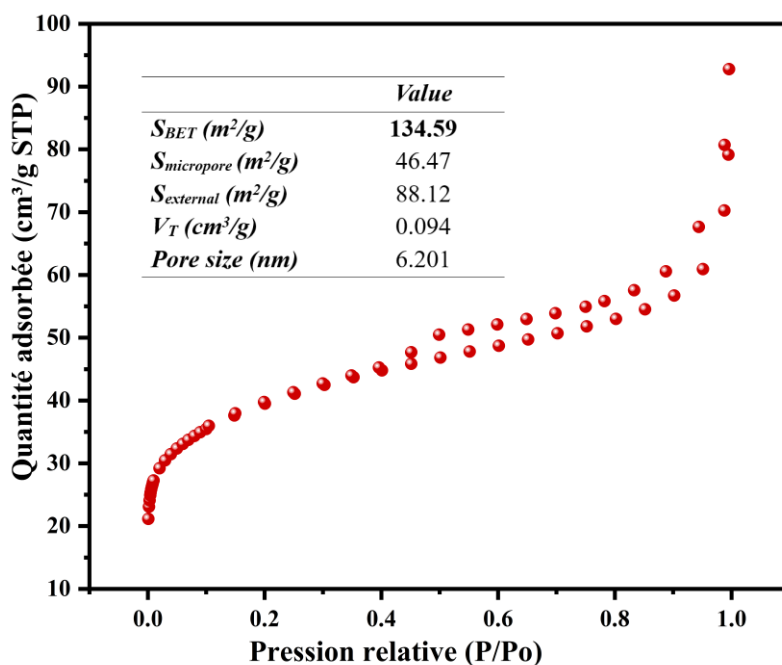


Figure III.11. Analyse de BET pour déterminer la surface spécifique de PPT-ZnCl₂.

L'isotherme d'adsorption-désorption de PPT-ZnCl₂ de type II avec des boucles d'hystérésis de type H3 [26], indiquant la présence de mésopores dans le charbon actif. L'activation chimique du charbon actif avec ZnCl₂ a un effet significatif sur ses propriétés d'adsorption, comme le montrent les résultats de l'analyse BET. Contrairement au charbon actif brut, l'activation par ZnCl₂ entraîne une augmentation notable de la surface spécifique, atteignant 134.59 m²/g, et du volume des pores à 0.094099 cm³/g, tout en réduisant la taille moyenne des pores à 6.201 nm. Ces changements indiquent que l'agent activateur ZnCl₂ favorise la formation d'une structure poreuse développée, principalement composée de mésopores et de micropores. Le mécanisme sous-jacent à cette activation repose sur la déshydratation et la réorganisation des chaînes carbonées, créant de

nouveaux sites d'adsorption et des cavités au sein de la matrice. Ainsi, l'utilisation de ZnCl_2 permet d'optimiser les propriétés de surface du charbon actif, le rendant particulièrement efficace pour l'adsorption de molécules de taille intermédiaire et les applications de purification et de filtration.

III.5.5. Le pH du point zéro charge (pH_{pzc})

La technique employée pour déterminer le pH_{pzc} est dérivée des recherches menées par Lopez-Ramon et al [27]. Pour déterminer ce point pour chaque adsorbant "PPT- ZnCl_2 ", "PPT-NaOH", et "PPT-HCl" ont à suivre les étapes suivantes :

- ❖ Préparation des solutions aqueuses contenant du NaCl à une concentration de 0,01 M.
- ❖ Le pH initial de chaque solution est étalonné par addition de NaOH ou de HCl et évalué à l'aide d'un pH-mètre.
- ❖ Une quantité de 1g/L de chaque adsorbant est mise en contact avec 100 ml de ces solutions ajuster.
- ❖ Les mélanges ont été maintenus sous agitation pendant une durée de 24 heures à température ambiante ($20 \pm 5 \text{ C}^\circ$).
- ❖ A la fin de cette expérience, chaque échantillon est filtré à l'aide d'une pompe vide équipée d'un filtre de $0,22 \mu\text{m}$, suivie d'une autre mesure du pH final.
- ❖ D'après les résultats ont à tracer une courbe de $f(\text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{initiale}})$ en fonction de $\text{pH}_{\text{initiale}}$:

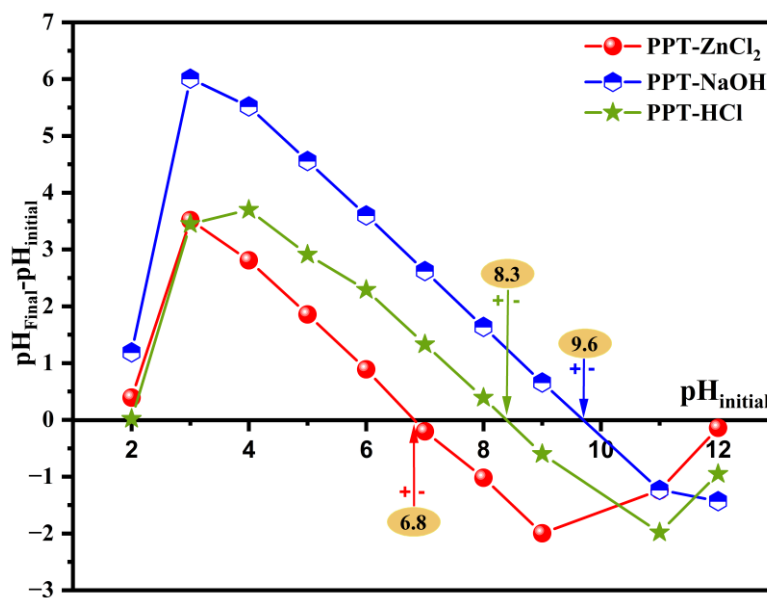


Figure III.12. Le pH du point zéro charge (pH_{pzc}) de chaque adsorbant.

La surface du charbon actif subit des changements importants lors de tests du pH à charge zéro, ce qui est crucial pour comprendre ses caractéristiques de charge de surface dans les environnements aqueux, qui influençant son interaction avec les ions en solution. Cette analyse révèle la nature amphotère des surfaces de charbon actif, où les fonctionnalités acides et basiques coexistent, affectant leur distribution de charge en fonction du pH environnant. Les charbons actifs possèdent des groupes de surface acides et basiques, ce qui conduit à des états de charge variables en fonction du pH de la solution. pH_{pzc} varie en fonction de la méthode d'activation du charbon, au fur et à mesure de l'apparition des résultats.

Les résultats montrent un pH_{pzc} : 6.8, 8.3, et 9.6 pour PPT- ZnCl_2 , PPT- NaOH , et PPT- HCl respectivement. La figure 5.1 montre les pH_{pzc} des supports où la charge de surface est zéro. Quand $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ la charge extérieure de l'adsorbant est positive, et quand $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ la surface devient négative [28], ce qui fait une affinité entre les polluants, cationiques sur la surface carbone négative et anioniques sur la surface carbone positive.

III.6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié la caractérisation du charbon actif à base de plant de pomme de terre (PPT) activé avec différents agents chimiques : le chlorure de zinc (ZnCl_2), l'hydroxyde de sodium (NaOH) et l'acide chlorhydrique (HCl), nommés respectivement PPT- ZnCl_2 , PPT- NaOH et PPT- HCl .

- ✚ L'objectif était d'évaluer les propriétés physiques et chimiques de ces charbons actifs à l'aide de techniques telles que la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la diffraction des rayons X (DRX) et l'analyse de surface Brunauer-Emmett-Teller (BET).
- ✚ Les résultats de la FTIR ont révélé la présence de groupes fonctionnels essentiels aux processus d'adsorption, tels que les structures hydroxyles, carbonyles et aromatiques, indiquant une chimie de surface propice à l'adsorption de divers polluants.
- ✚ L'analyse DRX a démontré l'influence significative des méthodes d'activation sur la cristallinité des échantillons.
- ✚ L'analyse BET a révélé que la surface spécifique variait considérablement selon l'agent d'activation utilisé, affectant ainsi l'efficacité d'adsorption.
- ✚ Enfin, l'étude du pH_{pzc} (point de charge zéro) a fourni des informations cruciales sur la chimie de surface et les interactions avec différents adsorbats dans diverses conditions environnementales.

Reference bibliographique

1. <https://gifex.com/fr/fichier/quelles-sont-les-communes-de-la-wilaya-d-el-oued/>
2. Fekaouni. a, varol. e. A, henini. G, un. u. T, laidani. y. (2024). Activated carbon prepared from softwood lignocellulosic biomass–opuntia ficus indica cords to remove an anionic dye. *Cellulose chemistry & technology*, 58.
3. Vieira. S. S, Magriotis. Z. M, Santos. N. A, das Gracias Cardoso. M, Saczk. A. A. (2012). Macauba palm (*Acrocomia aculeata*) cake from biodiesel processing: an efficient and low cost substrate for the adsorption of dyes. *Chemical Engineering Journal*, 183, 152-161.
4. Ram. V. R, Ram. P. N, Khatri. T. T, Vyas. S. J, Dave. P. N. (2014). Thermal analytical characteristics by TGA-DTA-DSC analysis of *Carica papaya* leaves from Kachchh. *International Letters of Natural Sciences*, 21.
5. Prasad. B, Goswami. R, Mishra. A, Gill. F. S, Juyal. S, Asrani. A, Zaitsev. I. (2024). Assessment of carbonized himalayan chir pine biomass as an eco-friendly adsorbent for effective removal of industrial dyes. *Scientific Reports*, 14(1), 15694.
6. Deniz. F, Kepekci. R. A. (2016). Dye biosorption onto pistachio by-product: A green environmental engineering approach. *Journal of Molecular Liquids*, 219, 194-200.
7. Barka. N, Ouzaouit. K, Abdenbouri. M, El Makhfouk. M. (2013). Dried prickly pear cactus (*Opuntia ficus indica*) cladodes as a low-cost and eco-friendly biosorbent for dyes Engineers. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 44(1), 52-60.
8. Pavan. F. A, Lima. E. C, Dias. S. L, Mazzocato. A. C. (2008). Methylene blue biosorption from aqueous solutions by yellow passion fruit waste. *Journal of hazardous materials*, 150(3), 703-712.
9. Pavan. F. A, Camacho. E. S, Lima. E. C, Dotto. G. L, Branco. V. T, Dias. S. L. (2014). Formosa papaya seed powder (FPSP): preparation, characterization and application as an alternative adsorbent for the removal of crystal violet from aqueous phase. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(1), 230-238.
10. N.Gubta. A. K. Kushwaha, M. C. Chattopadhyaya. (2016). " Application of potato (*Solanum tuberosum*) plant wastes for the removal of methylene blue and malachite green dye from aqueous solution", *Arabian Journal of Chemistry* , Vol.9, pp.707-716.
11. M. Lotfi, "Cours de Spectroscopie IR".

12. Benkartoussa, M., & Arris, S. (2021). *Utilisation de bio-sorbants dans l'adsorption de plus d'un polluant* (Doctoral dissertation, Université Constantine 3 Salah Boubnider, Faculté de génie des procédés pharmaceutiques).
13. N. H. Aydin, Y. Bulut, Y. Cigdem. (2008). Removal of copper (II) from aqueous solution by adsorption onto low-cost adsorbent. *Journal of Environment Management*, Vol.87, pp.37-45.
14. Obreja. V. V. (2008). On the performance of supercapacitors with electrodes based on carbon nanotubes and carbon activated material—A review. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 40(7), 2596-2605.
15. Dos Reis GS, Guy .M, Mathieu. M, Jebrane. M, Lima. EC, Thyrel. M, Dotto. GL, Larsson. SH. (2022). A comparative study of chemical treatment by $MgCl_2$, $ZnSO_4$, $ZnCl_2$, and KOH on physicochemical properties and acetaminophen adsorption performance of biobased porous materials from tree bark residues. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 642:128626.
16. Ni. X, Sun. X, Xu. Y, Xu. D. (2022). A green and facile synthesis of nosean composite from coal fly ash for optimizing rhodamine B adsorption using response surface methodology. *J Mol Liq*, 359:119262.
17. Nazir. R, Khan. M, Rehman. RU, Shujah. S, Khan. M, Ullah. M, Zada. A, Mahmood. N, Ahmad. I. (2020). Adsorption of selected azo dyes from an aqueous solution by activated carbon derived from *Monothea buxifolia* waste seeds. *Soil Water Res*, 15(3):166–172.
18. Da Silva. W. L, Muraro. P. C. L, Pavoski. G, Espinosa.D. C. R, Dos Santos. J. H. Z. (2022). Preparation and characterization of biochar from cement waste for removal of rhodamine B dye. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 24(4), 1333-1342.
19. Rouahna. N, Salem. DB, Bouchareb. I, Nouioua. A, Ouakouak. A, Fadel. A, Hamdi. N, Boopathy. R. (2023). Reduction of crystal violet dye from water by pomegranate peel-derived efficient biochar: influencing factors and adsorption behaviour. *Water Air Soil Pollut*, 234(5):324.
20. Da Silva. WL, Muraro. PCL, Pavoski. G, Espinosa. DCR, dos. Santos. JHZ. (2022). Preparation and characterization of biochar from cement waste for removal of rhodamine B dye. *J Mater Cycles Waste Manag*, 24(4):1333–1342.

21. Akar. E, Altinişik. A, Seki. Y. (2013). Using of activated carbon produced from spent tea leaves for the removal of malachite green from aqueous solution. *Ecological Engineering*, 52, 19-27.
22. Foo. K. Y, Hameed. B. H. (2012). Textural porosity, surface chemistry and adsorptive properties of durian shell derived activated carbon prepared by microwave assisted NaOH activation. *Chemical engineering journal*, 187, 53-62.
23. Islam. M. A, Ahmed M. J, Khanday. W. A, Asif. M, Hameed. B. H. (2017). Mesoporous activated carbon prepared from NaOH activation of rattan (*Lacosperma secundiflorum*) hydrochar for methylene blue removal. *Ecotoxicology and environmental safety*, 138, 279-285.
24. Dixit. U, Singh. K, Mohan. S, Singh. A. K, Kumar. A. (2024). Surface activity, mechanisms, kinetics, and thermodynamic study of adsorption of malachite green dye onto sulfuric acid–functionalized *Moringa oleifera* leaves from aqueous solution. *Environmental Monitoring and Assessment*, 196(1), 78.
25. Al-Hazeef. M. S, Aidi. A, Hecini. L, Osman. A. I, Hasan. G. G, Althamthami. M, Rooney. D. W. (2024). Valorizing date palm spikelets into activated carbon-derived composite for methyl orange adsorption: advancing circular bioeconomy in wastewater treatment—a comprehensive study on its equilibrium, kinetics, thermodynamics, and mechanisms. *Environmental Science and Pollution Research*, 31(38), 50493-50512.
26. Thommes. M, Kaneko. K, Neimark. AV, Olivier. JP, Reinoso. FR, Rouquerol. J, Sing. KSW. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl Chem*, 87(9–10):1051–1069.
27. M. V. Lopez Ramon, F. Stoeckli, C. Moreno Castilla, F. Carrasco Marin. (1999) " On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques", *Carbon*, Vol.37, No.8, pp.1215-1221.
28. M. Khormaei, B. Nasernejed , M. Edris. (2007). Copper bio sorption from aqueous solution by Sour orange residu. *Journal of Hazardous Material*, Vol.149, pp.269 –274.

Chapitre IV :
Etude de l'adsorption
de Rhodamine b sur les
charbons actifs
préparés

IV.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'adsorption de Rhodamine B (RhB) synthétique sur les trois charbons actifs préparé à partir de plants pomme de terre (PPT), activé par voie chimique avec : ZnCl_2 (PPT- ZnCl_2), NaOH (PPT- NaOH) et HCl (PPT- HCl) suivi par carbonisation dans 600°C pendant 3heurs. A cet égard, l'influence de différents paramètres opératoires sur le rendement et la capacité d'élimination de ce colorant tels que : le temps de contact, le pH initial de la solution, la masse de l'adsorbant, la concentration initiale en colorant, et la force ionique a été examinée.

Les résultats expérimentaux obtenus ont été exploités afin de déterminer d'une part les isothermes d'adsorption par l'application des modèles : Langmuir, Freundlich, et Temkin. Afin de comprendre le mécanisme d'adsorption de Rhodamine B sur chaque adsorbant, on appliquera aux données expérimentales des modèles cinétiques comme : le pseudo-premier ordre (PFO), le pseudo-second-ordre (PSO), et Elovich. Nous terminons cette partie de l'étude en étudiant la possibilité de réutiliser le charbon actif pendant plusieurs cycles, ainsi que son recyclage, et leur effet sur le taux d'adsorption de Rhodamine b (RhB). Enfin, l'étude de l'adsorption de Rhodamine b (RhB), pour choisir le meilleur charbon qui va être utilisé dans le reste du travail (l'application de photocatalyse sous l'irradiation solaire).

IV.2. Le Rhodamine b

IV.2.1. Préparation de Solution

Rhodamine B (RhB), est un composé chimique de formule moléculaire $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3$ et d'une masse molaire de $479,02 \text{ g/mol}$. Il provient de la société Biochem Chemopharma. De plus, RhB a une longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{max}) de 554 nm [1]. La solution mère de colorant (RhB) avec une concentration de 500 mg/L a été préparée en dissolvant $0,5 \text{ g}$ de colorant dans 1 L d'eau distillée. La courbe d'étalonnage a été déterminée dans le domaine des concentrations du colorant allant de 0 à 10 mg/L . Les mesures d'absorbance des solutions colorées sont effectuées à une longueur d'onde (λ_{max}) de 554 nm . Les résultats obtenus sont représentés par la Figure IV.1.

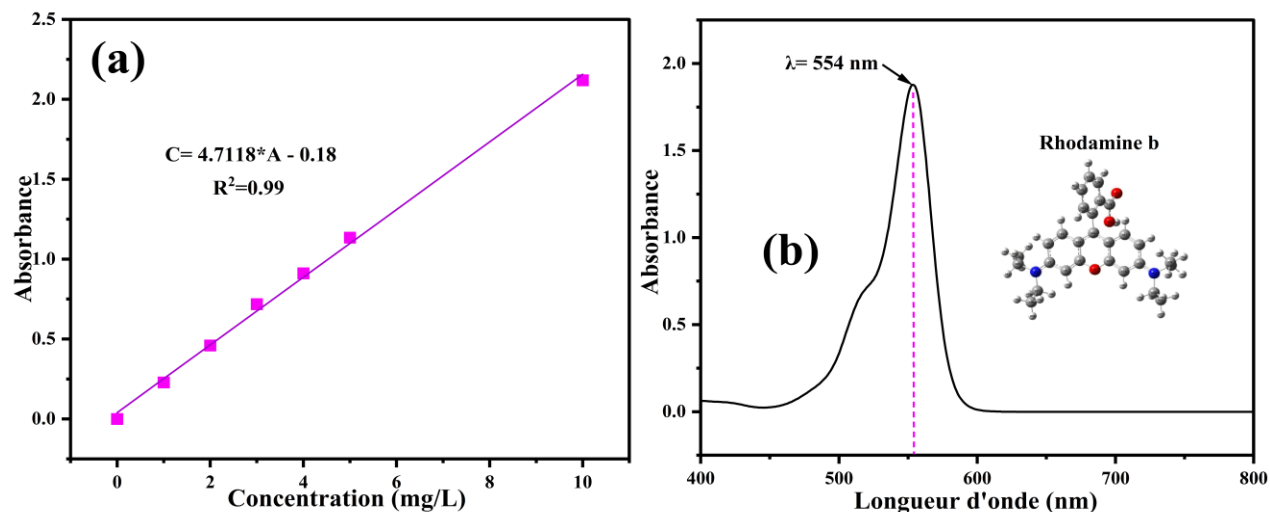


Figure IV.1. a) Courbe d'étalonnage du colorant RhB, et b) Uv-Visibe spectre d'absorption du RhB.

IV.2.2. Propriétés physique et chimiques de RhB

Les propriétés physiques et chimiques de la Rhodamine B sont regroupées dans le tableau IV.1 [2] :

Formule brute	$C_{28}H_{31}ClN_2O_3$
Nomenclature	Chlorure de [9-(2-carboxyphényl)-6-diéthylamino-3-xanthénylidène]-diéthylammonium
Structure	
Masse molaire	$479,01 \pm 0,028 \text{ g/mol}$
T° fusion	210-211 °C
Solubilité	50 g.L ⁻¹ à 20 °C dans l'eau
Masse volumique	0,79 g.cm ⁻³
Odeur	Inodore
Absorption maximale	553 nm
Classification	Xanthène
Aspect	Cristaux verts sombres

IV.3. Etude des paramètres opératoires sur l'adsorption du RhB

Les études d'adsorption utilisant un dosage d'adsorbant de 1 g/L des charbons actifs (PPT-ZnCl₂ / PPT-NaOH / PPT-HCl) ont été réalisées dans 100 mL de solution RhB ($C_0=20$ mg/L, $pH_0=6,3$, $T=20\pm5$ °C) avec l'agitation magnétique. Par la suite, un filtre seringue avec une taille des pores de 0,22 μ m a été utilisé pour séparer les échantillons des charbons actifs et de solution RhB. Un spectrophotomètre appelé photoLab DR 6000 UV-VIS a été utilisé pour mesurer une concentration résiduelle de RhB à une longueur d'onde de $\lambda=554$ nm.

IV.3.1. Effet du temps de contact et l'étude de la cinétique d'adsorption du RhB

Les essais d'adsorption ont été réalisés sous l'agitation magnétique, en mettant en contact 100 mL d'une solution de RhB ($C_0=20$ mg/L, $pH_0=6,3$, $T=20\pm5$ °C, $m_{(adsorbant)}=1$ g/L). Le temps d'agitation a été varié entre 0 à 180 min, les résultats obtenus dans la Figure IV.2. Ces résultats ont montré l'équilibre de l'adsorption du RhB. Les charbons actifs PPT-ZnCl₂, PPT-NaOH a été atteinte en 120 min, et pour PPT-HCl a été atteint après 90 min. L'efficacité d'élimination du RhB était de 98.95 %, 96.1 % et 86.65 % en utilisant PPT-ZnCl₂, PPT-NaOH, et PPT-HCl respectivement. Cette adsorption rapide au moment du contact initial peut être attribuée à la disponibilité d'un grand nombre de sites de surface pour l'adsorption dans les étapes initiales et après le temps, l'adsorption devient plus faible en raison du ralentissement de la propagation de la RhB dissoute pour remplir les sites actifs [3,4].

Les données cinétiques ont été simulées en utilisant les modèles non linéaires de Pseudo-premier ordre (PFO), Pseudo-second ordre (PSO), Elovich (Figure IV.2). Les résultats regroupés dans le tableau IV.2.

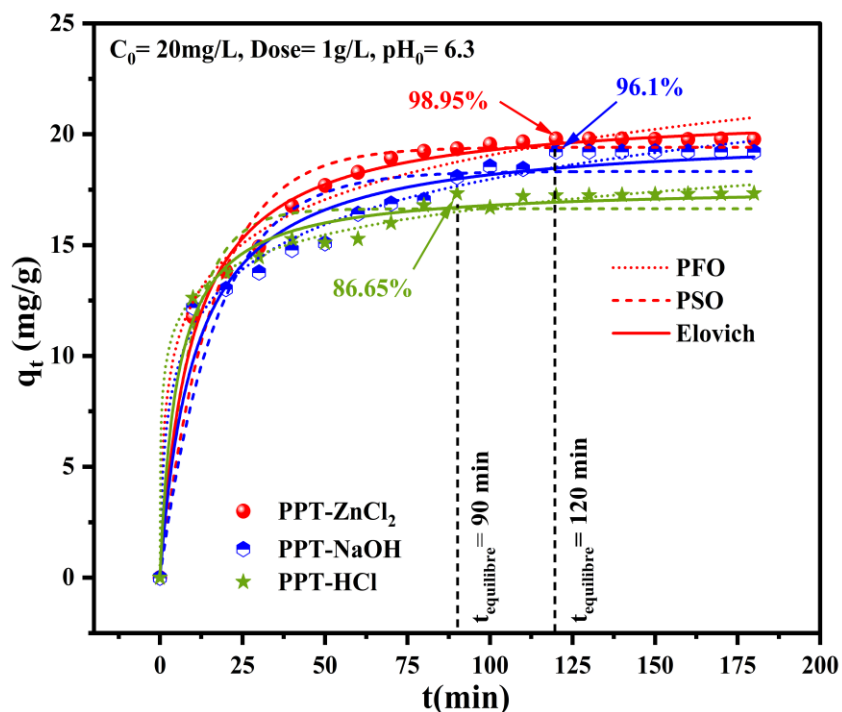


Figure IV.2. Effet du temps de contact et les modèles cinétiques de l'adsorption de RhB sur le PPT modifié.

Les données expérimentales de l'adsorption de RhB sur chaque adsorbant testé en fonction du temps et selon les valeurs du coefficient de corrélation R^2 , les données cinétiques sont regroupées dans le tableau IV.2. Alors, on peut conclure que l'équation PSO est le modèle approprié qui décrit la cinétique d'adsorption RhB sur PPT-ZnCl₂, ce résultat est cohérent avec les études précédentes [5-7]. Le modèle d'Elovich pourrait décrire la diffusion des adsorbants à l'interface d'adsorption de PPT-HCl et de PPT-NaOH. Il convient aux processus de réaction dans lesquels l'énergie des sites actifs varie considérablement et peut révéler une adsorption irrégulière sur la surface de l'adsorbant ignorée par d'autres types de modèles [8].

Tableau IV.2. Présenté les valeurs des paramètres des modèles cinétiques d'adsorption.

Modèle	Paramètre	Unité	Valeur		
			PPT-ZnCl ₂	PPT-NaOH	PPT-HCl
PFO	q_e	mg/g	19.41	18.32	16.63
	K_1	l/min	0.063	0.058	0.11
	R^2	-	0.967	0.901	0.946
PSO	q_e	mg/g	21.12	20.09	17.67
	K_2	g/mg min	0.0052	0.0047	0.0108
	R^2	-	0.992	0.963	0.984
Elovich	α	mg/g min	20.91	12.97	223.77
	β	g/mg	0.345	0.3386	0.565
	R^2	-	0.983	0.988	0.993

IV.3.2. Effet de la concentration initiale en RhB

L'effet de la concentration initiale en RhB sur le processus d'adsorption a été étudié en solutions synthétiques de RhB, en faisant varier la concentration initiale de 5 à 200 mg/L en présence de 1 g/L d'adsorbant dans 100 ml de solution de RhB.

Les résultats (Voir la Figure IV.3) indiquent que l'élimination du RhB (%) par adsorption sur les PPT modifié diminue avec l'augmentation de la concentration initiale de RhB, pour PPT-ZnCl₂, PPT-NaOH et PPT-HCl, l'efficacité diminue jusqu'à 56.4%, 34.38 et 32.05% respectivement. A faible concentration, un grand nombre de sites d'adsorption disponibles sur la surface de PPT modifié, cela rend l'adsorption du RhB sur la surface du charbon actif facile à fournir à ces sites. Cependant, à des concentrations initiales du RhB plus élevées, la compétition des molécules RhB pour les sites d'adsorption de l'adsorbant devient importante. Des recherches antérieures l'ont confirmé [4,5,9], l'effet de la concentration initiale du facteur RhB dépend de la relation immédiate entre la concentration du RhB et les sites de liaison disponibles sur une surface d'adsorbant.

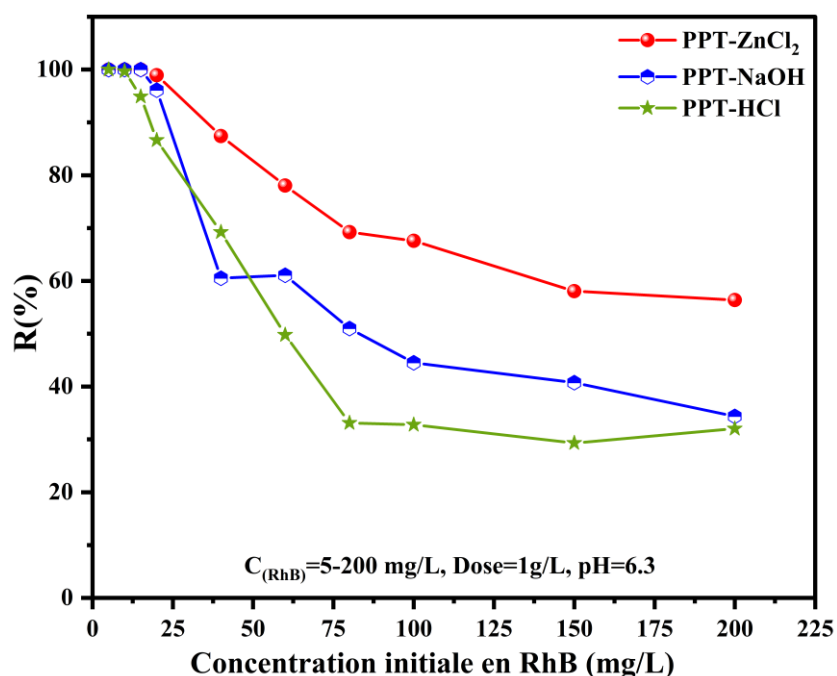


Figure IV.3. Influence de concentration initiale sur l'adsorption de RhB ($C_0 = 5-200$ mg/L, dose de l'adsorbant = 1 g/L, pH=6.3).

IV.3.3. Effet de la dose de l'adsorbant

L'effet de la dose de chaque adsorbant PPT modifié (de 0.5 g /L à 4 g/L) sur l'élimination de RhB a été étudié et les résultats sont présentés dans la Figure IV.4. Selon les résultats obtenus, on peut remarquer que le pourcentage d'élimination de RhB augmente avec la dose de l'adsorbant (Figure IV.4 (a)), par contre la capacité d'adsorption de RhB diminue avec l'augmentation de la dose d'adsorbant (de 0.5 g /L à 4 g/L) (Figure IV.4 (b)).

Cette diminution pourrait également s'expliquer par l'insaturation des sites d'adsorption. Des résultats similaires ont été obtenus par Lu et al ; Geng et al [8,10]. Ces résultats montrent que pour une augmentation de chaque dosage d'adsorbant, les sites adsorbants disponibles par rapport aux molécules de RhB et donc l'adsorption s'affaiblit, et également du taux de transfert de matière du RhB à la surface des adsorbants, cela signifie que la quantité de colorant adsorbée par unité de masse d'adsorbant a sa limite avec le dosage d'adsorbant.

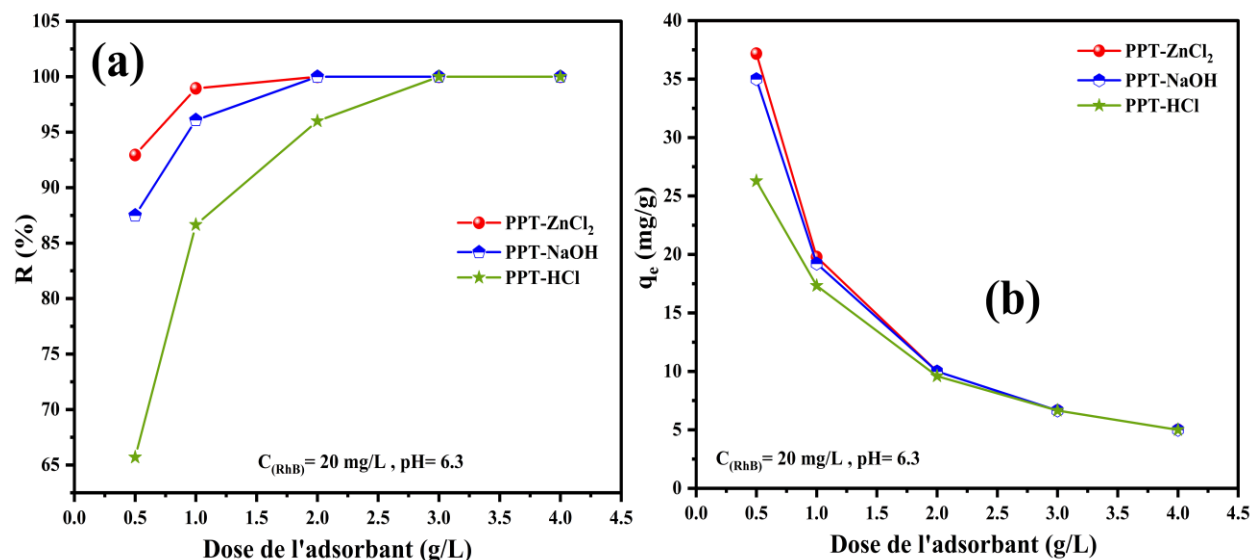


Figure IV.4. Effet de la dose de PPT modifié sur: a) le rendement d'élimination du RhB, et b) la capacité d'adsorption ($C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 6.3$, dose de l'adsorbant = 0.5 g/L à 4 g/L).

IV.3.4. Etude de l'isotherme d'adsorption du RhB

L'isotherme d'adsorption a été étudiée pour décrire la distribution des RhB à l'interface adsorbant-adsorbat. Les données isothermes ont été simulées en utilisant les modèles non linéaires de Langmuir, de Freundlich et de Temkin (Figure IV.5).

La technique d'optimisation non linéaire a été appliquée pour calculer les paramètres d'adsorption à partir de ces modèles (Tableau IV.3). Les valeurs R^2 pour les trois modèles ont indiqué un bon ajustement entre les données expérimentales et les modèles testés.

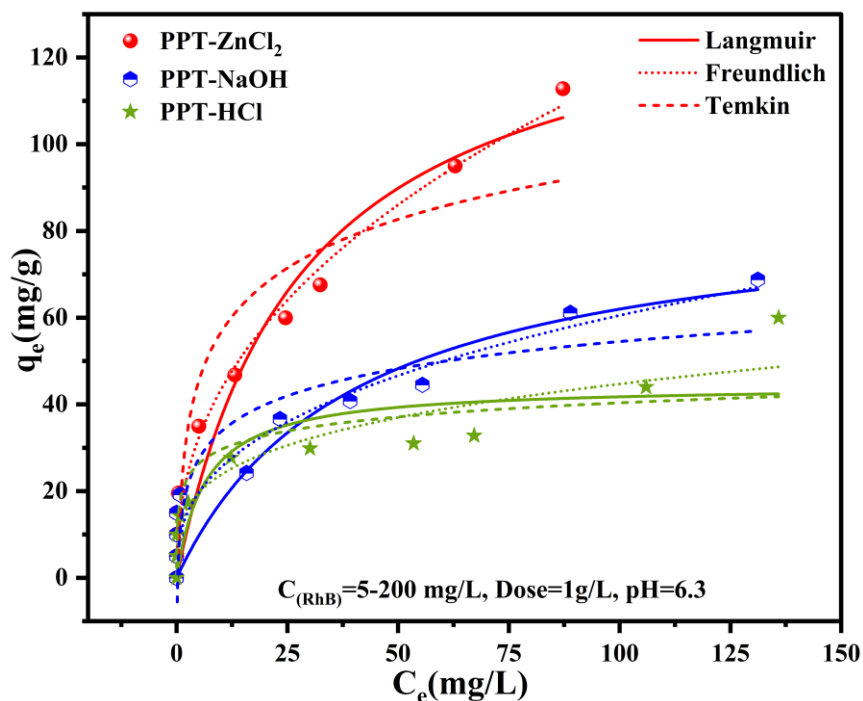


Figure IV.5. Les modèles isothermes de l'adsorption de RhB sur le PPT modifié.

Et on conclure à partir des résultats du tableau IV.3:

- ✓ La capacité d'adsorption maximale de Langmuir ($Q_{\max}$) était de 140.34 mg/g, 86.58 mg/g et 44.48 mg/g pour le PPT-ZnCl₂, le PPT-NaOH et le PPT-HCl respectivement.
- ✓ Un facteur de séparation (R_L) (sans dimension) du système d'adsorption solide-liquide pour prédire l'affinité entre RhB et les PPT modifiées défini par l'équation suivante (Eq.IV.1) :

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

Où :

C_0 est la concentration initiale de RhB (mg/L) et K_L est la constante de Langmuir.

Les valeurs de R_L suggèrent que le processus d'adsorption est $R_L > 1$: défavorable, $R_L = 1$: linéaire, $0 < R_L < 1$: favorable et $R_L = 0$: irréversible.

Dans cette étude, les valeurs R_L sont de 0.85-0.12, 0.88-0.16 et 0.57-0.03 pour la PPT-ZnCl₂, PPT-NaOH et PPT-HCl respectivement dans la gamme de 0 et 1. Ceci indique une adsorption favorable de RhB sur chacun des adsorbants testés, les résultats sont confirmés par Hayeeye et al [11].

- ✓ Les valeurs des constantes (n) de Freundlich indiquées dans le tableau IV.3. Les valeurs entre 2.38-3.70, lorsque $n > 1$: indiquent une adsorption favorable, des valeurs de $n < 1$: une faible adsorption. Ceci permet de confirmer que l'adsorption sur chaque adsorbant est favorable aux RhB, les valeurs dans la même gamme ont été déterminées par Bilehal et al [12].
- ✓ D'après les résultats fournis par le modèle de Temkin montrent que les coefficients de détermination obtenus ($R^2 < 0.90$), avec la constante liée à l'énergie d'adsorption (B) est faible 16.20, 9.04, 4.68 J/mol pour PPT-ZnCl₂, PPT-NaOH, et PPT-HCl re, respectivement (< 8 KJ/mol), ce qui indique que le processus d'adsorption est physique et c'est ce qu'il a trouvé par Jmai et al [13].

Tableau IV.3. Présenté les valeurs des paramètres des modèles isothermes d'adsorption.

Modèle	Paramètre	Unité	Valeur		
			PPT-ZnCl ₂	PPT-NaOH	PPT-HCl
Langmuir	Q_{max}	mg/g	140.34	86.58	44.48
	K_L	L/mg	0.035	0.025	0.15
	R^2	-	0.93	0.85	0.76
Freundlich	n	-	2.38	2.70	3.70
	K_F	(mg/g)/(mg/L) ^{1/n}	16.26	10.72	12.61
	R^2	-	0.98	0.91	0.85
Temkin	B	-	16.20	9.04	4.68
	K_T	L/ mg	3.29	4.14	55
	R^2	-	0.88	0.82	0.81

A travers ces résultats, il semble que :

- ✓ L'isotherme d'adsorption appropriée, qui représente le processus d'adsorption de RhB sur une surface de PPT modifié, est l'isotherme de Freundlich, avec une forme de surface hétérogène.
- ✓ L'activation chimique peut être attribuée aux différences dans les propriétés de l'adsorbant, notamment la surface spécifique et la taille des pores, ainsi qu'aux interactions entre le RhB et la surface de l'adsorbant (PPT modifié).

IV.3.5 Effet de pH initiale

L'étude de l'effet de pH initiale de la solution synthétique de RhB, sur la capacité d'adsorption de PPT modifié dans $pH_{(RhB)} = 2-12$, dans un volume 100 mL et concentration initiale de $C_0 = 20$ mg/L (Figure IV.6).

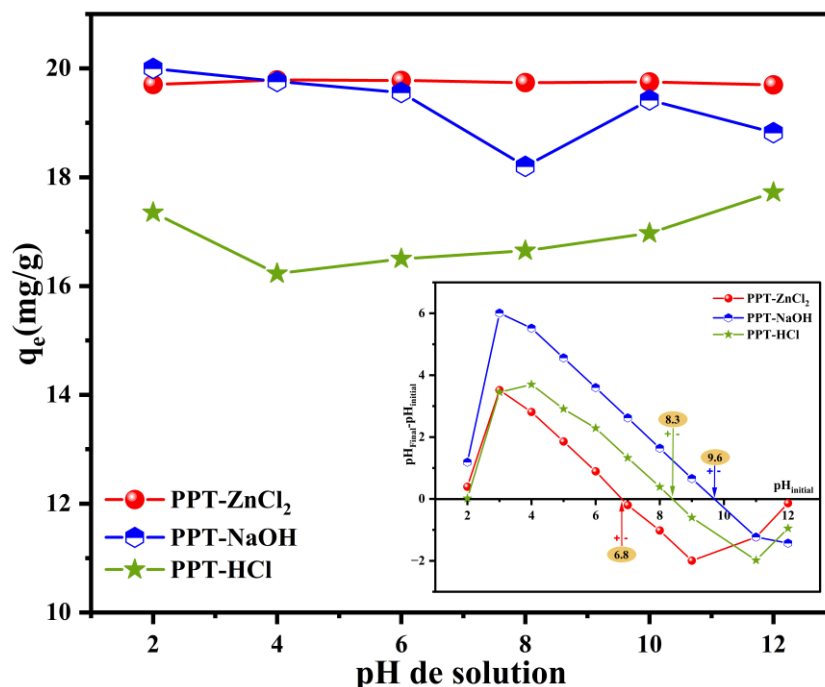


Figure IV.6. Influence de pH initiale de la solution sur l'adsorption de RhB ($C_0 = 20$ mg/L, dose de l'adsorbant = 1 g/L).

Figure IV.6 montre que l'efficacité de rétention du RhB augmente et diminue sur une gamme du pH de 2 à 12. Pour les résultats de point de charge zéro pH_{pzc} des PPT modifiées est 6.8, 8.3 et 9.6 pour PPT-ZnCl₂, PPT-HCl et PPT-NaOH respectivement. Cela donne une idée de la surface du charbon actif où $pH > pH_{pzc}$ la charge de surface charbon actif est négative, $pH < pH_{pzc}$ la surface avec une charge positive et $pH = pH_{pzc}$ la surface a indiqué une charge nulle.

- ✓ PPT-ZnCl₂ montrer des résultats cohérents à tous les niveaux de pH, La capacité d'adsorption de PPT-ZnCl₂ pour RhB varie de 19,78 mg/g à 19,7 mg/g en raison de l'augmentation du pH de la solution de 2 à 12. L'impact de la solution pH sur l'efficacité d'adsorption du PPT-ZnCl₂ sur RhB s'est révélé statistiquement négligeable, ce qui suggère que l'interaction électrostatique ne sera probablement pas le déterminant principal du

mécanisme d'adsorption, et peut indiquer la présence d'un mécanisme de remplissage des pores, des études antérieures l'ont prouvé [14,15].

- ✓ PPT-NaOH donne des résultats différents dans l'intervalle de pH 2 à 12, ont observé que la capacité de l'adsorption de RhB est augmentée dans pH=2 avec 20 mg/L, conduisant à des interactions électrostatiques entre PPT-NaOH et RhB, puis la capacité commence à diminuer progressivement dans milieu basique $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$. Lorsque le pH de la solution RhB est supérieur à $\text{pK}_a = 3,7$, de même, le groupe carboxyle du RhB subit une déprotonation, ce qui conduit à la conversion du cationique en forme zwitterionique. Ceci conduit à l'émergence de répulsions électrostatiques entre les groupes fonctionnels de surface RhB et PPT-NaOH chargés négativement [16].
- ✓ PPT-HCl, les résultats de surface au milieu basique donnent des résultats élevés du milieu acide, dans le pH initial de la solution augmente de 2 à 12, le pourcentage d'élimination de la couleur est également augmenté. Cependant, l'adsorption maximale du RhB a été obtenue à pH 12, avec une capacité de 17.72 mg/g. Lorsque le pH est supérieur, l'excès d' OH^- fait concurrence à la COO^- dans la liaison avec $-\text{N}^+$ et l'agrégation de RhB diminue. Par conséquent, une augmentation de l'adsorption de RhB sur le PPT-HCl. La variation de l'élimination du RhB avec une solution pH est semblable à celle signalée dans le travail de Li et al ; Tadjarod et al [17,18].

IV.3.6. Effet de la force ionique

L'effet de la force ionique sur la capacité d'adsorption de la rhodamine B à la surface du PPT modifié peut varier en fonction de plusieurs facteurs, notamment la nature des ions présents dans la solution et leurs interactions avec le colorant et l'adsorbant. Dans ce travail, nous avons préparé différentes concentrations de solution NaCl 0.1M- 1M avec concentration de RhB 20 mg/L et 1 g/l de PPT modifié (Voir la Figure IV.7).

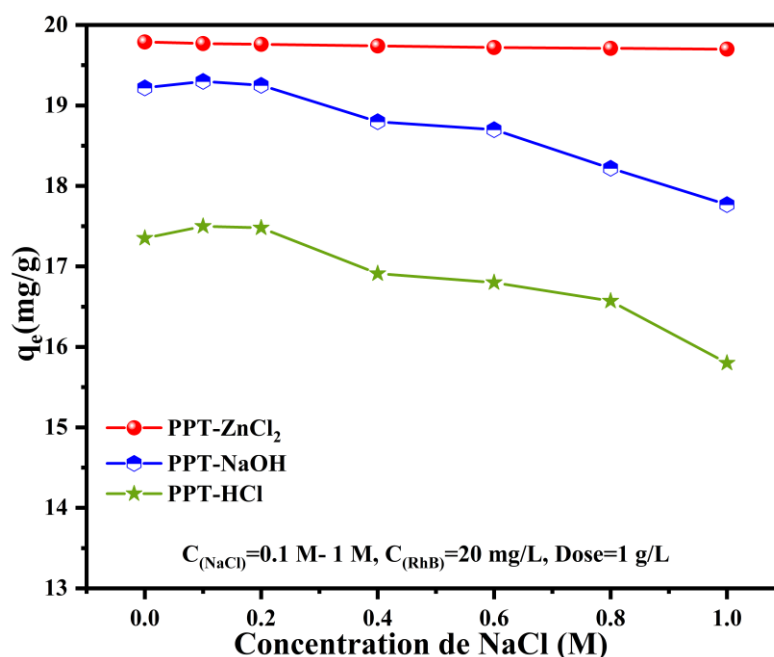


Figure IV.7. Le teste de force ionique sur les charbons actifs.

La capacité d'adsorption du PPT-ZnCl₂ pour RhB n'a pas changé de manière significative. Il y a eu plutôt une légère baisse de la capacité d'adsorption entre 19,79 et 19,70 mg/g, ce qui indique que le Na⁺ avait très peu d'effet sur l'adsorption du RhB. Cette différence est due au fait que les ions sodium Na⁺ et RhB présentent des sites d'adsorption dissemblables, ce qui exclut toute forme d'adsorption compétitive [14,19]. Par contre, les résultats de PPT-NaOH et PPT-HCl chacune des diminutions observées dans la capacité d'adsorption de 19.22-17.77 mg/g pour PPT-NaOH et de 17.35-15.8 mg/g pour PPT-HCl. La force ionique accrue réduit les attractions électrostatiques entre le PPT-NaOH et le PPT-HCl et RhB en raison de l'effet de l'attractions des ions et la surface de charbon en solution [20].

IV.3.7. Réutilisation et recyclage de PPT modifié

La réduction des déchets générés et des coûts d'exploitation sont les principaux objectifs du procédé de réutilisation du charbon actif chargé. Pour de nombreux cycles d'adsorption (réutilisation), tests de désorption et de régénération, 500 ml de solution colorante RhB 20 mg/L ont été mélangés à 0,5 g des PPT modifiés dans cette étude. Lorsque le pourcentage d'élimination du colorant RhB est tombé à moins de 50 %, l'adsorbant a été lavé avec une solution de HCl 0,1 M pendant 2 h. Afin d'utiliser l'adsorbant dans une nouvelle expérience d'adsorption

(régénération), il a ensuite été nettoyé avec de l'eau distillée et séché [21]. Les résultats dans la Figure IV.8.

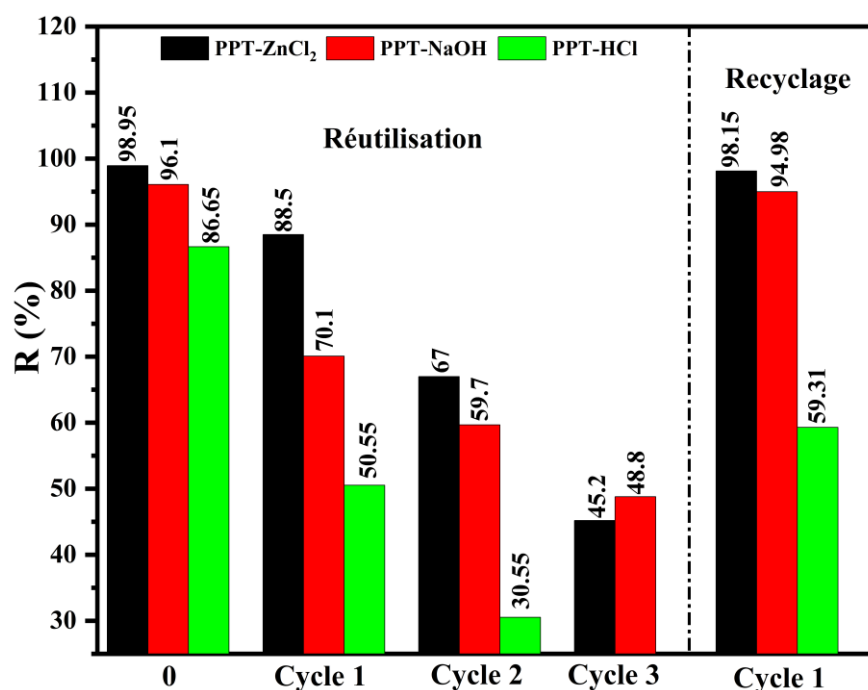


Figure IV.8. Réutilisation et recyclage de PPT modifié.

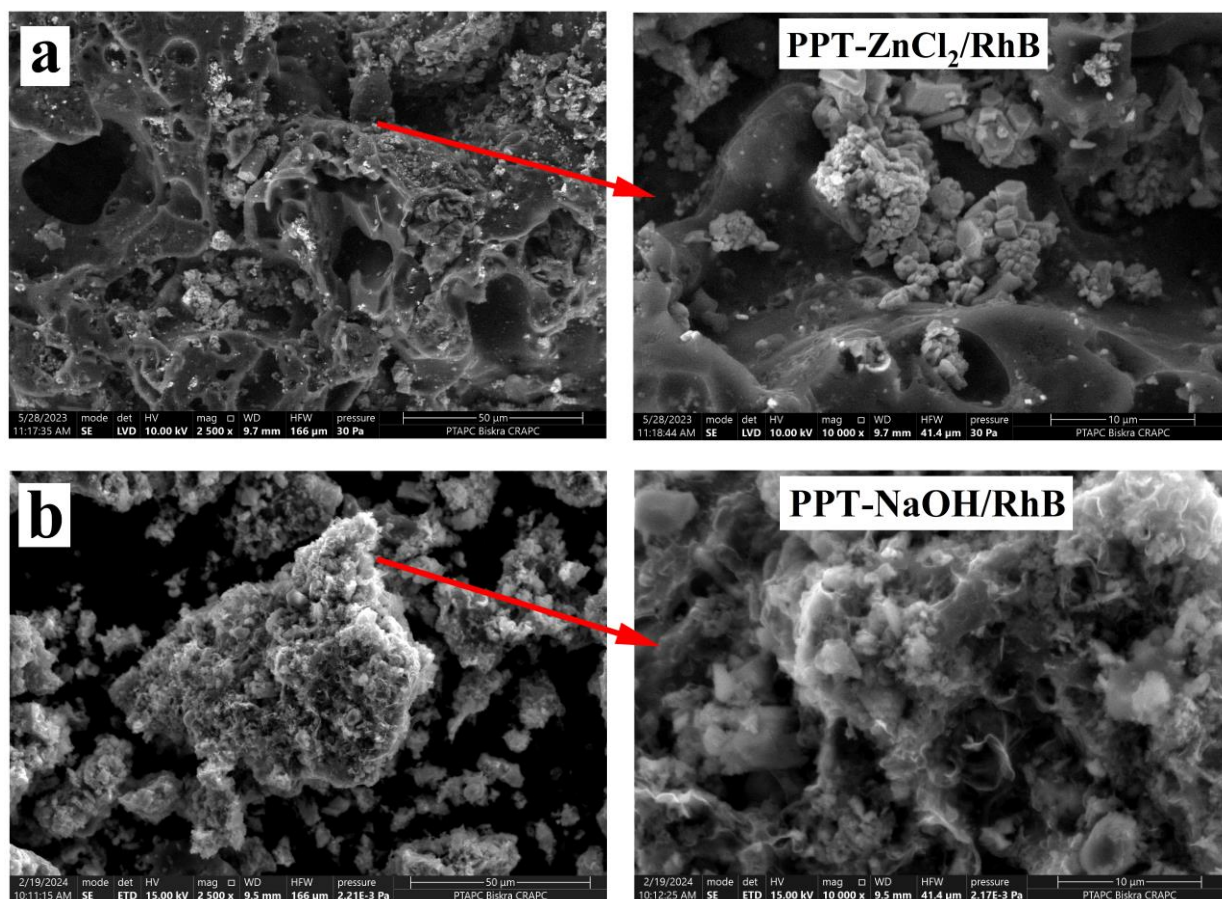
Les résultats de réutilisation de charbon actif dans des cycle de l'adsorption RhB pour voir la résistance dans le cadre d'élimination de RhB dans une solution synthétique, on observe une diminution dans le rendement d'élimination de 45.02%, 48.8%, et 30.55% pour PPT-ZnCl₂, PPT-NaOH, et PPT-HCl respectivement, la diminution de l'efficacité peut être attribuée à l'obstruction partielle des pores et aux altérations potentielles de la chimie de surface du charbon actif.

Fait intéressant, une augmentation de la capacité d'adsorption a été observée au cours du cycle du processus de régénération à 98.15%, 94.98%, 59.31% pour PPT-ZnCl₂, PPT-NaOH, et PPT-HCl respectivement. Ce phénomène est atypique et implique une modification des propriétés du charbon actif. Plusieurs explications possibles pourraient être envisagées : L'élimination des produits chimiques précédemment adsorbés qui obstruent les sites actifs peut être attribuée à des modifications du processus de régénération [15]. La modification de la structure du charbon actif peut améliorer l'accessibilité des sites actifs ou générer de nouveaux changements dans la composition chimique de la surface du carbone actif pour une attraction accrue vers le colorant RhB.

IV.4 Caractérisation de surface externe et interne des charbons actifs après l'adsorption du RhB

IV.4.1 Image MEB et EDS de PPT modifié après l'adsorption de RhB

La surface du charbon actif après l'adsorption de la Rhodamine B (RhB) peut être efficacement analysées par microscopie électronique à balayage (MEB). Les études révèlent que le charbon actif présente des changements morphologiques importants après l'adsorption, qui sont cruciaux pour comprendre sa capacité d'adsorption et son efficacité. Changements morphologiques Les images MEB indiquent que le charbon actif conserve une structure poreuse, essentielle pour des taux d'adsorption élevés. Pour les trois charbon actif PPT-ZnCl₂, PPT-NaOH, et PPT-HCl, des sédiments à la surface des charbons actif ont été observés remplissant les pores existants et la probabilité qu'ils soient dus au composé Rhodamine b (Voir figure IV.9).



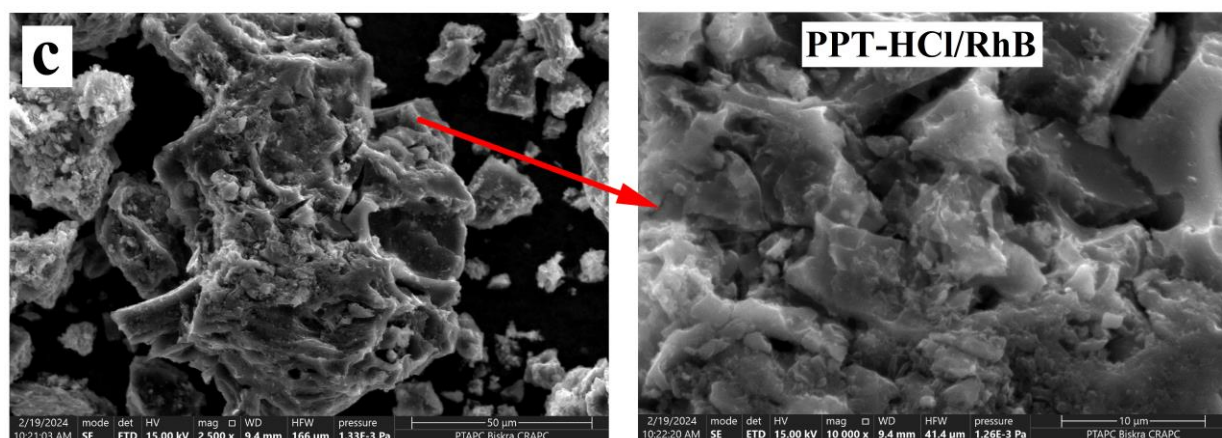


Figure IV.9. Images MEB de PPT modifiée après l'adsorption : a) PPT-ZnCl₂/RhB, b) PPT-NaOH/RhB, et c) PPT-HCl/RhB.

Les éléments chimiques de surface de PPT modifié après l'adsorption sont regroupés dans le tableau IV.4 suivants :

Elément (poids%)	PPT-NaOH/RhB	PPT-HCl/RhB	PPT-ZnCl ₂ /RhB
C	30.65	43.15	41.55
O	6.79	31.94	13.64
Zn	-	-	37.73
Na	1.14	-	-
Mg	6.51	4.65	-
P	5.04	3.07	-
Si	6.62	2.09	-
K	0.24	0.15	-
Ca	38.02	2.24	-
S	4.36	4.73	-
N	-	-	6.58
Cl	0.62	2.24	0.5

L'analyse par spectrométrie de dispersion d'énergie (EDS) des PPT modifiés révèle des différences notables dans leur composition élémentaire après l'adsorption de RhB. Les résultats, présentés dans le Tableau IV.4, montrent que le carbone (C) a été réduit après l'adsorption de RhB, avec une teneur de 41.55 %, 30.65%, et 43.15% pour PPT-ZnCl₂/RhB, PPT-NaOH/RhB, et PPT-

HCl/RhB respectivement. Cela est dû à sa participation au d'adsorption et à la probabilité de le couvrir par RhB après l'adsorption.

En ce qui concerne l'oxygène, la teneur varie également 6.79%, 31.94%, et 13.64%, pour PPT-ZnCl₂/RhB, PPT-NaOH/RhB, et PPT-HCl/RhB respectivement, la présence de RhB peut également modifier l'environnement électronique de la surface du carbone, ce qui a une incidence supplémentaire sur le rapport de carbone (C), et oxygène (O).

Augmenter ou diminuer la proportion de phosphore (P), de silicium (Si), de potassium (K), de calcium (Ca), de chlore (Cl), de soufre (S) et de magnésium (Mg), peut soit décomposer des composés de mauvaise structure au cours de l'adsorption de RhB, ou contribuer au processus d'adsorption, ou bien la structure cristalline des éléments peut également être réorganisée après adsorption

IV.4.2. DRX de PPT modifié après l'adsorption de RhB

Les échantillons ont été testés après le processus d'adsorption. Ces changements dans la configuration DRX mettent en évidence la nature dynamique du processus d'adsorption et l'importance de comprendre comment les propriétés structurales du charbon actif sont affectées par l'existence de divers adsorbats, selon notre étude des doigts de RhB (voir Figure IV.10).

- ✓ L'apparition de nouveaux pics dans la configuration DRX comme illustré dans PPT-ZnCl₂/RhB dans 2θ : 29,26°, 76.81°, PPT-NaOH/RhB dans 2θ : 38.10°, 41.91°, 51.78°, et beaucoup plus dans PPT-HCl/RhB dans les angles 2θ : 25.72°, 28.76°, 29.73°, 30.75°, 32.52°, 33.63°, 34.11°, 36.06°, 47.97°, 52.33°, 56.93°, peut indiquer la formation de nouvelles phases ou composés cristallins à la suite du processus d'adsorption de RhB. Cela pourrait suggérer que les molécules de RhB interagissent avec le charbon actif au niveau moléculaire, ce qui pourrait conduire à la formation de complexes de charbon actif/RhB, ce qui pourrait affecter sa chimie de surface et ses caractéristiques d'adsorption [22].
- ✓ La disparition de certains pics peut indiquer que des phases cristallines spécifiques du charbon actif sont altérées dans l'angle de Bragg ou masquées par la présence du RhB adsorbé comme dans PPT-ZnCl₂/RhB ou les pics de CaCO₃ disparu, et dans PPT-HCl/RhB diminution et déplacement de pic de graphite 2θ : 26.71° vers 26.74°. Cela pourrait suggérer des changements significatifs dans l'intégrité structurale du charbon actif ou la saturation des sites d'adsorption [2,23].

- ✓ Augmentation de l'intensité des pics des charbons actifs, l'adsorption de RhB conduit à une structure plus ordonnée ou améliore la cristallinité du charbon actif, l'intensité de certains pics peut augmenter comme dans charbon PPT-ZnCl₂, les pics ZnO ont augmenté et sont devenus plus clairs, ce qui indique une formation de bio composite. Dans PPT-NaOH augmentation dans le pic de graphite, il indique une bonne adsorption du RhB et une plénitude des sites [24].
- ✓ L'adsorption des RhB perturbe la structure cristalline du charbon actif ou conduit à une Diminution dans la structure cristalline, à cause de La formation d'une couche de RhB sur la surface pourrait également inhiber la pénétration des rayons X, ce qui entraînerait une intensité maximale réduite comme illustre dans PPT-HCl après l'adsorption de RhB.

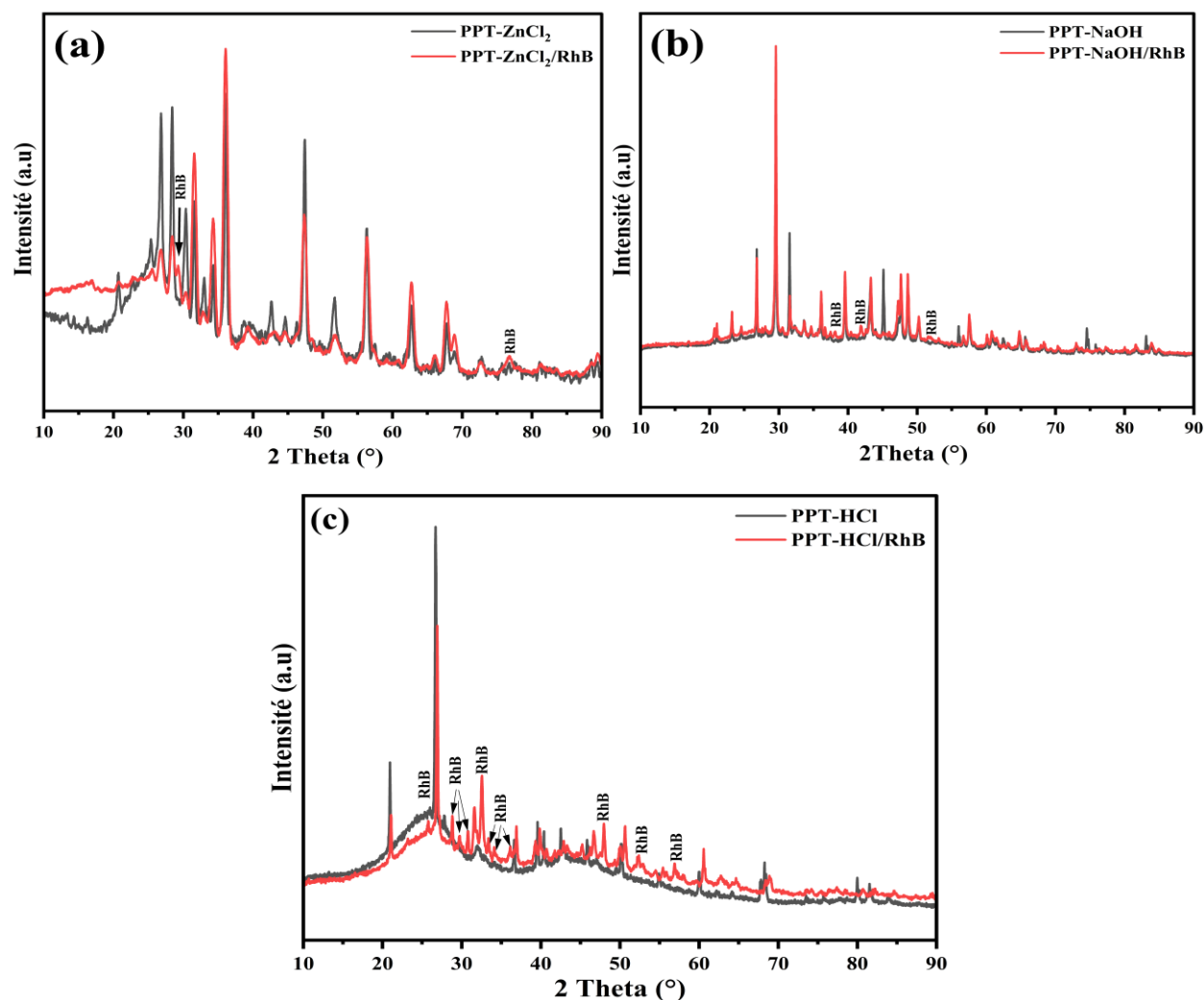


Figure IV.10. Comparaisons entre DRX de PPT modifié avant et après l'adsorption a) PPT-ZnCl₂, b) PPT-NaOH, et c) PPT-HCl.

IV.4.3. FTIR de PPT modifié après l'adsorption de RhB

Pour ajuster le phénomène de l'adsorption de RhB dans le charbon actif l'analyse FTIR du charbon actif a été réaliser pour les charbon actifs (PPT modifié). Une réduction des pics spécifiques est apparue en fonction des modifications des groupes fonctionnels résultant de l'adsorption (Figure IV.11).

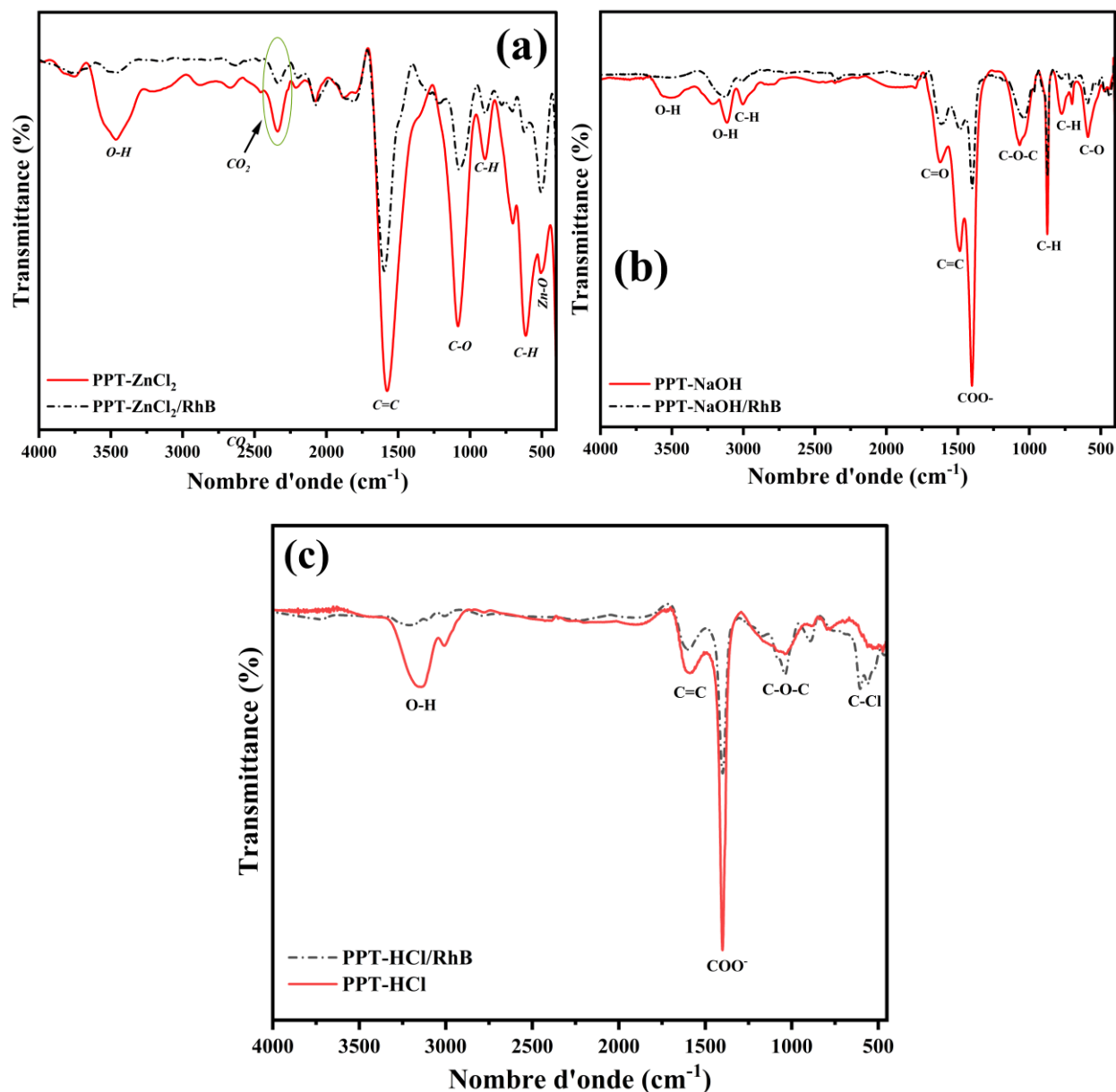


Figure IV.11. Analyse de FTIR de PPT modifiée après adsorption de RhB : a) PPT-ZnCl₂, b) PPT-NaOH, c) PPT-HCl

- ✓ Diminution des groupes hydroxyle (O-H) après l'adsorption du RhB dans les trois charbons actifs : PPT-ZnCl₂/RhB, PPT-NaOH/RhB, et PPT-HCl/RhB, ces groupes peuvent former des liaisons hydrogène avec le RhB, ce qui améliore l'adsorption [25].
- ✓ Groupes carboxyliques (COO⁻) après l'adsorption dans PPT-NaOH/RhB est diminué avec un déplacement de 1403.73 cm⁻¹ vers 1399.72 cm⁻¹, et dans PPT-HCl/RhB. La fonction (C-O) montre une diminution dans PPT-ZnCl₂/RhB et PPT-NaOH/RhB après l'adsorption, ce changement peut s'expliquer par la capacité d'interagir avec les groupes d'amines à charge positive de RhB, qui facilitant l'attraction électrostatique [26].
- ✓ Diminution des groupes C=C avec un déplacement après l'adsorption de 1576 cm⁻¹ – 1596 cm⁻¹, 1488.24 cm⁻¹-1484.26 cm⁻¹, et 1589.32 cm⁻¹- 1595.29 cm⁻¹ pour PPT-ZnCl₂/RhB, PPT-NaOH/RhB, et PPT-HCl/RhB respectivement, et pour la fonction C=O montre une diminution avec un déplacement de 1622.82 cm⁻¹-1617.23 cm⁻¹ dans PPT-NaOH/RhB, ceci peut être expliqué par un changement à ces groupes qui peuvent améliorer des interactions π - π avec la structure aromatique de charbon/RhB, et la probabilité des interactions n- π entre C=O et les cycle aromatique du RhB qui améliore l'adsorption [25,27].
- ✓ En outre, groupes C-O-C et Zn-O dans la surface de PPT-ZnCl₂/RhB, PPT-NaOH/RhB, et PPT-HCl/RhB : ces groupes peuvent participer à des interactions de coordination, stabilisant davantage le colorant sur la surface du carbone.
- ✓ Enfin, la présence de nouveaux pics mineurs à 1212 cm⁻¹ et 780 cm⁻¹ dans PPT-ZnCl₂/RhB et des pics avec une longueur d'onde : 1242.13 cm⁻¹, 1178.93 cm⁻¹, et 523 cm⁻¹ dans la surface chargée de PPT-NaOH/RhB fournit une preuve supplémentaire des modèles vibrationnels distincts exposés par les molécules de RhB attachées à la surface [28].

IV.5. Conclusion

Dans cette chapitre, l'efficacité du carbone actif (PPT-ZnCl₂, PPT-NaOH, PPT-HCl) a été étudiée de la manière chimique d'éliminer la Rhodamine b (RhB) En solutions synthétiques d'eau distillée, résumez-les dans les points suivants :

- ✚ Etude l'influence du plusieurs paramètre : temps de contact, concentration initiale, pH de solution, force ionique, influent significativement sur l'efficacité de l'adsorption.
- ✚ L'application des modèles des isothermes de Langmuir, Freundlich et Temkin, et des modèles des cinétiques de PFO, PSO et Elovich ont indiqué une adsorption favorable des RhB sur chaque adsorbant.

- ✚ Réutiliser des PPT modifiés et recyclés dans plusieurs cycles et étudier l'efficacité sur le rendement d'élimination RhB.
- ✚ Analyses physiques et chimiques incluant les FTIR, DRX, MEB/EDS pour étudier la surface du charbon actif et sa composition après l'adsorption de Rhodamine b.

Référence bibliographique

1. Pompeu. L. D, Druzian. D. M, Oviedo. L. R, Viana. A. R, Mortari. S. R, Pavoski. G, da Silva. W. L. (2023). Adsorption of Rhodamine b dye onto novel Biochar: Isotherm, Kinetic, thermodynamic study and antibiofilm activity. *Inorganic Chemistry Communications*, 158, 111509.
2. Saufi. H, Alouani. M. E, Aride. J, Taibi. M. H. (2020). Rhodamine B biosorption from aqueous solution using Eichhornia crassipes powders: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies. *Chemical Data Collections*, 25, 100330.
3. Domga. R, Harouna. M, Tcheka. C, Tchatchueng. J.B, Tsafam. A. Domga, Kobbe Dama. N, Dangwang. D. (2015). Batch Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies on the Adsorption of Methylene Blue in Aqueous Solution onto Activated Carbon Prepared from Bos Indicus Gudali Bones. *chemistry journal*, 1(6): 172-181.
4. Daouda. A, Honorine. A. T, Bertrand. N. G, Richard. D, Domga. D. (2019). Adsorption of rhodamine B onto orange peel powder. *American Journal of Chemistry*, 9(5), 142-149.
5. Sadiku. M, Jusufi. K, Mehmeti. D. (2024). Removal of Rhodamine B from water using natural clay: a study on adsorption kinetics, thermodynamics, and environmental impact. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1-13.
6. Du. H, Zhang. Y, Jiang. H, Wang. H. (2022). Adsorption of rhodamine B on polyvinyl chloride, polystyrene, and polyethylene terephthalate microplastics in aqueous environments. *Environmental Technology & Innovation*, 27, 102495.
7. Ma. H, Li. W, Li. Z, Li. J, Han. Q. (2022). Research on the adsorption of RhB on CTMAB modified zeolite: adsorption kinetics, isotherm and thermodynamics studies. In *Journal of Physics: Conference Series*, Vol. 2285, No. 1, p. 012033.
8. Lu. Y, Chen. J, Zhao. L, Zhou. Z, Qiu. C, Li. Q. (2020). Adsorption of Rhodamine B from Aqueous Solution by Goat Manure Biochar: Kinetics, Isotherms, and Thermodynamic Studies. *Polish Journal of Environmental Studies*, 29(4).
9. Domga. R, Tcheka. C, Arnaud. G, Anombogo. M, Kobbe Dama. N, Domga, Tchatchueng. J.B, Tchigo. A, Tsafam. A. (2016). Batch equilibrium adsorption of methyl orange from aqueous solution using animal activated carbon from gudali bones. *International Journal of Innovation Sciences and Research*. 5(07): 798-805.

10. Geng. J, Lin. L, Gu. F, Chang. J. (2022). Adsorption of Cr (VI) and dyes by plant leaves: Effect of extraction by ethanol, relationship with element contents and adsorption mechanism. *Industrial crops and products*, 177, 114522.
11. Hayeeye. F, Sattar. M, Chinpa. W, Sirichote. O. (2017). Kinetics and thermodynamics of Rhodamine B adsorption by gelatin/activated carbon composite beads. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 513, 259-266.
12. Jinendra. U, Bilehal. D, Nagabhushana. B. M, Kumar. A. P. (2021). Adsorptive removal of Rhodamine B dye from aqueous solution by using graphene–based nickel nanocomposite. *Heliyon*, 7(4).
13. Jmai. S, Guiza. S, Jellali. S, Bagane. M, Jeguirim. M. (2022). Competitive bio-sorption of basic dyes onto petiole palm tree wastes in single and binary systems. *Comptes Rendus. Chimie*, 25(S2), 27-41.
14. Wang. Q, He. D, Li. C, Sun. Z, Mu. J. (2023). Honeycomb-like cork activated carbon modified with carbon dots for high-efficient adsorption of Pb(II) and rhodamine B. *Ind Crops Prod*, 196:116485
15. Nouioua. A, BenSalem. D, Ouakouak. A, Rouahna. N, Baigenzhenov. O, Hosseini-Bandegharai. A. (2023). Production of biochar from *Melia azedarach* seeds for the crystal violet dye removal from water: combining of hydrothermal carbonization and pyrolysis. *Bioengineered*, 14(1), 290-306.
16. Inyinbor. A. A, Adekola. F. A, Olatunji. G. A. (2016). Kinetics, isotherms and thermodynamic modeling of liquid phase adsorption of Rhodamine B dye onto *Raphia hookerie* fruit epicarp. *Water Resources and Industry*, 15, 14-27.
17. Li. L, Liu. S, Zhu. T. (2010). Application of activated carbon derived from scrap tires for adsorption of Rhodamine B. *Journal of Environmental Sciences*, 22(8), 1273-1280.
18. Abdolrahimi. N, Tadjarodi. A. (2019). Adsorption of rhodamine-B from aqueous solution by activated carbon from almond shell. In *Proceedings* (Vol. 41, No. 1, p. 51). MDPI.
19. Dabagh. A, Benhiti. R, Abali. M, Ait. Ichou. A, Sinan. F, Zerbet. M. (2023). Valorization of plant biomass by chemical pretreatment: application to the removal of rhodamine B and congo red dyes. *Biomass Convers Biorefin*. [https:// doi. org/ 10. 1007/ s13399- 023- 04299- 2](https://doi.org/10.1007/s13399-023-04299-2).

20. Tiotsop. Kuete, I. H, Tchuifon. Tchuifon, R. D, Bopda. A, Sadeu Ngakou. C, Nche. G. N. A, Gabche Anagho. S. (2022). Adsorption of indigo carmine onto chemically activated carbons derived from the Cameroonian agricultural waste garcinia cola nut shells and desorption studies. *Journal of Chemistry*, (1), 1236621.
21. Chebbi. M, Ounoki. S, Youcefa. L, Amrane. A. (2023). Synthesis and characterization of pine cones biochar for the removal of an antibiotic (Metronidazole) from aqueous solutions. *J Ind Eng Chem*, 126:327–339.
22. Nguyen. K. M, Phan. A. V, Dang. N. T, Tran. T. Q, Duong. H. K, Nguyen. H. N, Nguyen. M. V. (2023). Efficiently improving the adsorption capacity of the Rhodamine B dye in a SO₃ H-functionalized chromium-based metal–organic framework. *Materials Advances*, 4(12), 2636-2647.
23. J. Li, Y. Yan, G. Sun, J. Yang, Z. Wang, X. Yan. (2021). Photodegradation of RhB under visible light by Pt/TiO₂ nanoparticles prepared through photoreductive deposition process, *Quím. Nova*. 44, 295–300, <https://doi.org/10.21577/01004042.20170685>.
24. Sahu, Manoj Kumar, Uttam Kumar Sahu, and Raj Kishore Patel. (2015). Adsorption of safranin-O dye on CO₂ neutralized activated red mud waste: process modelling, analysis and optimization using statistical design.
25. Guo. S, Zou. Z, Chen. Y, Long. X, Liu. M, Li. X, Chen. R. (2023). Synergistic effect of hydrogen bonding and π - π interaction for enhanced adsorption of rhodamine B from water using corn straw biochar. *Environmental Pollution*, 320, 121060.
26. Y, Wang. K, Zhao. F, Du. Z, Zhong. B, An. G. (2022). Preparation of powdered activated carbon composite material and its adsorption performance and mechanisms for removing RhB. *Water*, 14(19), 3048.
27. Lu. Y, Chen. J, Zhao. L, Zhou. Z, Qiu. C, Li. Q. (2020). Adsorption of Rhodamine B from Aqueous Solution by Goat Manure Biochar: Kinetics, Isotherms, and Thermodynamic Studies. *Polish Journal of Environmental Studies*, 29(4).
28. Suresh. G, Kumaresan. P, Nihyanantham. S, KUMAR. K. S, Ambalavanan. P. (2019). Rhodamine-B doped zinc (Tris) thiourea sulphate crystals for NLO applications with DFT approach. *Chem. Sci*, 8(1), 133-145.

Chapitre V:
Composites PPT-
ZnCl₂(1-x)/BTO(x) : Synthèse,
Caractérisation et Applications
Photocatalytiques

V.1.Introduction

Dans cette étude, nous intéressons à la dégradation photocatalytique de la Rhodamine B (RhB) en utilisant des composites innovants à base de Bi₄Ti₃O₁₂ (BTO) et de charbon actif modifié par ZnCl₂ (PPT-ZnCl₂). Le RhB est un polluant organique largement utilisé comme colorant industriel, et sa présence dans les eaux usées pose un risque environnemental majeur en raison de sa toxicité et de sa persistance. Le développement de matériaux photocatalytiques capables de dégrader efficacement de tels contaminants sous irradiation solaire représente une solution prometteuse pour le traitement des eaux usées.

Les composites PPT-ZnCl₂(1-x)/BTO(x) ont été préparés avec des proportions variables de x = 30 %, 50 %, et 70 %, afin d'étudier leur potentiel en tant que photocatalyseurs sous irradiation solaire. Nous avons étudié l'effet de plusieurs paramètres expérimentaux sur l'efficacité de dégradation de la RhB, notamment l'énergie de gap, la cinétique de dégradation, la concentration initiale de RhB, et l'effet des agents scavengers. Cette recherche vise à améliorer notre compréhension des mécanismes de la photocatalyse et à optimiser les performances des composites pour une application à grande échelle dans le traitement des eaux usées.

V.2. Choix du Bi₄Ti₃O₁₂ (BTO) Aurivillius pour l'Hétérojonction avec le Charbon Actif

L'utilisation de la structure Aurivillius Bi₄Ti₃O₁₂ (BTO) dans les composites hétérojonctionnels avec du charbon actif est justifiée par plusieurs caractéristiques structurales et électroniques qui rendent cette phase particulièrement efficace en photocatalyse :

- **Structure Cristalline Avancée** : Le Bi₄Ti₃O₁₂ appartient à la famille des oxydes d'Aurivillius (n=3) caractérisés par des feuillets de type pérovskite (A_{m-1}B_mO_{3m+1})²⁻ séparés par des couches polaires (Bi₂O₂)²⁺. Cette structure favorise la séparation des charges et limite la recombinaison des paires électron-trou, améliorant ainsi l'efficacité photocatalytique [1].
- **Stabilité à Haute Température et Résistance aux Environnements Chimiques** : Le Bi₄Ti₃O₁₂ possède une stabilité thermique et chimique remarquable, essentielle pour des applications en photocatalyse où les matériaux peuvent être soumis à des cycles de réaction répétés. Cette résistance confère au composite une durabilité accrue dans des environnements photocatalytiques souvent rigoureux [2].

- **Caractéristiques Ferroélectriques et Bande Interdite Appropriée** : La structure ferroélectrique de BTO génère un champ interne qui peut faciliter la migration des charges, un facteur clé pour l'efficacité en photocatalyse [3]. Avec une bande interdite autour de 2,8–3,0 eV, le Bi₄Ti₃O₁₂ est activable sous lumière visible, ce qui est idéal pour des réactions photocatalytiques sous irradiation solaire [4].

V.2.1. Structure cristalline et stabilité de titanate de bismuth (Bi₄Ti₃O₁₂)

La structure cristalline de la phase d'Aurivillius Bi₄Ti₃O₁₂ de la famille des ferroélectriques est représentée dans la figure V.1.

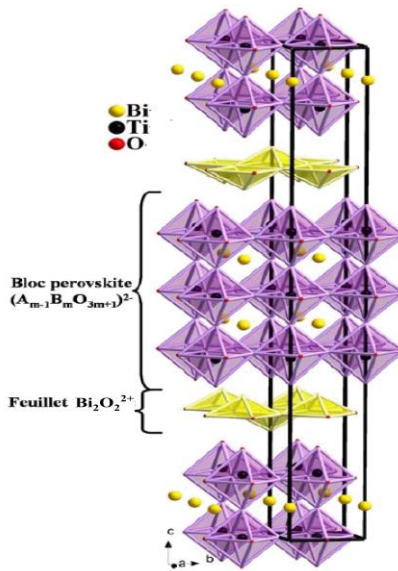


Figure V.1. La structure de Bi₄Ti₃O₁₂ Aurivillius.

Les couches (Bi₂O₂)²⁺ correspondent à l'épaisseur d'une demi maille fluorine et les blocs (A_{m-1}B_mO_{3m+1})²⁻ dérivent directement de la structure pérovskite, Le nombre entier m définit l'épaisseur du bloc pérovskite [1]. Dans la structure pérovskite du titanate de bismuth Bi₄Ti₃O₁₂ m=3 [5]. Ils sont caractérisés, comme cette dernière, par un édifice tridimensionnel d'octaèdres [BO₆]. Bi₄Ti₃O₁₂ est monoclinique à température ambiante [6], les données de diffraction en poudre très résolution suggèrent que les échantillons en poudre de Bi₄Ti₃O₁₂ sont en fait orthorhombiques à température ambiante [7].

La symétrie de la phase aristotémique paraélectrique idéale est tétragonale, groupe d'espace I4/mmm [8]. Par la suite, d'autres symétries ont été avancées, qu'elles soient monocliniques ou orthorhombiques. Les principales correspondent aux groupes d'espace B1a1 (monoclinique) et B2cb (orthorhombique) [9,10].

V.2.2. Méthodes de synthèse Bi₄Ti₃O₁₂

La chimie du solide propose plusieurs méthodes pour la synthèse d'oxydes mixtes, dont le Bi₄Ti₃O₁₂, qui se distingue par ses propriétés ferroélectriques remarquables. Les propriétés physicochimiques et catalytiques de ces oxydes sont fortement influencées par la méthode de synthèse employée, les conditions de préparation, et la température de traitement. Par conséquent, le choix du procédé de fabrication est crucial pour produire des matériaux de haute qualité, tout en optimisant leur surface spécifique et leurs performances fonctionnelles.

Dans cette section, nous examinerons les méthodes de synthèse les plus courantes pour le Bi₄Ti₃O₁₂, notamment la méthode sol-gel, la méthode hydrothermale, et la méthode de synthèse à l'état solide, ainsi que la méthode des sels fondus. Chacune de ces approches offre des avantages spécifiques en matière de contrôle des propriétés physiques et chimiques du matériau final.

V.2.2.1. Synthèse par sol-gel

La méthode sol-gel est une technique appropriée pour la synthèse de nanomatériaux denses avec une texture homogène et une morphologie uniforme de haute qualité et dans des conditions des températures nettement plus basses. La méthode Sol-Gel est devenue une voie populaire pour fabriquer des verres et des céramiques en vrac. Le procédé Sol-Gel aqueux peut être décrit en cinq étapes : hydrolyse, condensation, vieillissement, séchage et cristallisation (Figure V.2) [11,12].

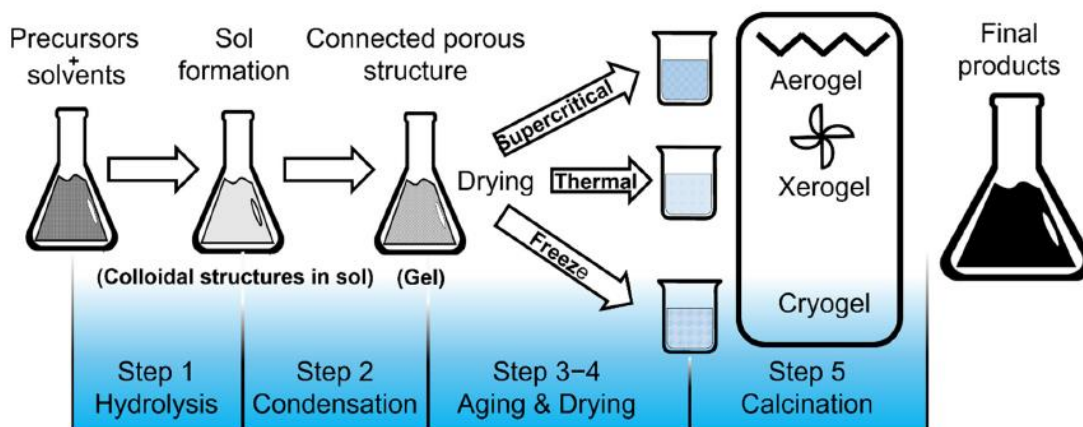


Figure V.2. Représentation schématique de la méthode Sol-Gel étape par étape.

Li et al [13], ont utilisé la méthode sol-gel pour la préparation Bi₄Ti₃O₁₂/SiO₂. Le composite apparaît sous forme de billes chargées en Bi₄Ti₃O₁₂, et que Bi₄Ti₃O₁₂ se disperse bien sur la surface externe des sphères de SiO₂.

Badge et al [14], Bi₄Ti₃O₁₂ obtenue par la méthode de synthèse sol-gel a une densité maximale. Le Bi₄Ti₃O₁₂ préparée avec la méthode de synthèse sol-gel donne une densité plus élevée, une constante diélectrique, une polarisation rémanente et montre des grains ferroélectriques en forme de plaque avec une forme anisotrope par rapport à Bi₄Ti₃O₁₂ préparée par la méthode de céramique.

V.2.2.2. Synthèse par hydrothermale

La synthèse hydrothermale est l'une des techniques les plus populaires pour synthétiser des matériaux nanostructurés. Elle implique une réaction chimique hétérogène dans des milieux aqueux, généralement obtenus à l'aide d'un autoclave [15,16].

Qunbao et al [17], ont obtenu des nanoparticules de Bi₄Ti₃O₁₂ par un traitement hydrothermal ont été observées. Avec une augmentation de la température de réaction, les pics de diffraction de Bi₄Ti₃O₁₂ sont devenus clairs, et il est évident que l'environnement hydrothermal accélère considérablement la cinétique de réaction de la formation de Bi₄Ti₃O₁₂.

Khodadoost et al [18], La synthèse hydrothermale de Bi₄Ti₃O₁₂ dans un autoclave est influencée par différents facteurs tels que la température, la durée, le pH de la solution et l'interaction entre les paramètres (Figure V.3).

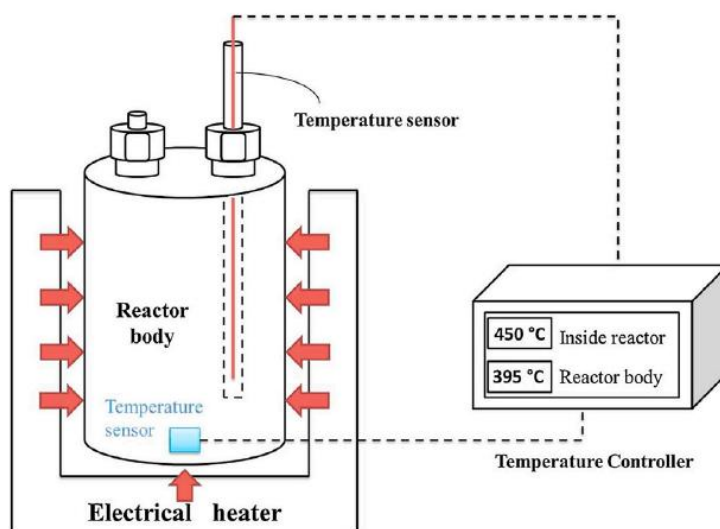


Figure V.3. Autoclave pour La synthèse hydrothermale [18].

V.2.2.3. Synthèse par la méthode céramique

La méthode céramique consiste à chauffer le mélange de précurseurs pour les faire réagir et former le produit désiré. Il fournit une méthode de réaction simple lorsque les solides sont chauffés

à très haute température [19]. Noh et al. [20], ont synthétisé le Bi₁₂TiO₂₀ avec une méthode simple. Dans le processus, les précurseurs étaient broyés, séchés et ensuite calcinés à 600 °C pendant 6 h. La poudre Bi₁₂TiO₂₀ produite par cette méthode a montré une cristallinité élevée.

V.2.2.4. Synthèse en sels fondus

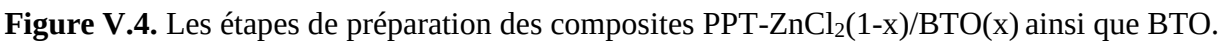
La synthèse de sels fondus, une des méthodes de préparation des poudres céramiques, implique l'utilisation d'un sel fondu comme milieu pour préparer les oxydes complexes. Le sel fondu agit comme solvant, du sel à bas point de fusion est ajouté aux réactifs et chauffé au-dessus du point de fusion du sel [21]. D'après Hao et al. [22], Le sel fondu ne doit pas réagir avec les réactifs. Les mélanges sels / réactifs sont placés dans un creuset en platine et sont lentement portés à une température de 800-850°C, ce palier est suivi d'un refroidissement naturel jusqu'à la température ambiante. La poudre ainsi obtenue doit être purifiée car elle contient une quantité non négligeable de sels.

Xie et al. [23], résultat de la préparation de Bi₄Ti₃O₁₂ par la méthode du sel fondu, monodispersées et très cristallines. En raison du bon équilibre de la taille, de la forme, de la cristallinité et de la surface spécifique, les nanoplates BTO possèdent une meilleure activité piézo-photocatalytique.

V.3. Préparation des composites PPT-ZnCl₂(1-x)/BTO(x)

Les composites PPT-ZnCl₂(1-x)/BTO(x) ont été préparés avec des proportions variables de charbon actif et de Bi₄Ti₃O₁₂ (BTO), correspondant à des valeurs de x = 30 %, 50 %, et 70 % en poids. Les composants ont été broyés pendant 1 heure pour assurer une homogénéité optimale, avec l'ajout de quelques gouttes d'éthanol afin de faciliter le processus de mélange [24]. Les composites ainsi obtenus ont ensuite été séchés dans une étuve à 80 °C pendant 30 minutes.

Le Bi₄Ti₃O₁₂ (BTO) a été synthétisé en suivant la méthode des sels fondus décrite dans la littérature [23]. Pour cela, 3,414 x 10⁻² mol de Bi₂O₃ et 5,121 x 10⁻² mol de TiO₂ ont été utilisés, en présence de NaCl et KCl dans un rapport pondéral de 1:1. Les réactifs ont été mélangés et broyés pendant 4 heures, puis le mélange obtenu a été calciné à 850 °C pendant 4 heures avec une montée en température de 2 °C/min. Après calcination, le produit a été soigneusement lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée chaude afin d'éliminer les résidus de sels, puis séché à 70 °C pendant 7 heures [25,26]. La Figure V.4 illustre les étapes de préparation du BTO ainsi que des composites PPT-ZnCl₂(1-x)/BTO(x), mettant en évidence les différentes étapes clés du processus de synthèse.



V.4.1. Diffraction des rayons X (DRX) de BTO pur et des composites PPT-ZnCl₂(1-x)/BTO(x)

99

Les pics de diffraction du BTO pur sont conformes à la phase orthorhombique du Bi₄Ti₃O₁₂, telle que répertoriée dans les bases de données ICSD N° 01-072-1019. L'échantillon de BTO, synthétisé par la méthode des sels fondus à haute température (850 °C), présente des pics nets et bien définis, témoignant d'une cristallisation excellente, confirmée par la présence de pics aigus et intenses. Dans les composites PPT-ZnCl₂(1-x)/BTO(x), la présence de ZnO avec des pics caractéristiques aux angles 2θ de 31,78°, 34,40°, 36,22°, 47,34°, 56,50°, 62,60°, 67,85°, et 68,90°, en accord avec les données de diffraction ICSD N°01-079-0208. Ces pics sont clairement visible dans le composite PPT-ZnCl₂(0.7)/BTO(0.3), indiquant une interaction plus forte entre le ZnO et le BTO dans cette composition. Ce phénomène peut être attribué à l'utilisation de l'éthanol dans le processus de préparation, qui, selon des études antérieures [27], favorise une meilleure dispersion et un contact remarquable entre les phases BTO et PPT-ZnCl₂, améliorant ainsi l'intégration des deux matériaux.

En outre, la formation de ZnC dans le composite est observée avec un pic distinct à 28,53°, conformément aux données ICSD N°00-051-0627 [28]. Cette structure suggère que le mélange au niveau moléculaire entre les phases de PPT-ZnCl₂ et BTO dans le composite a été bien réussi, conduisant potentiellement à des performances photocatalytiques améliorées. Ces résultats démontrent que l'ajout de PPT-ZnCl₂ dans les composites, tout en conservant les propriétés cristallines du BTO, favorise la formation de phases catalytiquement actives, ce qui est crucial pour les applications en photocatalyse.

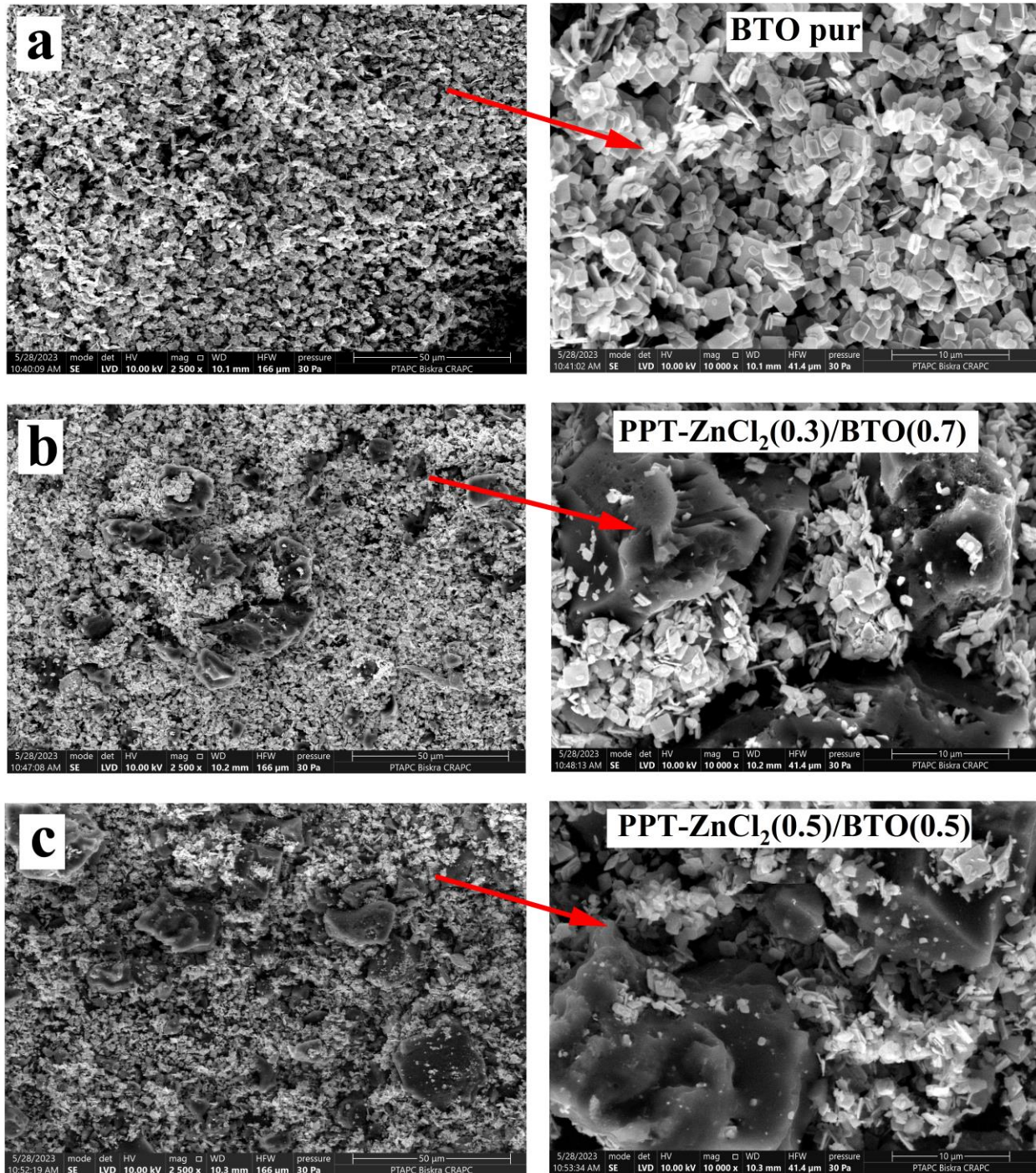
V.4.2. Analyse par MEB de PPT-ZnCl₂(1-x)/BTO(x)

La morphologie des échantillons de BTO pur et des composites PPT-ZnCl₂(1-x)/BTO(x) a été examinée par microscopie électronique à balayage (MEB). Comme illustré dans la Figure V.6, le BTO pur (Figure V.6(a)) présente une microstructure dense et bien définie, composée principalement de plaques rectangulaires [29]. Cette morphologie est typique des matériaux de type Aurivillius de littérature [30], et confirme la formation réussie du BTO.

En ce qui concerne les composites PPT-ZnCl₂(1-x)/BTO(x), les figures V.6.(b-d) révèlent des différences morphologiques en fonction du rapport massique entre le BTO et le charbon actif. Les particules de BTO apparaissent dispersées de manière hétérogène dans la matrice de charbon actif PPT-ZnCl₂. Dans certains cas, elles semblent se développer à la surface ou s'insérer dans les pores du composite, ce qui pourrait influencer les propriétés photocatalytiques du matériau. Une distribution plus homogène des particules dans le composite a été observée pour les échantillons à

Chapitre V: Composites PPT-ZnCl₂(1-x)/BTO(x) : Synthèse, Caractérisation et Applications Photocatalytiques

plus forte teneur en BTO, ce qui pourrait être attribué à une meilleure interaction entre les phases lors de la synthèse.



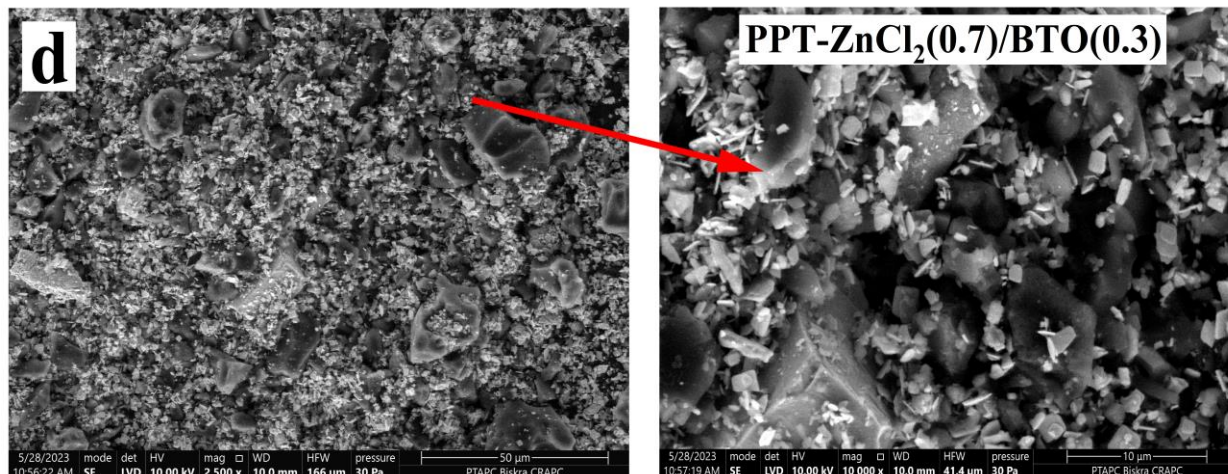


Figure V.6. Morphologie de tous les composites: a) BTO pur, b) PPT-ZnCl₂(0.3)/BTO(0.7), c) PPT-ZnCl₂ (0.5)/BTO(0.5) et d) PPT-ZnCl₂ (0.7)/BTO(0.3).

V.4.3. Analyse dispersive en énergie (EDS) de PPT-ZnCl₂(1-x)/BTO(x)

L'analyse EDS a été réalisée pour déterminer la composition chimique des échantillons, dont les résultats sont résumés dans le Tableau V.1.

Tableau V.1 : les résultats de l'EDS pour le BTO pure et chaque composite.

Echantillon Elément (poids%)	BTO	PPT- ZnCl ₂ (0.3)/BTO(0.7)	PPT- ZnCl ₂ (0.5)/BTO(0.5)	PPT- ZnCl ₂ (0.7)/BTO(0.3)
Bi	77.18	63.32	51.31	40.78
Ti	11.05	1.04	1.18	0.66
O	11.77	8.32	13.19	15.76
Zn	-	7.19	9.74	21.51
C	-	20.13	24.59	21.28

Ce tableau montre une variation significative des éléments constitutifs entre le BTO pur et les composites PPT-ZnCl₂(1-x)/BTO(x). Le bismuth (Bi) et le titane (Ti), qui sont les principaux éléments du BTO, présentent une diminution progressive de leurs concentrations, passant respectivement de 77,18 % et 11,05 % dans le BTO pur à 40,78 % et 0,66 % dans le composite contenant x=30 % de BTO. Cela indique que l'incorporation croissante de la matrice PPT-ZnCl₂ entraîne une dilution de ces éléments du BTO dans les composites.

L'oxygène (O) montre une tendance moins régulière, avec une concentration de 11,77 % dans le BTO pur, tandis que dans les composites, elle varie de 8,32 % à 15,76 %. Cette fluctuation peut être attribuée à la présence d'oxydes de zinc et à l'oxydation de la matrice carbonée. En outre, le zinc (Zn) n'est détecté que dans les composites, où sa concentration augmente considérablement, atteignant 21,51 % dans le composite PPT-ZnCl₂(0.7)/BTO(0.3). Cela confirme la contribution significative du ZnO dans la composition des composites.

Enfin, le carbone (C) apparaît dans les composites, avec des concentrations variantes entre 20,13 % et 24,59 %. Cette variation suggère une intégration homogène du charbon actif dans la matrice, indépendamment de la proportion de BTO et de PPT-ZnCl₂. Ces résultats EDS fournissent une preuve convaincante de la formation réussie des composites PPT-ZnCl₂(1-x)/BTO(x), démontrant une bonne intégration des différentes phases au sein de la structure composite et en accord avec les résultats obtenus par MEB.

V.4.4. Analyse par spectroscopie infrarouge (FTIR) de BTO pur et des composites PPT-ZnCl₂(1-x)/BTO(x)

La présence de la phase Aurivillius de BTO a été confirmée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR), comme illustré à la Figure V.7 Dans le BTO, les pics à 554,30 et 820,24 cm⁻¹ correspondent respectivement aux vibrations d'élongation des liaisons Ti-O et Bi-O [31]. Les pics significatifs observés à 1564,70 cm⁻¹, 1213,40 cm⁻¹ et 1047,60 cm⁻¹ témoignent des vibrations d'élongation des groupes C=C, C-O-C et des vibrations asymétriques du C-O, respectivement, dans tous les composites PPT-ZnCl₂(1-x)/BTO (x), avec x=30 %, 50 % et 70 %. Un faible pic à 460 cm⁻¹ dans le composite PPT-ZnCl₂(0,7)/BTO(0,3) révèle la présence de la liaison Zn-O.

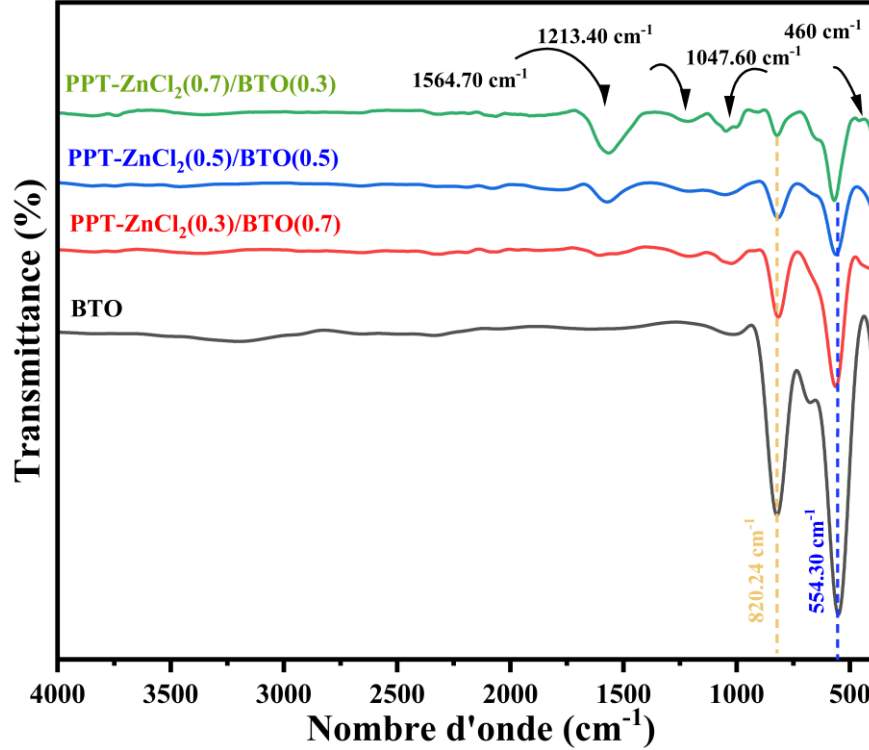


Figure V.7. Spectroscopie infrarouge (FTIR) de BTO pur et des composites PPT-ZnCl₂(1-x)/BTO(x).

V.4.5. Analyse par spectroscopie Raman

Les spectres Raman des échantillons de BTO pur, PPT-ZnCl₂(0,7)/BTO(0,3), et PPT-ZnCl₂ ont été analysés à température ambiante afin d'étudier l'impact du charbon actif sur la structure du réseau BTO (voir Figure V.8).

Le spectre Raman du BTO pur (Figure V.8.(a)) présente des modes à 64, 119, 230, 271, 537 et 850 cm⁻¹, en accord avec les études précédentes sur le BTO de phase orthorhombique [25]. Le mode intense à 64 cm⁻¹ est attribué aux mouvements des couches (Bi₂O₂)²⁺ par rapport à la dalle (Bi₂Ti₃O₁₀)²⁻, qui sont typiques des pérovskites à double couche [32]. Le mode à 119 cm⁻¹ correspond à la translation des ions Bi ou Ti [26]. Les fréquences à 230 cm⁻¹ et 271 cm⁻¹ sont associées aux vibrations de flexion des liaisons O–Ti–O [33], tandis que les modes à 331 cm⁻¹ et 352 cm⁻¹ résultent d'une combinaison de vibrations de flexion et de déformation de l'octaèdre TiO₆. Les fréquences à 450 cm⁻¹ et 473 cm⁻¹ correspondent aux modes de torsion Ti–O [26], tandis que les pics autour de 537, 564 et 616 cm⁻¹ sont liés aux mouvements opposés des atomes d'oxygène

apicaux dans l'octaèdre TiO₆ [34]. Enfin, la vibration observée à 851 cm⁻¹ indique un mode d'élongation symétrique des liaisons Ti–O [35].

Les spectres Raman ont également permis de vérifier la structure du charbon actif dans le composite PPT-ZnCl₂(0,7)/BTO(0,3) (Figure V.8.(b)). Dans ces échantillons, les pics à 2912 cm⁻¹, 1598 cm⁻¹ et 1353 cm⁻¹ correspondent aux bandes G', G et D caractéristiques des matériaux carbonés [36]. En outre, les pics spécifiques à la structure interne du BTO apparaissent à 64 cm⁻¹, 89 cm⁻¹, 111 cm⁻¹, 266 cm⁻¹, 537 cm⁻¹ et 850 cm⁻¹. Des variations d'intensité et de localisation des pics ont été observées en raison des différentes méthodes de préparation des échantillons. Enfin, le pic caractéristique à 481 cm⁻¹ est associé à un processus multiphonon de zone-frontière dans le ZnO [37].

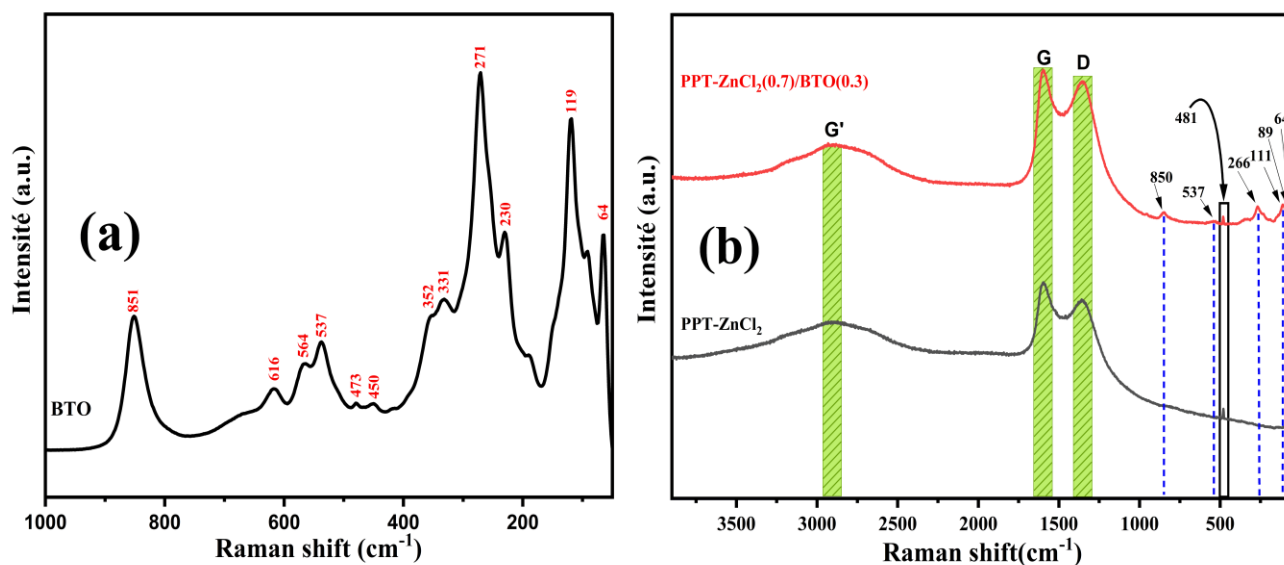


Figure V.8. Spectres Raman : a) BTO pur ; b) charbon actif PPT-ZnCl₂ et composite PPT-ZnCl₂(0,7)/BTO(0,3).

V.4.6. Analyse BET de BTO pur et des composite PPT-ZnCl₂(1-x)/BTO(x)

L'analyse de la surface spécifique et du volume des pores a été réalisée à l'aide de la méthode BET (Brunauer-Emmett-Teller), permettant de caractériser les propriétés texturales des matériaux. La Figure V.9.(a-d) présente les isothermes d'adsorption-désorption de N₂ pour le BTO pur ainsi que pour les composites PPT-ZnCl₂(0,3)/BTO(0,7), PPT-ZnCl₂(0,5)/BTO(0,5), et PPT-ZnCl₂(0,7)/BTO(0,3). Les surfaces spécifiques mesurées sont respectivement de 4,2943 m²/g,

32,7725 m²/g, 308,3537 m²/g et 324,8 m²/g, tandis que les volumes de pores correspondants sont de 0,00504 cm³/g, 0,02721 cm³/g, 0,16068 cm³/g et 0,9146 cm³/g.

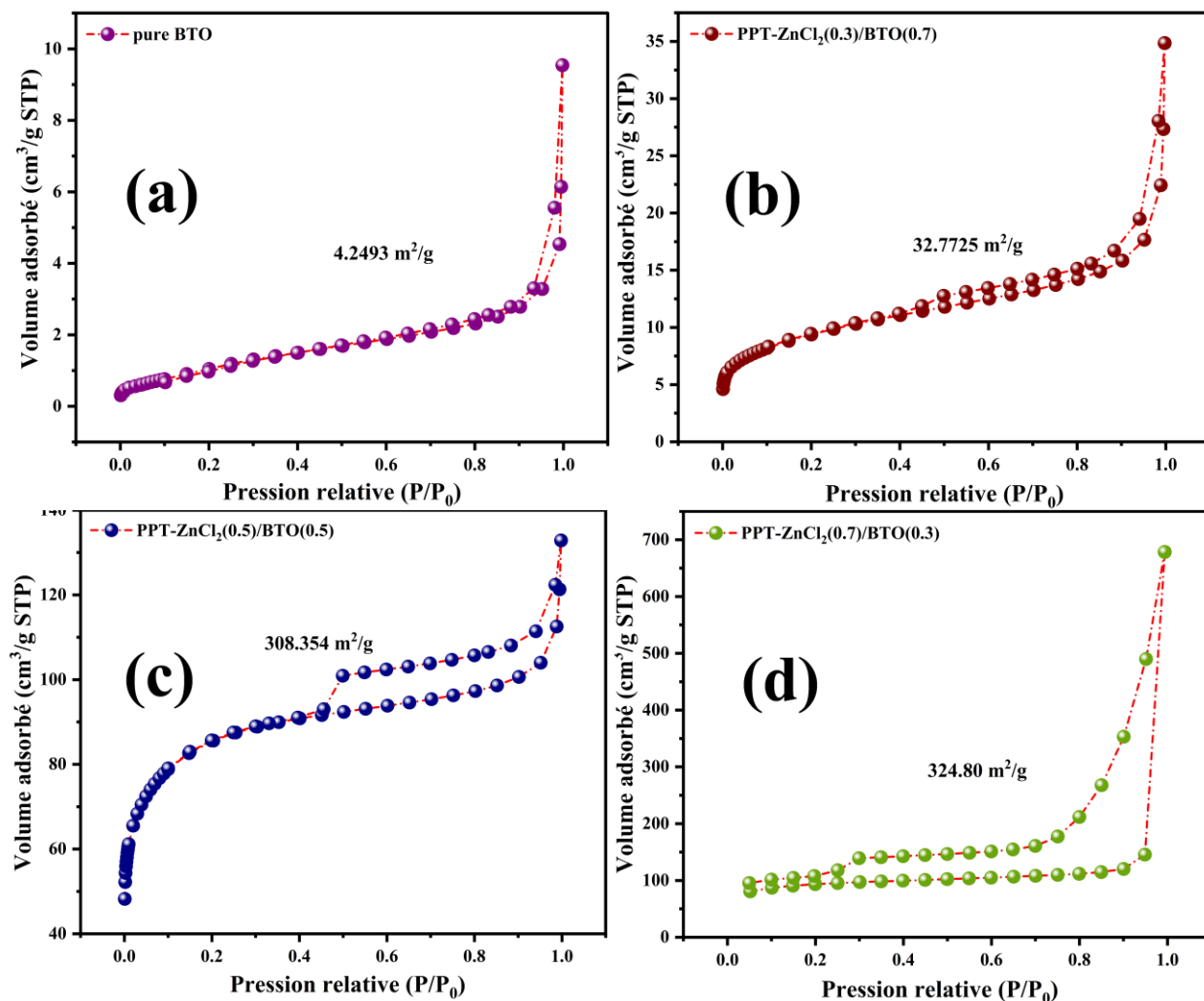


Figure V.9. (a-d). Isothermes d'adsorption-désorption de N₂ pour le BTO pur et les composites analysés.

L'isotherme du BTO pur présente une forme typique du type IV, suggérant une structure potentiellement mésoporeuse ou non poreuse avec une surface spécifique relativement faible. Le composite PPT-ZnCl₂(0,3)/BTO(0,7) montre également une isotherme de type IV, accompagnée d'une légère boucle d'hystérésis, ce qui est indicatif de la présence de mésopores dans la structure. Lorsque la proportion de PPT-ZnCl₂ augmente ((PPT-ZnCl₂ (0,5)/BTO(0,5)), la boucle d'hystérésis devient plus marquée, ce qui suggère une condensation capillaire plus prononcée dans les mésopores. Le composite PPT-ZnCl₂(0,7)/BTO(0,3) présente, quant à lui, une isotherme de

type IV avec une hystérésis encore plus distincte, renforçant ainsi l'hypothèse de l'existence de mésopores bien définis dans ce matériau.

Ces résultats montrent que l'augmentation du pourcentage de PPT-ZnCl₂ dans le composite favorise le développement de la porosité mésoporeuse, comme en témoignent les valeurs croissantes de surface spécifique et de volume des pores. En revanche, le BTO pur présente une faible porosité, suggérant que sa structure est soit principalement non poreuse, soit uniquement mésoporeuse à un degré très limité. Ces propriétés texturales influencent directement les performances potentielles des matériaux dans des applications spécifiques, telles que la catalyse ou l'adsorption, où une surface spécifique élevée et une porosité contrôlée sont cruciales.

Alors, l'analyse BET révèle une corrélation directe entre l'augmentation de la teneur en PPT-ZnCl₂ et l'amélioration des caractéristiques mésoporeuses des composites PPT-ZnCl₂/BTO, ce qui pourrait avoir des implications significatives pour les applications futures de ces matériaux. Le tableau V.2, qui résume les paramètres texturaux du BTO pur et des composites préparés, confirme cette tendance.

Tableau V.2. Paramètres texturaux du BTO pur et des composites préparés.

Paramètre	BTO pure	PPT- ZnCl ₂ (0.3)/BTO(0.7)	PPT- ZnCl ₂ (0.5)/BTO(0.5)	PPT- ZnCl ₂ (0.7)/BTO(0.3)
Surface spécifique BET (m ² /g)	4.2943	32.7725	308.3537	324.80
Langmuir surface spécifique (m ² /g)	16.3864	81.7892	470.3170	-
Surface des micropores (m ² /g)	-	6.7715	167.8114	-
Surface externe (m ² /g)	6.3448	26.0011	140.5423	-
Volume total des pores (cm ³ /g)	0.00504	0.027217	0.160689	0.1862

V.5. Dégradation Photocatalytique de la Rhodamine B par PPT-ZnCl₂(1-x)/BTO(x)

Dans cette partie, nous examinons la dégradation photocatalytique hétérogène de la Rhodamine B (RhB) en solution aqueuse en utilisant BTO pur, des composites à base de Bi₄Ti₃O₁₂ (BTO) et de charbon actif modifié par ZnCl₂ (PPT-ZnCl₂). Les composites PPT-ZnCl₂(1-x)/BTO(x) ont été préparés avec des proportions variées de x = 30 %, 50 %, et 70 %, puis soumis à une irradiation solaire pour évaluer leur efficacité dans la dégradation du colorant Rhodamine B. L'influence de divers paramètres expérimentaux.

V.5.1. Protocole expérimental

Toutes les expériences ont été réalisées dans un réacteur batch (Figure V.10), le réacteur est un cylindre double paroi pour garantir la stabilité du milieu réactionnel à température dans 20±5 C°, par circulation d'un fluide caloporteur. Les échantillons de RhB ont été soumis à une irradiation solaire contrôlée, et des prélèvements réguliers ont été effectués pour mesurer la concentration de RhB résiduelle à λ = 554 nm, à l'aide d'un spectrophotomètre UV-vis.

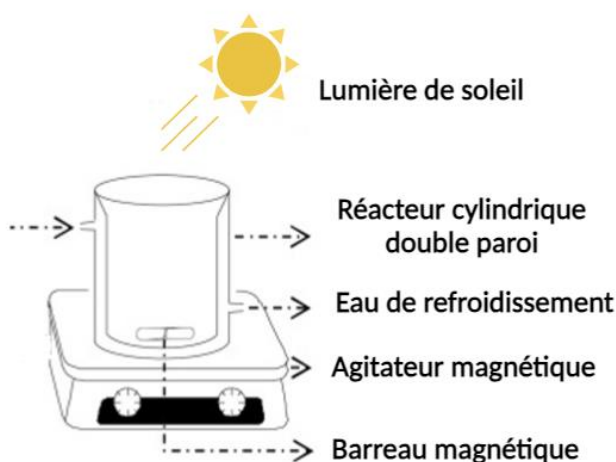


Figure V.10. Réacteur Batch pour la dégradation photocatalytique [38].

Le taux de dégradation de RhB a été calculé selon l'équation (Eq.V.1) :

$$R (\%) = 1 - \frac{C_t}{C_0} 100 \% \quad \text{Eq.V.1}$$

Où C₀ et C_t sont la concentration initiale et au temps t de RhB dans une solution aqueuse [39,40].

V.5.2. Effets des conditions expérimentales

Cette section examine en détail l'impact des différents paramètres expérimentaux sur la dégradation photocatalytique de la Rhodamine B (RhB) en utilisant BTO pur, des composites PPT-ZnCl₂(1-x)/BTO(x). L'activité photocatalytique des composites a été évaluée par la dégradation de Rhodamine b (RhB) en solution aqueuse, 0,1g de photocatalyseurs ont été mélangés avec 100 ml de solution RhB (C₀ = 20mg/L, pH = 6,3), dans un réacteur double paroi. Les expériences photocatalytique ont été réalisées avec agitation constante pendant l'irradiation lumineuse. À des intervalles spécifiés, 5 ml d'aliquotes ont été prélevés par seringue et filtrés par membrane filtrante de 0,22 µm pour éliminer le photocatalyseur solide. La concentration résiduelle de RhB dans la solution a été déterminée à λ = 554 nm par un spectrophotomètre UV-Vis. Les paramètres étudiés incluent l'énergie de gap, la cinétique de dégradation, la concentration initiale de RhB, ainsi que l'effet des espèces actives (scavengers). Ces paramètres jouent un rôle clé dans l'efficacité globale des processus photocatalytiques.

V.5.2.1. Effet de l'énergie de gap

L'énergie de gap est un facteur critique influençant la capacité d'un matériau photocatalytique à absorber la lumière et à générer des paires électron-trou. La spectroscopie UV-Vis a été utilisée pour étudier les propriétés optiques des composites BTO et PPT-ZnCl₂(1-x)/BTO(x), comme illustré en Figure V.11.(a). Les résultats montrent une transformation progressive des propriétés d'absorption à mesure que la teneur en PPT-ZnCl₂ augmente. Le composite PPT-ZnCl₂(0,7)/BTO(0,3) présente une absorption accrue dans la région visible par rapport au BTO pur, indiquant une amélioration de l'efficacité photocatalytique sous irradiation solaire [41].

Cette augmentation de l'absorption est directement liée à la réduction de l'énergie de la bande interdite (band gap) des composites, induite par l'incorporation de PPT-ZnCl₂. L'énergie du band gap (E_g) a été estimée en utilisant la méthode Kubelka-Munk, selon l'équation suivante (Eq.V.2):

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad \text{Eq.V.2}$$

où α est le coefficient d'absorbance, h est la constante de Planck, ν est la fréquence des photons, et E_g représente l'énergie de la bande interdite. Le band gap des échantillons a été déterminé à partir de la courbe de (Ahν)² en fonction de l'énergie des photons (hν) [42], comme illustré en Figure V.11.(b).

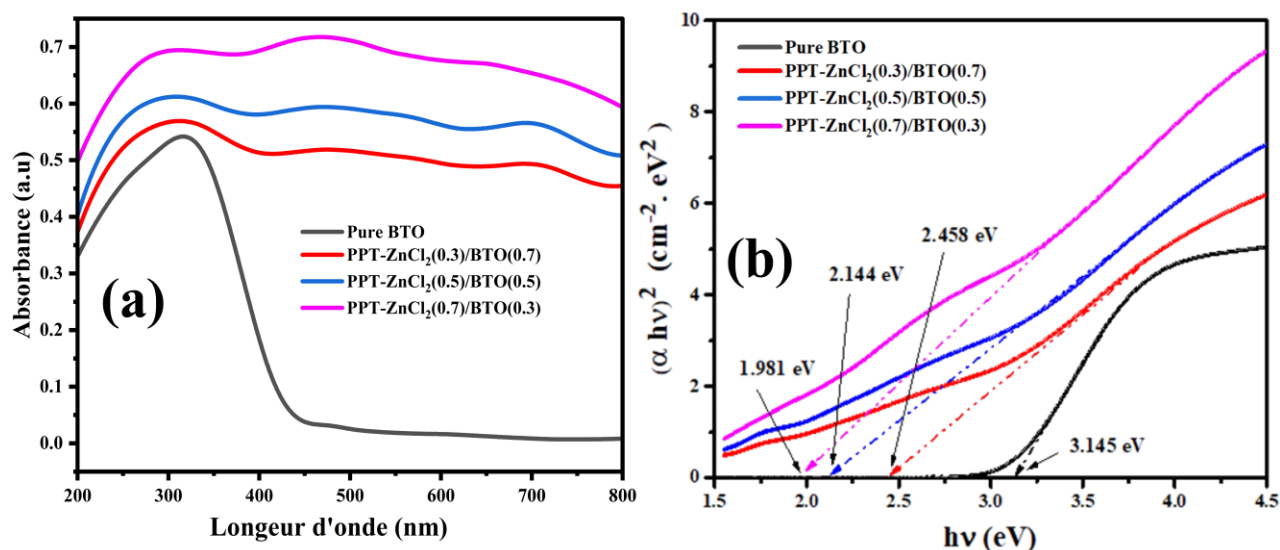


Figure V.11.(a,b). Analyse UV-Visible du BTO purs et des composites PPT-ZnCl₂(1-x)/BTO(x).

Les résultats montrent que l'augmentation de la quantité de charbon actif et de PPT-ZnCl₂ dans les composites entraîne une réduction significative du band gap par rapport au BTO pur. Les band gaps mesurés pour le BTO pur et les composites PPT-ZnCl₂(1-x)/BTO(x) (x = 30 %, 50 %, et 70 %) sont respectivement de 3,145 eV, 2,458 eV, 2,144 eV, et 1,981 eV.

Cette diminution (en E_g) favorise l'absorption de la lumière visible, élargissant ainsi la gamme des longueurs d'onde exploitées pour activer la photocatalyse. Le rôle de PPT-ZnCl₂ dans cette réduction de gap est double : il facilite non seulement l'absorption de photons à plus basse énergie, mais améliore également la séparation des paires électron-trou. Ce phénomène est crucial pour limiter la recombinaison rapide des porteurs de charge, augmentant ainsi l'efficacité de la dégradation photocatalytique sous irradiation solaire [36]. Ces résultats suggèrent que la modification des composites avec PPT-ZnCl₂ est une stratégie prometteuse pour optimiser les performances photocatalytiques.

V.5.2.2. Effet de la cinétique de dégradation photocatalytique

La dégradation de la Rhodamine B (RhB) en solution aqueuse, à une concentration initiale de 20 mg/L et à un pH de 6,3, a été étudiée en utilisant une masse de catalyseur de 0,1 g. Avant l'irradiation solaire, un processus d'adsorption a été effectué dans l'obscurité pendant 10 minutes afin d'évaluer la quantité de RhB adsorbée sur les composites. Cette étape est cruciale, car elle permet de distinguer l'effet d'adsorption du véritable processus photocatalytique.

Après 60 minutes d'irradiation solaire, les taux de dégradation obtenus étaient de 50% pour le BTO pur, 72.2% pour PPT-ZnCl₂(0.3)/BTO(0.7) et 89.1% pour PPT-ZnCl₂(0.5)/BTO(0.5) (voir Figure V.12). L'échantillon PPT-ZnCl₂(0.7)/BTO(0.3), a montré un taux de dégradation exceptionnel de 99.9% dès les 20 premières minutes, indiquant une efficacité photocatalytique significativement supérieure.

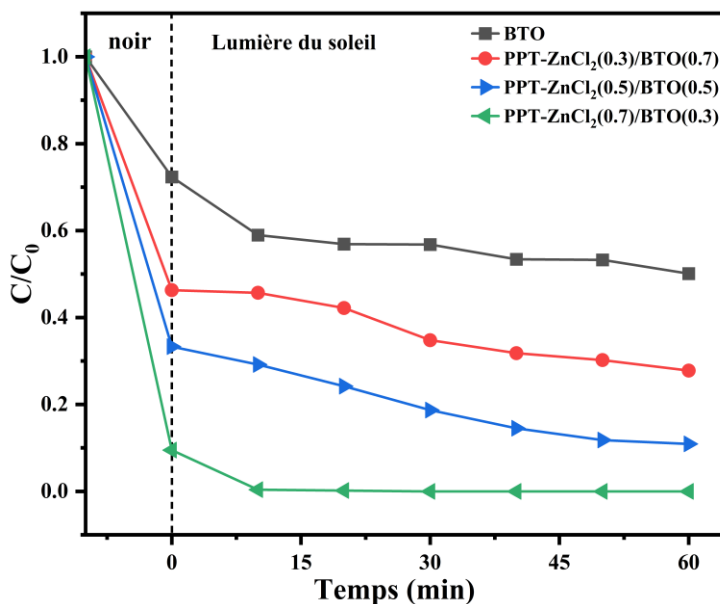


Figure V.12. L'effet du temps de contact sur la dégradation photocatalytique de RhB.

Le temps nécessaire pour atteindre une dégradation quasi complète du RhB a été étudié en 150 minutes, varie selon la proportion de PPT-ZnCl₂ et BTO dans les composites (voir Figure V.13). Les résultats expérimentaux montrent une diminution rapide de la concentration de RhB au cours des premières minutes de réaction, suivie d'une stabilisation après 150 minutes. L'échantillon PPT-ZnCl₂(1-x)/BTO(x), avec x=30%, 50%, 70% atteint un taux de dégradation de 93 % en 2 h 30 min, 98 % en 2 h et 99,99 % en seulement 20 minutes. Ceci démontre que l'augmentation de la proportion de PPT-ZnCl₂ améliore significativement la rapidité et l'efficacité du processus photocatalytique, probablement en raison de la formation d'hétérojonctions, favorisant une séparation efficace des charges et limitant la recombinaison des électrons et des trous, ce qui est en accord avec les modèles cinétiques de la littérature [43].

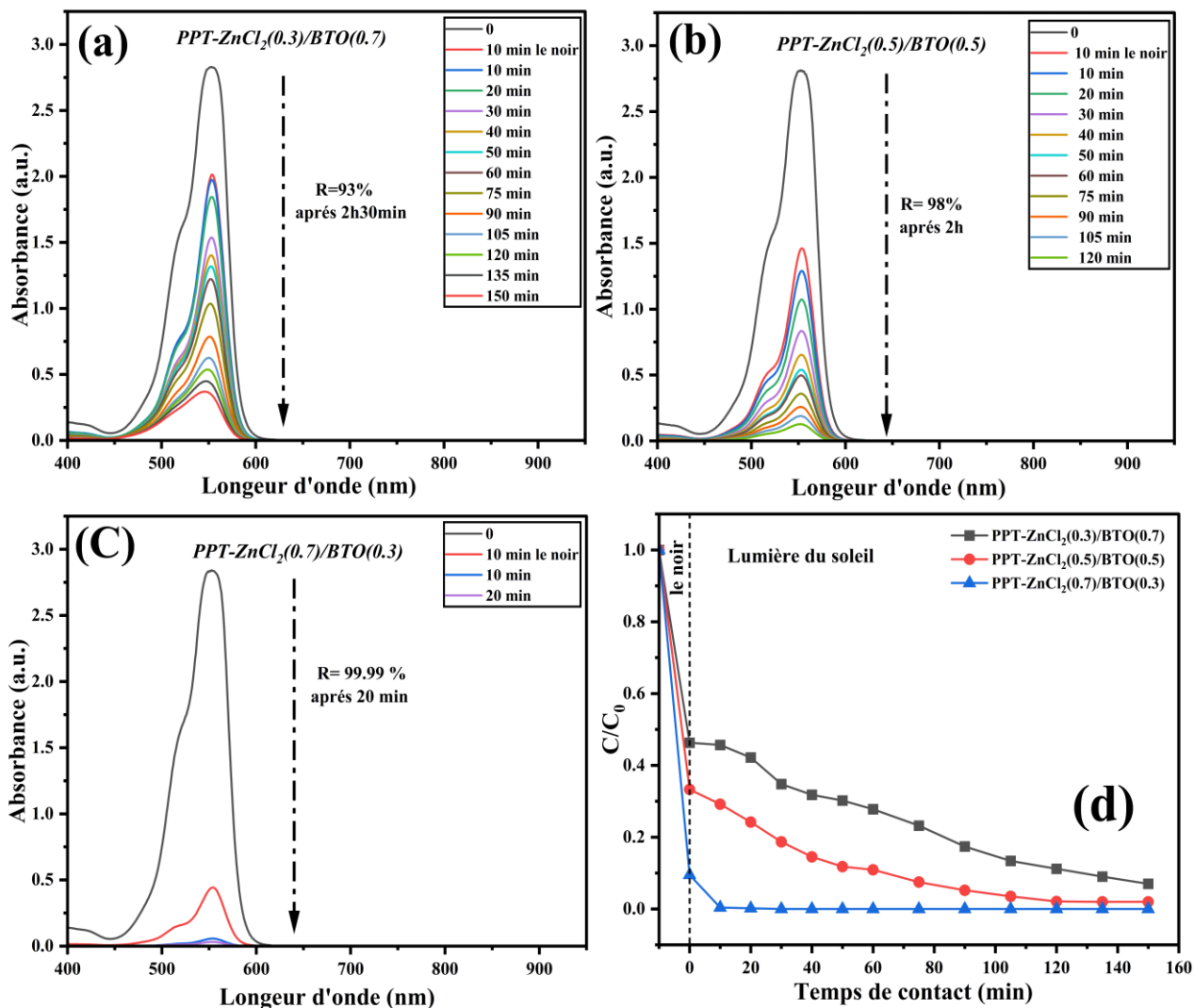


Figure V.13.(a-c) les spectres Uv-Visible de la dégradation photocatalytique de RhB sur PPT-ZnCl₂(1-x)/BTO(x), (d) L'effet du temps de contact (150 min) sur la dégradation de RHB.

La cinétique de la dégradation photocatalytique de la RhB a été modélisée selon un modèle de pseudo-premier ordre, basé sur l'équation suivante (Eq.V.3) :

$$-\ln \frac{C_t}{C_0} = kt \quad \text{Eq. V.3}$$

Où k est la constante apparente de vitesse de réaction, C₀ la concentration initiale de RhB, et C_t la concentration à un temps donné t [44], comme illustré en Figure V.14.

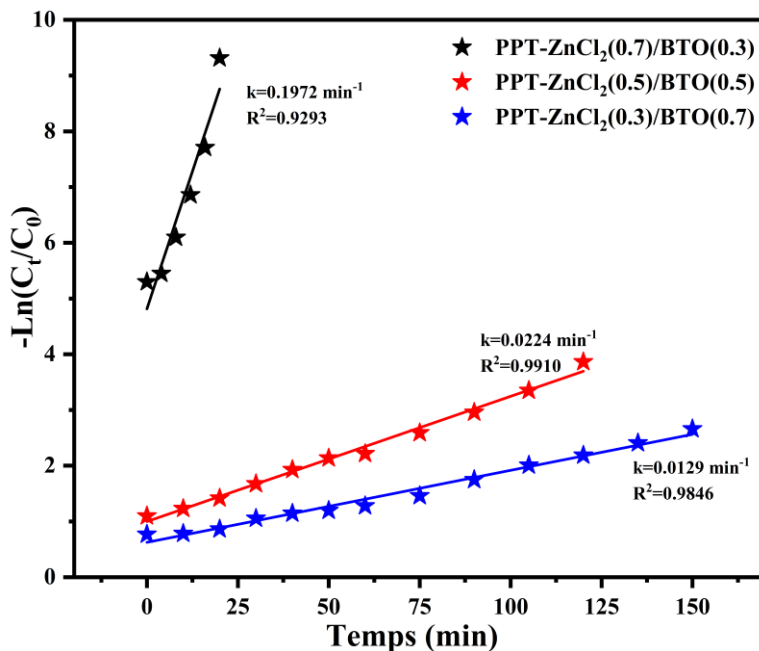


Figure V.14. Linéaires de pseudo-premier ordre de tous les composites.

V.5.2.3. Effet de la concentration initiale de RhB

L'influence de la concentration initiale de RhB sur l'efficacité de dégradation a été étudiée pour des concentrations variant de 20 mg/L à 100 mg/L. Les résultats révèlent une diminution de l'efficacité de dégradation avec l'augmentation de la concentration de RhB, comme illustré en Figure V.15. À faible concentration (20 mg/L), le composite PPT-ZnCl₂(0.7)/BTO(0.3) atteint un taux de dégradation de **99,9 %**, alors qu'à haute concentration (100 mg/L), ce taux chute à **52%**. Cette diminution peut être attribuée à la saturation des sites actifs disponibles sur la surface du photocatalyseur. À des concentrations plus élevées, une plus grande quantité de molécules de RhB adsorbées sur le composite limite l'accès des photons et réduit la capacité d'activation des paires électron-trou. De plus, l'augmentation de la concentration de RhB réduit la transmittance de la lumière à travers la solution, diminuant ainsi l'efficacité de l'activation photocatalytique [45].

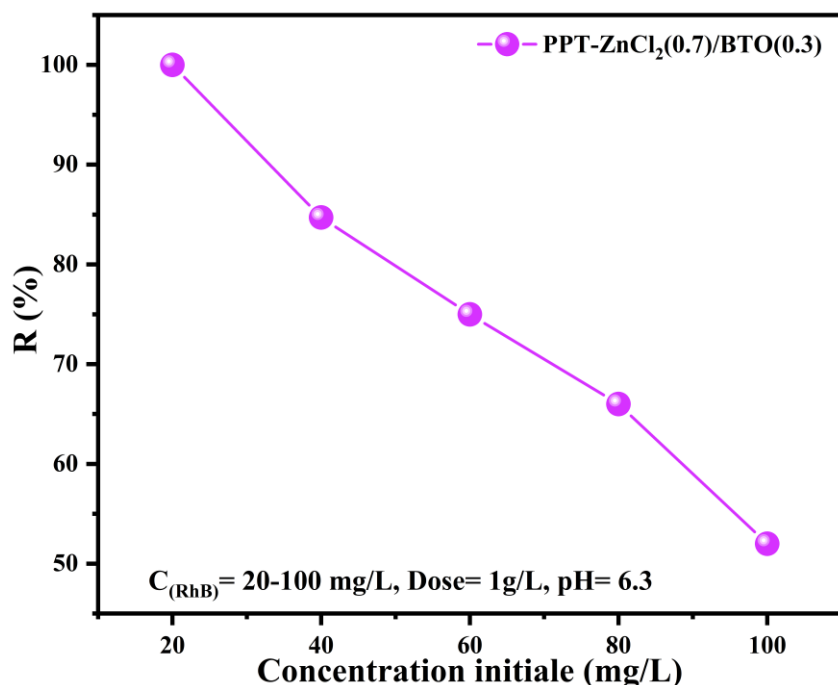


Figure V.15. L'effet de la variation de la teneur initiale en RhB sur l'évolution du rendement d'élimination RhB sur le PPT-ZnCl₂(0.7)/BTO(0.3).

V.5.2.4. Effet des scavengers (espèces actives)

L'addition d'agents scavengers a permis d'identifier les principales espèces réactives impliquées dans la dégradation de RhB. Comme le montre la Figure V.16, les radicaux hydroxyles ($OH^\bullet$), les électrons (e^-), et les trous (h^+) jouent un rôle prédominant dans le mécanisme de dégradation. Les radicaux superoxydes (O_2^-) semblent avoir un effet moindre, ce qui est conforme aux études précédentes sur les mécanismes photocatalytiques.

Ces résultats suggèrent que la dégradation de RhB est principalement contrôlée par des réactions de surface, où les radicaux hydroxyles et les électrons interagissent avec les molécules de colorant. De plus, la présence d'isopropanol, un inhibiteur de $OH^\bullet$, réduit considérablement l'efficacité de la dégradation, confirmant le rôle clé de ces radicaux dans le processus.

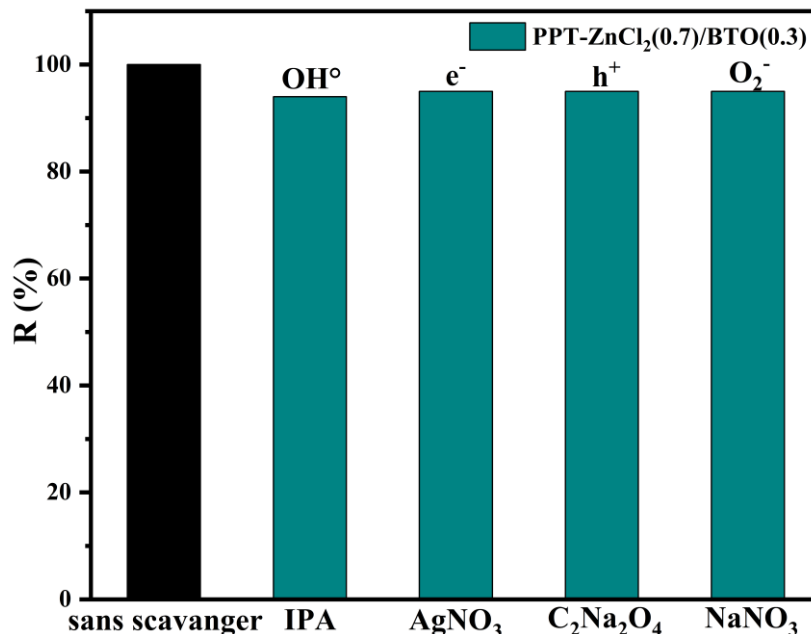


Figure V.16. Effet des scavengers sur la dégradation photocatalytique de RhB.

V.5.2.5. Cycles de réutilisation et recyclage du composite

La durabilité et la régénérabilité des composites photocatalytiques sont des facteurs cruciaux pour des applications industrielles à long terme. Les tests de réutilisation montrent que l'efficacité de dégradation du composite PPT-ZnCl₂(0.7)/BTO(0.3) diminue de 89,5 % à 50,2 % après cinq cycles d'utilisation, comme illustré en Figure V.17. Cependant, après une simple régénération par trempage dans l'eau distillée et séchage, l'efficacité est restaurée à 85,5 %, démontrant la robustesse et la possibilité de réutilisation du composite.

Ces résultats soulignent le potentiel de ces composites pour une utilisation prolongée dans des systèmes de traitement des eaux, avec un besoin minimal de régénération pour maintenir leur performance photocatalytique.

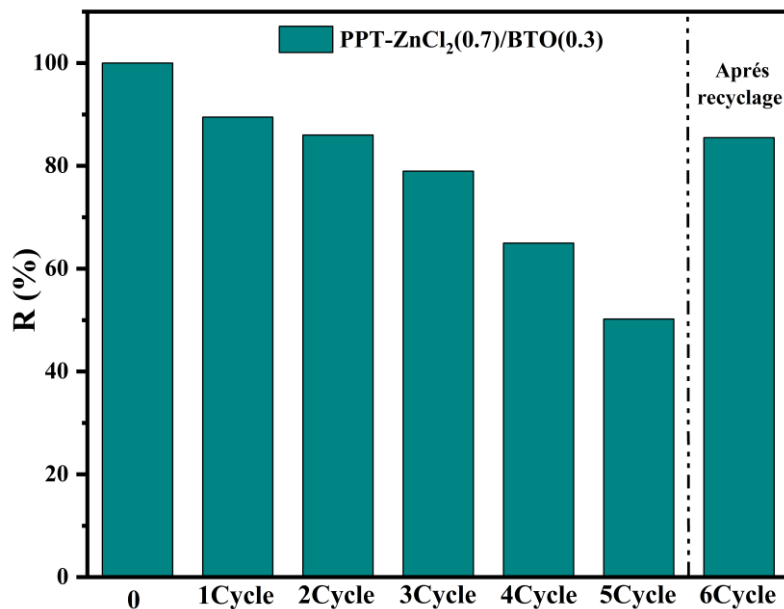


Figure V.17. Les cycles de réutilisation / recyclage de composite PPT-ZnCl₂(0.7)/BTO(0.3).

V.6. Conclusion

Les résultats de cette étude démontrent l'efficacité des composites PPT-ZnCl₂(1-x)/BTO(x) dans la dégradation photocatalytique de la Rhodamine B sous irradiation solaire. Parmi les différentes compositions étudiées, le composite PPT-ZnCl₂(0.7)/BTO(0.3) s'est révélé être le plus performant, atteignant une dégradation quasi complète de RhB en seulement 20 minutes.

Les analyses de caractérisation, y compris la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), et l'analyse dispersive en énergie (EDS), ont montré que l'intégration de PPT-ZnCl₂ au sein de la matrice BTO favorise une hétérogène dispersion des phases et une cristallisation optimale. Les spectres DRX ont confirmé la présence de la phase ZnO dans les composites, tandis que les images MEB ont révélé une hétérojonction avec des particules de BTO dans la matrice carbonée. Les résultats EDS ont également validé la composition chimique des composites, démontrant une bonne intégration du carbone et du zinc, contribuant à l'amélioration des performances photocatalytiques.

L'analyse BET a montré une augmentation significative de la surface spécifique avec l'augmentation de la teneur en PPT-ZnCl₂, ce qui renforce la capacité d'adsorption des polluants et améliore les performances photocatalytiques. Cette synergie entre les phases BTO et PPT-ZnCl₂, confirmée par la spectroscopie FTIR et Raman, favorise la réduction de l'énergie de gap et

la séparation des paires électron-trou est validé aussi avec Uv-Visible, augmentant ainsi l'efficacité de la dégradation de RhB.

Enfin, l'étude des effets des différents paramètres expérimentaux a montré que la concentration initiale de RhB influencent fortement l'efficacité photocatalytique. De plus, les tests de réutilisation ont confirmé la durabilité du composite après plusieurs cycles, avec une efficacité restaurée après régénération. Ces résultats montrent que les composites PPT-ZnCl₂(1-x)/BTO(x) représentent une solution prometteuse pour le traitement des eaux usées contenant des colorants organiques, avec des perspectives d'optimisation pour des applications industrielles à long terme.

Référence bibliographique

1. Kumar. A, Singh. S, Mohammed. M. K, Shalan. A. E. (2021). Effect of 2D perovskite layer and multivalent defect on the performance of 3D/2D bilayered perovskite solar cells through computational simulation studies. *Solar Energy*, 223, 193-201.
2. Batool. M, et al. (2021). Bismuth-based heterojunction nanocomposites for photocatalysis and heavy metal detection applications. *Nano-Structures & Nano-Objects*, 27: p. 100762.
3. Marakhovskiy. M, M. Talanov, and A. Panich. (2023). Bi₄Ti₃O₁₂-Based Ferroelectric Ceramics Designed for Extreme Conditions. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, 87(9): p. 1317-132.
4. Chen. Z, Jiang. H, Jin. W, Shi. C. (2016). Enhanced photocatalytic performance over Bi₄Ti₃O₁₂ nanosheets with controllable size and exposed {0 0 1} facets for Rhodamine B degradation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 180, 698-706.
5. Wei. W, Dai. Y, Huang. B. (2009). First-Principles Characterization of Bi-based Photocatalysts: Bi₁₂TiO₂₀, Bi₂Ti₂O₇, and Bi₄Ti₃O₁₂. *J Phys Chem C*, 113:5658–5663.
6. Rae. AD, Thompson. JG, Withers. RL, Willis. AC. (1990). Structure refinement of commensurately modulated bismuth titanate, Bi₄Ti₃O₁₂. *Acta Crystallogr Sect B*, 46:474–487.
7. Hervoches. CH, Lightfoot. P. (1999). A variable-temperature powder neutron diffraction study of ferroelectric Bi₄Ti₃O₁₂. *Chem Mater*, 11:3359–3364.
8. Hirata. T, Yokokawa. T. (1997). Variable-temperature X-ray diffraction of the ferroelectric transition in Bi₄Ti₃O₁₂. *Solid State Commun*, 104:673–677.
9. A. D. Rae, J. G. Thompson, R. L. Withers, et A. C. Willis. (1990). Structure refinement of commensurately modulated bismuth titanate, Bi₄Ti₃O₁₂. *Acta Crystallogr. B*, vol. 46, no 4, p. 474-487.
10. A. Shrinagar, A. Garg, R. Prasad, et S. Auluck. (2008). Phase stability in ferroelectric bismuth titanate: a first-principles study. *Acta Crystallogr. A*, vol. 64, no 3, p. 368- 375.
11. Parashar. M, Shukla. V.K, Singh. R. (2020). Metal oxides nanoparticles via sol–gel method: A review on synthesis, characterization and applications. *J. Mater. Sci. Mater. Electron*, 31, 3729–3749.

12. Navas. D, Fuentes. S, Castro-Alvarez. A, Chavez-Angel. E. (2021). Review on sol-gel synthesis of perovskite and oxide nanomaterials. *Gels*. 7(4), 275.
13. Li. L, Ma. Z, Bi. F, Li. H, Zhang. W, He. H. (2016). Sol-gel preparation and properties of Bi₄Ti₃O₁₂ photocatalyst supported on micrometer-sized quartz spheres. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 19(2), 310-316.
14. Badge. S. K, Deshpande. A. V. (2019). Study of dielectric and ferroelectric properties of Bismuth Titanate (Bi₄Ti₃O₁₂) ceramic prepared by sol-gel synthesis and solid state reaction method with varying sintering temperature. *Solid State Ionics*, 334, 21-28.
15. Sardar. K, Walton. R. I. (2012). Hydrothermal synthesis map of bismuth titanates. *Journal of solid-state chemistry*, 189, 32-37.
16. Pienack. N, Bensch. W. (2011). In-situ monitoring of the formation of crystalline solids. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(9), 2014-2034.
17. Yang. Q, Li. Y, Yin. Q, Wang. P., Cheng. Y. B. (2003). Bi₄Ti₃O₁₂ nanoparticles prepared by hydrothermal synthesis. *Journal of the European Ceramic Society*, 23(1), 161-166.
18. Khodadoost. S., Hadi. A., Karimi-Sabet. J, Mehdipourghazi. M, Golzary. A. (2017). Optimization of hydrothermal synthesis of Bismuth titanate nanoparticles and application for photocatalytic degradation of Tetracycline. *Journal of environmental chemical engineering*, 5(6), 5369-5380.
19. Kallawar. G. A, Barai. D. P, Bhanvase. B. A. (2021). Bismuth titanate based photocatalysts for degradation of persistent organic compounds in wastewater: A comprehensive review on synthesis methods, performance as photocatalyst and challenges. *Journal of Cleaner Production*, 318, 128563.
20. Noh. T. H, Hwang. S. W, Kim. J. U, Yu. H. K, Seo. H, Ahn. B, Cho. I. S. (2017). Optical properties and visible light-induced photocatalytic activity of bismuth sillenites (Bi₁₂XO₂₀, X= Si, Ge, Ti). *Ceramics International*, 43(15), 12102-12108.
21. Kimura. T. (2011). Molten salt synthesis of ceramic powders. *Advances in ceramics-synthesis and characterization, processing and specific applications*, 75-100.
22. Hao. H, Liu. H.X, Liu. Y, et al (2007) Lead-free SrBi₄Ti₄O₁₅ and Bi₄Ti₃O₁₂ material fabrication using the microwave-assisted molten salt synthesis method. *J Am Ceram Soc* 90:1659–1662.

23. Xie. Z, Tang. X, Shi. J, Wang. Y, Yuan. G, Liu. J. M. (2022). Excellent piezo-photocatalytic performance of Bi₄Ti₃O₁₂ nanoplates synthesized by molten-salt method. *Nano Energy*, 98, 107247.
24. Ou. Y, et al. (2021). Ethanol-assisted molten salt synthesis of Bi₄Ti₃O₁₂/Bi₂Ti₂O₇ with enhanced visible light photocatalytic performance. *Inorganic Chemistry Communications*, **133**: p. 108867.
25. Benbrika. C, et al. (2024). Enhanced photocatalytic degradation of rhodamine B using Fe/Ba-doped Bi₄Ti₃O₁₂ nanostructures: Mechanism and performance evaluation. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **184**: p. 111702.
26. Marela. S.D, et al. (2021). The effect of synthesis temperature on the plate-like particle of Bi₄Ti₃O₁₂ obtained by molten nacl salt method. *The Journal of Pure and Applied Chemistry Research*, **10**(1): p. 64-71.
27. Hamida. K, et al. (2024). A low-cost bio-composite derived from potato plant waste (PPW-ZnO) for the removal of Rhodamine B. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, **137**(2): p. 1189-1207.
28. Ansari. M.N, Manzoor. S, khan. A.R. et al. (2023). Development of MOF-derived zinc carbide-embedded graphitic carbon nitride as an effective nanocomposite for enhanced oxygen evolution reaction. *Chem. Pap.* **77**, 6459–6470. <https://doi.org/10.1007/s11696-023-02950-w>.
29. Jiang. D., et al. (2021). Highly orientated Bi₄Ti₃O₁₂ piezoceramics prepared by pressureless sintering. *Journal of the European Ceramic Society*, **41**(2): p. 1244-1250.
30. Mitra. P, Venkataraman. B. H. (2022). Influence of excess bismuth oxide on the structural and dielectric characteristics of textured Bi₄Ti₃O₁₂ ceramics. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, (Vol. 1248, No. 1, p. 012054). IOP Publishing.
31. Smaili. L, et al. (2023) Enhanced photocatalytic degradation of Rhodamine B by (Mg/Ta): doped Bi₄Ti₃O₁₂ catalyst under sunlight irradiation. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, **136**(6): p. 3257-3269.
32. Kojima. S, et al. (1994). Raman scattering study of bismuth layer-structure ferroelectrics. *Japanese journal of applied physics*, **33**(9S): p. 5559.
33. Du. Y, et al. (2002). Size effect and evidence of a size-driven phase transition in Bi₄Ti₃O₁₂ nanocrystals. *Solid state communications*, **124**(3): p. 113-118.

34. Du. Y, et al. (2003). Investigation of size-driven phase transition in bismuth titanate nanocrystals by Raman spectroscopy. *Applied Physics A*, **76**: p. 1099-1103.
35. Dai Vuong Le, A.Q.D. (2020). Enhanced physical properties of Bi₄Ti₃O₁₂ modified Bi-0.5 (Na_{0.4}K_{0.1}) TiO₃ lead-free piezoelectric ceramics using crystallographic orientation techniques. *Journal of Electroceramics*, p. 68-77.
36. Feng. X, et al. (2022). Solid-phase fabrication of TiO₂/Chitosan-biochar composites with superior UV-vis light driven photocatalytic degradation performance. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **648**: p. 129114.
37. Beltrán. J.J, C.A. Barrero, and A. Punnoose. (2019). Relationship between ferromagnetism and formation of complex carbon bonds in carbon doped ZnO powders. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **21**(17): p. 8808-8819.
38. Zheng. Y, Li. C, Meng. X, Zhang. Z. (2016). A conjugated composite of α -Fe₂O₃ and BiOBr with enhanced visible-light-induced photocatalytic activity. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **421**, 16-28.
39. Zhou. Q, et al. (2022). In-situ constructed 2D/2D ZnIn₂S₄/Bi₄Ti₃O₁₂ S-scheme heterojunction for degradation of tetracycline: Performance and mechanism insights. *Journal of Hazardous Materials*, **438**: p. 129438
40. Zhang. H, et al. (2022). Fabrication of amorphous carbon-based zinc oxide for efficient capture of intact *Microcystis aeruginosa*: Lysis in sedimentation process. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **10**(6): p. 108793.
41. Kumar. S.G. and K.K. Rao. (2017). Comparison of modification strategies towards enhanced charge carrier separation and photocatalytic degradation activity of metal oxide semiconductors (TiO₂, WO₃ and ZnO). *Applied Surface Science*, **391**: p. 124-148.
42. Menasra. H, et al. (2023). Influence of the isothermal annealing time on structural morphological and photocatalytic characters of BiT/ZnWO₄ composite. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, **18**: p.1315-1325.
43. R. Fagan, D.E. McCormack, D.D. Dionysiou, S.C. Pillai. (2016). A review of solar and visible light active TiO₂ photocatalysis for treating bacteria, cyanotoxins and contaminants of emerging concern, *Mater. Sci. Semicond. Process.* **42**, 2–14, <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.07.052>.

44. Menasra. H, et al. (2024). Synthesis and Photocatalytic Activity of Zinc and Tungsten Co-Doped Barium Titanate Perovskite for Methylene Blue Degradation under Solar Irradiation. Journal of the Chemical Society of Pakistan, **46**(330).
45. Al-Kahtani. A. A. (2016). Photocatalytic degradation of rhodamine B dye in wastewater using gelatin/CuS/PVA nanocomposites under solar light irradiation. Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology, 8(1), 66-82.

Conclusion Générale

L'objectif des travaux de cette thèse a été de valoriser les déchets de plant de pomme de terre. Il s'agit de mettre en évidence les résidus disponibles en grande quantité et la façon dont ils sont utilisés pour produire des matériaux efficaces pouvant être exploités dans le domaine du traitement des eaux usées. On peut ouvrir d'autres domaines d'études pour l'avancement économique.

Les travaux ont été commencés par la recherche bibliographique sur la méthode de séparation par l'adsorption, avec différentes équations linéaires et non linéaires, des modèles cinétiques et d'isothermes pour comprendre le mécanisme de l'adsorption. Ainsi, qu'une introduction sur les charbons actifs et la structure poro, et les fonctions des surfaces qui jouent un rôle dans l'adsorption des polluant. Enfin, les contaminants de la catégorie des colorants synthétiques, leurs propriétés générales, leur nomenclature et classification, en même temps que leur structure, leurs propriétés chimiques et physiques, leur impact et les problèmes environnementaux. La partie II est consacrée à des recherches bibliographiques pour l'étude de la photocatalyse et leur mécanisme, ainsi que des composites à base de carbone et l'efficacité dans l'élimination des polluants. Les composites urbanisés à base de carbone et les Aurivillius ont été mis en évidence pour leurs excellentes propriétés photocatalytique et leur potentiel élevé de dégradation des polluants organiques.

Des protocoles de préparation ont été détaillés pour obtenir des adsorbants à partir de la PPT brute. On a utilisé comme agents d'activation ZnCl_2 , NaOH et HCl , respectivement pour obtenir PPT- ZnCl_2 , PPT- NaOH et PPT- HCl . L'objectif a été de tester chaque charbon actif de caractéristiques plus développées par rapport à la PPT brute. Chaque adsorbant préparé a été testé pour l'élimination de Rhodamine b et les résultats ont été comparés afin de choisir l'adsorbant le plus efficace pour l'application photocatalytique.

Les résultats de la caractérisation des PPT brutes et PPT modifiées ont confirmé que la PPT brute et sa structure ont changé après le traitement avec chaque agent d'activation et ont été confirmées dans l'analyse de DRX est par la disparition et l'apparition des phases. Ainsi que les résultats de FTIR, déterminer les fonctions essentielles qui participent dans l'adsorption de Rhodamine b. L'activation avec ZnCl_2 de la PPT brute a augmenté de manière significative de $134.59 \text{ (m}^2/\text{g)}$.

Les résultats obtenus à partir des expériences d'adsorption en solutions synthétiques ont révélé que l'efficacité la plus élevée d'élimination de RhB a été observée pour le PPT- ZnCl_2 , avec une efficacité de 98,95 %. Les expériences cinétiques ont montré que le modèle cinétique du pseudo-second ordre et le modèle de Freundlich étaient le mieux adapté. Les résultats de DRX et

MEB/EDX confirmé la formation de ZnO dans PPT-ZnCl₂, qui provoqué la formation des cratères. Après adsorption de RhB, l'apparition et la disparition des pics dans les analyses XRD et FTIR donne des informations sur le mécanisme d'adsorption de RhB.

La préparation des composites (PPT-ZnCl₂(1-x)/BTO(x) à base charbon actif (PPT-ZnCl₂) et BTO (Bi₄Ti₃O₁₂) avec x=30%, 50%, et 70% donne des résultats supérieurs dans la dégradation de RhB. La morphologie de composite PPT-ZnCl₂(0.7)/BTO(0.3) irrégulière où la BTO s'étend de manière aléatoire et se chevauchant dans la structure PPT-ZnCl₂. L'analyse de l'EDX et du DRX confirme la présence d'éléments C, Zn, Bi, Ti, O, et structure cristalline de Bi₄Ti₃O₁₂ et ZnO dans la structure PPT-ZnCl₂(0.7)/BTO (0,3). Analyse Uv-Visible montre une diminution dans l'énergie de bande interdite (Eg) de BTO pur 3.145 eV de 1.981 eV. Cette diminution (en Eg) favorise l'absorption de la lumière visible. Le rôle de PPT-ZnCl₂ dans cette réduction de gap est double : il facilite non seulement l'absorption de photons à plus basse énergie, mais améliore également la séparation des paires électron-trou. Ce phénomène est crucial pour limiter la recombinaison rapide des porteurs de charge, augmentant ainsi l'efficacité de la dégradation photocatalytique sous irradiation solaire. Les résultats d'application de la photocatalyse sur la dégradation de RhB dans 20 min seulement avec une dégradation de 99.9%.

En conclusion, les PPT modifiées, en particulier celles traitées en présence de ZnCl₂, peuvent être utilisées comme adsorbant potentiel et efficace pour l'adsorption du RhB d'une solution aqueuse. Ainsi que pour synthétiser du composite à base de charbon actif/Aurivillius comme PPT-ZnCl₂/BTO améliorer l'efficacité de dégradation de RhB par photocatalyse.

Perspective

1.Introduction

Les métaux lourds sont très présents dans les domaines des procédés industriels tels que l'exploitation minière, le nettoyage des métaux, les usines de peinture, les engrais, la céramique et les industries textiles. Elles sont des sources potentielles de présence d'ions cuivre dans les déchets liquides industriels qui menacent la vie environnementale [1,2].

Le cuivre est un élément essentiel dans la vie des organismes vivants. Ils sont consommés à des concentrations supérieures aux normes, c.-à-d 2 mg/l de cuivre (jugé toxique). Cette consommation de ces grandes quantités provoque des maladies telles que des lésions rénales, une forte fièvre, la dégradation du sang et des vomissements [3].

Et pour se débarrasser de ces quantités excédentaires, de nombreuses méthodes de séparation sont appliquées, telles que la précipitation, adsorption, l'électrocoagulation et autre [4-6].

Dans cette partie, le processus de séparation a été appliqué par adsorption et photocatalyse à l'aide de charbon actif activé par ZnCl_2 : PPT- ZnCl_2 , ainsi que le composite préparé à partir de BTO ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) et charbon actifs PPT- ZnCl_2 de pourcentage $x = 70\%$ (PPT- $\text{ZnCl}_2(0.7)/\text{BTO}(0.3)$) pour l'application de photocatalyse, ceci est dû au taux d'adsorption et à la dégradation de RhB dans les parties précédentes. Le temps de contact a été étudié en une 180 minutes en appliquant à la fois l'adsorption et la photocatalyse.

2. Généralité sur le cuivre

Le cuivre est un métal dans le tableau périodique des éléments a un numéro atomique de 29, un poids atomique de $63,54 \text{ g.mol}^{-1}$ et une structure cristalline cubique à faces centrées [7]. A l'état métallique (Cu_0), il a une couleur rouge-orangée, sa structure cristalline est cubique face centrée de paramètre de maillage $a = 3,61 \text{ \AA}$ et de densité $8,9 \text{ g.cm}^{-3}$.

Le tableau I.1 présente les principales propriétés physicochimiques du cuivre. Les formes naturelles les plus courantes sont les ions cuivre Cu^{2+} (3d9) et cupreux Cu^+ (3d10).

Tableau 1. Propriétés physico-chimiques du cuivre [8].

Paramètre	Valeur
N° atomique	29
Masse molaire	$63,5 \text{ g.mol}^{-1}$
Densité	$8,9 \text{ g.cm}^{-3}$
T° de fusion	1084°C

T° de vaporisation	2567°C
Conductivité électrique	59,6 105 S.m ⁻¹
Conductivité thermique	401 W.m ⁻¹ K ⁻¹

3. Etude de temps de contact sur l'adsorption et la photocatalyse du cuivre (Cu²⁺)

L'étude d'adsorption utilisant un dosage d'adsorbant de 1 g/L de charbon actif choisi PPT-ZnCl₂ ont été réalisés dans 100 mL de solution cuivre (II) (C₀=200 mg/L, pH₀=5.2, T=20±5 C°). Par la suite, un filtre seringue avec une taille des pores de 0,22 µm pour séparer la matière solide. On a été utilisé pour mesurer une concentration résiduelle de Cu²⁺ à une longueur d'onde de λ=810 nm.

3.1. Etude de l'adsorption de Cuivre (II) sur PPT-ZnCl₂

Les essais d'adsorption ont été réalisés sous l'agitation magnétique, en mettant en contact 100 mL d'une solution de Cu (II) (C₀=200 mg/L, pH₀=5.2, T=20±5 C°, m_(adsorbant)=1g/L). Le temps d'agitation a été varié entre 0 à 180 min (Voir la Figure 2). Le résultat à montrer l'équilibre de l'adsorption du Cu (II) sur le charbon actif PPT-ZnCl₂ a été atteinte en 180 min. L'efficacité d'élimination du Cu (II) était de 76.93 % avec une capacité d'adsorption 153.87 mg/g.

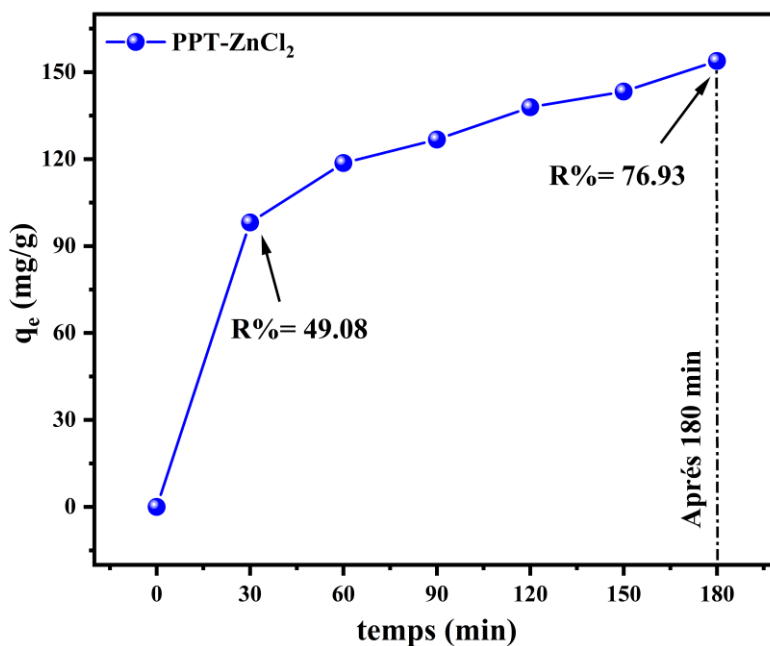


Figure 1. Effet temps de contact sur l'adsorption de Cu (II) sur PPT-ZnCl₂.

Cette adsorption rapide au moment du contact de 30 min avec une efficacité de 49.08% peut être attribuée à la disponibilité des sites sur le PPT-ZnCl₂, le processus d'adsorption se poursuit jusqu'à ce que moment de 180 min [9].

3.2. Etude de la photocatalyse sur le composite PPT-ZnCl₂(0.7)/BTO(0.3)

La dégradation de Cu (II) en solution aqueuse, à une concentration initiale de 200 mg/L et à un pH de 5.2, a été étudiée en utilisant une masse de catalyseur de 0,1 g. un processus d'adsorption a été effectué dans l'obscurité pendant 10 minutes, afin d'évaluer la quantité de Cu (II) adsorbée sur les composites. Après 10 minutes dans le noir on voit une dégradation de 55.33% de Cu (II), et dans l'irradiation solaire, le taux de dégradation obtenu était de 81.06% pour PPT-ZnCl₂(0.7)/BTO(0.3) (voir Figure 3), les résultats aideraient à conclure l'importance de l'activité photocatalytique de composite pour enlever le Cu (II) en présence de la lumière solaire. La formation d'hétérojonctions entre PPT-ZnCl₂ et BTO améliore l'efficacité du processus photocatalytique favorisant une séparation efficace des charges et limitant la recombinaison des électrons et des trous. Les trous positifs sont des oxydants forts et la combinaison de trous avec de l'eau ou des ions hydroxyle formera des radicaux hydroxyles, qui améliorer la dégradation de Cu (II), ou la possibilité d'acquérir l'électron et de retourner la forme du cuivre Cu₀ à un état comme mentionné dans une étude précédente [10]. Kanakaraju et al (2016), ont découvert que les cations Cu (II) pourraient être adsorbés sur la surface du CaAlg et éventuellement être photo-réduits en Cu₀, la forme élémentaire du Cu, cela a été prouvé par analyse de MEB ou trouver la formation de Cu a la surface du composite [10].

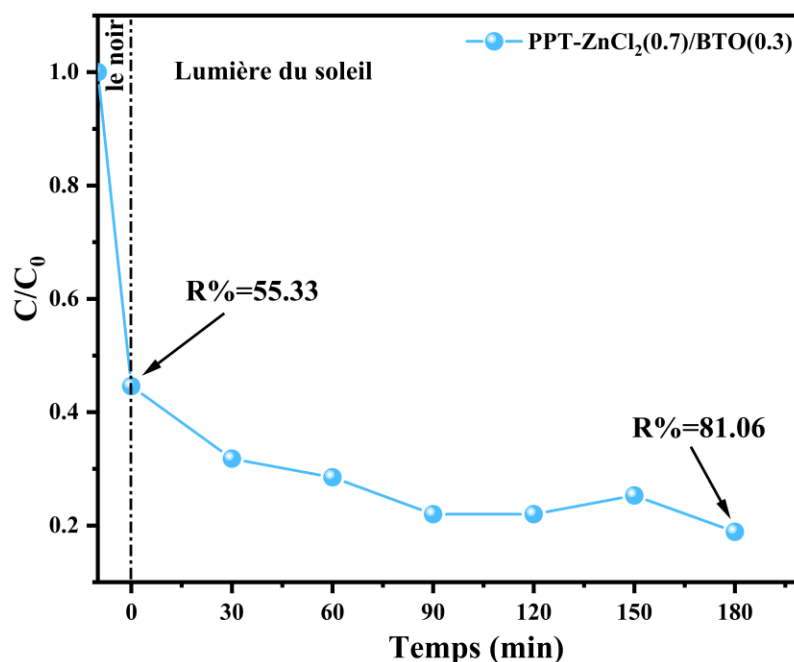


Figure 2. Dégradation photocatalytique de Cu (II) sur PPT-ZnCl₂(0.7)/BTO(0.3).

3. Conclusion

Le PPT-ZnCl₂ préparées ont été utilisées pour l'élimination du Cu (II) dans des solutions aqueuses et le composite PPT-ZnCl₂/BTO dans la dégradation photocatalytique. À partir des profils d'élimination de Cu (II) obtenus, le composite PPT-ZnCl₂(0.7)/BTO(0.3) ont obtenu un meilleur rendement que le PPT-ZnCl₂ avec un rendement de 81.06%. Néanmoins, l'utilisation du PPT-ZnCl₂ a entraîné une baisse progressive de leurs performances pour atteindre 76,93 %, Cela est dû à la structure poreuse du charbon actif, ainsi qu'à les fonctions de surface qui réagissent avec Cu (II). Ainsi, l'augmentation de l'efficacité après l'application de photocatalyse est dû à la fixation des ions Cu (II) sur la surface de composite. Cela rend le composite ont de larges horizons pour une utilisation sur les matériaux lourds en raison de sa capacité à fixée dans la surface de composite.

Reference bibliographique

1. Oltelon J. L. et Zysman. K. (1998). Le guide des analyses de l'eau potable, Edition, La Lettre du Cadre Territorial, Voiron, France.
2. Wang. W, Hua. Y, Li. S, Yan. W, et Zhang. W. X. (2016). Removal of Pb (II) and Zn (II) using lime and nanoscale zero-valent iron (nZVI): a comparative study. Chemical Engineering Journal, 304, 79-88. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.06.069>.
3. O.M.S. (2008). Guidelines for drinking-water quality, third edition, incorporating the first and second addenda. Volume 1. Recommendation, Geneva.
4. Youcef. L, et Achour. S. (2014). Elimination de polluants des eaux (Fluor, cadmium, phosphates). Application des procédés de précipitation chimique et d'adsorption. Presses Académiques Francophones, Sarrebruck, Allemagne.
5. Krstić. V, Urošević. T, et Pešovski. B. (2018). A review on adsorbents for treatment of water and wastewaters containing copper ions. Chemical Engineering Science, 192, 273-287. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2018.07.022>.
6. Meunier. N, Drogui. P, Montané. C, Hausler. R, Mercier. G, et Blais. J. F. (2006). Comparison between electrocoagulation and chemical precipitation for metals removal from acidic soil leachate. Journal of hazardous materials, 137(1), 581-590. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.02.050>.
7. Isabey J. (1933). "Cuivre." Traité de chimie minérale Tome VIII Elements des terres rares Cuivre -Argent-Or-Mercure, P. Pascal et P. Baud, eds., Masson et Compagnie, Paris, 1180 p. <https://doi.org/10.1002/jctb.5000531817>.
8. BOUAZIZ. M. G. (2023). Etude de la rétention du cuivre en solutions aqueuses par une bentonite de Mostaganem modifiée. Doctoral dissertation, mohamed khider university biskra.
9. Djezzar. Z, Aidi. A, Rehali. H, Ziad. S, Othmane. T. (2024). Characterization of activated carbon produced from the green algae Spirogyra used as a cost-effective adsorbent for enhanced removal of copper (ii): application in industrial wastewater treatment. RSC advances, 14(8), 5276-5289.
10. Kanakaraju. D, Ravichandar. S, Lim. Y. C. (2017). Combined effects of adsorption and photocatalysis by hybrid TiO₂/ZnO-calcium alginate beads for the removal of copper. Journal of Environmental sciences, 55, 214-223.

البطاطس هي واحدة من أهم المحاصيل للاستهلاك المكثف. تتم زراعتها بكميات كبيرة، خاصة في ولاية الوادي. ينتج عن هذه الكمية الكبيرة من المحاصيل بقايا كبيرة من نبات البطاطس، الذي قمنا بإستغلاله كمواد خام لتحضير الفحم المنشط في هذه الدراسة.

تم تعديل نبات البطاطس الخام (PPT) بالتنشيط الكيميائي في وجود : كلوريد الزنك ($PPT-ZnCl_2$)، هيدروكسيد الصوديوم ($PPT-NaOH$) و كلوريد الهيدروجين ($PPT-HCl$) وذلك بهدف تحسين قدرته على الامتصاص لإزالة صبغة الرودامين ب (RhB) في المحاليل المائية. أظهر توصيف هذه الكربونات النشطة (الممتازات) أنها تحتوي على بنية بلورية ذات محتوى كربوني مرتفع و سطح مسامي بسبب التنشيط الكيميائي، وكذلك سلسلة من الوظائف السطحية التي تتفاعل مع الملوثات أثناء امتزاز صبغة الرودامين ب RhB.

أظهرت النتائج أن كفاءة الامتزاز لصبغة RhB وصلت إلى 98.95% و 96.1% و 86.65% لكل من $PPT-ZnCl_2$ ، $PPT-NaOH$ و $PPT-HCl$ على التوالي. تم وصف حركية امتزاز صبغة RhB على كل ممتز من خلال نموذج الترتيب الثاني الزائف ل $PPT-ZnCl_2$ و نموذج إيلوفيش لـ $PPT-NaOH$ و $PPT-HCl$ ، وكان نموذج متساوي الحرارة فراندليش هو الأنسب. والقدرات القصوى لامتزاز لونغمير التي تم الحصول عليها هي بالترتيب التالي: ($PPT-HCl$) 44.48 ملغم/غرام > ($PPT-NaOH$) 86.58 ملغم/غرام. ($PPT-HCl$) > 140.34 ملغم/غرام ($PPT-ZnCl_2$).

تم تشكيل المركبات $PPT-ZnCl_2(1-x)/Bi_4Ti_3O_{12}(x)$ ، والمختصرة إلى $(PPT-ZnCl_2(1-x)/BTO(x))$ ، حيث كانت قيم المتغير $x = 0.30\%$ ، 50% و 70% للوزن ، باستخدام تقنية الإيثانول البسيطة لإنشاء عدم التجانس بين BTO النقي و $PPT-ZnCl_2$. أعطى هذا منتجًا بخصائص بصرية قوية لإزالة صبغة (RhB). أظهر المركب $PPT-(0.7)/BTO(0.3)$ امتصاصًا ضوئيًا أعلى و أفضل ، وهذا راجع لنسبة الكربون النشط $PPT-ZnCl_2$ في عملية تحضير المركبات، في تقليل نطاق الفجوة مقارنة بـ BTO النقي. أظهر هذه النتائج تحلاً أسرع مقارنة بـ BTO النقي ، حيث قدم $PPT-ZnCl_2(0.7)/BTO(0.3)$ أفضل أداء تحفيزي ضوئي بمعدل تحلل 99.9% بعد مدة زمنية قدرت ب 20 دقيقة.

الكلمات المفتاحية: الامتزاز، التحفيز الضوئي، نبات البطاطس (PPT)، المعدل، المركب $PPT-ZnCl_2(1-x)/BTO(x)$ ، صبغة الرودامين ب (RhB).

Potatoes are one of the most important crops for extensive consumption. They are cultivated in large quantities, especially in the region of Oued. This big amount results a large residues of potato plant which we have exploited as raw material for preparing activated carbon.

The raw potato plant (PPT) was modified with chemical activation: ZnCl_2 (PPT- ZnCl_2), NaOH (PPT- NaOH) and HCl (PPT- HCl) to improve its adsorption capacity for removal of rhodamine b (RhB) in aqueous solutions. The characterization of these activated carbons (adsorbents) showed that they contain a crystalline structure with a carbon content and a porous surface due to chemical activation, followed by series of surface functions that react with pollutants during the adsorption of RhB.

The results showed that the adsorption efficiency of RhB reached 98.95%, 96.1%, and 86.65% for PPT- ZnCl_2 , PPT- NaOH , and PPT- HCl respectively. The RhB adsorption kinetics on each adsorbent is well described by the pseudo-second order model for PPT- ZnCl_2 and Elovich for PPT- NaOH , PPT- HCl , and the Freundlich isotherm was best suited. The maximum Langmuir adsorption capacities obtained are in the following order: 140.34 mg/g (PPT- ZnCl_2)>86.58 mg/g (PPT- NaOH)>44.48 mg/g (PPT- HCl).

The PPT- $\text{ZnCl}_2(1-x)/\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}(x)$ composites, abbreviated to (PPT- $\text{ZnCl}_2(1-x)/\text{BTO}(x)$), with $x=30\text{ wt}\%$, $50\text{ wt}\%$ and $70\text{ wt}\%$, were formed using a simple ethanol technique to create the heterojunction between pure BTO and PPT- ZnCl_2 . This gave a product with strong optical properties for the removal of (RhB). The composite PPT- $\text{ZnCl}_2(0.7)/\text{BTO}(0.3)$ showed a better and higher visible absorption, the role of PPT- ZnCl_2 in the reduction of band gap compared to pure BTO, this showed a faster degradation compared to pure BTO. PPT- $\text{ZnCl}_2(0.7)/\text{BTO}(0.3)$ showed the best photocatalytic performance with a 99.9% degradation rate after 20 min.

Keywords: Adsorption, photocatalysis, plant potato (PPT), modified PPT, composite (PPT- $\text{ZnCl}_2(1-x)/\text{BTO}(x)$), Rhodamine b (RhB).

Les pommes de terre sont l'une des cultures les plus importantes pour leur consommation extensive. Elles sont cultivées en grande quantité, notamment dans la région d'Oued. Cette grande quantité donne lieu à de grands résidus de plante de pomme de terre que nous avons exploités comme matière première pour préparer du charbon actif.

La Plante de pomme de terre brute (PPT) a été modifiée avec une activation chimique de ZnCl_2 (PPT- ZnCl_2), de NaOH (PPT- NaOH) et de HCl (PPT- HCl) afin d'améliorer sa capacité d'adsorption pour l'élimination de Rhodamine b (RhB) dans des solutions aqueuses. La caractérisation de ces charbons actifs (Adsorbants) a montré qu'ils contiennent une structure cristalline avec un teneur en carbone et une surface poreuse à cause de l'activation chimique, suivie par des séries de fonctions de surface qui réagissent avec les polluants au cours de l'adsorption de RhB.

Les résultats ont montré que l'efficacité d'adsorption de RhB atteint 98.95%, 96.1%, et 86.65% et pour PPT- ZnCl_2 , PPT- NaOH , et PPT- HCl respectivement. La cinétique d'adsorption de RhB sur chaque adsorbant est bien décrite par le modèle du pseudo-second-ordre pour PPT- ZnCl_2 et Elovich pour PPT- NaOH et PPT- HCl , et l'isotherme de Freundlich étaient le mieux adapté. Les capacités d'adsorption maximales de Langmuir obtenues sont dans l'ordre suivant : 140.34 mg/g (PPT- ZnCl_2) > 86.58 mg/g (PPT- NaOH) > 44.48 mg/g (PPT- HCl).

Les composites PPT- $\text{ZnCl}_2(1-x)/\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}(x)$ abrégé en (PPT- $\text{ZnCl}_2(1-x)/\text{BTO}(x)$), avec x étant 30 % en poids, 50 % en poids et 70 % en poids, ont été formés à l'aide d'une technique simple à l'aide de l'éthanol pour créer l'hétérojonction entre le BTO pur et le PPT- ZnCl_2 . Cela a donné un produit avec de fortes propriétés optiques pour l'élimination de (RhB). Le composite PPT- $\text{ZnCl}_2(0,7)/\text{BTO}(0,3)$ a montré une meilleure et plus élevée absorption visible, le rôle du PPT- ZnCl_2 dans la réduction de la bande interdite par rapport au BTO pur. Cela a montré une dégradation plus rapide par rapport au BTO pur. PPT- $\text{ZnCl}_2(0,7)/\text{BTO}(0,3)$ a présenté la meilleure performance photocatalytique avec un taux de dégradation de 99,9 % après 20 min.

Mots clés : Adsorption, photocatalyse, plant pomme de terre (PPT), PPT modifiée, Composite (PPT- $\text{ZnCl}_2(1-x)/\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}(x)$), Rhodamine b (RhB).

Bi₄Ti₃O₁₂**Name and formula**

Reference code:	01-072-1019
Compound name:	Bismuth Titanium Oxide
Common name:	tetrabismuth trititanium oxide
ICSD name:	Bismuth Titanium Oxide
Empirical formula:	Bi ₄ O ₁₂ Ti ₃
Chemical formula:	Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂

Crystallographic parameters

Crystal system:	Orthorhombic
Space group:	B2ab
Space group number:	41
a (Å):	5.4480
b (Å):	5.4110
c (Å):	32.8300
Alpha (°):	90.0000
Beta (°):	90.0000
Gamma (°):	90.0000
Calculated density (g/cm ³):	8.04
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	967.80
Z:	4.00
RIR:	12.57

Subfiles and quality

Subfiles:	Corrosion ICSD Pattern Inorganic
Quality:	Calculated (C)

Comments

ICSD collection code:	016488
Creation Date:	01-01-1970
Modification Date:	01-01-1970
ICSD Collection Code:	016488
Temperature Factor:	ITF. Crystal Structure of Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂ . b9 a (B2CB). A3B4X12.

References

Primary reference:
Structure:

Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)
Dorrian, J.F., Newnham, R.E., Smith, D.K., *Ferroelectrics*, **3**, 17, (1971)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	0	2	16.41500	5.379	2.4
2	0	0	4	8.20750	10.771	7.2
3	0	0	6	5.47167	16.186	14.5
4	0	1	2	5.13899	17.241	0.4
5	0	1	4	4.51758	19.635	0.6
6	0	0	8	4.10375	21.638	7.6
7	1	1	1	3.81318	23.309	25.4
8	1	1	3	3.62270	24.553	2.6
9	1	1	5	3.31421	26.880	4.8
10	0	0	10	3.28300	27.140	0.7
11	0	1	8	3.26976	27.252	0.6
12	1	1	7	2.97076	30.056	100.0
13	0	1	10	2.80678	31.858	0.1
14	0	0	12	2.73583	32.707	3.6
15	2	0	0	2.72400	32.853	20.1
16	0	2	0	2.70550	33.084	19.3
17	1	1	9	2.64444	33.870	0.3
18	2	0	4	2.58533	34.669	0.8
19	0	2	4	2.56950	34.889	0.6
20	0	1	12	2.43853	36.829	3.5
21	0	2	6	2.42523	37.038	3.6
22	1	2	1	2.41658	37.175	2.2
23	2	1	2	2.40679	37.332	0.4
24	1	2	3	2.36585	38.003	0.9
25	1	1	11	2.35630	38.163	3.2
26	0	0	14	2.34500	38.354	11.2
27	2	0	8	2.26952	39.682	9.8
28	0	2	8	2.25879	39.878	9.4
29	2	1	6	2.22319	40.545	0.4
30	1	2	7	2.15280	41.932	0.1
31	1	1	13	2.10985	42.827	3.4
32	2	0	10	2.09635	43.117	0.5
33	2	1	8	2.09289	43.192	0.3
34	0	2	10	2.08788	43.300	0.4
35	0	0	16	2.05187	44.100	1.5
36	1	2	9	2.01841	44.870	0.1
37	2	1	10	1.95477	46.415	0.1
38	2	0	12	1.93033	47.038	2.0
39	2	2	0	1.91958	47.317	18.3
40	1	1	15	1.90139	47.798	6.9
41	1	2	11	1.88120	48.343	0.4
42	2	2	4	1.86914	48.675	0.9
43	0	0	18	1.82389	49.965	0.6
44	2	1	12	1.81810	50.135	0.4
45	2	2	6	1.81135	50.335	2.8
46	0	3	2	1.79288	50.890	0.2
47	2	0	14	1.77718	51.372	8.8
48	0	2	14	1.77202	51.533	12.0
49	0	3	4	1.76163	51.859	0.6

Annex

50	1	2	13	1.74845	52.279	0.3
51	2	2	8	1.73876	52.593	3.3
52	1	1	17	1.72521	53.038	1.1
53	3	1	1	1.71927	53.236	3.5
54	1	3	1	1.70994	53.549	2.4
55	3	1	3	1.70071	53.863	0.4
56	1	3	3	1.69169	54.174	0.3
57	2	1	14	1.68845	54.287	0.2
58	3	1	5	1.66533	55.104	0.6
59	2	2	10	1.65686	55.410	0.8
60	0	3	8	1.65122	55.615	0.5
61	0	0	20	1.64150	55.973	0.3
62	2	0	16	1.63893	56.069	0.4
63	0	2	16	1.63488	56.220	0.5
64	1	2	15	1.62421	56.623	0.5
65	3	1	7	1.61618	56.929	13.6
66	1	3	7	1.60843	57.229	14.0
67	1	1	19	1.57566	58.533	2.5
68	2	2	12	1.57137	58.709	2.4
69	2	1	16	1.56856	58.824	0.7
70	3	1	9	1.55693	59.307	0.1
71	1	3	9	1.55000	59.599	0.2
72	2	0	18	1.51554	61.097	0.6
73	0	2	18	1.51233	61.241	0.8
74	3	2	1	1.50624	61.515	0.2
75	2	3	2	1.49760	61.909	0.2
76	0	0	22	1.49227	62.155	1.4
77	2	2	14	1.48538	62.475	8.4
78	3	2	5	1.46957	63.224	0.1
79	2	1	18	1.45938	63.717	0.1
80	1	1	21	1.44789	64.283	6.1
81	0	3	14	1.42968	65.203	0.1
82	3	1	13	1.42252	65.572	0.8
83	1	3	13	1.41722	65.848	0.8
84	1	2	19	1.40596	66.444	0.3
85	2	2	16	1.40179	66.667	0.9
86	3	2	9	1.39347	67.118	0.1
87	0	0	24	1.36792	68.543	0.2
88	4	0	0	1.36200	68.883	1.8
89	3	1	15	1.35316	69.397	4.2
90	1	3	15	1.34860	69.666	2.9
91	3	2	11	1.34582	69.831	1.1
92	1	1	23	1.33791	70.304	0.6
93	0	4	4	1.33474	70.496	0.4
94	2	2	18	1.32222	71.265	1.0
95	2	3	12	1.31789	71.535	0.5
96	1	2	21	1.31321	71.829	0.5
97	1	4	1	1.31183	71.916	0.4
98	2	0	22	1.30875	72.112	1.4
99	0	2	22	1.30669	72.244	1.3
100	4	1	4	1.30354	72.446	0.9
101	4	0	8	1.29266	73.154	0.9
102	0	4	8	1.28475	73.678	0.6
103	1	3	17	1.28119	73.917	0.5
104	3	3	1	1.27875	74.082	1.4
105	2	1	22	1.27106	74.606	0.2
106	2	3	14	1.26592	74.961	0.1

Annex

107	0	0	26	1.26269	75.186	0.4
108	4	0	10	1.25803	75.513	0.1
109	3	3	5	1.25609	75.650	0.2
110	0	4	10	1.25073	76.032	0.1
111	2	2	20	1.24756	76.260	0.2
112	1	1	25	1.24252	76.625	0.6
113	1	4	9	1.23459	77.208	4.0
114	4	1	10	1.22535	77.899	0.1
115	3	1	19	1.21958	78.338	1.1
116	4	2	0	1.21654	78.572	3.1
117	2	3	16	1.21261	78.876	1.7
118	2	4	0	1.21158	78.956	2.1
119	2	4	2	1.20829	79.213	1.1
120	4	2	4	1.20339	79.600	0.2
121	1	4	11	1.20175	79.730	0.3
122	2	4	4	1.19859	79.983	0.2
123	2	1	24	1.19239	80.483	0.1
124	4	2	6	1.18754	80.880	0.6
125	2	4	6	1.18293	81.261	0.6
126	2	2	22	1.17815	81.661	2.8
127	0	0	28	1.17176	82.202	1.8
128	4	2	8	1.16637	82.665	1.5
129	2	4	8	1.16199	83.045	1.3
130	1	1	27	1.15918	83.291	0.8
131	3	1	21	1.15737	83.451	2.6
132	1	2	25	1.15451	83.704	3.6
133	0	1	28	1.14560	84.505	0.5
134	0	2	26	1.14421	84.631	0.5
135	3	3	13	1.14152	84.878	0.6
136	2	4	10	1.13664	85.328	0.1
137	4	0	16	1.13476	85.503	0.1
138	0	4	16	1.12939	86.008	0.2
139	1	4	15	1.12586	86.344	0.2
140	2	2	24	1.11400	87.494	0.1
141	4	2	12	1.11160	87.731	0.4
142	2	3	20	1.10887	88.002	0.3
143	2	4	12	1.10781	88.108	0.4
144	3	3	15	1.10474	88.416	1.3
145	3	1	23	1.09884	89.017	0.2
146	1	3	23	1.09639	89.268	0.4
147	0	0	30	1.09433	89.482	0.2
148	4	0	18	1.09130	89.797	0.2
149	0	3	24	1.08992	89.942	0.1

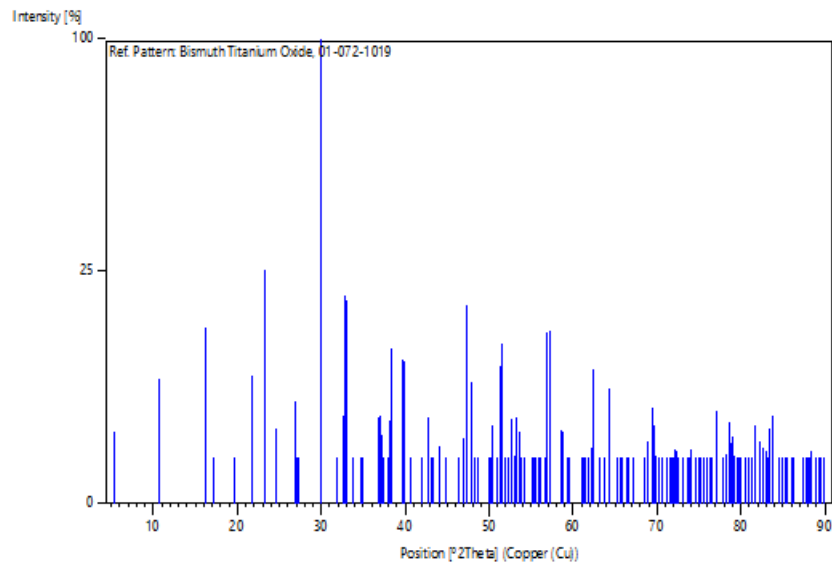
Structure

No.	Name	Elem.	X	Y	Z	Biso	sof	Wyck.
1	O1	O	0.36900	0.20000	0.11380	0.7000	1.0000	8b
2	O2	O	0.12150	0.21500	0.24880	1.2000	1.0000	8b
3	O3	O	0.31850	0.07400	0.41480	1.5000	1.0000	8b
4	O4	O	0.05960	0.02500	0.02780	1.2000	1.0000	8b
5	O5	O	0.25070	0.24800	0.21880	1.0000	1.0000	8b
6	O6	O	0.49670	0.22200	0.16180	1.1000	1.0000	8b
7	TI1	Ti	0.12860	0.00100	0.00810	0.4700	1.0000	8b
8	TI2	Ti	0.00000	0.00000	0.00000	0.4100	1.0000	4a

Annex

9	BI1	Bi	0.28865	0.48010	0.45390	0.5100	1.0000	8b
10	BI2	Bi	0.06680	0.00220	0.45480	0.6200	1.0000	8b

Stick Pattern



ZnO

Name and formula

Reference code: 01-079-0208

Mineral name: Zincite, syn

Compound name: Zinc Oxide

ICSD name: Zinc Oxide

Empirical formula: OZn

Chemical formula: ZnO

Crystallographic parameters

Crystal system: Hexagonal

Space group: P63mc

Space group number: 186

a (Å): 3.2648

b (Å): 3.2648

c (Å): 5.2194

Alpha (°): 90.0000

Beta (°): 90.0000

Gamma (°): 120.0000

Calculated density (g/cm³): 5.61

Volume of cell (10^6 pm^3): 48.18
 Z: 2.00
 RIR: 5.06

Status, subfiles and quality

Status: Diffraction data collected at non ambient temperature
 Subfiles: Alloy, metal or intermetallic
 Corrosion
 ICSD Pattern
 Inorganic
 Mineral
 Pharmaceutical
 Quality: Calculated (C)

Comments

ICSD collection code: 065122
 Creation Date: 01-01-1970
 Modification Date: 01-01-1970
 ICSD Collection Code: 065122
 Temperature Factor: ATF
 Temperature of Data Collection: REM TEM 627 C
 Additional Patterns: See PDF 01-079-0207
 Calculated Pattern Original Remarks: NDS. Atomic displacement, anharmonic thermal vibration, expansivity and pyroelectric coefficient thermal dependences in Zn O. b2 (P63MC). AX.

References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)*
 Structure: Albertsson, J., Abrahams, S.C., Kvick, A., *Acta Crystallogr., Sec. B: Structural Science*, **45**, 34, (1989)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	0	0	2.82740	31.619	57.6
2	0	0	2	2.60969	34.335	41.5
3	1	0	1	2.48606	36.100	100.0
4	1	0	2	1.91768	47.367	20.4
5	1	1	0	1.63240	56.313	27.9
6	1	0	3	1.48175	62.645	22.9
7	2	0	0	1.41370	66.033	3.5
8	1	1	2	1.38395	67.641	19.0
9	2	0	1	1.36453	68.737	9.3
10	0	0	4	1.30485	72.362	1.4
11	2	0	2	1.24303	76.588	2.8
12	1	0	4	1.18477	81.109	1.3

Annex

13 2 0 3 1.09716 89.189 5.0

Structure

No.	Name	Elem.	X	Y	Z	Biso	sof	Wyck.
1	O1	O	0.33333	0.66667	0.38410	0.5000	1.0000	2b
2	ZN1	Zn	0.33333	0.66667	0.00000	0.5000	1.0000	2b

Stick Pattern

