



**HAL**  
open science

# Couplage adsorption-procédés d'oxydation avancée pour l'élimination de polluants biorécalcitrants en milieu aqueux

Affoue Loukou

► **To cite this version:**

Affoue Loukou. Couplage adsorption-procédés d'oxydation avancée pour l'élimination de polluants biorécalcitrants en milieu aqueux. Génie des procédés. Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT; Institut National Polytechnique Félix Houphouët-Boigny (Yamoussoukro, Côte d'Ivoire), 2019. Français. NNT : 2019INPT0083 . tel-04170367

**HAL Id: tel-04170367**

**<https://theses.hal.science/tel-04170367>**

Submitted on 25 Jul 2023

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Université  
de Toulouse

# THÈSE

En vue de l'obtention du

## DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

**Délivré par :**

Institut National Polytechnique de Toulouse (Toulouse INP)

**Discipline ou spécialité :**

Génie des Procédés et de l'Environnement

---

**Présentée et soutenue par :**

Mme AFFOUE KONAN

le lundi 25 novembre 2019

**Titre :**

Couplage adsorption-procédés d'oxydation avancée pour l'élimination de polluants biorécalcitrants en milieu aqueux

---

**Ecole doctorale :**

Mécanique, Energétique, Génie civil, Procédés (MEGeP)

**Unité de recherche :**

Laboratoire de Génie Chimique ( LGC)

**Directeur(s) de Thèse :**

MME MARIE-HELENE MANERO

MME KOUASSI BENJAMIN YAO

**Rapporteurs :**

Mme LINDA LOUDNI EKOU, UNIVERSITE NANGUI ABROGOUA

M. STÉPHAN BROSILLON, UNIVERSITE MONTPELLIER 2

**Membre(s) du jury :**

M. KOPOIN ADOUBY, INPHB-YAMO USSOUKRO, Président

M. ALBERT TROKOUREY, UNIVERSITE FELIX-HOUPHOUET-BOIGNY, Membre

M. BINI KOUAME DONGUI, UNIVERSITE JEAN LOROUGNON GUEDE, Membre

Mme CAROLINE ANDRIANTSIFERANA, UNIVERSITE TOULOUSE 3, Membre

Mme KOUASSI BENJAMIN YAO, UNIVERSITE FELIX-HOUPHOUET-BOIGNY, Membre

Mme MARIE-HELENE MANERO, TOULOUSE INP, Membre

**Un espoir différé rend  
le cœur malade, mais  
un désir accompli est  
un arbre de vie**

Proverbes 13v12

*À mon regretté Père*

## REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier les personnes qui ont initié et encadré ce travail :

- le Professeur YAO Kouassi Benjamin qui a inspiré ce travail et l'a conduit avec dextérité. Ses remarquables qualités pédagogiques dont j'ai bénéficié ont contribué à l'aboutissement de ce mémoire.
- le Professeur Marie-Hélène MANERO qui m'a accepté dans son équipe et dirigé ce travail. Je suis sensible à la confiance qu'elle a placée en moi.
- le Maître de Conférences Caroline ANDRIANTSIFERANA pour son investissement quotidien lors de mes séjours à Toulouse.
- le Maître de Conférences Romain RICHARD pour sa contribution à la réalisation de ce travail.

Je remercie le Directeur du laboratoire Monsieur Pierre AIMAR ainsi que l'ancienne Directrice, Madame Béatrice BISCANS, de m'avoir accueilli au sein du Laboratoire de Génie Chimique de l'INP de Toulouse.

J'exprime ma gratitude à Monsieur ADOUBY Kopoin, Professeur à l'Institut National Polytechnique Félix Houphouët-Boigny de Yamoussoukro pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail de thèse en acceptant de le juger et d'en présider le jury.

Je remercie également Monsieur Stéphan BROSILLON, Professeur à l'Université de Montpellier, et Madame LOUDNI Lynda Épouse ÉKOU, Maître de Conférences à l'Université Nangui Abrogoua, pour avoir accepté d'évaluer ce travail en tant que rapporteurs.

Je remercie les Professeurs, TROKOUREY Albert de l'Université Félix Houphouët-Boigny et, DONGUI Bini Kouamé de l'Université Jean Lorougnon Guédé, qui ont accepté d'être les examinateurs de ce travail.

Je remercie Katia González-Labrada et Cristian Quintero qui m'ont beaucoup aidé dans la réalisation de mon projet de thèse. Je n'oublie pas aussi cette ambiance conviviale au laboratoire.

Je remercie tous les chercheurs, les doctorants et les techniciens du LAPISEN et du LGC.

Je remercie aussi l'ensemble du personnel administratif et technique des deux laboratoires (LGC et LAPISEN) pour leur appui durant tous mes travaux.

J'adresse des remerciements spéciaux à mes parents, mon mari, mes frères et mes sœurs, qui m'ont soutenu et encouragé tout le temps. J'espère pourvoir un jour leur rendre un peu de tout ce qu'ils m'ont apporté.

Enfin, je voudrais adresser mes remerciements à tous ceux qui ont contribué de près comme de loin à la réalisation de ce travail et à tous ceux que j'ai oublié de citer.

## **AVANT-PROPOS**

Dans le cadre de la mise en œuvre du Contrat de Désendettement et de Développement (C2D) en Côte d'Ivoire, mécanisme de conversion de la dette en crédits d'investissement, la France a décidé d'apporter son appui à la modernisation et à la restructuration du système ivoirien d'enseignement supérieur et de recherche. Le volet relatif au sous-secteur de l'enseignement supérieur et de la recherche est constitué de deux sous-composantes.

Cette étude a été réalisée dans le cadre du projet AMRUGE-CI (Appui à la Modernisation et à la Réforme des Universités et Grandes Ecoles de Côte d'Ivoire). En plus de l'objectif de renforcement des ressources humaines, ce programme de bourses de Doctorat et de Master du projet AMRUGE-CI vise le développement de partenariats internationaux de formation et de recherche entre établissements/laboratoires ivoiriens et des établissements homologues notamment dans l'espace francophone de la sous-région Ouest-Africaine et en France.

Ce travail a été réalisé au sein de deux laboratoires LAPISEN (INP-HB-Côte d'Ivoire) et LGC (INPT-France). Il a démarré en Septembre 2014.

Ces travaux ont été encadrés par le Professeur YAO Kouassi Benjamin du LAPISEN (Yamoussoukro – Côte d'Ivoire), le Professeur Marie-Hélène MANERO du LGC (Toulouse – France), et le Maître de Conférences Caroline ANDRIANTSIFERANA du LGC (Toulouse – France).

## RÉSUMÉ

Cette étude s'inscrit dans la thématique du développement de méthodes économiquement viables de traitement de la pollution des eaux usées réfractaires aux procédés (biologiques) classiques. Les technologies d'oxydation avancée intégrant une phase hétérogène telles que l'ozonation catalytique ou la photocatalyse font partie des techniques les plus efficaces. L'ozonation a été couplée avec un matériau issu du recyclage et de la valorisation de déchets de Côte d'Ivoire. L'objectif de cette étude était d'élaborer des méthodes hybrides couplant l'adsorption et ces méthodes d'oxydation avancée pour éliminer des micropolluants organiques phénolés. La molécule de 2,4-diméthylphénol (2,4-DMP) a été choisie comme polluant modèle et les essais ont été réalisés sur une solution aqueuse synthétique de 2,4-DMP et sur une eau usée réelle contenant ce micropolluant. La première partie du travail a consisté en l'élaboration du matériau innovant, dans des conditions opératoires variables. Les charbons actifs ont été préparés à partir de branches de rônier et de tiges de bambou. La caractérisation texturale, structurale et physico-chimique des adsorbants a été réalisée avec les techniques classiques, montrant d'excellentes propriétés, notamment des surfaces BET supérieures à  $840 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Les matériaux élaborés ont été testés dans un procédé d'adsorption du 2,4-DMP, montrant de bonnes capacités d'élimination, autant avec la solution aqueuse synthétique qu'avec l'effluent réel. Ces essais ont permis de sélectionner un charbon actif à base de branches de rônier (CAR) pour les tests de procédés d'oxydation. L'efficacité de l'apport de ce charbon actif a été testée sur un pilote de traitement, couplant l'ozonation et l'adsorption. Deux modes de couplage ont été testés, un traitement simultané ozonation/adsorption et un traitement séquentiel ozonation suivie de l'adsorption et les comparaisons avec un procédé d'ozonation simple ont été analysées. Dans les deux cas, l'ajout de charbon actif a eu un effet positif sur la cinétique globale de dégradation de la molécule de 2,4-diméthylphénol avec cependant un résiduel de COT difficile à éliminer. Il a été démontré que ce charbon actif était promoteur de radicaux libres, agissant aussi bien en phase homogène qu'hétérogène. Quatre mécanismes ont ainsi pu être mis en évidence dans le phénomène d'élimination du micropolluant : l'adsorption, l'oxydation moléculaire et l'oxydation radicalaire homogène et hétérogène. Enfin, des essais de dégradation photocatalytique ont été menés avec un catalyseur composite,  $\text{TiO}_2$ /charbon actif (fibres) et avec du  $\text{TiO}_2$  en poudre et déposé sur plaque de verre. L'irradiation a été effectuée avec une lampe UV dans un réacteur batch classique, donnant de bonnes efficacités puis avec un panneau de LEDs à 365 nm dans un réacteur plan fonctionnant en boucle fermée. Deux modes de fonctionnement ont été testés : un mode simultané adsorption/photocatalyse qui n'a pas permis de mettre en évidence l'apport de l'irradiation et un mode séquentiel. Ce second mode opératoire a permis de mettre en évidence l'effet photocatalytique du dépôt pour une durée d'irradiation suffisamment longue.

**Mots clés :** 2,4-diméthylphénol, charbon actif, adsorption, ozonation, photocatalyse, procédé d'oxydation avancée

## ABSTRACT

This study is part of the development of new economically viable methods of treating water pollution that is refractory to conventional (biological) processes. Advanced oxidation technologies integrating a heterogeneous phase such as catalytic ozonation or photocatalysis are among the most effective techniques. The ozonation was coupled with a material resulting from the recycling and the valorization of waste of Côte d'Ivoire. The objective of this study was to develop hybrid methods coupling adsorption and these advanced oxidation methods to remove phenol organic micropollutants. The 2,4-dimethylphenol molecule (2,4-DMP) was chosen as a model pollutant and the tests were carried out on a synthetic aqueous solution of 2,4-DMP and on a real wastewater containing this micropollutant. The first part of the work involved the development of the innovative material, under varying operating conditions. Activated carbons were prepared from branches of rônier and bamboo stems. The textural, structural and physicochemical characterization of the adsorbents has been carried out using conventional techniques, showing excellent properties, especially BET surfaces greater than  $840 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . The materials developed were tested in a 2,4-DMP adsorption process, showing good removal abilities, both with the synthetic aqueous solution and with the actual effluent. These tests made it possible to select an activated carbon based on rônier branches (ACR) for the oxidation process tests. The effectiveness of the input of this activated carbon was tested on a treatment pilot, coupling ozonation and adsorption. Two coupling modes were tested, simultaneous ozonation/adsorption treatment and sequential ozonation treatment followed by adsorption and comparisons with a simple ozonation process were analyzed. In both cases, the addition of activated carbon had a positive effect on the overall degradation kinetics of the 2,4-dimethylphenol molecule, with, however, a TOC residual difficult to remove. This activated carbon has been shown to be a promoter of free radicals, active in both homogeneous and heterogeneous phases. Four mechanisms have thus been demonstrated in the micropollutant elimination phenomenon: adsorption, molecular oxidation and homogeneous and heterogeneous radical oxidation. Finally, photocatalytic degradation tests were conducted with a composite catalyst,  $\text{TiO}_2$ /activated carbon (fibers) and with  $\text{TiO}_2$  powder and deposited on a glass plate. The irradiation was carried out with a UV lamp in a conventional batch reactor, giving good efficiencies then with a LEDs panel at 365 nm in a closed-loop reactor. Two modes of operation were tested: a simultaneous adsorption/photocatalysis mode which did not make it possible to highlight the contribution of the irradiation and a sequential mode. This second procedure made it possible to demonstrate the photocatalytic effect of the deposit for a sufficiently long duration of irradiation.

**Keywords:** 2,4-dimethylphenol, activated carbon, adsorption, ozonation, photocatalysis, advanced oxidation process

## TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS .....	III
AVANT-PROPOS .....	IV
RÉSUMÉ.....	V
ABSTRACT .....	VI
TABLE DES MATIÈRES .....	VII
LISTE DES FIGURES.....	XI
LISTE DES TABLEAUX.....	XIV
SYMBOLES, SIGLES ET ABRÉVIATIONS.....	XV
INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	1
PREMIÈRE PARTIE :           SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE .....	5
I.     ADSORPTION ET MATÉRIAUX ADSORBANTS .....	6
I-1. Théorie de l'adsorption .....	6
I-1-1. Phénomène d'adsorption .....	6
I-1-2. Adsorbants.....	7
I-1-3. Isothermes d'adsorption .....	7
I-1-3-1. Différents types d'isothermes.....	8
I-1-3-2. Modélisation mathématique des isothermes d'adsorption .....	9
I-1-3-2-1. Modèle de Langmuir .....	9
I-1-3-2-2. Modèle de Freundlich.....	10
I-1-3-2-3. Modèle de Brunauer, Emmet et Teller (BET).....	10
I-1-4. Cinétique d'adsorption .....	11
I-1-4-1. Modèle de Lagergren ou de pseudo-premier ordre .....	11
I-1-4-2. Modèle de Ho et McKay ou de pseudo-second ordre .....	12
I-2. Charbons actifs commerciaux .....	12
I-2-1. Charbons actifs en poudre et en grain .....	12
I-2-1-1. Préparation .....	12
I-2-1-2. Structure physique.....	14
I-2-1-3. Structure chimique : les fonctions de surface.....	14
I-2-2. Fibres de charbon actif (ACFs) .....	16
I-3. Adsorbants à faible coût.....	17
I-4. Adsorption des composés phénoliques sur des charbons actifs .....	20
I-4-1. Charbons actifs commerciaux .....	20
I-4-2. Fibres de charbons actifs .....	22
II.    PROCÉDÉS D'OXYDATION AVANCÉE (POA).....	22
II-1. Oxydation à l'ozone .....	24
II-1-1. Structure et caractéristiques de l'ozone .....	24
II-1-2. Réactivité de l'ozone en solution aqueuse .....	25
II-1-2-1. Action directe.....	26
II-1-2-1-1. Réaction de cycloaddition.....	27
II-1-2-1-2. Réaction électrophile .....	27
II-1-2-2. Action indirecte.....	28
II-1-3. Ozonation sur matériaux adsorbants (O <sub>3</sub> +CA) .....	31



II-1-4. Cinétique d'ozonation .....	32
II-1-5. Effet de l'ozone sur le charbon actif .....	33
II-1-6. Activité catalytique du charbon actif sur l'ozone .....	33
II-1-7. Ozonation avec ou sans charbon actif des eaux usées .....	34
II-1-8. Conclusion partielle .....	36
II-2. Photocatalyse hétérogène .....	37
II-2-1. Principe de la photocatalyse hétérogène .....	37
II-2-2. Photocatalyse avec TiO <sub>2</sub> .....	39
II-2-2-1. Dioxyde de titane TiO <sub>2</sub> .....	39
II-2-2-2. Mécanismes réactionnels .....	40
II-2-3. Considérations cinétiques .....	42
II-2-3-1. Modèle cinétique .....	42
II-2-3-2. Influence de différents paramètres sur la cinétique d'oxydation .....	43
II-2-3-2-1. Influence de la masse de catalyseur .....	43
II-2-3-2-2. Influence de l'ajout d'agents capteur d'électrons .....	43
II-2-3-2-3. Influence de la température .....	44
II-2-3-2-4. Influence du flux lumineux ou de l'irradiance .....	45
II-2-3-2-5. Influence du pH initial et des ions inorganiques .....	45
II-2-4. Photocatalyse avec TiO <sub>2</sub> supporté .....	45
II-2-4-1. Techniques de dépôt .....	45
II-2-4-2. Supports .....	46
II-2-4-3. Différentes technologies de réacteurs photocatalytiques .....	47
II-2-4-4. Sources lumineuses .....	48
II-2-5. Dégradation photocatalytique des composés phénoliques .....	49
II-2-6. Conclusion .....	50
III. CONCLUSION DU CHAPITRE .....	51
DEUXIÈME PARTIE : MATÉRIEL ET MÉTHODES .....	53
IV. MATÉRIEL .....	54
IV-1. Matières premières végétales .....	54
IV-2. Matériaux photocatalytiques .....	54
IV-2-1. Dioxyde de titane en poudre .....	54
IV-2-2. Fibres de charbon actif (ACFs) .....	54
IV-3. Polluant modèle : 2,4-diméthylphénol .....	55
IV-4. Effluent réel .....	56
IV-5. Dispositifs expérimentaux .....	56
IV-5-1. Dispositif d'adsorption .....	56
IV-5-2. Pilote d'ozonation .....	57
IV-5-3. Réacteurs photocatalytiques .....	59
IV-5-3-1. Réacteur Batch (R1) .....	59
IV-5-3-2. Dispositif expérimental pour irradiation par des LEDs (R2) .....	60
V. MÉTHODES .....	62
V-1. Appareillage et méthodes analytiques .....	62
V-1-1. Chromatographie liquide haute performance (HPLC) .....	62
V-1-2. Mesure du carbone organique total .....	63

V-1-3. Mesure par spectroscopie UV-Visible.....	64
V-1-4. Analyse de l’ozone .....	64
V-2. Synthèse et détermination des propriétés des charbons actifs .....	65
V-2-1. Fabrication des charbons actifs.....	65
V-2-2. Caractérisation des charbons actifs.....	68
V-2-2-1. Propriétés texturales.....	68
V-2-2-1-1. Mesure de la porosité.....	68
V-2-2-1-2. Indice d’iode .....	68
V-2-2-1-3. Capacité d’adsorption du bleu de méthylène.....	69
V-2-2-2. Propriétés chimiques.....	70
V-2-2-2-1. Fonctions de surfaces des charbons actifs .....	70
V-2-2-2-2. pH de point de charge nulle (pHpzc).....	70
V-2-2-3. Analyse élémentaire (C, H, N) .....	71
V-2-2-4. Analyse thermogravimétrique .....	71
V-3. Protocoles opératoires.....	71
V-3-1. Adsorption .....	71
V-3-1-1. Cinétiques d’adsorption .....	72
V-3-1-2. Isothermes d’adsorption.....	72
V-3-1-3. Influence du pH et de NaCl .....	73
V-3-1-3-1. Influence du pH .....	73
V-3-1-3-2. Influence de NaCl.....	73
V-3-2. Traitements à l’ozone .....	73
V-3-2-1. Etude de la décomposition de l’ozone dans l’eau.....	73
V-3-2-1-1. Détermination de la constante de vitesse de décomposition de l’ozone .....	73
V-3-2-1-2. Influence de l’ajout de charbon actif sur la décomposition de l’ozone.....	75
V-3-2-2. Ozonation du 2,4-DMP en l’absence et en présence de charbon actif .....	75
V-3-2-3. Traitement séquentiel : ozonation seule suivi de l’adsorption sur du charbon actif .....	75
V-3-3. Photocatalyse avec TiO <sub>2</sub> .....	76
V-3-3-1. Catalyseur en poudre .....	76
V-3-3-2. Catalyseur supporté .....	76
V-3-3-2-1. Synthèse.....	76
V-3-3-2-2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	77
V-3-3-2-3. Dégradation du 2,4-DMP par photocatalyse avec le matériau composite TiO <sub>2</sub> /ACF.....	77
V-4. Conclusion partielle .....	78
TROISIÈME PARTIE :       RÉSULTATS ET DISCUSSION .....	79
VI.   ÉTUDE DES CONDITIONS DE PRÉPARATION DES CHARBONS ACTIFS ...	80
VII.  CARACTÉRISATION DES CHARBONS ACTIFS.....	81
VII-1. Indice d’iode et capacité d’adsorption du bleu de méthylène.....	81
VII-2. Analyse élémentaire .....	81
VII-3. Propriétés texturales et chimiques des charbons actifs préparés.....	82

VIII. ADSORPTION DU 2,4-DIMÉTHYLPHÉNOL SUR LES CHARBONS ACTIFS CAR ET CAB .....	83
VIII-1. Étude cinétique .....	83
VIII-2. Isotherme d'adsorption du 2,4-DMP sur les charbons actifs CAR et CAB .....	85
VIII-4. Conclusion partielle .....	91
IX. ÉLIMINATION DU 2,4-DIMÉTHYLPHÉNOL PAR L'OZONE EN PRÉSENCE DU CHARBON ACTIF CAR .....	91
IX-1. Aptitude du CAR à décomposer l'ozone en radicaux .....	91
IX-2. Élimination du 2,4-DMP : ozonation seule et ozonation en présence de charbon actif .....	93
IX-2-1. Ozonation du 2,4-DMP avec et sans CAR .....	93
IX-2-2. Consommation d'ozone .....	97
IX-2-3. Procédé séquentiel : ozonation seule suivie de l'adsorption .....	98
IX-3. Mise en évidence du mécanisme réactionnel de l'ozonation catalytique du 2,4-DMP avec CAR .....	99
IX-3-1. Influence du tert-butanol sur l'élimination du 2,4-DMP par ozonation catalytique .....	99
IX-3-2. Analyse ATG du CAR après ozonation catalytique du 2,4-DMP .....	101
IX-4. Modélisation de l'ozonation du 2,4-DMP en présence de CAR .....	103
IX-5. Application du procédé d'ozonation catalytique à un effluent réel dopée avec du 2,4-DMP .....	107
IX-6. Conclusion partielle .....	110
X. DÉGRADATION DU 2,4-DMP PAR COUPLAGE ADSORPTION SUR FIBRES DE CHARBON ACTIF ET PHOTOCATALYSE AVEC TiO <sub>2</sub> .....	111
X-1. Études préliminaires : photocatalyse seule avec du TiO <sub>2</sub> en suspension .....	111
X-1-1. Influence de la masse de catalyseur .....	111
X-1-2. Influence du pH .....	113
X-1-3. Influence de la concentration initiale en 2,4-DMP .....	115
X-1-4. Conclusion partielle .....	119
X-2. Photocatalyse avec le matériau composite TiO <sub>2</sub> /ACF .....	120
X-2-1. Mise en évidence des propriétés photocatalytiques du dépôt par MOCVD ....	120
X-2-2-1. Sélection du tissu de charbon actif .....	122
X-2-2-2. Modélisation des cinétiques et isothermes d'adsorption du 2,4-DMP sur le tissu sélectionné .....	124
X-2-3. Matériau composite TiO <sub>2</sub> /ACF .....	126
X-2-3-1. Caractérisation du matériau composite TiO <sub>2</sub> /ACF .....	126
X-2-3-2. Influence du dépôt sur la cinétique d'adsorption .....	128
X-2-4. Couplage adsorption/photocatalyse avec le matériau composite .....	128
X-2-5. Conclusion partielle .....	132
CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES .....	133
RÉFÉRENCES .....	137
ANNEXES .....	176

## LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Types d'isothermes selon la classification de l'IUPAC (Brunauer et <i>al.</i> , 1938).....	8
Figure 2 : Arrangement des atomes de carbone dans le cristal de graphite (a), microstructure de carbone activé (b) .....	14
Figure 3 : Structure des fonctions de surface acides sur le charbon actif : (a) acide carboxylique, (b) anhydride carboxylique, (c) lactone, (d) phénol, (e) carbonyle, (f) quinone, (g) éther (xanthène) (Boehm, 1994).....	15
Figure 4 : Structure des fonctions de surface basiques sur le charbon actif : (a) chromène, (b) pyrone (Boehm, 1994).....	16
Figure 5 : Différences entre une fibre de charbon actif et un grain de charbon actif classique (Chen, 2017).....	16
Figure 6 : Formules chimiques du phénol (a), du catéchol (b) et du résorcinol (c) .....	22
Figure 7 : Formes mésomères de l'ozone.....	24
Figure 8 : Réactivité de l'ozone sur une molécule organique (M) selon deux voies d'action (Hoigné et Bader, 1976) .....	26
Figure 9 : Cycloaddition dipolaire sur une double liaison C=C.....	27
Figure 10 : Décomposition de l'ozonide dans un solvant protique - réaction de Criegee .....	27
Figure 11 : Substitution électrophile sur carbone aromatique ayant un groupe donneur (Merle, 2009).....	28
Figure 12 : Mécanisme d'auto-décomposition de l'ozone dans l'eau pure (Staelin <i>et al.</i> , 1984).....	30
Figure 13 : Schéma du mécanisme de dégradation photocatalytique .....	39
Figure 14 : Processus de dégradation photocatalytique des composés phénoliques.....	49
Figure 15 : Branche ou pétiole de rônier.....	54
Figure 16 : Tiges ou cannes de bambou.....	54
Figure 17 : Dispositif d'adsorption .....	57
Figure 18 : Dispositif d'ozonation .....	58
Figure 19 : Photo du réacteur d'ozonation.....	58
Figure 20 : Photographie du réacteur R1 .....	59
Figure 21 : Schéma du réacteur R1 .....	59
Figure 22 : Spectre d'émission de la lampe dans un tube en pyrex .....	60
Figure 23 : Dispositif expérimental.....	60
Figure 24 : Photographie du réacteur R2 .....	61
Figure 25 : Photographie d'un panneau de LED.....	61

Figure 26 : Schéma de principe de l'HPLC (Hachoumi, 2013).....	62
Figure 27 : Schéma de principe du COT-mètre (Desclaux, 2012).....	63
Figure 28 : Réaction entre l'indigo et l'ozone.....	65
Figure 29 : Fibres de rônier.....	66
Figure 30 : Cannes de bambou.....	66
Figure 31 : Profils typiques d'évolution de la concentration de l'ozone dans de l'eau pure (López-López <i>et al.</i> , 2007).....	74
Figure 32 : Evolution de la concentration du 2,4-DMP en fonction du temps. $[2,4\text{-DMP}]_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$ ; $V = 500 \text{ mL}$ ; $\text{pHi} = 5,3$ ; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ; $m_{\text{CA}} = 0,5 \text{ g}$ .....	84
Figure 33 : Données expérimentales et représentations des modèles des isothermes de Langmuir et de Freundlich pour CAR dans la solution synthétique (SS) et dans l'eau de STEP dopée (ESD) avec le 2,4-DMP, $\text{pHi} = 5,3$ pour SS et 8 pour ESD.....	86
Figure 34 : Données expérimentales et représentations des modèles des isothermes de Langmuir et de Freundlich pour CAB dans la solution synthétique (SS) et dans l'eau de STEP dopée (ESD) avec le 2,4-DMP, $\text{pHi} = 5,3$ pour SS et 8 pour ESD.....	86
Figure 35 : Evolution de la constante de décomposition de l'ozone en fonction de la masse de charbon actif. $\text{pH} = 7$ ; $[\text{O}_3]_{\text{G,E}} = 30 \text{ g.m}^{-3}$ ; $Q_{\text{G}} = 30 \text{ L.h}^{-1}$ .....	92
Figure 36 : Evolution de la concentration du 2,4-DMP (A, B) et du COT (C) en fonction du temps. $[2,4\text{-DMP}]_0 = 50 \text{ mg.L}^{-1}$ ; $\text{pHi} = 5,3$ ; $\text{COT}_0 = 39 \text{ mg.L}^{-1}$ ; $T = 25 \text{ C}$ ; $[\text{CAR}] = 5 \text{ g.L}^{-1}$ ; $[\text{O}_3]_{\text{G,E}} = 30 \text{ g.m}^{-3}$ ; $Q_{\text{G}} = 30 \text{ L.h}^{-1}$ .....	94
Figure 37 : Mécanisme d'ozonation du 2,4-DMP et formation de sous-produits : (1) – 3,5-Dimethylcatechol ; (2) – Acide (2Z,4Z)-2,4-Dimethylhexa-2,4-Dienedioïque ; (3) – Acide acétique ; (4) - Acide oxalique ; (5) – Acide formique ; (6) – $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_3$ ; (7) – Acide 2-methylpropanedioïque (Vittenet <i>et al.</i> , 2015).....	96
Figure 38 : Consommation d'ozone en fonction du COT éliminée lors de l'ozonation seule du 2,4-DMP ( $\diamond$ ) et de l'ozonation du 2,4-DMP en présence de CAR ( $\square$ ). $\text{COT}_0 = 39 \text{ mg.L}^{-1}$ ; $\text{pHi} = 5,3$ ; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ; $[\text{CAR}] = 5 \text{ g.L}^{-1}$ ; $[\text{O}_3]_{\text{G,E}} = 30 \text{ g.m}^{-3}$ ; $Q_{\text{G}} = 30 \text{ L.h}^{-1}$ .....	97
Figure 39 : Taux de COT éliminé au cours du temps. $\text{COT}_0 = 39 \text{ mg.L}^{-1}$ ; $V = 1 \text{ L}$ ; $\text{pHi} = 5,3$ ; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ; $[\text{O}_3]_{\text{G,E}} = 10 \text{ g.m}^{-3}$ ; $Q_{\text{G}} = 30 \text{ L.h}^{-1}$ ; $m_{\text{CA}} = 5 \text{ g}$ .....	98
Figure 40 : Evolution de la concentration du 2,4-DMP en fonction du temps. ....	100
Figure 41 : Thermogrammes (A) et courbes de dérivée de la perte de masse (B) de CAR avant et après utilisation.....	102

Figure 42 : Evolution de la concentration de 2,4-DMP (A) et du COT (B) au cours du temps. [2,4-DMP] <sub>0</sub> = 50 mg.L <sup>-1</sup> ; V = 1 L ; pH <sub>i</sub> = 8 ; T = 25 °C ; [O <sub>3</sub> ] <sub>G,E</sub> = 10 g.m <sup>-3</sup> ; Q <sub>G</sub> = 30 L.h <sup>-1</sup> ; m <sub>CA</sub> = 5 g.....	108
Figure 43 : Evolution de la concentration de 2,4- DMP (A) et du COT (B) en fonction du temps : (1) phase d'adsorption ; (2) phase d'irradiation. [2,4-DMP] <sub>0</sub> = 50 mg.L <sup>-1</sup> ; COT <sub>0</sub> = 39 mg.L <sup>-1</sup> ; V = 1 L ; T = 25 °C ; pH <sub>i</sub> = 5,7 ; Irradiance : 47,5 W.m <sup>-2</sup> .....	112
Figure 44 : Evolution de la concentration de 2,4- DMP (A) et du COT (B) en fonction du temps. [2,4-DMP] <sub>0</sub> = 50 mg.L <sup>-1</sup> ; [TiO <sub>2</sub> ] = 1 g.L <sup>-1</sup> ; T = 25 °C ; t = 8 h.....	114
Figure 45 : Evolution de la concentration de 2,4-DMP (A) et du COT (B) en fonction du temps. [TiO <sub>2</sub> ] = 1 g.L <sup>-1</sup> ; T = 25 °C ; t = 8 h.....	115
Figure 46 : Comparaison entre les constantes expérimentales et calculées de vitesse de réaction apparente obtenues à partir du modèle de L–H modifié.....	118
Figure 47 : Comparaison de la cinétique de dégradation du 2,4 DMP obtenue à partir de l'équation de L-H avec les données expérimentales à différentes concentrations initiales C <sub>0</sub> .....	119
Figure 48 : Dégradation du 2,4-DMP par photocatalyse avec TiO <sub>2</sub> déposé sur plaque de verre par la méthode MOCVD. 2,6 10 <sup>-4</sup> g.L <sup>-1</sup> < [TiO <sub>2</sub> ] < 3,6 10 <sup>-4</sup> g.L <sup>-1</sup> ; [2,4-DMP] <sub>0</sub> = 80 (A) et 10 mg.L <sup>-1</sup> (B) ; V = 100 mL et 500 mL ; Irradiance = (17 ± 5) mW.cm <sup>-2</sup> .....	121
Figure 49 : Cinétiques d'adsorption du 2,4-DMP sur les différents tissus de charbon actif. V = 500 mL ; T = 25 °C ; [2,4-DMP] <sub>0</sub> = 100 mg.L <sup>-1</sup> ; [ACF] = 0,1 g.L <sup>-1</sup> .....	122
Figure 50 : ACFs avant et après échauffement à 500°C.....	124
Figure 51 : Représentations du Modèle cinétique du pseudo-second ordre (A) et du modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir (B).....	125
Figure 52 : Matériau composite TiO <sub>2</sub> /ACF au microscope électronique à balayage (MEB)-Grossissement (A) x 30 ; (B) x 100 ; (C) x 1500 ; (D) 6000. (E) x 6500 ; (F) x 30000. ....	127
Figure 53 : Adsorption du 2,4-DMP sur le tissu de charbon actif avec et sans dépôt. V = 500 mL ; [2,4-DMP] <sub>0</sub> = 80 mg.L <sup>-1</sup> ; m(ACF) = 0,1 g.....	128
Figure 54 : Evolution de la concentration de 2,4-DMP en fonction du temps : V=100 mL, [2,4-DMP] <sub>0</sub> = 10 mg.L <sup>-1</sup> , masse TiO <sub>2</sub> /ACF = 0,1 g.....	129
Figure 55 : (A) Évolution de la concentration au cours du temps, (B) évolution de C/C <sub>éq</sub> au cours du temps pendant la phase d'irradiation (Zoom de la partie (2)). V = 500 mL ; [2,4-DMP] <sub>0</sub> = 80 mg.L <sup>-1</sup> ; m(TiO <sub>2</sub> /ACF) = 0,1 g.....	130
Figure 56 : Mécanismes attendus sous irradiation.....	131

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Différents types de pores.....	7
Tableau 2 : Adsorbants à faible coût (sans traitement préalable) .....	18
Tableau 3 : Précurseurs pour la synthèse de charbons actifs .....	19
Tableau 4 : Procédés d'oxydation avancée .....	23
Tableau 5 : Propriétés physiques de l'ozone (INRS, 1997) .....	24
Tableau 6 : Temps de demi-vie de l'ozone dans l'eau (pH 7) à différentes températures.....	25
Tableau 7 : Constantes cinétiques de réaction directe et indirecte à température ambiante, pH = 7 (Chelme-Ayala <i>et al.</i> , 2010 ; Von Gunten, 2003).....	33
Tableau 8 : Largeur de la bande interdite et longueur d'onde d'activation de quelques semi-conducteurs.....	38
Tableau 9 : Caractéristiques des tissus de charbon actif .....	55
Tableau 10 : Propriétés physico-chimiques du 2,4-diméthylphénol (2,4-DMP) .....	56
Tableau 11 : Caractéristiques de l'eau usée réelle (Eau STEP) .....	56
Tableau 12 : Conditions d'analyse par HPLC-UV.....	63
Tableau 13 : Domaine expérimental .....	67
Tableau 14 : Plan d'expérimentation .....	67
Tableau 15 : Plan d'expérimentation et réponses expérimentales .....	80
Tableau 16 : Estimations des différents coefficients.....	80
Tableau 17 : Composition élémentaire des charbons actifs .....	81
Tableau 18 : Caractéristiques des charbons actifs.....	83
Tableau 19 : Constantes cinétiques des modèles du pseudo-premier et pseudo-second ordre	84
Tableau 20 : Coefficients de corrélation et constantes des modèles de Langmuir et de Freundlich des courbes isothermes avec les différents charbons actifs préparés .....	88
Tableau 21 : Capacités d'adsorption pour divers systèmes 2,4-DMP/adsorbants dans l'eau ultra pure.....	90
Tableau 22 : Constantes cinétiques de l'élimination du 2,4-DMP par ozonation seule et en présence de charbon actif .....	106
Tableau 23 : Constantes cinétiques de l'élimination du 2,4-DMP dans l'eau de STEP par ozonation seule et en présence de charbon actif .....	109
Tableau 24 : Coefficients de corrélation et constantes de vitesse apparentes.....	116

## SYMBOLES, SIGLES ET ABRÉVIATIONS

2,4-DMP	: 2,4-diméthylphénol
ACF	: Activated carbon fiber (Fibre de charbon actif)
ASTM	: American society for testing and materials
ATG	: Analyse thermogravimétrique
AWWA	: American water works association
BET	: Brunauer, Emmett et Teller
BM	: Bleu de méthylène
BrO <sup>3-</sup>	: Bromate
C	: Concentration
CA	: Charbon actif
CAG	: Charbon actif en grain
CAP	: Charbon actif en poudre
CdS	: Sulfure de cadmium
CdSe	: Séléniure de cadmium
C <sub>e</sub>	: Concentration à l'équilibre
CEFIC	: Conseil Européen des fédérations de l'industrie chimique
CIRIMAT	: Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux
Cl <sup>-</sup>	: Chlorure
ClO <sup>3-</sup>	: Chlorate
CNRS	: Centre National de la Recherche Scientifique
CO <sub>2</sub>	: Dioxyde de carbone
COT	: Carbone organique total
CVD	: Chemical vapor deposition (Dépôt chimique en phase vapeur)
DBO	: Demande biochimique en oxygène
DCO	: Demande chimique en oxygène
DNP	: Dinitrophénol
Dp	: Diamètre moyen des pores
FeO <sub>3</sub>	: Oxyde ferrique
H <sub>2</sub> O	: Eau
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	: Peroxyde d'hydrogène
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	: Acide orthophosphorique
HAP	: Hydrocarbures aromatiques polycycliques



HCl	: Acide chlorhydrique
HO <sup>•</sup>	: Radical hydroxyle
HPLC	: High pressure liquid chromatography (chromatographie en phase liquide à haute performance)
INP-HB	: Institut National Polytechnique Félix Houphouët-Boigny
INPT	: Institut National Polytechnique de Toulouse
IO <sup>4-</sup>	: Periodate
IUPAC	: International Union of Pure and Applied Chemistry (Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée)
k	: Constante de vitesse
K <sub>L</sub>	: Constante d'équilibre
KOH	: Hydroxyde de potassium
LAPISEN	: Laboratoire des procédés industriels de synthèse de l'environnement et des énergies nouvelles
LED	: Light-emitting diode (diode électroluminescente)
LGC	: Laboratoire de génie chimique
MEB	: Microscopie électronique à balayage
MOCVD	: Metalorganic chemical vapor deposition
MoO <sub>3</sub>	: Trioxyde de molybdène
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	: Carbonate de sodium
NaCl	: Chlorure de sodium
NaHCO <sub>3</sub>	: Hydrogénocarbonate de sodium
NaOH	: Hydroxyde de sodium
Ø	: Granulométrie
O <sub>3</sub>	: Ozone
PAN	: polyacrylonitrile
PbS	: Sulfure de plomb
Ph	: Potentiel hydrogène
Ph <sub>PZC</sub>	: Ph de point de charge nulle
pK <sub>a</sub>	: Constante d'acidité
POA	: Procédés d'oxydation avancée
q <sub>e</sub>	: Capacité d'adsorption à l'équilibre
Q <sub>G</sub>	: Débit volumique de gaz

$q_m$	:	Capacité maximale d'adsorption
$q_t$	:	Capacité d'adsorption à un temps t
S	:	Souffre
$S_2O_8^{2-}$	:	Peroxodisulfate
$S_{BET}$	:	Surface spécifique
$SnO_2$	:	Dioxyde d'étain
$SrTiO_3$	:	Titanate de strontium
t-BuOH	:	tert-butanol
$TiO_2$	:	Dioxyde de titane
UFHB	:	Université Félix Houphouët-Boigny
UJLoG	:	Université Jean Lorougnon Guédé
UM	:	Université de Montpellier
UNA	:	Université Nangui Abrogoua
UPS	:	Université Paul Sabatier
UV	:	Ultra-violet
v	:	Vitesse de réaction
V	:	Volume
$V_{més0}$	:	Volume mésoporeux
$V_{micro}$	:	Volume microporeux
$V_p$	:	Volume total des pores
w/w	:	Weight per weight (poids par poids)
$WO_3$	:	Trioxyde de tungstène
$WSe_2$	:	Tungstène diséléénide
$ZnCl_2$	:	Chlorure de zinc
$ZnO$	:	Oxyde de zinc
$ZrO_2$	:	Dioxyde de zirconium

# **INTRODUCTION GÉNÉRALE**

La contamination des eaux souterraines et des eaux de rivière par des micropolluants organiques provenant des rejets industriels, de l'activité agricole ou des eaux de rejet domestique pose d'importants problèmes environnementaux. Ces polluants sont généralement des composés aromatiques, peu ou pas biodégradables, tels que les pesticides, les désinfectants, les produits pharmaceutiques et les colorants. Bien que présents généralement à l'état de trace, ils peuvent déséquilibrer les écosystèmes en provoquant par exemple des mutations génétiques ou des dérèglements du système endocrinien. Même si les effluents à l'origine de cette pollution sont traités dans des stations d'épuration classiques (traitement par boue activée, filtration membranaire...), cela se révèle souvent insuffisant. Dans l'objectif de produire des rejets liquides respectant les normes internationales, il devient nécessaire d'adopter de nouvelles démarches. La première est la limitation de la pollution à la source par des traitements spécifiques, ce qui demande de repenser complètement les filières et de s'adapter au cas par cas. La seconde consiste à proposer des traitements plus élaborés de manière à obtenir une qualité d'effluents de rejet sans risques pour le milieu naturel susceptible de réutilisation à des fins industrielles ou agricoles et eau potable.

Si on s'intéresse à la seconde démarche, plusieurs traitements complémentaires sont alors possibles tels que l'adsorption ou la dégradation par oxydation. Les procédés d'oxydation avancée (POA) semblent constituer des solutions intéressantes. Parmi ces POAs, la photocatalyse, le procédé Fenton  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{O}_3/\text{UV}$  ou  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  utilisent généralement un oxydant fort tel que l'ozone et spécialement les radicaux hydroxyles ( $\text{HO}^\bullet$ ), générés par les UV (**Hassanshahi et Karimi-Jashni, 2018 ; Ikhlq et Kasprzyk-Hordern, 2017 ; Andriantsiferana et al., 2015 ; Rajah et al., 2019 ; Ahmed et al., 2011 ; Guo et al., 2018**). Ils ont la particularité de mettre en jeu des réactions radicalaires non sélectives pouvant aller jusqu'à la minéralisation complète des molécules organiques toxiques.

L'ozonation présente l'avantage de détruire les polluants directement dans la phase aqueuse. Cependant, l'action de l'ozone est sélective et n'est efficace que pour certains types de composés. De plus, la réaction d'oxydation peut générer des sous-produits indésirables. Des études disponibles dans la littérature ont montré l'efficacité de l'ozonation ou la combinaison de l'ozone avec des zéolithes pour éliminer des polluants de l'eau (**Ikhlq et Kasprzyk-Hordern, 2017 ; Aboussaoud et al., 2014 ; Merle et al., 2010 ; Gümüs et Akbal, 2017 ; Vittenet et al., 2014**), mais les sous-produits s'avèrent souvent difficile à éliminer (**Hübner et al., 2015 ; Aboussaoud et al., 2014 ; Vittenet et al., 2014**). Récemment, la combinaison d'ozone et de charbon actif a été utilisée avec succès pour traiter les effluents contenant des

composés peu biodégradables (**Khamparia et Jaspal, 2017 ; Gümüs et Akbal, 2017 ; Rajah et al., 2019 ; Rozas et al., 2017**). Ce couplage génère la production de radicaux non sélectifs tels que des radicaux hydroxyles qui ont un potentiel d'oxydation supérieur à celui de l'ozone moléculaire. De plus, d'un point de vue économique, et en raison des rendements d'élimination plus élevés, l'ozonation en présence de catalyseur est préférable à l'ozonation seule (**Gonçalves, 2009 ; Gümüs et Akbal, 2017**). Cependant, le coût des charbons actifs industriels utilisés dans ces procédés nous amène à nous tourner vers d'autres méthodes de production de ces matériaux adsorbants. De plus, une demande croissante de charbon actif est attendue puisque la consommation devrait tripler d'ici 2024 (**Activated Carbon Market Size, 2018 ; Wong et al., 2018**). Le charbon, le lignite et la tourbe étaient initialement les matériaux précurseurs privilégiés pour la production de charbon actif. Étant donné que le charbon actif doit être changé régulièrement en raison de sa perte d'efficacité (saturation), les matériaux à faible coût ont suscité l'intérêt depuis plusieurs années. De nombreuses activités de recherche ont pour but de trouver de nouveaux précurseurs à faible coût, accessibles et disponibles en quantités abondantes. Les matériaux naturels ou certains déchets d'industrie et d'agriculture tels que des tiges, des coquilles, des enveloppes, des graines ou du bois, constituent des ressources nécessaires à la fabrication des adsorbants (**Wong et al., 2018 ; Menya et al., 2018 ; Matos et al., 2007 ; González-García, 2018**). L'intérêt mondial croissant porté à la préservation de l'environnement des déchets solides induits par les différentes activités et transformations humaines, a suscité l'attention des industriels à trouver des techniques pour réduire sinon valoriser ces déchets. Dans les pays en développement, la mise en décharge est la méthode de traitement des déchets couramment utilisée par rapport à l'incinération et au compostage (**Magdalena et Dana, 2014 ; Renou et al., 2008**). Cependant, cette méthode ne semble pas être l'approche la plus rationnelle, en raison des sous-produits générés lors de la décomposition de ces déchets. L'utilisation de ces déchets en tant que précurseur pour la préparation de charbon actif produit non seulement un adsorbant utile pour la purification des environnements contaminés, mais contribue également à minimiser les déchets solides (**Pyrzynska, 2019**). De nombreuses études ont montré une efficacité comparable du charbon actif dérivé de déchets aux adsorbants commerciaux pour le traitement des eaux usées : élimination des colorants, des ions métalliques, des produits pharmaceutiques, des polluants organiques ou des matières organiques naturelles (**Wong et al., 2018 ; Menya et al., 2018**).

Par ailleurs, parmi les POAs les plus développés à l'heure actuelle, la photocatalyse est devenue une technologie de choix pour la dépollution des eaux usées. C'est un système

performant et pouvant être mise en œuvre en utilisant une énergie renouvelable : l'irradiation solaire (Fagan *et al.*, 2016 ; Fatima *et al.*, 2012 ; Nasr *et al.*, 2019 ; Ghosh *et al.*, 2018). Plusieurs travaux utilisant ce procédé ont permis de dégrader une large gamme de produits organiques (Singh et Borthakur, 2018) dont les pesticides, les colorants ainsi que les composés phénoliques (Ahmed *et al.*, 2011 ; Teh et Mohamed, 2011 ; Zangeneh *et al.*, 2015).

La présente étude portant sur le couplage de l'adsorption et des procédés d'oxydation avancée pour l'élimination du 2,4-DMP en milieu aqueux a pour objectif tester la faisabilité de nouveaux matériaux sur ces procédés d'oxydation avancée.

De façon spécifique, notre premier défi sera de mettre en place une technique de préparation de charbons actifs (CA) à partir de déchets organiques ivoiriens et de les caractériser. Il s'agira dans un premier temps de chercher des matières premières peu coûteuses et disponibles en grande quantité. Ensuite, l'étude de l'influence des facteurs sera faite en utilisant la méthodologie des plans d'expériences.

Dans un deuxième temps, nous montrerons que ces charbons actifs à base de déchets pourraient être utilisés non seulement comme adsorbants mais également comme catalyseurs pour les traitements avec l'ozone.

Enfin, un matériau photocatalytique à base de fibre de charbon actif sera mis au point et testé afin de déterminer son efficacité.

Ce manuscrit qui rend compte de l'ensemble du travail effectué s'articule autour de trois parties : la première est consacrée à l'étude bibliographique portant sur les techniques de traitement des eaux, le procédé couplant ozonation et adsorption, et la photocatalyse ; la deuxième porte sur le matériel et la méthodologie mis en œuvre pour atteindre les résultats. La dernière partie est consacrée aux résultats et discussion, avant de conclure et indiquer des perspectives.

**PREMIÈRE PARTIE :**  
**SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE**

## I. ADSORPTION ET MATÉRIAUX ADSORBANTS

### I-1. Théorie de l'adsorption

#### I-1-1. Phénomène d'adsorption

L'adsorption, est basée sur la propriété de certains matériaux (adsorbants) de fixer sur leur surface des substances (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.). Par ce procédé, le polluant est transféré de la phase fluide vers la surface du solide. L'adsorption peut être décrite en quatre étapes :

- diffusion de l'adsorbat de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant ;
- diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains) ;
- transfert intra granulaire de la matière (transfert du soluté dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs) ;
- réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

Selon la nature des interactions qui retiennent l'adsorbat sur la surface de l'adsorbant, l'adsorption peut être classée en deux familles : l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

- L'adsorption physique ou physisorption : c'est le type d'adsorption le plus courant. Les molécules physisorbées sont relativement libres de se mouvoir autour de la surface. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (polymoléculaire) avec des chaleurs d'adsorption de l'ordre de  $50 \text{ kJ.mol}^{-1}$  (**Crittenden *et al.*, 2012**). La physisorption est un phénomène réversible qui a généralement lieu à basse température. Elle est due à l'existence de forces physiques de type Van der Waals.
- L'adsorption chimique ou chimisorption : l'adsorption chimique met en jeu des énergies de liaison importante de l'ordre de  $100 \text{ à } 500 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Elle s'accompagne d'une forte modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées. C'est un phénomène qui, par sa spécificité, son énergie d'activation et sa chaleur dégagée, s'apparente à une réaction chimique entre une molécule en solution et la surface du support. Les forces mises en jeu sont du même type que celles qui sont impliquées lors de la formation des liaisons chimiques. Ces interactions nécessitent donc la présence de



fonctions de surface. Ce phénomène est plus lent que la physisorption et est souvent irréversible (ou difficilement réversible) engendrant une couche monomoléculaire.

### I-1-2. Adsorbants

En théorie tous les solides ont des propriétés adsorbantes. Les matériaux naturels ou certains déchets d'industrie et d'agriculture peuvent être aussi utilisés directement ou bien comme ressources nécessaires à la fabrication d'adsorbants. Cependant, les adsorbants ayant des intérêts pratiques devraient avoir une surface spécifique élevée (supérieure à  $100 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ) (Sun *et al.*, 2016). Dans l'industrie, les solides les plus utilisés sont les charbons actifs suivis par les zéolithes, les gels de silice et les alumines activées (Aboussaoud *et al.*, 2014 ; Mohamed *et al.*, 2011).

Les capacités d'adsorption particulièrement élevées des charbons actifs sont liées à leurs structures poreuses très développées, à leurs grandes surfaces disponibles et aux interactions très spécifiques qu'ils ont vis-à-vis de nombreux composés organiques et inorganiques. La surface spécifique des charbons actifs rapportée à l'unité de masse de charbon peut atteindre  $2700 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  (Chaouch, 2014). Leur porosité dépend des dimensions des pores et de leurs distributions. Les pores sont généralement classés en 3 catégories suivant leurs tailles (Tableau 1).

**Tableau 1** : Différents types de pores

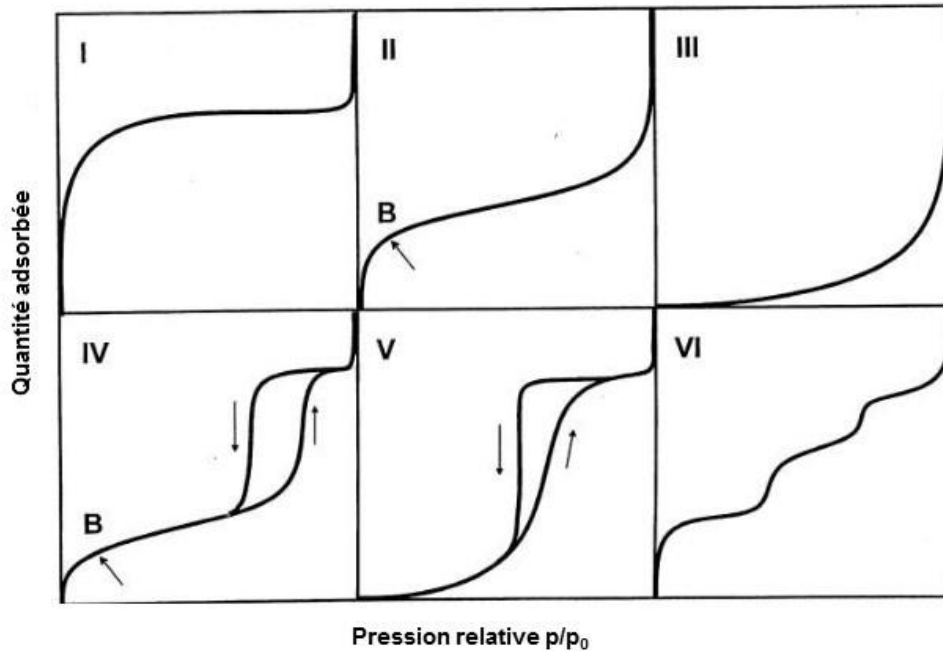
Types de pores	Micropores	Mésopores	Macropores
Rayon des pores (nm)	< 2	2 – 50	> 50

### I-1-3. Isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant/adsorbat ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. La performance d'un adsorbant dépend dans une très large mesure de l'équilibre entre la phase liquide et la phase solide. Cet équilibre fixe en effet la capacité maximale qui peut être atteinte dans les conditions opératoires. L'isotherme décrit la relation existant à l'équilibre pour une température donnée, entre la concentration de l'adsorbat dans la phase liquide et celle adsorbée à la surface de l'adsorbant (Naidja, 2010).

## I-1-3-1. Différents types d'isothermes

La forme des isothermes d'équilibre d'adsorption fournit des informations sur les mécanismes mis en jeu lors du processus d'adsorption. Les isothermes d'adsorption observées peuvent être classées en six types (**Figure 1**) selon l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC).



**Figure 1 :** Types d'isothermes selon la classification de l'IUPAC (**Brunauer et al., 1938**)

Isothermes de type I : Ces types d'isotherme sont généralement obtenues dans le cas des adsorbants microporeux. Le milieu ne contient que des micropores saturés pour de faibles valeurs de  $p/p_0$ , il ne se produit ensuite aucune adsorption pour les valeurs plus élevées qui permettraient de remplir des mésopores. Ces isothermes se caractérisent par un plateau indiquant l'absence de formation de multicouches.

Isothermes de Type II : Le milieu est non poreux ou macroporeux. Cette isotherme est caractéristique d'une adsorption multimoléculaire : épaissement progressif de la couche adsorbée.

Isothermes de Type III : Le milieu est du même type que pour les isothermes de type II mais les interactions adsorbat/adsorbant sont faibles. Ce type d'isotherme est rarement rencontré.

Isothermes de type IV : Elles peuvent résulter de la formation de deux couches successives d'adsorbat à la surface du solide. Dans ce cas, les sites d'adsorption de la seconde couche ne commencent à se remplir que quand la première couche est à peu près complète.

Elles correspondent donc à un milieu mésoporeux dans lequel se produit une condensation capillaire. Le phénomène n'est pas réversible, on observe en général un hystérésis entre les courbes d'adsorption et de désorption.

Isothermes de type V : Le milieu est du même type que pour les isothermes de type IV mais les interactions adsorbat/adsorbant sont faibles. Ce type d'isotherme est rarement rencontré.

Isothermes de Type VI : Ces isothermes correspondent à un milieu poreux dans lequel les couches adsorbées se forment les unes après les autres.

### I-1-3-2. Modélisation mathématique des isothermes d'adsorption

Plusieurs modèles ont été proposés pour décrire les isothermes d'adsorption dont les plus utilisées sont les modèles de Langmuir, de Freundlich et de BET (Brunauer, Emmett et Teller).

#### I-1-3-2-1. Modèle de Langmuir

Mise en place par **Langmuir, (1916)**, ce modèle décrit les isothermes d'adsorption dans le cas des surfaces homogènes. Il est basé sur les hypothèses suivantes :

- il existe plusieurs sites d'adsorption à la surface du support ;
- chacun de ces sites peut adsorber une seule molécule et par conséquent, une seule couche de molécule peut être adsorbée ;
- l'activité à un site donné n'affecte pas l'activité aux sites adjacents (énergie d'adsorption constante).

A une température constante, la quantité adsorbée à l'équilibre  $q_e$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) est liée à la capacité maximale d'adsorption  $q_m$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ), à la concentration de la substance adsorbée à l'équilibre  $C_e$  ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) et à la constante d'équilibre  $K_L$  ( $\text{L.mg}^{-1}$ ) par l'équation :

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (\text{Eq 1})$$

La transformée linéaire de ce modèle a pour équation :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K_L \cdot q_m} \times \frac{1}{C_e} \quad (\text{Eq 2})$$

La représentation graphique de  $1/q_e$  en fonction de  $1/C_e$  donne une droite de pente  $1/K_L q_m$  et d'ordonnée à l'origine  $1/q_m$ , ce qui permet de déterminer les deux paramètres d'équilibre  $q_m$  et  $K_L$  de l'équation.

La valeur de  $K_L$  exprime la force des interactions entre la molécule adsorbée et la surface du solide ; la valeur de  $q_m$  correspond à la quantité de soluté adsorbée par gramme de solide dont la surface est considérée comme totalement recouverte par une couche monomoléculaire. Les hypothèses qui permettent d'établir ce modèle sont :

- l'équivalence de tous les sites d'adsorption,
- la non-dépendance de l'énergie d'adsorption avec le taux de recouvrement de la surface ; cela se traduit par l'absence des interactions entre des espèces adsorbées et adjacentes sur la surface.

#### I-1-3-2-2. Modèle de Freundlich

Le modèle de **Freundlich, (1906)** ne repose sur aucune base théorique. Ce modèle décrit bien les résultats d'adsorption des polluants par les solides tels que les charbons actifs, les sols et les argiles (**Elbana et al., 2018 ; Sun et al., 2019 ; Lesage, 2009 ; Bentahar et al., 2016 ; Cherian et al., 2018 ; Li et al., 2019**). Il permet de prendre en compte l'hétérogénéité de la surface de l'adsorbant. Ce modèle repose sur l'équation suivante :

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (Eq\ 3)$$

La forme linéaire correspondante peut être écrite comme suit :

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (Eq\ 4)$$

Avec  $q_e$  la quantité de substance adsorbée à l'équilibre par unité de masse d'adsorbant ( $\text{mg.g}^{-1}$ ),  $K_F$  et  $n$ , les constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné,  $C_e$  la concentration de la substance adsorbée à l'équilibre ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).

Le tracé de la courbe  $\ln(q_e)$  en fonction de  $\ln(C_e)$  est une droite qui permet d'obtenir  $1/n$  et  $K_F$ .

#### I-1-3-2-3. Modèle de Brunauer, Emmet et Teller (BET)

Cette théorie a été développée en 1938 par Brunauer, Emmett, et Teller (**Brunauer et al. 1938**). Elle envisage l'adsorption en multicouches et rend compte des types II et III des isothermes d'adsorption. Le point de départ est la généralisation des hypothèses admises pour le modèle BET en multicouches et dont les principales sont les suivantes :

- L'adsorption se produit sur des sites d'adsorption déterminés, dont on ne connaît pas la nature physique. On considère que chaque site d'adsorption peut fixer seulement une

molécule de gaz. De plus, on suppose que la surface ne contient qu'un type de site d'adsorption caractérisée par une chaleur d'adsorption uniforme. Les sites d'adsorption sont identiques et la chaleur d'adsorption est indépendante du degré de recouvrement.

- Les molécules adsorbées n'interagissent pas entre elles. La solidité du lien d'une molécule donnée avec un site donné n'est conditionnée que par la nature de la molécule, et la nature du site. Elle ne dépend pas de la présence ou de l'absence de molécules sur les sites voisins.

L'isotherme de BET a peu d'application, surtout en phase aqueuse, comparativement à celles plus utilisables de Langmuir et de Freundlich. Par contre, elle est très utilisée pour caractériser les matériaux adsorbants car elle permet de mesurer la surface spécifique appelée alors surface BET (**Kim et al., 2016**).

#### I-1-4. Cinétique d'adsorption

L'identification du modèle cinétique d'adsorption d'un système adsorbat/adsorbant permet d'accéder à des informations relatives au mécanisme d'adsorption et au mode de transfert des solutés de la phase liquide vers la phase solide (**Sarı et Tuzen, 2009**).

Plusieurs modèles théoriques ont été proposés pour rendre compte des cinétiques d'adsorption. En traitement de l'eau, les plus utilisées sont ceux de **Lagergren (1898)** et de **Ho et McKay (1999)**.

##### I-1-4-1. Modèle de Lagergren ou de pseudo-premier ordre

L'adsorption de molécules organiques d'une phase liquide à une phase solide peut être considérée comme un processus réversible avec un équilibre s'établissant entre la solution et la phase solide. Ce modèle est représenté par la relation suivante (**Lagergren, 1898**) :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (Eq\ 5)$$

L'intégration de cette équation donne :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (Eq\ 6)$$

Avec :

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

$q_t$  : quantité adsorbée au temps  $t$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) ;

$k_1$  : constante de vitesse d'adsorption de pseudo-premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ).

Pour de nombreux procédés d'adsorption, le modèle cinétique de pseudo-premier ordre de Lagergren n'a été jugé approprié que pour les 20 à 30 premières minutes d'adsorption (Aly *et al.*, 2014 ; Crini et Badot, 2007). La représentation graphique de  $\ln(q_e - q_t)$  en fonction du temps  $t$ , donne une droite de pente  $-k_1$  et d'ordonnée à l'origine  $\ln(q_e)$ .

#### I-1-4-2. Modèle de Ho et McKay ou de pseudo-second ordre

Il est représenté par la formule suivante (Ho et McKay, 1999) :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{Eq 7})$$

En intégrant cette équation, on obtient :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{Eq 8})$$

$k_2$  représente la constante de vitesse de pseudo-second ordre (en  $\text{g.mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ )

Si le modèle de pseudo-second ordre est le plus approprié pour décrire la cinétique d'adsorption, cela suggère que le processus d'adsorption est contrôlé par la chimisorption impliquant les forces de valence par le partage ou l'échange d'électrons entre l'adsorbant et l'adsorbat (Aly *et al.*, 2014 ; Tan et Hameed 2010 ; Crini et Badot, 2007 ; Ho et McKay 1999). Le tracé de  $t/q_t$  en fonction du temps permet de déterminer  $k_2$ .

## I-2. Charbons actifs commerciaux

Le charbon actif est commercialisé sous la forme de grains, de poudre ou de fibres. Les matières premières couramment utilisées pour la production de charbon actif sont le bois, le charbon, les résidus de pétrole, la tourbe, le lignite, les polymères ou la coque de noix de coco (Rio *et al.*, 2005 ; Boonamnuayvitaya *et al.*, 2004 ; Yahya *et al.*, 2015 ; Chen *et al.*, 2011). Selon la nature du précurseur et le mode d'activation, l'adsorbant préparé va présenter des propriétés physiques et chimiques très différentes.

### I-2-1. Charbons actifs en poudre et en grain

#### I-2-1-1. Préparation

Il existe deux méthodes pour fabriquer les charbons actifs en grain ou en poudre, à savoir l'activation physique et l'activation chimique.

➤ Activation physique

Dans le procédé d'activation physique, le précurseur est carbonisé sous atmosphère inerte et le carbone obtenu est soumis à une gazéification partielle et contrôlée à haute température (900 à 1000 °C). L'atmosphère d'activation est un agent fortement oxydant tels que le CO<sub>2</sub>, la vapeur d'eau, l'O<sub>2</sub> ou un mélange de ceux-ci à des températures élevées (**Pallarés et al., 2018 ; Vargas et al., 2010 ; Ould-Idriss et al., 2011a**). L'élimination d'une grande masse de carbone est nécessaire pour obtenir une structure poreuse bien développée. Ce procédé conduit à des charbons actifs mésoporeux.

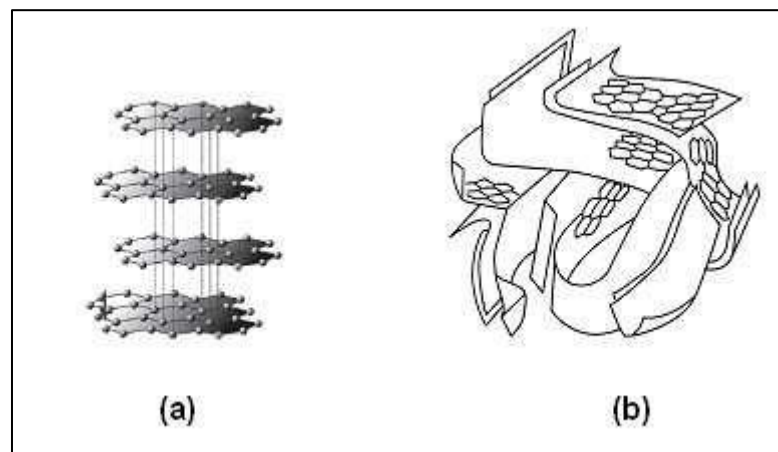
➤ Activation chimique

En dehors de l'activation physique, l'activation chimique est une autre méthode bien connue où des agents chimiques sont employés. Ce procédé implique la carbonisation de la matière première suivie d'une nouvelle structuration des pores par attaque chimique avec de l'acide orthophosphorique, de l'acide sulfurique, de l'acide acétique, de l'hydroxyde de sodium, de la soude, ou du chlorure de zinc (**Danish et al., 2014 ; Pathania et al., 2017 ; Karri et al., 2017 ; Gueye et al., 2014 ; Yadav et al., 2015 ; Ghani et al., 2017 ; Kılıç et al., 2012**). Parmi ces agents d'activation, l'acide orthophosphorique (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) offre plusieurs avantages (**Kumar et Jena, 2016 ; 2017 ; Örkün et al., 2012**) : i) c'est un agent peu polluant (comparé à ZnCl<sub>2</sub>), ii) son élimination est possible par lixiviation dans l'eau, et iii) le recyclage de cet agent est possible après lavage à l'eau. De plus l'utilisation d'agent d'activation chimique comme H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> à de faibles températures, permet l'obtention d'un charbon actif de bonne qualité et développant une structure poreuse importante avec de grandes surfaces spécifiques (**Kumar et Jena, 2016 ; 2017**). Les essais d'adsorption développés par **Ounas et al., (2009)** avec un charbon actif préparé par activation chimique ont montré que l'hydroxyde de potassium (KOH) est le meilleur agent chimique d'activation quand il s'agit de l'adsorption de molécules de petites tailles. L'utilisation de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, comme agent chimique d'activation, favorise quant à lui l'adsorption de molécules de grandes tailles.

L'activation chimique présente beaucoup plus d'avantages que l'activation physique. Elle conduit à des rendements élevés, à une porosité bien contrôlée et utilise des températures d'activation plus basses (300 à 600 °C) (**Örkün et al., 2012 ; Wang et Kaskel, 2012**).

## I-2-1-2. Structure physique

La structure du charbon actif est semblable à celle du graphite. Elle est en effet constituée d'un ensemble de couches planes d'atomes de carbone (**Figure 2**), ordonnés en hexagones réguliers, comparables aux cycles aromatiques. L'analyse par diffraction aux rayons X révèle que sa structure est graphitique, mais avec quelques différences. Elle présente des groupements fonctionnels, dus à la présence d'hétéroatomes (oxygène, métaux, hydrogène...) dans le réseau cristallin (**Axet *et al.*, 2016 ; McDougall G.J., 1991**). Cette modification de structure pourrait engendrer des interactions spécifiques (groupements fonctionnels) et des interactions non spécifiques (hétérogénéité du réseau) (**Mattson et Mark, 1971 ; Snoeyink et Weber, 1967**). L'emploi de ces supports filtrants ou adsorbants nécessite cependant une connaissance de la structure et de la texture du matériau fabriqué. La connaissance des paramètres de caractérisation (taux de cendre, pH de point de charge nulle, surface spécifique, etc) aide à comprendre les phénomènes qui régissent l'efficacité et la durabilité du charbon utilisé (**Cases *et al.*, 2000 ; Rengaraj *et al.*, 1999**).



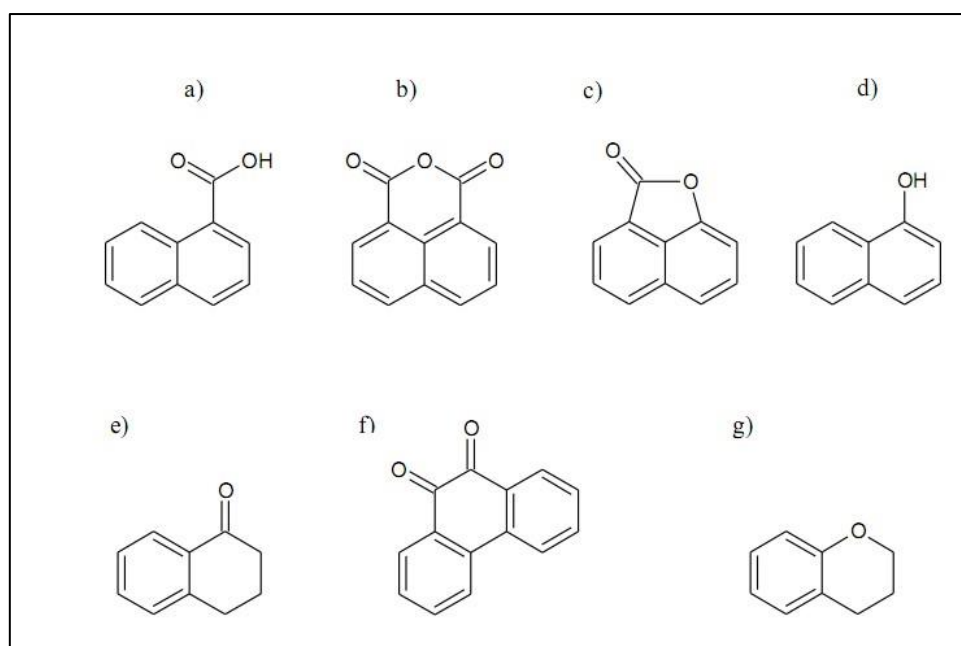
**Figure 2** : Arrangement des atomes de carbone dans le cristal de graphite (a), microstructure de carbone activé (b)

## I-2-1-3. Structure chimique : les fonctions de surface

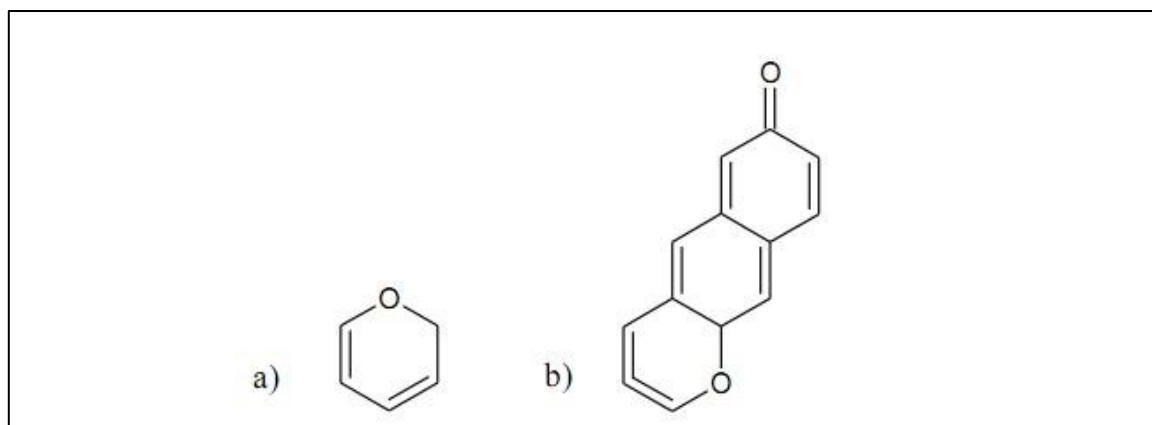
La capacité d'adsorption d'un charbon actif est déterminée non seulement par les propriétés texturales mais également par la nature chimique de sa surface (**Bansal et Goyal, 2005**). Les fonctions de surface sont introduites lors de l'étape d'activation, mais elles dépendent de la composition du précurseur et du mode d'activation. Lors de l'activation, des fonctions oxydées, appelées également sites actifs, se forment à la surface du charbon. Ces fonctions peuvent être classées en deux groupes principaux : les groupes acides composés principalement d'acides carboxyliques, de lactones, de phénols et de carbonyles (**Figure 3**), et



les groupes basiques tels que la pyrone, le chromène, les éthers (**Figure 4**) (**Boehm, 1994**). Néanmoins, il y a une majorité de groupements acides qui prédominent à la surface des pores : ce sont surtout des fonctions acides carboxyliques, lactone, phénol, et carbonyle. Pendant leur fabrication, puis leur stockage, les charbons actifs sont en contact avec l'air ambiant. Les éléments hydrogène et oxygène sont alors fixés en surface, ce qui conduit à la formation de fonctions oxygénées. Les charbons actifs peuvent présenter des valeurs de pH basique ou acide en solution aqueuse. Ceux possédant des groupements acides de surface ont des propriétés d'échange de cations, tandis que ceux possédant un caractère basique ont un pouvoir d'échange anionique. Plusieurs structures de groupements fonctionnels oxygénés acides présents à la surface de ces charbons ont été mises en présence de molécules organiques. Il y a deux grands types d'interactions qui sont mis en jeu : les interactions électroniques et les interactions avec les fonctions de surface présentes sur le charbon. La réactivité de surface peut être modifiée après synthèse en utilisant des réactifs chimiques tels que l'ammoniac, l'hydrogène, le chlore, des agents oxydants (**De Laat, 1988 ; Cookson, 1978**).



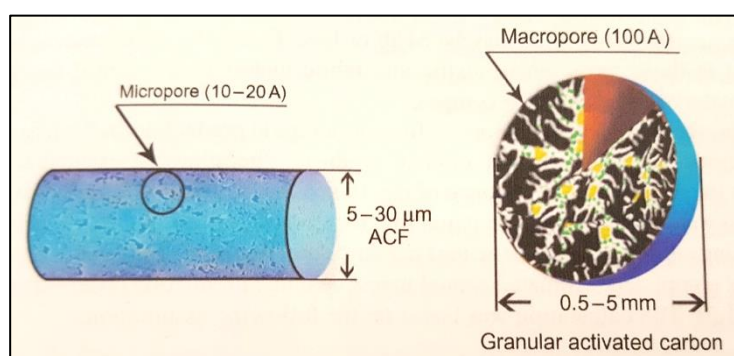
**Figure 3** : Structure des fonctions de surface acides sur le charbon actif : (a) acide carboxylique, (b) anhydride carboxylique, (c) lactone, (d) phénol, (e) carbonyle, (f) quinone, (g) éther (xanthène) (**Boehm, 1994**)



**Figure 4 :** Structure des fonctions de surface basiques sur le charbon actif : (a) chromène, (b) pyrone (**Boehm, 1994**)

### I-2-2. Fibres de charbon actif (ACFs)

Les fibres de charbon actif (ACFs) sont des matériaux qui attirent de plus en plus l'attention des chercheurs. Ce sont des matériaux microporeux formés de fibres de 10 à 50  $\mu\text{m}$  de diamètre qui sont parfois utilisés comme précurseur pour la synthèse de tamis moléculaire (**Bikshapathi et al., 2011 ; Orfanoudaki et al., 2003**).



**Figure 5 :** Différences entre une fibre de charbon actif et un grain de charbon actif classique (**Chen, 2017**)

Selon l'IUPAC, les ACFs se présentent comme des filaments ou des bobines qui contiennent plus de 92 % de charbon et sont habituellement dans un état non graphitique (**Lee et al., 2014**). Les ACFs constituent la troisième génération de charbon actif après les charbons actifs en poudre (CAP) et les charbons actifs granulaires (CAG) (**Suzuki, 1994**). Ils sont largement utilisés pour la purification, la séparation, les applications électrochimiques et la catalyse en raison de leur forme fibreuse et de leur structure poreuse abondante (**Lee et al., 2014 ; Du et al., 2013**). Comparés aux charbons actifs classiques, les ACFs ont des capacités d'adsorption et des surfaces importantes, des vitesses d'adsorption plus élevées et sont faciles

à synthétiser (**Chen, 2017**). Les diamètres de ces fibres sont en moyenne 10 fois inférieurs aux diamètres des CAG et légèrement inférieurs aux diamètres des CAP. Ainsi, la cinétique d'adsorption des ACFs est beaucoup plus rapide que celle des charbons actifs en grain. En conséquence, l'ACF est considéré comme une alternative potentielle au charbon actif classiquement utilisé dans le traitement des eaux usées (**Hassani et Khatee, 2017**).

Les ACFs peuvent être produits à partir de différents types de précurseur mais environ 90 % de la production mondiale totale des ACFs est produite à partir de polyacrylonitrile (PAN) (**Yusof et Ismail, 2012 ; Mikolajczyk et al., 2010**). Les fibres de PAN sont devenues plus attractives en raison de leur plus grand rendement en carbone et de leur bonne résistance à la traction et à la compression (**Ogale et al., 2016 ; Chang et al., 2019**). La production des ACFs implique de nombreuses étapes qui doivent être soigneusement contrôlées et optimisées. Ces étapes sont la formulation de la solution à filer, les processus de filage et de post-filage ainsi que le processus de pyrolyse (**Shen et al., 2011**). Plusieurs facteurs doivent être pris en compte pour assurer le succès de chaque étape. Cependant, parmi toutes les étapes, le procédé de pyrolyse est l'étape la plus importante et peut être considéré comme le cœur de la production des ACFs (**Yusof et Ismail, 2012**).

Plus récemment, les ressources de la biomasse comme le bois, le coton, le bambou, etc., comme alternatives aux combustibles fossiles ont reçu de plus en plus d'attention. La production d'ACF à partir de mélanges de fibres est considérée comme une approche utile pour la réutilisation des déchets de tissus et de fibres (**Yoda et al., 2018, Fernandez et al., 2014 ; Li et al., 2014 ; Ma et al., 2014a, 2014b ; Zheng et al., 2014**).

### **I-3. Adsorbants à faible coût**

La protection de l'environnement et la conservation des ressources naturelles exigent la mise en place de politiques de gestion et de traitement des déchets très encadrées. Dans un contexte de développement durable, une nouvelle voie suscite l'intérêt de la valorisation de déchets. En effet, réutilisés en tant que matières premières, ils n'induisent plus le surcoût dû à leur traitement, et pourraient même générer des bénéfices.

Le domaine de la production des charbons actifs est particulièrement concerné par ces nouveaux axes de développement. En effet, les précurseurs utilisés industriellement pourraient être remplacés par de nouveaux matériaux bon marché, accessibles et disponibles en quantité abondante. C'est dans ce cadre qu'un très grand nombre de déchets de toutes origines fait l'objet d'études d'adsorption en tant que précurseur de charbon actif (**Tableau 3**) ou utilisés sans traitement particulier (**Tableau 2**).

**Tableau 2** : Adsorbants à faible coût (sans traitement préalable)

<b>Adsorbants</b>	<b>Préparation</b>	<b>S<sub>BET</sub> (m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Adsorbat Domaine de concentration (mg.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Capacité d'adsorption ou taux d'élimination</b>	<b>Références</b>
Tiges du bananier	Lavage Séchage Broyage	-	Bleu de méthylène 100	333 mg.g <sup>-1</sup>	<b>Bello <i>et al.</i>, 2018</b>
Bagasse de canne à sucre	Broyage, Lavage, Séchage	-	Cations métalliques (Pb <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> ) 1 – 100	35,6 mg.g <sup>-1</sup> pour Pb <sup>2+</sup> 13,3 mg.g <sup>-1</sup> pour Cd <sup>2+</sup> 7,83 mg.g <sup>-1</sup> pour Zn <sup>2+</sup>	<b>Velazquez- Jimenez, <i>et al.</i>, 2013</b>
Noyaux d'olive	Lavage, séchage, broyage	587	Bleu de méthylène 0,5	0,9 mg.g <sup>-1</sup>	<b>Berrios <i>et al.</i>, 2012</b>
Coques d'arachide	Lavage, séchage, broyage	485	Métaux lourds (Cu <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> ) 10 – 100	0,34 – 0,36 mg.g <sup>-1</sup>	<b>Salam <i>et al.</i>, 2011</b>
Boues d'épuration	Lavage, séchage	< 3	4-chlorophénol 13 – 1285	93,8 mg.g <sup>-1</sup>	<b>Monsalvo <i>et al.</i>, 2012</b>
Argiles	-	43 – 247	Toxine 5	34,2 – 92,1 %	<b>Bialczyk <i>et al.</i>, 2017</b>

**Tableau 3** : Précurseurs pour la synthèse de charbons actifs

Précurseurs	Préparation	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Adsorbat Domaine de concentration (mg.L <sup>-1</sup> )	Capacité (mg.g <sup>-1</sup> ) ou taux d'élimination (%)	Références
Tiges de canne à sucre	Pelage, découpage, prétraitement acide, lavage, séchage et carbonisation à 350 °C	8 – 29	Pb <sup>2+</sup> 20 – 400	178 – 230 mg.g <sup>-1</sup>	<b>Zhu et al., 2018</b>
Tiges de bananier	Activation avec ZnCl <sub>2</sub> puis carbonisation à 761 °C	1330	Lixiviat DCO 4000	83 %	<b>Ghani et al., 2017</b>
Raphia de Figuier	Activation avec H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> puis carbonisation à 150 °C	-	Bleu de méthylène 100 – 700	48 mg.g <sup>-1</sup>	<b>Pathania et al., 2017</b>
Bois de jatropha	Activation avec KOH puis carbonisation à 700 °C	1305	Chrome (Cr (VI)) 10 – 100	141 mg.g <sup>-1</sup>	<b>Gueye et al., 2014</b>
Bois d'accacia	Activation avec H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> puis carbonisation à 900 °C	1767	Méthyle orange 515	181 mg.g <sup>-1</sup>	<b>Danish et al., 2014</b>
Branches du grenadier	Carbonisation à 700 °C puis activation avec KOH	-	Bentazone 25 – 250	80 mg.g <sup>-1</sup>	<b>Salman et al., 2013</b>
Coques de coco	Activation avec acide acétique puis carbonisation à 800 °C	-	Phénol 50 – 250	148 mg.g <sup>-1</sup> .	<b>Karri et al., 2017</b>
Épluchures de manioc	Carbonisation à 300 °C puis activation avec H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	473	Pb (II) et Cu (II) 5,3 pour Pb (II) et 4 pour Cu (II)	6 mg.g <sup>-1</sup> pour Pb (II) et 8 mg.g <sup>-1</sup> pour Cu (II)	<b>Owamah H. I., 2014.</b>

Selon la littérature, les matériaux utilisés (**Tableau 2**) représentent une technologie "verte" prometteuse et peuvent potentiellement être appliqués lors du traitement à grande échelle des eaux usées (**Kyzas et Kostoglou, 2014 ; Wan et al., 2014**). Ils sont relativement peu coûteux, disponibles en grandes quantités et facilement accessibles car la plupart d'entre eux sont des déchets de production agricole ou des sous-produits de l'industrie. L'utilisation de ces matériaux permet de diminuer le coût de préparation par rapport au charbon actif en raison de l'absence de traitements thermiques et/ou chimiques.

#### **I-4. Adsorption des composés phénoliques sur des charbons actifs**

Depuis des décennies, les activités industrielles génèrent des eaux usées contenant des composés phénoliques (**Gazi et al., 2017 ; Oladipo et al., 2016 ; Sunil et Jayant, 2013 ; Akbal et Onar, 2003**). Ces composés font partie des polluants organiques les plus importants rejetés dans l'environnement (**Akbal et Onar, 2003**). Les eaux contaminées par ceux-ci menacent la santé publique et ont des effets négatifs sur les écosystèmes (**Raza et al., 2019**). Leur concentration (toxicité) pour les espèces aquatiques est d'environ 9 à 25 mg.L<sup>-1</sup>, tandis qu'elle varie entre 10 et 24 mg.L<sup>-1</sup> pour l'homme (**Sunil et Jayant, 2013**). Ils sont connus pour causer des effets aigus sur la santé, allant de simples problèmes cutanés à une défaillance grave des organes (tels que les reins, les poumons et l'estomac). La cancérogénicité de dérivés phénoliques, en particulier les chlorophénols, a déjà été rapportée (**Tuomisto et al., 2017 ; Michałowicz et Duda, 2007**). Il est donc urgent d'éliminer ces composés pour préserver la qualité de l'environnement. L'adsorption sur des charbons actifs est un domaine de recherche très étudié.

##### **I-4-1. Charbons actifs commerciaux**

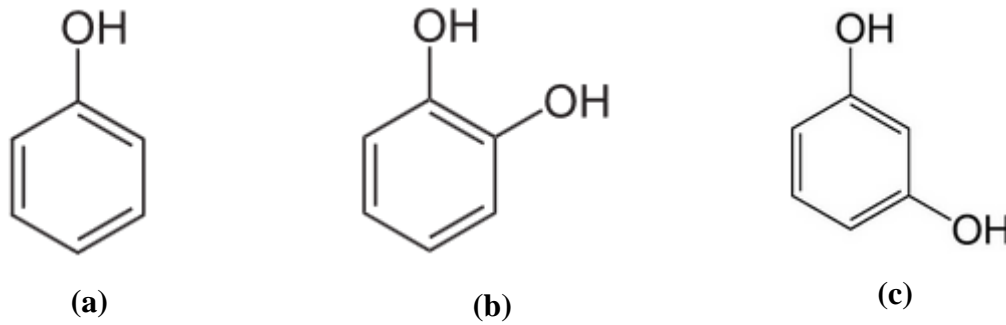
Depuis quelques années l'adsorption des composés phénoliques en phase aqueuse a fait l'objet de nombreuses études. Des interrogations subsistent quant aux phénomènes prépondérants qui expliquent les performances de certains charbons actifs par rapport à d'autres. En effet, la structure chimique des phénols comprend deux groupes principaux, à savoir le cycle aromatique et le groupe -OH, qui peuvent être tous deux actifs dans l'adsorption sur du charbon actif. **Kumar et al., (2003)** ont trouvé que, la capacité d'adsorption du catéchol supérieure à celle du résorcinol, était attribuée à la solubilité de ces composés et à la position du groupement hydroxyle sur le noyau benzénique aromatique (**Figure 6**). **Mattson et Mark, (1971)** ont conclu que l'adsorption du phénol était gouvernée par une interaction de type

donneur-accepteur entre les électrons  $\pi$  du noyau aromatique de la molécule et les électrons  $\pi$  à la surface du charbon actif. Ce mécanisme implique que les groupements carbonyles jouent le rôle de donneurs d'électrons tandis que le noyau aromatique du phénol joue celui d'accepteur.

D'autres recherches ont montré que les groupements carboxyliques et hydroxyles inhibent l'adsorption des phénols en augmentant l'affinité du charbon pour l'eau (Ayrat, 2009 ; Dąbrowski *et al.*, 2005 ; Sun *et al.*, 2019). Ces groupements ont en effet tendance à former des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau qui entrent alors en compétition et bloquent l'accès des micropores. Zhang *et al.*, (2016) ont déduit que la diminution du nombre de groupes fonctionnels contenant de l'oxygène sur les charbons actifs augmente la capacité d'adsorption du phénol.

Des interactions électrostatiques entre l'absorbant et l'adsorbat sont aussi à l'origine de l'adsorption et leur influence va dépendre des conditions de pH de la solution. A pH inférieur au  $pK_a$ , la molécule phénolée est non chargée alors qu'à pH supérieur, elle est chargée négativement. Si en même temps le pH est supérieur au point de charge nulle ( $pH_{PZC}$ ) du charbon actif alors celui-ci est aussi chargé négativement : des phénomènes de répulsions électrostatiques entrent en jeu impactant ainsi l'adsorption (Atieh, 2014 ; Dąbrowski *et al.*, 2005 ; Moreno-Castilla, 2004).

La structure du charbon va aussi jouer un rôle important lors de l'adsorption des phénols. En effet, d'après les travaux de Terzyk, (2003), les groupements carbonyles et basiques impliqués dans l'adsorption des phénols sont principalement situés dans les micropores, et une meilleure adsorption peut se produire lorsque leur nombre augmente à la surface du charbon. Certaines propriétés physico-chimiques du composé phénolé vont avoir une influence notable sur les capacités d'adsorption : la solubilité, l'hydrophobicité, la nature chimique des substituants sur le noyau aromatique, la faculté à oligomériser (formation de polymères de petite dimension en présence d'oxygène dissous). L'adsorption sera favorisée si le phénol est peu soluble, hydrophobe, avec des substituants attracteurs d'électrons et s'il est peu enclin à oligomériser. Quand l'adsorbat est constitué d'un seul constituant, l'hydrophobicité et la faculté à oligomériser apparaissent comme les paramètres les plus impactants. En mélange, la solubilité semble jouer un rôle majeur car en s'approchant des limites de solubilité, des inversions d'adsorption compétitives peuvent se produire (Andriantsiferana *et al.*, 2013 ; Mohamed *et al.*, 2011).



**Figure 6** : Formules chimiques du phénol (a), du catéchol (b) et du résorcinol (c)

#### I-4-2. Fibres de charbons actifs

Grâce à leur surface spécifique élevée, à leur chimie de surface et à leur grande porosité, les fibres de charbon actif sont utilisées comme adsorbants pour éliminer les micropolluants organiques en milieu aqueux. Des tissus de charbon actif utilisés pour l'élimination des phénols ont montré une efficacité plus élevée en termes de taux d'adsorption et de sélectivité que le charbon actif granulaire (**Dabrowski *et al.*, 2005**). Leur efficacité s'explique par leur grande surface spécifique et leur microporosité (**Liu *et al.*, 2006**). Plusieurs études ont montré que ces matériaux sont d'excellents adsorbants avec des rendements allant jusqu'à 98 % de capacité d'élimination des phénols (**Hassani et Khataee, 2017**). **Liu *et al.*, (2010)** ont utilisés des fibres de charbon actif pour l'adsorption du phénol et de certains phénols substitués (du 2-chlorophénol (2-CP), du 4-chlorophénol (4-CP), du 2,4-dichlorophénol (DCP), du 2,4,6 trichlorophénol (TCP), 4-nitrophénol (4-NP) et 2,4-dinitrophénol (DNP)). Les capacités d'adsorption suivaient l'ordre suivant : TCP > DNP  $\approx$  DCP > 4-NP > 4-CP > 2-CP > phénol. Les travaux réalisés par **Wang *et al.*, (2007)** sur l'adsorption du DCP ont montré que le phénomène était contrôlé par les effets synergiques de l'interaction  $\pi$ - $\pi$  et de l'attraction électrostatique ; l'effet de l'interaction  $\pi$ - $\pi$  étant dominant.

## II. PROCÉDÉS D'OXYDATION AVANCÉE (POA)

Les procédés d'oxydation avancés sont des méthodes qui génèrent et utilisent des radicaux tel que le radical hydroxyle HO $\cdot$ , qui est un oxydant puissant capable de détruire des contaminants organiques, inorganiques, métalliques et pathogènes difficiles à éliminer par des procédés de traitement classiques. Ces radicaux peuvent être produits par différentes méthodes photochimiques ou non photochimiques (**Tableau 4**). Ces radicaux réagissent de manière non sélective avec la plupart des produits organiques dissous dans les eaux à traiter, initiant une série de réactions d'oxydation conduisant à la minéralisation complète en CO $_2$  et H $_2$ O (**Homem et Santos, 2011**). Contrairement aux procédés de filtration et d'adsorption (transfert de



matière), les POAs sont des méthodes d'oxydation physico-chimique qui permettent la destruction des polluants cibles, et non la séparation ou le changement de phase. Cependant, lorsque la charge polluante est trop élevée ou les flux à traiter sont trop importants, il est nécessaire de les associer à d'autres procédés capables de diminuer cette charge comme les méthodes biologiques ou l'adsorption.

**Tableau 4** : Procédés d'oxydation avancée

Procédés non photochimiques		Procédés photochimiques
Ozonation en milieu basique (O <sub>3</sub> /OH <sup>-</sup> )		
Ozonation en présence de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		Photolyse de l'eau par UV
Procédé Fenton (Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )		UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Oxydation Electrochimique		UV/O <sub>3</sub>
Radiolyse $\gamma$		Photo Fenton
Sonolyse		Photocatalyse hétérogène

Les techniques telles que les systèmes UV peroxydes (Liu *et al.*, 2017), ozone avec ou sans catalyseur (Aboussaoud *et al.*, 2014 ; Merle *et al.*, 2010 ; Reungoat *et al.*, 2010), les procédés Fenton et photo Fenton (Ameta *et al.*, 2018 ; Velichkova *et al.*, 2016) et la photocatalyse hétérogène (Andriantsiferana *et al.*, 2014 ; 2015 ; Zangeneh *et al.*, 2015 ; Singh et Borthakur, 2018) ont largement démontré leur efficacité dans la dégradation des composés organiques. Elles permettent la minéralisation totale de polluants en CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O et acides minéraux correspondants. Les technologies électrochimiques ont atteint un stade de développement prometteur et sont utilisées efficacement pour la destruction de composés toxiques ou bio-réfractaires (Farhadi *et al.*, 2012 ; Moreira *et al.*, 2017 ; Nidheesh *et al.*, 2018). La sonolyse fournit un moyen très efficace pour la décomposition de matériaux non polaires tels que les hydrocarbures et les contaminants aromatiques (Adityosulindro *et al.*, 2017 ; Rodriguez-Freire *et al.*, 2016 ; Xiao *et al.*, 2014 ; Nejumal *et al.*, 2014 ; Xiao *et al.*, 2013). Bien qu'efficace, la sonolyse est un procédé peu développé à grande échelle compte tenu des coûts de fonctionnement et de mise en œuvre particulièrement élevés. Il a été montré que la radiolyse gamma peut efficacement dégrader les composants organiques en solution aqueuse

comparé à d'autres POAs (**Guin et al., 2014a ; 2014b**). L'effet radioactif du  $^{60}\text{Co}$  et la rareté du césium sont cependant des freins au développement de ce type de procédé.

Parmi les POAs présentés dans le **tableau 4**, les procédés d'ozonation et la photocatalyse apparaissent comme les plus prometteurs pour une mise en œuvre à grande échelle. Ces techniques présentent de nombreux avantages, les mécanismes et les performances sont détaillés par la suite.

## II-1. Oxydation à l'ozone

Cette partie a pour objectif de décrire le procédé d'ozonation en présentant les principales propriétés de l'ozone et ses modes d'action pour le traitement de l'eau.

### II-1-1. Structure et caractéristiques de l'ozone

La molécule d'ozone est composée de trois atomes d'oxygène reliés entre eux par deux liaisons oxygène-oxygène de longueur  $1,278 \pm 0,003 \text{ \AA}$  et d'angle  $116,8^\circ$ . Elle possède un faible moment dipolaire de 0,54 Debye (**Audran et al., 2018**). La **figure 7** présente ces différentes formes mésomères.



**Figure 7** : Formes mésomères de l'ozone

L'ozone est un gaz très réactif et puissamment oxydant ( $E^\circ = 2,07 \text{ V}$ ) qui peut réagir en phase aqueuse, sous certaines conditions, pour former des radicaux hydroxyles fortement oxydants ( $E^\circ = 2,80 \text{ V}$ ). Dans la stratosphère, l'ozone joue un rôle primordial de filtre protecteur en absorbant les radiations ultra-violettes émises par le soleil, le maximum d'absorption se situant à 254 nm. Cette propriété est utilisée pour déterminer la concentration de l'ozone dans un gaz. Le **tableau 5** donne quelques propriétés physiques de l'ozone.

**Tableau 5** : Propriétés physiques de l'ozone (**INRS, 1997**)

Propriétés	Masse molaire	Densité (1 atm, 25 °C)	Solubilité dans l'eau (20 °C)	Energie de dissociation	Masse volumique (gaz) (0 °C, 1 atm)
Valeur	48 g.mol <sup>-1</sup>	1,66	0,22 g.m <sup>-3</sup>	-144,8 kJ.mol <sup>-1</sup>	2,14 kg.m <sup>-3</sup>

Le temps de demi-vie de l'ozone dans l'eau est fonction de la température (**Tableau 6**). Il est d'autant plus soluble que la température est basse (**Foussard et Debellefontaine, 2000**).

**Tableau 6** : Temps de demi-vie de l'ozone dans l'eau (pH 7) à différentes températures

Température (°C)	15	20	25	30	35
Temps de Demi-vie (min)	30	20	15	12	8

L'ozone n'est pas stockable dans les conditions ambiantes car il est très instable ; il doit donc être généré *in situ* en appliquant de très fortes décharges électriques à la molécule de dioxygène.



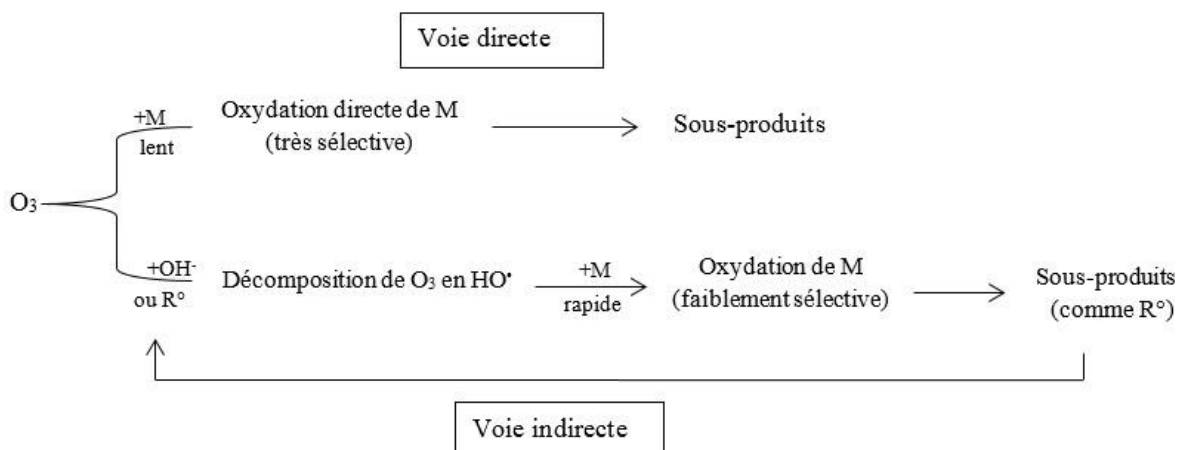
L'ozone se décompose en O<sub>2</sub> et O atomique (**Chiron et al., 2000**).



L'ozone a la capacité de détruire les microorganismes, ce qui lui confère un grand intérêt en tant que désinfectant. Il peut également oxyder de nombreux composés minéraux et organiques surtout en milieu neutre et basique (**Jung et al., 2017 ; Hoang, 2009 ; Hoigné et Bader, 1983**). L'ozone dégrade les produits organiques par réaction très sélective mais il ne minéralise pas complètement les produits récalcitrants (**Hübner et al., 2015 ; Aboussaoud et al., 2014 ; Gong et al., 2008**). Une autre limitation de l'utilisation de l'ozonation est la forte consommation d'énergie couplée à une courte durée de demi-vie (15-25 min à température ambiante) (**Lin et Lai, 2000**).

## II-1-2. Réactivité de l'ozone en solution aqueuse

La dégradation des composés polluants par l'ozone peut se faire selon un mécanisme direct (moléculaire) ou indirect (radicalaire), (**Figure 8**).



**Figure 8** : Réactivité de l'ozone sur une molécule organique (M) selon deux voies d'action (Hoigné et Bader, 1976)

Les doses d'ozone appliquées pour le traitement des eaux usées n'entraînent qu'une dégradation partielle des substances, qui peuvent se transformer en sous-produits indésirables, voire même dans certains cas, plus toxiques que la substance d'origine (par exemple formation de bromate, de formaldéhyde ou de nitrosamines) (Hübner *et al.*, 2015 ; von Gunten *et al.*, 2010 ; Prasse *et al.*, 2012 ; Hollender *et al.*, 2009). Ces sous-produits sont cependant généralement facilement biodégradables (Jagadevan *et al.*, 2013 ; Hammes *et al.*, 2006).

Les mécanismes réactionnels de l'ozone dépendent fortement des caractéristiques physico-chimiques des eaux traitées. Le pH semble être un des paramètres les plus influents sur le mécanisme d'ozonation. L'ozone se décompose rapidement à des valeurs de pH > 8 dans l'eau en raison de la présence d'ions hydroxydes, qui initient la décomposition de l'ozone (Staelin *et al.* 1984 ; von Gunten *et al.*, 2003).

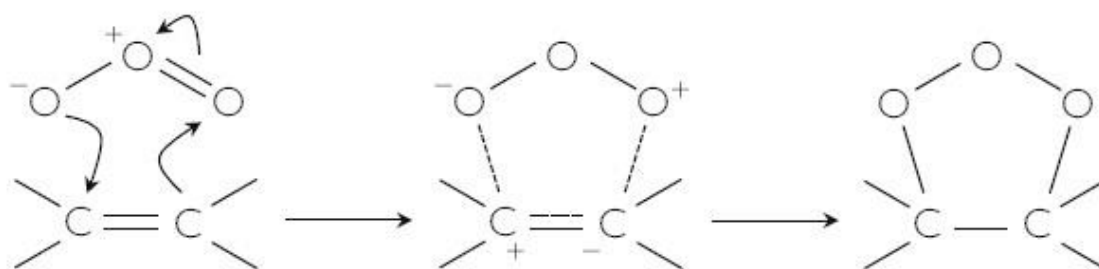
La voie directe a lieu principalement en milieu acide tandis que la voie indirecte est favorisée à des pH plus élevés par interaction entre l'ozone et les ions hydroxydes (Garoma et Matsumoto, 2009).

#### II-1-2-1. Action directe

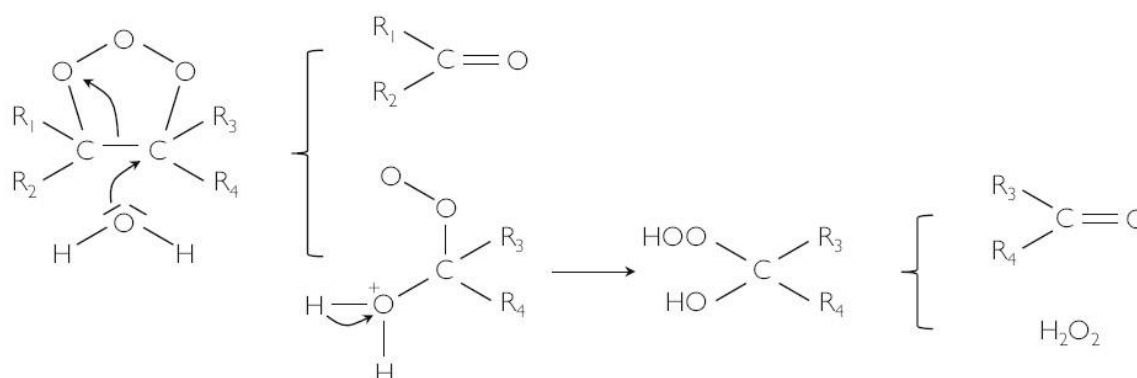
L'action directe consiste en une attaque de l'ozone moléculaire sur les doubles liaisons, les produits azotés et les hydrocarbures aromatiques (Audran *et al.*, 2018 ; Rodríguez *et al.*, 2008 ; Von Gunten, 2003). Grâce à sa configuration électronique (Figure 7) (formes mésomères), l'ozone peut réagir sur les molécules de 2 façons :

## II-1-2-1-1. Réaction de cycloaddition

Compte tenu de sa structure dipolaire, la molécule d'ozone peut subir une addition de cycle dipolaire -1,3. Cette réaction peut intervenir au niveau des liaisons insaturées. Ceci conduit à la formation d'un composé appelé ozonide (**Figure 9**). L'ozonide se décompose ensuite dans un solvant protique pour former des composés carbonylés (aldéhydes ou cétones) et une molécule de peroxyde d'hydrogène favorisant ainsi la voie radicalaire (**Figure 10**).



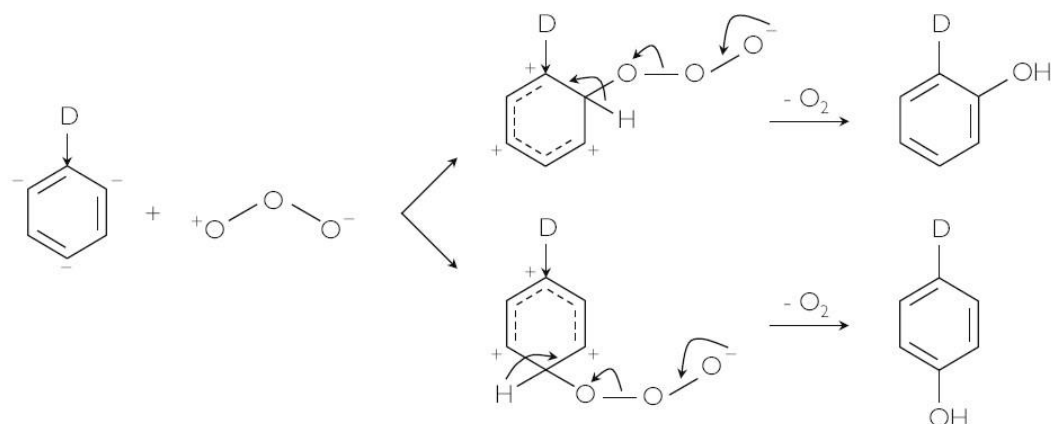
**Figure 9** : Cycloaddition dipolaire sur une double liaison C=C



**Figure 10** : Décomposition de l'ozonide dans un solvant protique - réaction de Criegee

## II-1-2-1-2. Réaction électrophile

L'attaque électrophile peut avoir lieu sur des molécules à forte densité électronique telles que les composés aromatiques possédant un substituant électron donneur (-OH, -NH<sub>2</sub>, -OCH<sub>3</sub>, etc). Les composés aromatiques qui sont substitués par des groupements donneurs d'électrons tels que -OH et -NH<sub>2</sub>, ont une forte densité électronique sur les composés carbone en position ortho et para. Cette réaction conduit à la formation de quinone, de composés hydroxyles puis à la formation de composés aliphatiques issus de la rupture du cycle aromatique selon la réaction de cycloaddition 1,3-dipolaire.



**Figure 11** : Substitution électrophile sur carbone aromatique ayant un groupe donneur  
(Merle, 2009)

Ces réactions sont considérées comme très sélectives car seules certaines structures chimiques sont réactives vis-à-vis de l'ozone moléculaire. Ces réactions conduisent généralement à une oxydation incomplète des composés, les sous-produits d'ozonation pouvant être réfractaires à l'ozone (Chedeville, 2006).

#### II-1-2-2. Action indirecte

La voie indirecte consiste à générer des radicaux hydroxyles  $\text{HO}^\bullet$ . Ces radicaux réagissent ensuite avec la matière organique et donnent naissance à une autre chaîne radicalaire impliquant plusieurs radicaux organiques.

- Réactivité des radicaux hydroxyles en milieu aqueux

Lorsque les radicaux  $\text{HO}^\bullet$  réagissent avec le substrat organique, il se forme des radicaux qui, dans la majorité des cas, réagissent avec l' $\text{O}_2$  dissous, donnant le radical peroxy correspondant. Une grande partie de la dégradation par oxydation de la matière organique est effectuée par réactions des radicaux peroxy.

Les radicaux hydroxyles réagissent avec de nombreux composés organiques par le biais de l'arrachement d'un atome d'hydrogène (**Relation 5**), de réactions d'addition électrophile (**Relation 6**) et de transfert d'électrons (**Relation 7**) :



Les radicaux organiques  $\text{R}^\bullet$  formés peuvent réagir avec d'autres composés organiques ou avec l'oxygène pour former des radicaux  $\text{ROO}^\bullet$ . Cette réaction est irréversible dans la plupart

des cas (**von Sonntag et al., 1997**). Les radicaux hydroxycyclohexadiényles, qui sont formés à partir de composés aromatiques, sont une exception. Ils ont montré une réaction réversible avec l'O<sub>2</sub>, même à température ambiante. Les radicaux peroxydes organiques se désintègrent de manière bimoléculaire. Les tétroxydes formés dans la première étape sont des intermédiaires de très courte durée et se décomposent par différentes voies conduisant à des produits moléculaires (alcools, cétones, esters et acides, selon le précurseur), ou à des radicaux oxydes, qui se fragmentent par scission d'une liaison C-C voisine (**von Sonntag et al., 1997**).

Il existe plusieurs solutions pour promouvoir la production de radicaux HO• dans le procédé d'ozonation (**Matilainen et Sillanpää, 2010**) :

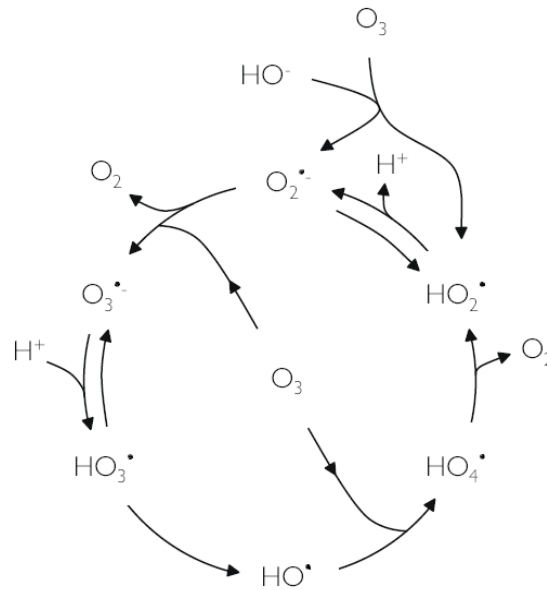
- Formation des radicaux hydroxydes à partir du système O<sub>3</sub>/OH<sup>-</sup>

La décomposition de l'ozone dans de l'eau pure implique un mécanisme radicalaire en chaîne initié par la réaction entre les ions OH<sup>-</sup> et l'ozone et propagé par les radicaux hydroperoxyde HO<sub>2</sub>• et superoxyde O<sub>2</sub><sup>-•</sup> (**Relation 8, Figure 12**) (**Stahelin et al. 1984**).

Tandis que le radical HO<sub>2</sub>• est en équilibre avec le radical O<sub>2</sub><sup>-•</sup> (**Relation 14**), la réaction entre l'ozone et le radical O<sub>2</sub><sup>-•</sup> forme le radical ozonide O<sub>3</sub><sup>-•</sup> (**Relation 9**) qui se décompose pour donner le radical hydroxyle HO•.

Le radical hydroxyle peut aussi réagir avec l'ozone pour former un intermédiaire HO<sub>4</sub>•, qui finit par se désintégrer en HO<sub>2</sub>• (**Relations 12 et 13**).





**Figure 12** : Mécanisme d'auto-décomposition de l'ozone dans l'eau pure (Staelin *et al.*, 1984).

- Couplage  $O_3/H_2O_2$

Le peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) est déprotoné préférentiellement dans l'eau pour donner l'anion hydroperoxyde  $HO_2^-$  (**Relation 15**) qui réagit ensuite dans un mécanisme en chaîne (Lucas *et al.*, 2010).



Les meilleurs résultats sont obtenus à pH basique.

- Couplage  $O_3/UV$

Comme le montre la **relation 17**, l'ozone absorbe les rayons UV et produit du  $H_2O_2$  (Benitez *et al.*, 2000). Ensuite, il y a une photolyse de  $H_2O_2$  pour générer des radicaux hydroxyles (Relation 18). De plus,  $H_2O_2$  accélère la décomposition de l' $O_3$  en des radicaux  $HO^{\bullet}$ .





Ce procédé nécessite que l'effluent traité ne comporte pas trop de particules ou de composés absorbant le rayonnement UV, ce qui limite souvent son utilisation (**de Oliveira, 2011**).

### II-1-3. Ozonation sur matériaux adsorbants (O<sub>3</sub>+CA)

Récemment, l'ozonation en présence de charbon actif a attiré beaucoup d'attention en tant que procédé efficace utilisé pour éliminer les micropolluants organiques de l'eau (**Rozas et al. 2017 ; Rivera-Utrilla et al., 2011 ; Khamparia et Jaspal, 2017 ; Gümüs et Akbal, 2017 ; Valdés et Zaror, 2006 ; Merle et al., 2010**). L'association de charbon actif et de l'ozone au sein d'un même procédé peut présenter plusieurs avantages (**Merle et al., 2010**) :

- ✓ La régénération *in situ* de l'adsorbant ;
- ✓ Un effet catalytique du matériau adsorbant sur la décomposition de l'ozone ;
- ✓ Un effet sur la cinétique de dégradation par concentration des réactifs au sein des pores.

Le couplage ozonation/charbon actif (CA) est considéré comme un procédé d'oxydation avancée (**Nawrocki, 2013**), les radicaux hydroxyles étant générés par l'interaction entre l'ozone et le charbon actif. Cette technique permet de combiner les actions de l'ozonation seule, de l'adsorption sur charbon actif et de l'oxydation par les radicaux hydroxyles (**Beltrán et al., 2006**). Les premières études menées sur ce type de procédé montrent son fort potentiel, notamment concernant les composés réfractaires à l'ozonation. L'élimination des composés organiques, ainsi que de leurs sous-produits par le couplage O<sub>3</sub>/CA résulte d'une combinaison complexe de réactions homogènes (au sein du liquide) et hétérogènes (à la surface du CA). Cinq effets ont été identifiés (**Faria et al., 2006 ; Sánchez-Polo et Rivera-Utrilla, 2006 ; Valdés et Zaror, 2006**) :

➤ En phase homogène (au sein du liquide) :

1. L'ozonation directe due à une réaction de type moléculaire entre l'O<sub>3</sub> et le polluant.



2. L'ozonation indirecte, due à une réaction de type radicalaire (les radicaux résultant de la décomposition de l'O<sub>3</sub> dans l'eau).



➤ En phase hétérogène (à la surface du CA) :

3. L'adsorption de molécules polluantes sur le CA.



4. L'ozonation directe des produits adsorbés sur le CA.



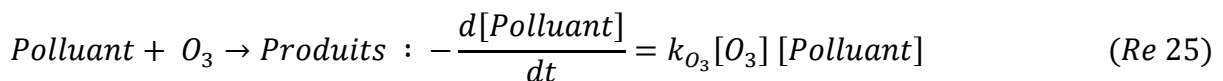
5. L'ozonation indirecte des produits adsorbés sur le CA.



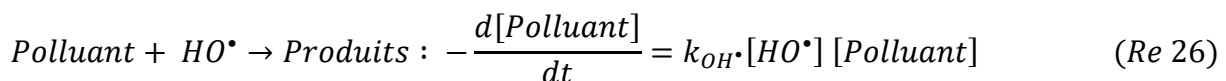
#### II-1-4. Cinétique d'ozonation

Selon **Hoigné et Bader, (1983)**, la vitesse de décomposition des composés organiques par réaction avec l'ozone (action directe) ou avec le radical hydroxyle (action indirecte) peut être modélisée par une réaction d'ordre global 2 :

- Action directe



- Action indirecte



Avec :

[Polluant], la concentration du polluant ( $\text{mol.L}^{-1}$ )

[OH<sup>•</sup>], la concentration du radical hydroxyle ( $\text{mol.L}^{-1}$ )

[O<sub>3</sub>], la concentration en ozone dissous ( $\text{mol.L}^{-1}$ )

k<sub>O<sub>3</sub></sub>, la constante de vitesse de réaction entre le composé et l'ozone ( $\text{L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ )

k<sub>HO<sup>•</sup></sub>, la constante de vitesse de réaction indirecte entre le composé et les radicaux hydroxyles ( $\text{L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ )

Les constantes de vitesse d'ozonation varient selon le composé et selon l'action (directe ou indirecte). Les constantes de vitesse d'ozonation par voie directe (k<sub>O<sub>3</sub></sub>) sont beaucoup plus

lentes que celles correspondant à l'action par voie indirecte ( $k_{HO\cdot}$ ) (**Tableau 7**), ce qui explique également l'intérêt du mécanisme radicalaire.

**Tableau 7** : Constantes cinétiques de réaction directe et indirecte à température ambiante, pH = 7 (**Chelme-Ayala et al., 2010 ; Von Gunten, 2003**)

Composés	$k_{O_3}$ (L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	$k_{HO\cdot}$ (L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
Atrazine	6	3,0 10 <sup>9</sup>
Diclofenac	1 10 <sup>6</sup>	7,5 10 <sup>9</sup>
Nitrite	3,7 10 <sup>6</sup>	6,0 10 <sup>9</sup>
Bromoxynil	2,3 10 <sup>2</sup>	8,5 10 <sup>9</sup>
Trifluralin	1,4 10 <sup>2</sup>	7,5 10 <sup>9</sup>

### II-1-5. Effet de l'ozone sur le charbon actif

Les propriétés texturales et surtout chimiques du charbon actif sont modifiées lors du traitement à l'ozone. Dans le but d'observer si des modifications ont eu lieu, **Merle et al., (2010)** ont effectués des analyses MEB sur des échantillons de charbons actifs après 8 h d'ozonation. Les résultats ont montré de très faibles différences entre les matériaux vierges et ozonés. De plus, des analyses BET ont montrées que la surface des charbons actifs est légèrement dégradée après 8 h d'ozonation : une perte de 10 à 21 % de la surface spécifique a été constatée (**Merle, 2009**). **Alvarez et al., (2004 ; 2005)** ont montré qu'après exposition à l'ozone, la capacité d'adsorption du charbon actif pour le phénol, le para-nitrophénol et le para-chlorophénol a diminué. Aussi **Sánchez-Polo et Rivera-Utrilla, (2003)** et **Valdés et al., (2002)**, après avoir exposé des échantillons de charbon actif à différentes doses d'ozone, ont constaté que plus l'exposition à l'ozone est importante, moins le charbon actif est efficace. Ces auteurs ont mis en évidence la diminution de la quantité de groupements basiques à la surface des charbons actifs. Ils ont constaté également une augmentation de la quantité de groupements acides à la surface des charbons actifs (acides carboxyliques, hydroxyles, carbonyles et lactones). Or ces groupements attracteurs diminuent la densité électronique des couches de graphène du charbon actif et donc l'intensité des interactions avec les composés adsorbés.

### II-1-6. Activité catalytique du charbon actif sur l'ozone

Il existe une variété de mécanismes pour expliquer l'activité catalytique du charbon actif. En fait, la surface du charbon actif peut agir en tant qu'initiateur et/ou promoteur de la décomposition de l'ozone puisque l'ozonation modifie ses propriétés chimiques de surface (**Nawrocki, 2013**).

- L'ozone se décompose à la surface du charbon actif en des radicaux HO<sup>•</sup> (**Jans et Hoigné, 1998**) qui réagissent avec la matière organique en solution
- L'ozone est adsorbé sur la surface du charbon actif à pH acide et à pH proche de la neutralité. Dans ce cas, les radicaux HO<sup>•</sup> ne sont pas générés ; à  $6 < \text{pH} < 9$ , la décomposition de l'ozone est effective et est catalysée par des groupes OH<sup>-</sup> adsorbés à la surface du charbon actif (**Beltrán et al., 2002**).
- À pH 3, les réactions se produisent à la surface du charbon actif et dans la solution (**Faria et al., 2008**) ; la basicité du charbon est responsable de la décomposition de l'ozone (**Sánchez-Polo et Rivera-Utrilla, 2003**).
- L'ozonation catalysée par du charbon actif entraîne la formation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (**Gu et al., 2008 ; Beltrán et al., 2009a ; b**).
- L'ozone adsorbé se décompose sur le charbon actif avec la formation d'espèces actives de l'oxygène (O<sup>•</sup>, HO<sup>•</sup>), qui peuvent réagir à la fois avec les substances organiques adsorbées et dissoutes. Deux voies de décomposition de l'ozone sont proposées : (i) le charbon actif agit en tant qu'initiateur de la décomposition de l'ozone en radicaux HO<sup>•</sup> et (ii) l'ozone réagit avec les groupes de surface, génère du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> qui réagit avec l'ozone dans la solution, produisant les radicaux HO<sup>•</sup> (**Liu et al., 2009**).

Cette série d'hypothèses suscite l'intérêt de la recherche quant au mécanisme de décomposition de l'ozone à la surface du charbon actif.

#### II-1-7. Ozonation avec ou sans charbon actif des eaux usées

L'ozone moléculaire en lui-même est généralement très efficace lorsqu'il s'agit de dégrader des composés susceptibles de subir une attaque électrophile (tels que les phénols) (**Martins et Quinta-Ferreira, 2014 ; Aboussaoud et al., 2014 ; Vittenet et al., 2014**). Cependant, à partir de la dégradation de ces molécules, des sous-produits de faible poids moléculaire (tels que les acides carboxyliques) ne réagissent plus avec l'ozone, ce qui conduit à de faibles rendements en matière de minéralisation (**Aboussaoud et al., 2014 ; Vittenet et al., 2015**). **Karageorgos et al. (2006)** ont étudié le potentiel de l'ozonation dans la gestion des eaux usées agro-industrielles. L'ozone a pu éliminer jusqu'à 80 % de la teneur en phénol et de la coloration au bout de 120 minutes de réaction. Cependant, la minéralisation de la matière organique a été très peu précise, soulignant que l'ozone attaque de manière sélective des composés contenant des groupes fonctionnels spécifiques caractérisés par une densité

électronique élevée. En fait, l'élimination de la DCO était principalement due à la réduction de la teneur en phénol.

Depuis quelques années, l'utilisation combinée de l'ozone et de charbon actif a été développée pour le traitement des effluents toxiques afin d'améliorer l'efficacité de l'élimination des composés organiques. Des études menées sur différents composés ont montré que la présence de charbon actif permet d'augmenter la vitesse de dégradation des molécules et également d'améliorer l'élimination des produits réfractaires aux méthodes de traitements classiques (**Reungoat et al., 2007 ; Merle et al., 2009**). Il a été prouvé que la présence de charbon actif augmentait l'élimination de polluant par la transformation de l'ozone en espèces plus réactives ( $\text{HO}^\bullet$ ,  $\text{HO}_2^\bullet$ ...) et/ou par adsorption et réaction des polluants à la surface du charbon actif (**Guzman-Pérez et al., 2011**). **Chaichanawong et al., (2010)** ont montré que l'efficacité d'élimination du phénol en milieu aqueux est plus élevée avec l'utilisation simultanée de charbon actif et de l'ozone qu'en utilisant l'ozone seul. Cela était dû à l'effet de concentration du charbon actif. Le procédé d'ozonation en présence de charbon actif améliore également la minéralisation des polyphénols. Le peroxyde d'hydrogène formé au cours du processus semble jouer un rôle important dans l'accélération du taux d'oxydation (**Giráldez et al., 2007**). **Álvarez et al. (2009, 2011)** ont utilisé le procédé d'ozonation catalysé par CAG pour le traitement d'un effluent provenant d'une usine de traitement des eaux usées. La présence de CAG a amélioré l'ozonation avec des réductions de la DCO comprises entre 50 % et 82 % en 2 h de réaction. D'autres auteurs ont montré que l'avantage de l'ajout de charbon actif à l'ozonation est directement lié à une diminution rapide du carbone organique total (COT) par rapport à l'ozonation seule (**Rozas et al., 2017**). Les travaux effectués par **Gümüs et Akbal, (2017)** ont aussi montré que l'ozonation catalytique avec du CAG améliore l'élimination de la DCO par rapport à l'ozonation seule (de 21 % en ozonation seule à 48 % en ozonation en présence de CAG au bout de 1 h de réaction). En effet, les principales réactions d'oxydation des diverses espèces organiques se produisent dans la majeure partie de la solution plutôt qu'à la surface du CAG. En d'autres termes, le CAG catalyse la formation de radicaux hydroxyles mais pas les réactions des oxydants avec les substrats organiques. Un travail de **Beltrán et al., (2005)** rapporte une efficacité d'ozonation de l'acide pyruvique en présence de charbon actif beaucoup plus élevée par rapport à l'ozonation seule. La minéralisation de l'acide pyruvique s'est révélée particulièrement élevée en raison des processus catalytiques qui se produisent. Il a cependant été signalé qu'une dose élevée de catalyseur représentant  $40 \text{ g.L}^{-1}$  était nécessaire. En outre, ces auteurs ont montré qu'à  $\text{pH} = 7,5$  les inhibiteurs de radicaux tels que les carbonates et le tert-butanol influencent l'efficacité du processus d'ozonation catalytique, ce qui suggère

que les radicaux hydroxyles sont les espèces actives responsables des réactions d'oxydation. **Jans et Hoigné, (1998)** ont trouvé que de faibles quantités de charbon actif peuvent entraîner la décomposition de l'ozone dans l'eau conduisant à la génération de radicaux hydroxyles. Il a été rapporté que le nombre de sites actifs à la surface du charbon actif responsable de la décomposition de l'ozone est limité, mais la décomposition de l'ozone et la formation des radicaux est trois fois plus rapide qu'en absence du catalyseur. Par conséquent, le charbon actif peut être considéré comme un catalyseur dans le processus d'ozonation en procédant par voie radicalaire. **Beltrán et al., (2006)** ont aussi étudié l'ozonation de l'acide gallique. Il a été signalé que plusieurs sous-produits sont formés : initialement l'acide cétomalonique, l'acide oxalique et le peroxyde d'hydrogène, puis ces produits sont minéralisés à la suite de réactions radicalaires secondaires initiées par la décomposition de l'ozone sur le charbon actif. La formation de peroxyde d'hydrogène a également été rapportée par **Gu et al., (2008)** lors de l'ozonation du p-nitrophénol en présence de CAG. Dans ce procédé, les matières organiques ont été éliminées sous l'effet conjoint de l'oxydation et de l'adsorption, et l'élimination a été considérablement améliorée. Le nitrobenzène est un autre produit chimique qui peut être efficacement éliminé de l'eau par ozonation catalytique. **Ma et al., (2004)** ont rapporté qu'à pH 6, le processus se déroule par des réactions radicalaires et dépend fortement du tert-butanol (t-BuOH). Plusieurs charbons actifs ont également montré leur efficacité dans l'élimination du diclofénac de l'eau, avec une efficacité atteignant 95 %. L'adsorption de l'ozone et des matières organiques à la surface du charbon actif s'est révélée être une étape importante de l'ozonation du diclofénac (**Beltrán et al., 2009b**). Selon ces auteurs, les composés organiques adsorbés (diclofénac et ses intermédiaires) réagissent avec l'ozone adsorbé pour donner du peroxyde d'hydrogène. **Rivera-Utrilla et al., (2006)** ont trouvé que le système basé sur l'utilisation combinée de l'ozone avec du charbon actif représente une alternative aux systèmes d'oxydation couramment utilisés dans le traitement de l'eau potable ( $O_3$ ,  $O_3/H_2O_2$ ).

## II-1-8. Conclusion partielle

La problématique des eaux contenant des composés peu biodégradables et réfractaires aux traitements oxydatifs conventionnels a conduit au développement de procédés innovants. L'ozone est utilisé comme oxydant efficace dans le traitement de l'eau. Il est bien connu que l'ozonation peut se faire via deux voies : réactions directes de l'ozone moléculaire et/ou voie indirecte conduisant à la décomposition de l'ozone et à la génération des radicaux hydroxyles ( $HO^\bullet$ ). Les réactions de l'ozone avec la matière organique conduisent généralement à la

formation d'aldéhydes et d'acides carboxyliques, qui ne réagissent pas avec l'ozone. C'est une limitation importante de l'ozonation car la minéralisation totale de la matière organique n'est pas atteinte. L'objectif des recherches est donc de parvenir à une dégradation rapide des polluants organiques et une minéralisation plus efficace des micropolluants et de la matière organique.

Contrairement à l'ozonation seule, l'ozonation catalytique utilise des catalyseurs afin d'obtenir une décomposition de l'ozone en radicaux hydroxyles. Plusieurs études réalisées sur le couplage de l'ozone avec des charbons actifs commerciaux ont montré l'efficacité des charbons actifs pour décomposer l'ozone en des radicaux hydroxyles. Ces études ont aussi montré que, cette décomposition de l'ozone par le charbon actif dépend entre autres de sa surface spécifique, ses propriétés de surface et aussi du pH de la solution. Des interrogations existent quant au mécanisme de décomposition de l'ozone à la surface du charbon actif.

Les études ayant été réalisées uniquement sur les charbons actifs commerciaux (coûteux), notre étude ouvrira la voie à l'ozonation avec un charbon actif biosourcé (à base de déchet de rônier) en tant que catalyseur dans le procédé couplé.

## II-2. Photocatalyse hétérogène

### II-2-1. Principe de la photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène concerne l'ensemble des réactions chimiques au cours desquelles un catalyseur (semi-conducteur), activé par une irradiation, participe à la formation d'espèces radicalaires très réactives. Le domaine de longueur d'onde est généralement celui des rayonnements UV mais selon la nature du catalyseur, l'activation par des sources émettant dans le visible est également possible. Le mode d'action de ce procédé est donc la dégradation des espèces présentes dans l'effluent, gazeux ou liquide, sous l'action de radicaux. Les molécules sont alors décomposées en sous-produits qui à leur tour vont être dégradés par des réactions en chaîne pour atteindre une minéralisation complète.

De nombreux semi-conducteurs sont utilisés ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{SnO}_2$  ...) tels quels ou dopés pour être actifs dans un plus large domaine de longueurs d'onde (Zheng *et al.*, 2017 ; Daou *et al.*, 2017 ; Sudha et Sivakumar, 2015). La conséquence de l'absorption des photons par le catalyseur est généralement modélisée à l'aide de la théorie des bandes dans laquelle on considère deux niveaux d'énergie accessibles aux électrons appelés bande de valence et bande de conduction. La différence d'énergie entre ces deux niveaux est appelée largeur de la bande interdite  $E_g$  et elle va dépendre du semi-conducteur (Tableau 8). Si un semi-conducteur est

irradié par un rayonnement d'énergie supérieure ou égale à  $E_g$  alors un électron ( $e^-$ ) va pouvoir passer de la bande de valence à la bande de conduction créant une lacune électronique ou trou ( $h^+$ ) (Saravanan *et al.*, 2013 ; Wang et Xu, 2012) comme le montre la figure 13 dans le cas du  $TiO_2$ . La longueur d'onde de l'irradiation correspondant à la bande interdite  $E_g$  peut être calculée par l'équation 9. Ainsi, tout rayonnement de longueur d'onde inférieur ou égale à  $\lambda$  sera susceptible d'activer le semi-conducteur.

$$\lambda = \frac{hc}{E_g} \quad (Eq\ 9)$$

Avec :

$h$ , la constante de Planck =  $6,6256 \cdot 10^{-34}$  J s ;

$c$ , la vitesse de la lumière =  $2,9979 \cdot 10^8$  m.s<sup>-1</sup> ;

$E_g$ , la largeur de la bande interdite (en J) et  $\lambda$ , la longueur d'onde (en m).

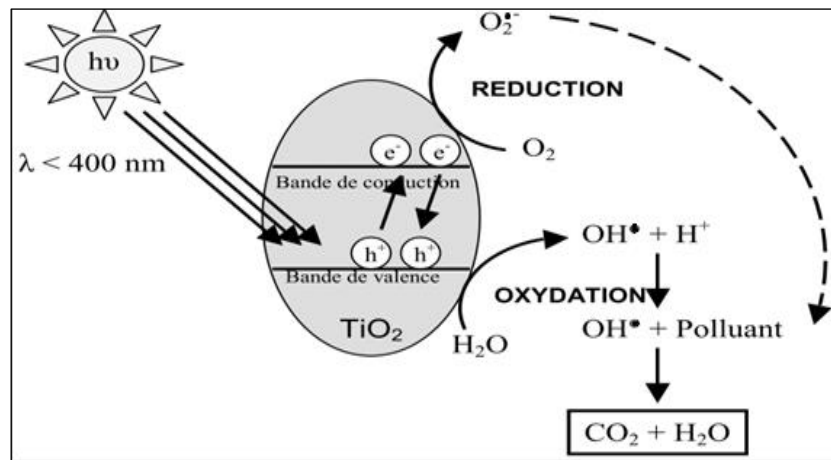
**Tableau 8** : Largeur de la bande interdite et longueur d'onde d'activation de quelques semi-conducteurs

Semi-conducteurs	$E_g$ (eV)	$\lambda$ (nm)
$Fe_2O_3$	2,2	564
$TiO_2$ (rutile)	3,0	413
$TiO_2$ (anatase)	3,2	388
$WO_3$	2,8	443
CdS	2,4	517
$SnO_2$	3,5	354
$WO_3$	2,7	459
PbS	0,4	3100
CdSe	1,7	729
$WSe_2$	1,2	1033
CdS	2,4	517
$SrTiO_3$	3,4	365
$ZrO_2$	3,2	377
$MoO_3$	3,15	382

Les électrons ( $e^-$ ) et les trous ( $h^+$ ) photogénérés vont alors évoluer de plusieurs façons (cas du  $TiO_2$ , **Figure 13**). A la surface du catalyseur, ils vont être engagés dans des réactions d'oxydation et de réduction. Toutes les molécules adsorbées ou à proximité de la surface du semi-conducteur vont être concernées par ces réactions pour produire de multiples espèces radicalaires (Fox, 1992 ; Saleh et Gupta, 2011). Si les électrons et les trous ne sont pas instantanément engagés dans ces réactions, la durée de vie de la paire étant de quelques



nanosecondes, ils vont alors se recombinaison ; ce qui est généralement défavorable à la réaction globale.



**Figure 13** : Schéma du mécanisme de dégradation photocatalytique

La photocatalyse peut être décomposée en une série d'étapes (Canle *et al.*, 2017 ; Ani *et al.*, 2018 ; Friedmann *et al.*, 2010) :

1. transfert des molécules de la phase liquide (ou gazeuse) vers la surface à travers la couche limite (diffusion externe) puis dans les pores du catalyseur (diffusion interne) ;
2. adsorption des réactifs à la surface du semi-conducteur ;
3. réaction de la molécule adsorbée : absorption de photons par le solide, création de paires électron/trou photo-induites, réactions par transfert électronique ;
4. désorption des produits de réaction ;
5. transfert des produits vers la solution (diffusion interne et externe).

## II-2-2. Photocatalyse avec TiO<sub>2</sub>

La photocatalyse avec TiO<sub>2</sub> fait l'objet de nombreuses études pour traiter les effluents pollués ou pour désinfecter les gaz ou les liquides. Cette étude concerne le développement d'un procédé de traitement tertiaire en sortie de station d'épuration. Cette partie sur la photocatalyse avec TiO<sub>2</sub> se concentrera essentiellement sur ce domaine d'application.

### II-2-2-1. Dioxyde de titane TiO<sub>2</sub>

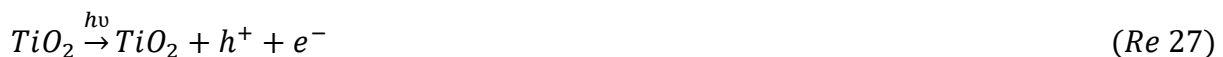
Parmi les catalyseurs disponibles, le dioxyde de titane TiO<sub>2</sub> est généralement considéré comme le meilleur matériau photocatalytique (Teh et Mohamed, 2011). Cela est lié à sa

stabilité photochimique, sa grande photoactivité et à sa résistance à la photocorrosion. De plus, le TiO<sub>2</sub> est non toxique, facilement disponible et relativement bon marché. Enfin, il a aussi une activité photocatalytique dans un large domaine de pH (**Herrmann, 2001**).

Le TiO<sub>2</sub> existe sous plusieurs formes allotropiques : l'anatase, la brookite et la rutile. Les structures cristallines tétraogonales, à savoir le rutile et l'anatase, sont en générale les plus recherchées de par leur activité plus importante que celle de la brookite qui a une structure cristalline orthorhombique. Des travaux portant sur la comparaison de la photoconductivité entre l'anatase et le rutile ont montré que la durée de vie des porteurs de charge, photoélectron/photo-trou, est plus élevée pour l'anatase que pour le rutile (**Ku et al., 1996 ; Luttrell et al., 2014**). De ce fait, la vitesse de recombinaison électron/trou est significativement plus grande pour le rutile, ce qui limite la formation des radicaux hydroxyles, et conduit à la diminution de l'efficacité photocatalytique. D'autres auteurs ont suggéré que l'augmentation de l'activité photocatalytique de l'anatase par rapport au rutile est liée à sa faible capacité à adsorber de l'oxygène. Celui-ci a un rôle primordial dans la limitation de la recombinaison des paires électron/trou puisqu'il réagit avec l'électron photo-induit (**Diebold, 2003 ; Ohno et al., 2001**).

#### II-2-2-2. Mécanismes réactionnels

Sous l'effet de l'irradiation UV, le processus de création de paires électron/trou peut être représenté par la relation suivante (**Qian et al., 2018**) :

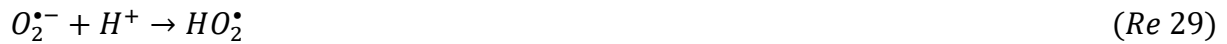


En milieu aqueux et en présence de dioxygène dissous, l'électron peut réagir avec le dioxygène adsorbé et le trou avec l'eau adsorbée pour former des radicaux par les processus suivants :

- réduction du dioxygène par l'électron présent dans la bande de conduction en radical superoxyde (O<sub>2</sub><sup>•-</sup>) :



- en présence de protons adsorbés, le radical superoxyde peut ensuite mener à la formation d'un radical hydroperoxyde HO<sub>2</sub><sup>•-</sup> puis de peroxyde d'hydrogène H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et de radical hydroxyle sous l'action des radiations :



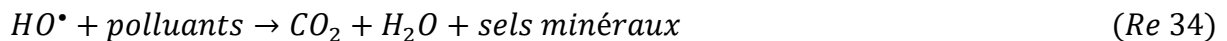
- oxydation de l'eau en radical hydroxyle ( $HO^{\bullet}$ ) par le trou existant dans la bande de valence :



- les trous réagissent aussi avec les anions  $OH^-$  et les polluants organiques R adsorbés sur la surface de  $TiO_2$ , en formant des radicaux hydroxyles et  $R^{\bullet}$  :



Les radicaux formés ( $HO^{\bullet}$ ,  $HO_2^{\bullet}$ ,  $R^{\bullet}$ ) sont très oxydants et non sélectifs. Ils peuvent décomposer toute molécule adsorbée à la surface du semi-conducteur ou à proximité, jusqu'à la minéraliser. L'ensemble de ces mécanismes est généralement représenté sous la forme d'une seule réaction globale simplifiée :



En l'absence d'accepteur et de donneur d'électrons appropriés, on assiste à l'annihilation de la paire électron/trou (réaction de recombinaison très rapide) :



La durée de vie des paires électron/trou dans le  $TiO_2$  est très limitée et la recombinaison entre les électrons photo-induits et les trous représente souvent un facteur limitant pour l'activité photocatalytique d'un matériau semi-conducteur. Cette dernière réaction explique l'importance de l'oxygène dans le processus photocatalytique car il permet de piéger l'électron et d'empêcher sa recombinaison avec le trou.

## II-2-3. Considérations cinétiques

### II-2-3-1. Modèle cinétique

De nombreux travaux ont montré que la dégradation des substances par photocatalyse hétérogène suit le modèle de Langmuir-Hinshelwood (Folli *et al.*, 2011; Friedmann *et al.*, 2010 ; Chu et Wong, 2004 ; Amine Khodja, 2003 ; Canle *et al.*, 2017). Pour ce modèle, il est admis que les réactions se produisent principalement à la surface du catalyseur (Friedmann *et al.*, 2010).

Dans ce modèle, le recouvrement de la surface ( $\theta$ ) est relié à la concentration en polluant ( $C$ ) et à sa constante d'adsorption ( $K$ ) selon l'équation 10 ci-dessous :

$$\theta = \frac{K \cdot C}{1 + K \cdot C} \quad (\text{Eq 10})$$

Si l'adsorption obéit au modèle défini ci-dessus, l'étape limitante du système est la transformation chimique du polluant sur le site actif situé à la surface du photocatalyseur. La vitesse de réaction est proportionnelle à la fraction de la surface ( $\theta$ ) du semi-conducteur recouverte par le substrat. L'expression obtenue est la suivante :

$$v = -\frac{dC}{dt} = k \cdot \theta = k \cdot \frac{K \cdot C}{1 + K \cdot C} \quad (\text{Eq 11})$$

Où,  $k$  est la constante de vitesse de réaction.

Pour les solutions diluées ( $C < 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ), le terme  $K \cdot C \ll 1$ , la réaction peut être réduite en une équation de cinétique apparente d'ordre 1.

$$v = -\frac{dC}{dt} = k \cdot K \cdot C = k_{app} \cdot C \quad (\text{Eq 12})$$

Avec  $k_{app} = K \cdot k$ , la constante de vitesse apparente.

La linéarité du tracé de  $\ln(C_0/C)$  en fonction du temps permet de vérifier l'adéquation des cinétiques de dégradation par une cinétique apparente d'ordre 1. La pente de cette droite permet de déterminer la constante de vitesse apparente. La détermination de  $K$  nécessite donc la dégradation du substrat à différentes concentrations  $C$ .

Pour les solutions concentrées ( $C > 5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ), au contraire,  $K.C \gg 1$ , la vitesse initiale de réaction est constante et la réaction est d'ordre zéro (**Herrmann, 1999**).

$$v = -\frac{dC}{dt} = k \quad (\text{Eq 13})$$

Le tracé de  $C$  en fonction du temps permet de déterminer la constante  $k$ .

## II-2-3-2. Influence de différents paramètres sur la cinétique d'oxydation

### II-2-3-2-1. Influence de la masse de catalyseur

La vitesse de dégradation photocatalytique est directement proportionnelle à la quantité du catalyseur. Cependant à partir d'une certaine valeur, la vitesse de réaction devient indépendante de la masse du catalyseur et peut même chuter (**Mozià, 2010 ; Ling et al., 2015 ; Patil et al., 2012**). Pour des concentrations élevées en catalyseur, un effet écran se produit et masque une partie de la surface photosensible. Afin d'éviter un excès inutile de photocatalyseur et d'assurer l'absorption totale de photons, il est très important de sélectionner la masse optimale du catalyseur pour une application définie (configuration du réacteur, source de lumière, concentration de contaminants, etc.).

### II-2-3-2-2. Influence de l'ajout d'agents capteur d'électrons

- Dioxygène dissous

Le principal problème dans le processus photocatalytique est d'éviter la recombinaison électron-trou. L'ajout d'accepteur d'électron permet de réduire ce phénomène. Habituellement l'oxygène est utilisé comme accepteur d'électrons dans le processus photocatalytique (voir relation 28). L'oxygène réagit avec les électrons photogénérés évitant ainsi leur recombinaison (**Canle et al., 2017 ; Friedmann et al., 2010 ; Yasmina et al., 2014**). Des travaux ont montré que l'augmentation de la quantité d'oxygène dans la solution entraîne une amélioration globale de la performance photocatalytique (**Augugliaro et al., 1988 ; Okamoto et al., 1985**). Il faut préciser que l'utilisation de l'oxygène pur revient excessivement chère. Son remplacement par de l'air est préférable. Il a été observé une légère influence de l'air sur la vitesse de dégradation (**Spasiano et al., 2015**).

- Peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

L'addition modérée de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> augmente l'efficacité mais le surdosage diminue les vitesses de dégradation (Andriantsiferana *et al.*, 2015 ; Ani *et al.*, 2018 ; Khan *et al.*, 2015 ; Chu et Wong, 2004).

L'accélération du processus a été expliquée par l'implication de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans 2 réactions supplémentaires qui permettait de produire davantage de radicaux HO• (Andriantsiferana *et al.*, 2015) :



La quantité de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> doit être correctement choisie car un effet inhibiteur peut être observé. S'il est en excès, le peroxyde d'hydrogène peut réagir avec les HO• et engager des réactions avec les trous et ainsi généré le radical hydroperoxyde HO<sub>2</sub>• moins puissant (Ani *et al.*, 2018) :



Notons que les radicaux hydroperoxydes HO<sub>2</sub>• formés peuvent aussi participer au piégeage des HO•selon la relation 40 :



### II-2-3-2-3. Influence de la température

Le processus photocatalytique n'exige pas de chaleur et peut se produire à température ambiante, car il s'agit d'un processus d'activation photonique. Néanmoins, la meilleure plage de température pour la photodégradation est comprise entre 20 et 80 °C (Diya'uddeen *et al.*, 2011 ; Mozia, 2010). Dans cet intervalle, la température n'a qu'un effet minime sur le phénomène électronique de la photocatalyse. Au-dessus de 80 °C, l'adsorption des réactifs devient défavorable et pourrait constituer l'étape limitante, rendant la photodégradation moins efficace. Une augmentation de la température diminue la solubilité de l'oxygène et diminue

également l'adsorption de l'oxygène, facilitant la recombinaison des charges  $e^-/h^+$  photogénérées, réduisant les performances du photocatalyseur (**Canle et al., 2017**).

#### II-2-3-2-4. Influence du flux lumineux ou de l'irradiance

Le taux de formation de paires électrons/trous dépend de l'intensité de la lumière (**Ani et al., 2018**). Une intensité lumineuse limitée génère moins de paires électrons/trous. En quantité plus faible, ils ne peuvent pas oxyder l'ensemble des molécules adsorbées, ce qui impacte alors la cinétique (**Ani et al., 2018, Herrmann, 1999**).

#### II-2-3-2-5. Influence du pH initial et des ions inorganiques

Le pH joue un grand rôle dans les réactions de dégradation de la photocatalyse (**Tayeb et Hussein, 2015**). Il affecte la charge sur le catalyseur. Le point de charge nulle ( $pH_{PZC}$ ), ou le pH pour lequel la charge de la surface du  $TiO_2$  est nulle, est situé autour de 6 – 7. Dans le cas de la poudre P25 (DEGUSSA), qui est à l'heure actuelle la plus utilisée en photocatalyse expérimentale, il se situe autour de 6,5 (**Yasmina et al., 2014**). Lorsque le pH est inférieur au  $pH_{PZC}$ , la surface est chargée positivement, certains anions (phosphate, sulfate, nitrate, chlorure, carbonates et hydrogénocarbonates) peuvent ainsi diminuer l'efficacité photocatalytique (**Chong et al., 2010 ; Tang et al., 2018 ; Tran et al., 2019 ; Dugandžić et al., 2017**). Alors qu'aux pH supérieurs au  $pH_{PZC}$ , la surface est chargée négativement. Elle repousse donc les anions et aucun effet négatif n'est observé (**Feng et al., 2016 ; Augugliaro et al., 1991**).

### II-2-4. Photocatalyse avec $TiO_2$ supporté

Le photocatalyseur  $TiO_2$  peut être utilisé soit sous forme de poudre en suspension soit supporté. Son utilisation en suspension nécessite une étape de filtration membranaire coûteuse à la fin du procédé (**Tristantini et al., 2011**), ce qui le rend ainsi difficilement rentable à grande échelle. Une des solutions à ce problème consiste à déposer le photocatalyseur sur un support approprié.

#### II-2-4-1. Techniques de dépôt

Les dépôts de  $TiO_2$  sur les supports peuvent se faire par différentes méthodes : imprégnation, sol-gel, déposition chimique en phase vapeur, pulvérisation cathodique ou évaporation de faisceau d'électrons (**Alhaji et al., 2017 ; Jamil et al., 2012 ; Takeda et al., 2001**). Les méthodes de dépôt souvent utilisées sont essentiellement le revêtement par sol-gel

et le dépôt chimique en phase vapeur, en raison de leur flexibilité pour une large gamme de substrats ou supports tels que le verre et la silice (**Alhaji et al., 2017**).

- Dépôt par la méthode sol-gel

La méthode sol-gel (correspondant à l'abréviation de « solution-gélification ») permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes mises en forme (monolithes, films minces, fibres, poudres). Le dépôt par sol-gel se fait en plusieurs étapes : un précurseur est mis en solution dans un solvant sous agitation. La solution est alors hydrolysée au contact de l'eau. Après hydrolyse, les monomères réactifs se condensent et forment un sol. Après vieillissement et gélification de ce sol, un gel est formé. Il est alors séché puis calciné pour éliminer les traces de solvant et d'impuretés organiques. Cette technique présente, l'avantage de pouvoir conduire à des matériaux très purs (**Akpan et Hameed, 2010 ; Zhang et al., 1999**).

- Dépôt par la méthode chimique en phase vapeur

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) est une méthode qui permet de réaliser des dépôts à partir d'un ou plusieurs précurseurs en phase gazeuse qui réagissent pour former un film solide déposé sur un substrat. En effet, les différents précurseurs sont évaporés puis transférés par des gaz vecteurs jusqu'à la surface du substrat chauffé pour former un dépôt solide. Ce procédé permet l'obtention de matériaux solides de haute performance, et de grande pureté.

Cette technique permet la cristallisation de films sans avoir recours à un recuit, le contrôle de la composition durant le dépôt et la réalisation d'un dépôt d'épaisseur et de composition uniformes possédant une excellente adhérence.

Cependant cette technique a pour inconvénient de donner lieu à des films peu denses et souvent contaminés par les résidus des précurseurs (des gaz très réactifs issus de la réaction chimique : hydrogène, fluor, chlore...), et celui d'avoir une température de réaction souvent élevée.

#### II-2-4-2. Supports

De nombreux supports ont été utilisés dans la littérature : les fibres de verre (**Shan et al., 2010 ; Sarantopoulos et al., 2007**), l'acier (**Duminica et al., 2007**), l'alumine (**Plantard et Goetz, 2012 ; Li et al., 2016**), la silice (**Shan et al., 2010 ; Wang et al., 2006 ; Vohra et Tanaka, 2003**), les zéolithes (**Zhang et al., 2018 ; Naeem et Ouyang, 2013**), les argiles (**Liang et al., 2017 ; Mishra et al., 2018**), les tissus celluloses (**Adjimi et al., 2014 ;**



**Andriantsiferana et al., 2014 ; Plantard et Goetz, 2012**), les charbons actifs en grain (**Andriantsiferana et al., 2014**) et en tissu (**Meng et al., 2014 ; Li et al., 2014 ; Yao et al., 2010 ; Liu et al., 2006**), ou des matériaux plus inattendus comme le sable (**Abdel-Maksoud et al., 2018**).

Parmi ces supports, le charbon actif présente des performances particulièrement intéressantes car ce type de matériau ne fait pas que combiner adsorption et photocatalyse, des effets de synergie ont été démontrés (**Andriantsiferana et al., 2014 ; Herrmann et al., 1999**). L'inconvénient majeur des charbons actifs en grains et en poudre est la mise en œuvre du réacteur photocatalytique (irradiation complexe, phénomènes d'attrition ...). Pour pallier ces difficultés, l'utilisation de tissus ou fibres de charbon actif (Activated Carbon Fiber ou ACF) apparaît comme une alternative innovante et prometteuse. En effet, en plus d'être plus facile à irradier et plus résistant, ce type de matériau présente de nombreux avantages : matériaux microporeux avec une structure poreuse bien définie, une grande capacité d'adsorption et une bonne résistance thermique (**Hassani et Khataee, 2017 ; Saha et Grappe, 2017 ; Son et al., 2016 ; Baur et al., 2015**).

Plusieurs études ont montré que ce type de matériau composite TiO<sub>2</sub>/ACF améliore de manière significative les performances de la dégradation photocatalytique (**Li et al., 2017 ; Yao et al., 2010 ; Yuan et al., 2007, Fu et al., 2004**). De plus, ces matériaux supports pourraient également empêcher la recombinaison des paires électron-trou et réduire l'énergie de la bande interdite TiO<sub>2</sub> (Eg) (**Li et al., 2017 ; Wang et al., 2018**).

Ces matériaux composites TiO<sub>2</sub>/ACF ont fait l'objet d'une attention particulière pour la dégradation des eaux usées contenant des colorants (**Wang et al., 2014 ; Yao et al., 2014 ; Zhang et al., 2010a ; Liu et al., 2006 ; Fu et al., 2004**). Certains auteurs ont mis en évidence un effet de synergie (**Li et al., 2014 ; Zhang et al., 2010b**). Le matériau TiO<sub>2</sub>/ACF pourrait être régénéré in situ pendant le traitement, d'où la possible utilisation de ces matériaux en boucle ou sur plusieurs cycles (**Zhang et al., 2010b ; Yao et al., 2010**). De plus, après réutilisation, des études ont montré que la morphologie de la surface du matériau TiO<sub>2</sub>/ACF n'a présenté aucun changement et que l'activité photocatalytique de TiO<sub>2</sub>/ACF n'est pas affectée (**Zhang et al., 2010a ; Yuan et al., 2007**).

#### II-2-4-3. Différentes technologies de réacteurs photocatalytiques

La conception d'un réacteur photocatalytique est nettement plus difficile que les réacteurs conventionnels en raison de la participation des rayonnements à la réaction chimique (**Boyjoo et al., 2013**). Les réacteurs utilisés en photocatalyse opèrent soit en mode continu, soit en mode

batch avec recirculation dans certains cas. Selon la forme du TiO<sub>2</sub>, on peut classer les réacteurs photocatalytiques en deux catégories :

- les réacteurs avec photocatalyseur en suspension (le catalyseur est dispersé dans le volume réactionnel) : il a l'avantage d'avoir une moindre limitation du transfert de matière au niveau de l'interface liquide-solide (**de Lasa et al., 2005**).
- les réacteurs avec photocatalyseur immobilisé : avec ce système, il peut y avoir une limitation des performances à cause du transfert de matière plus limité et aussi une faible absorption de la lumière du fait de la diminution du ratio surface/volume offert à la réaction de photocatalyse (**Mukherjee et Ray, 1999**). L'avantage ici est que l'étape de filtration après minéralisation des polluants n'est pas nécessaire.

Les réacteurs photocatalytiques peuvent être irradiés de deux manières différentes : (1) par éclairage externe (**Ohno et al., 2004 ; Zhang et al., 1998**) ou (2) par éclairage interne avec une lampe directement immergée dans le milieu réactionnel (**Hupka et al., 2006**).

#### II-2-4-4. Sources lumineuses

En raison de son spectre d'absorption, l'activation de TiO<sub>2</sub> nécessite une source de lumière de longueur d'onde inférieure à 400 nm. Les lampes UV classiques telles que les lampes à mercure (basse, moyenne et haute pression) ont été largement utilisées (**Chevremont et al., 2013**). Cependant, ces lampes permettent une faible conversion de l'énergie électrique en énergie utile, la consommation d'énergie élevée étant l'un des principaux inconvénients du procédé photocatalytique (**Ghosh et al., 2009 ; Minero et Vione, 2006**). De plus, ces lampes contiennent des traces de mercure (toxique), sont fragiles et rigides et ont une durée de vie relativement courte (< 12000 h) (**Jo et Tayade, 2014 ; Close et al., 2006**). Enfin, la convention de Minamata ratifiée par 140 pays en 2013 prévoit une interdiction complète de ce type de lampe en 2020.

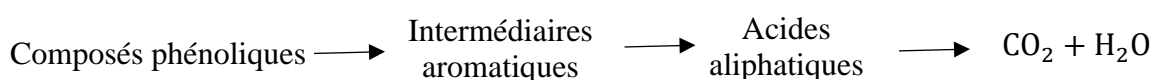
Récemment la technologie LED (Light Emitting Diode) a révolutionné les procédés photocatalytiques. En plus de ne pas être concernées par la convention de Minamata, ces lampes offrent plusieurs avantages par rapport aux lampes à mercure classiques. Elles ont un rendement énergétique plus élevé, une durée de vie plus longue (5 fois plus que les lampes à vapeur de mercure) et leur spectre peut être quasi-monochromatique (**Song et al., 2016 ; Ibrahim et al., 2014 ; Würtele et al., 2011**). Un des avantages importants des LEDs, comparé aux autres sources lumineuses, est de pouvoir réguler l'intensité lumineuse directement en modulant

l'intensité électrique. De plus, l'utilisation de LED rend la conception du réacteur beaucoup plus flexible, sans être contrainte par la forme tubulaire des lampes à mercure.

Le rayonnement UV peut aussi être fourni par une source naturelle : le soleil. Actuellement, de nombreuses études ont pour objectif l'utilisation du rayonnement solaire en photocatalyse pour traiter les eaux usées (**Malato et al., 2016 ; Fagan et al., 2016 ; Spasiano et al., 2015**). Cependant, le TiO<sub>2</sub> absorbe peu aux longueurs d'onde au-delà de 400 nm. Par conséquent, il est nécessaire de modifier le photocatalyseur afin d'obtenir une activité significative dans le visible. L'un des enjeux de la recherche dans ce domaine est donc la mise au point de catalyseurs à base de TiO<sub>2</sub> capables d'absorber la lumière visible. Des études ont montré que le semi-conducteur TiO<sub>2</sub> dopé par un ou des éléments chimiques peut élargir la gamme spectrale d'absorption vers le domaine du visible. Ainsi, l'activité photocatalytique dans le visible a été notée dans plusieurs études portant sur le dopage du TiO<sub>2</sub> avec des éléments tels que : l'azote (N-TiO<sub>2</sub>) (**Yang et Gao, 2008 ; Diwald et al., 2004 ; Irie et al., 2003a ; Lindgren et al., 2003 ; Asahi et al., 2001**), le carbone (C-TiO<sub>2</sub>) (**Fotiou et al., 2016 ; Choi et al., 2004 ; Irie et al., 2003b**), le soufre (S-TiO<sub>2</sub>) (**Bakar et Ribeiro, 2016 ; Umebayashi et al., 2002 ; 2003**), le fluor (F-TiO<sub>2</sub>) (**Huang et al., 2006**), le chlore (Cl-TiO<sub>2</sub>) (**Yun et al., 2007**), et le Cérium (Ce-TiO<sub>2</sub>) (**Li et al., 2012 ; Yang et al., 2007 ; Fan et al., 2006**).

## II-2-5. Dégradation photocatalytique des composés phénoliques

L'utilisation de la photocatalyse s'est avérée comme un choix judicieux pour parvenir à une élimination efficace des composés phénoliques présents dans les eaux (**Mohamed et al., 2011 ; Grzechulska-Damszel, 2009 ; Chiou et al., 2008 ; Busca et al., 2008 ; Tryba, 2008 ; Vione et al., 2005 ; Tolosana-Moranchel et al., 2017 ; 2018**). Il a été rapporté que, lors de la photodégradation par le TiO<sub>2</sub> de ces composés, les radicaux HO<sup>•</sup> attaquent le cycle phényle produisant des intermédiaires aromatiques (du catéchol, du résorcinol et de l'hydroquinone) et des acides aliphatiques (acide malonique, maléique, oxalique, formique) (**Mohamed et al., 2011 ; Ortiz-Gomez et al., 2008 ; Hosseini et al., 2007 ; Vione et al., 2005 ; Fujishima et al., 2000**). Le processus de photodégradation des composés phénoliques se résume en trois étapes (**Figure 14**).



**Figure 14** : Processus de dégradation photocatalytique des composés phénoliques

Même si certains intermédiaires s'avèrent plus toxiques que le phénol (le catéchol et l'hydroquinone par exemple), avec une durée d'irradiation suffisante, ils sont ensuite transformés en acides carboxyliques inoffensifs : acides maléique, fumarique, malonique, formique, oxalique et acétique (**Guo *et al.*, 2006**). Les acides formique et oxalique sont enfin transformés en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O (**Eftaxias *et al.*, 2006** ; **Guo *et al.*, 2006** ; **Kanki *et al.*, 2005**).

## **II-2-6. Conclusion**

La photocatalyse hétérogène permet de dégrader de manière non sélective tout type de molécules organiques jusqu'à la formation de H<sub>2</sub>O, de CO<sub>2</sub> et de sels minéraux dans des conditions de température ambiante et de pression normale. Le TiO<sub>2</sub> est le catalyseur le plus utilisé et les performances dépendent de nombreux facteurs comme les concentrations de polluant et de TiO<sub>2</sub>, la source d'irradiation (flux de photons et longueur d'onde), l'oxygène dissous, le pH initial, la présence d'ions inorganiques ou le type de réacteur. Malgré les nombreux avantages de la photocatalyse avec TiO<sub>2</sub>, ce procédé d'oxydation avancée est très peu développé à l'échelle industrielle. En effet, l'efficacité est souvent démontrée à petite échelle, dans un petit réacteur annulaire discontinu, avec du TiO<sub>2</sub> en poudre. Mais à une échelle industrielle, de nouvelles contraintes apparaissent car les quantités à traiter sont plus importantes et les traitements en continu sont à privilégier. A cette échelle, le catalyseur ne doit pas être sous la forme de poudre pour éviter toute étape de séparation coûteuse et il faut s'assurer de son irradiation complète et uniforme. De plus, il est nécessaire de maîtriser l'hydrodynamique de manière à avoir un contact optimal entre les polluants et le TiO<sub>2</sub>. Plusieurs pistes ont été apportées par cette revue bibliographique. En effet, pour un développement à grande échelle, le catalyseur doit être déposé de manière durable sur un support. Dans cet objectif, les techniques de dépôt par sol-gel et CVD semblent être les plus performantes grâce à leur tenue dans le temps. En termes de supports, les matériaux les plus prometteurs sont les fibres de charbons actifs pour leur surface spécifique importante et pour leur mise en œuvre plus simple que pour des grains de charbon actif. Pour permettre une étude fine de ce type de matériau composite, une irradiation uniforme et contrôlée est alors nécessaire. A ces fins, les LEDs apparaissent comme les sources les plus adaptées : la longueur d'onde peut être unique et, si l'irradiation correspond à la bande interdite, alors l'activité photocatalytique pourra facilement être mise en évidence car la photolyse directe des polluants sera ainsi limitée.

### **III. CONCLUSION DU CHAPITRE**

Nous avons mis en évidence à travers cette étude bibliographique que, les charbons actifs sont les matériaux adsorbants les plus utilisés compte tenu de leur grande capacité d'adsorption et de leur bonne affinité avec la plupart des molécules phénoliques. En plus de leur efficacité à adsorber de multiples molécules, les charbons actifs peuvent aussi être utilisés dans de nombreuses applications en tant que catalyseur ou support catalytique. Cependant, d'un point de vue économique, ils peuvent être considérés comme peu intéressants car leur étape de production ou de régénération est onéreuse. Par conséquent, la recherche d'adsorbants à faible coût présente un grand intérêt depuis quelques années. Ainsi, de nombreuses activités de recherche ont pour but de trouver de nouveaux précurseurs à faible coût, accessibles et disponibles en quantités abondantes.

L'inconvénient majeur de l'adsorption seule est le déplacement de la pollution d'une phase fluide à une phase solide. Contrairement à ce procédé, les POAs (tels que l'ozonation et la photocatalyse) sont des techniques d'oxydation qui permettent la destruction des polluants et non la séparation ou le changement de phase. L'oxydation à l'ozone est l'une des techniques les plus puissantes pour dégrader les composés réfractaires, mais une minéralisation complète est parfois difficile à obtenir. Ce procédé d'oxydation avec l'ozone peut être amélioré en ajoutant un adsorbant au processus. Plusieurs études traitent de l'intérêt de l'ozonation catalytique en présence de zéolithe ou de charbon actif au cours des deux dernières décennies. Ce couplage génère la production de radicaux non sélectifs tels que des radicaux hydroxyles qui ont un potentiel d'oxydation supérieur à celui de l'ozone moléculaire. Il a été rapporté que l'ozonation catalytique en présence de charbon actif offrait de meilleurs rendements que l'ozonation moléculaire, en particulier pour le traitement des effluents contenant des composés à faible biodégradabilité. Les auteurs ont aussi montré que le couplage du charbon actif et l'ozone n'est pas seulement l'addition des deux effets (effet synergique). Le processus d'élimination du contaminant peut avoir lieu dans la phase liquide (oxydation homogène) et/ou à la surface du charbon. Ainsi, le charbon actif peut agir comme adsorbant et/ou comme initiateur de radicaux libres. Il a été démontré que les propriétés physico-chimiques du charbon influençaient la décomposition de l'ozone en radicaux. Plusieurs mécanismes ont été proposés pour expliquer l'activité catalytique des charbons actifs. Certains auteurs ont mis en évidence l'importance de la surface spécifique, du volume mésoporeux et de la présence des fonctions (acides ou basiques) à la surface du charbon actif. Des idées contradictoires existent quant aux sites de décomposition de l'ozone.

Enfin, depuis la découverte des propriétés de photodégradation oxydante du  $\text{TiO}_2$ , le traitement photocatalytique se présente comme une technologie de choix pour la dépollution des eaux usées. L'utilisation du  $\text{TiO}_2$  en suspension nécessite une étape de filtration qui rend le procédé difficilement rentable à grande échelle. Une des solutions à ce problème consiste à déposer le photocatalyseur sur un support approprié. Plusieurs auteurs reportent des études dans lesquelles le  $\text{TiO}_2$  est fixé sur les grains de charbon actif. Du point de vue procédé, seule une mise en œuvre en lit fixe dans un réacteur annulaire peut être envisagée, la lampe UV étant alors placée au centre. Parmi les supports les plus utilisés actuellement, les tissus de charbon actif (ACF) présentent de nombreux avantages, et les techniques de dépôt par sol-gel et CVD sont aussi les plus utilisées. De plus, pour l'irradiation de ces types de matériaux, les LEDs apparaissent comme les sources les plus adaptées.

**DEUXIÈME PARTIE :**  
**MATÉRIEL ET MÉTHODES**

## IV. MATÉRIEL

### IV-1. Matières premières végétales

Dans le but de valoriser des matériaux locaux provenant de la Côte d'Ivoire en charbon actif, nous avons utilisé comme précurseurs les branches ou pétioles du palmier rônier (*Borassus aethiopicum*) (**Figure 15**) et les tiges ou cannes de bambou (**Figure 16**) très abondants. Ces matériaux sont employés pour constituer des clôtures de champs, des enclos ou tout simplement brûlés pour réduire le volume de déchets. L'utilisation de ceux-ci pour la production de charbons actifs constitue donc un moyen de les valoriser. Ces matières premières ont été collectées dans la localité de Yamoussoukro (au centre de la Côte d'Ivoire).



**Figure 15** : Branche ou pétiole de rônier



**Figure 16** : Tiges ou cannes de bambou

### IV-2. Matériaux photocatalytiques

#### IV-2-1. Dioxyde de titane en poudre

Le TiO<sub>2</sub> P25 DEGUSSA (Sigma Aldrich) se présente sous forme de poudre nanométrique (taille moyenne : 21 nm) qui a tendance à s'agglomérer en solution aqueuse, il est utilisé généralement en suspension mais peut aussi être déposé sur un support. Il a une surface spécifique de 50 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> et contient des phases anatase et rutile dans un rapport d'environ 3/1 (Ohno *et al.*, 2001).

#### IV-2-2. Fibres de charbon actif (ACFs)

Quatre tissus de charbon actif commerciaux ont été testés dans cette étude. Leurs principales caractéristiques physiques sont présentées dans le **tableau 9**.



**Tableau 9** : Caractéristiques des tissus de charbon actif

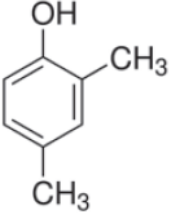
Echantillon	ACF10	ACF15	ACF20	KIP 1200
Fabriquant	KYNOL			DACARB
Référence	AC-5092-10	ACC-5092-15	ACC-5092-20	TIS-KIP-1200
Précurseur	Fibre novoïde			Résine phénolique
S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	940	1758	2032	1428
Volume mésoporeux (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	0,037	0,074	0,105	0,050
Volume microporeux (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	0,358 (90 % volume)	0,681 (90 % volume)	0,780 (88 % volume)	0,542 (92 % volume)
Diamètre moyen des pores (Å)	8	9,5	11	16

#### IV-3. Polluant modèle : 2,4-diméthylphénol

Le 2,4-diméthylphénol (2,4-DMP) est un crésol issu de la séparation du pétrole par distillation fractionnée ou extraction avec des solutions alcalines aqueuses (U.S.EPA 1976 ; 1980). Il est employé comme matière de base pour la production d'antioxydants phénoliques, de désinfectants, de dissolvants, de produits pharmaceutiques, d'insecticides, de fongicides, de plastifiants, de produits chimiques en caoutchouc, d'oxyde de polyphénylène, de colorants, et comme additif ou constituant des gazolines, de lubrifiants. Le 2,4-DMP est désigné comme un produit très toxique (R24/25, R34, R51/53) selon l'agence de protection environnementale américaine. Selon l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS), la concentration maximale de phénols admissible dans l'eau de consommation doit être de 1 µg.L<sup>-1</sup> et de 5 µg.L<sup>-1</sup> pour l'environnement aquatique (Germain *et al.*, 2018).

Le 2,4-DMP est représentatif des problématiques d'eaux usées industrielles refractaires aux traitements biologiques classiques (Aboussaoud *et al.*, 2014). Le 2,4-DMP utilisé dans ce travail a été acheté chez Sigma Aldrich avec une pureté de 98 %. Ses propriétés physico-chimiques sont rassemblées dans le **tableau 10**.

**Tableau 10** : Propriétés physico-chimiques du 2,4-diméthylphénol (2,4-DMP)

Formule semi-développée du 2,4-DMP	Caractéristiques physico-chimiques	
	Formule Chimique	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O
	Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	122,17
	Température de fusion (°C)	22-23
	Température d'ébullition (°C)	212
	pKa	10,6
	Densité	1,011
	Diamètre cinétique (Å)	7,3

#### IV-4. Effluent réel

L'eau usée utilisée a été prélevée en sortie de traitement de la station d'épuration du village de Nailloux (Occitane, France), après avoir été traitée par un procédé biologique puis par UV. Ses caractéristiques sont détaillées dans le **tableau 11**.

**Tableau 11** : Caractéristiques de l'eau usée réelle (Eau STEP)

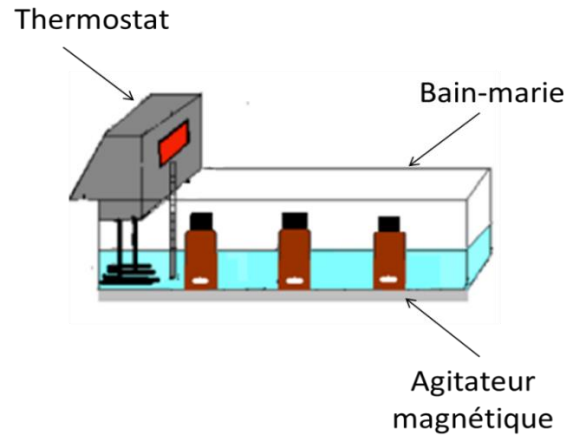
pH	DBO <sup>a</sup> (mgO <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup> )	DCO <sup>b</sup> (mgO <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup> )	Ammonium (mg <sub>N</sub> .L <sup>-1</sup> )	Azote kjedahl (mg <sub>N</sub> .L <sup>-1</sup> )	Nitrates (mg.L <sup>-1</sup> )	Nitrites (mg.L <sup>-1</sup> )	Phosphore totale (mg.L <sup>-1</sup> )	COT <sup>c</sup> (mg.g <sup>-1</sup> )
8	2	30	0,9	2,1	1,5	0,5	0,3	4,4

<sup>a</sup>Demande biochimique en oxygène, <sup>b</sup>Demande chimique en oxygène, <sup>c</sup>Carbone organique total

#### IV-5. Dispositifs expérimentaux

##### IV-5-1. Dispositif d'adsorption

Le dispositif d'adsorption (**Figure 17**) comprend un bain thermostaté réglé à 25 °C déposé sur un agitateur magnétique multipostes.



**Figure 17** : Dispositif d'adsorption

#### IV-5-2. Pilote d'ozonation

Les expériences sont réalisées dans un réacteur cylindrique en verre (**Figure 19**) comportant une double enveloppe (26 cm hauteur et 10 cm de diamètre) permettant de maintenir la température constante (25 °C). Un volume de 1 L de solution aqueuse de 2,4-DMP a été introduit dans le réacteur contenant 5 g de charbon actif. Le réacteur est muni d'une seringue plongeant dans le réacteur pour la prise d'échantillon. L'ozone ( $O_3$ ) est produit par un générateur d'ozone (WEDECO type 4 HC) alimenté par du dioxygène pur. Le gaz ozoné est ajouté en continu au réacteur à un débit de  $30 \text{ L.h}^{-1}$  et une concentration d'ozone de  $10 \text{ g.m}^{-3}$  (soit  $0,3 \text{ g.h}^{-1}$ ). Il est introduit par un tube muni d'un diffuseur poreux placé sous l'agitateur, ce qui permet d'assurer un bon mélange des phases liquide et gazeuse. Un analyseur UV d'ozone (BMT 964) permet de mesurer les concentrations d'ozone dans le gaz en entrée ou en sortie du réacteur. Il est connecté à un ordinateur permettant une acquisition en continu des données. Le gaz en sortie du réacteur passe au travers d'un destructeur thermique d'ozone pour décomposer l'ozone en dioxygène avant d'être rejeté dans l'atmosphère. Lors de l'ozonation en présence de charbon actif, les charbons actifs sont ajoutés directement dans le réacteur. Dans nos expériences, le pH a été mesuré mais pas contrôlé. La **figure 18** montre le dispositif utilisé pour l'ozonation.

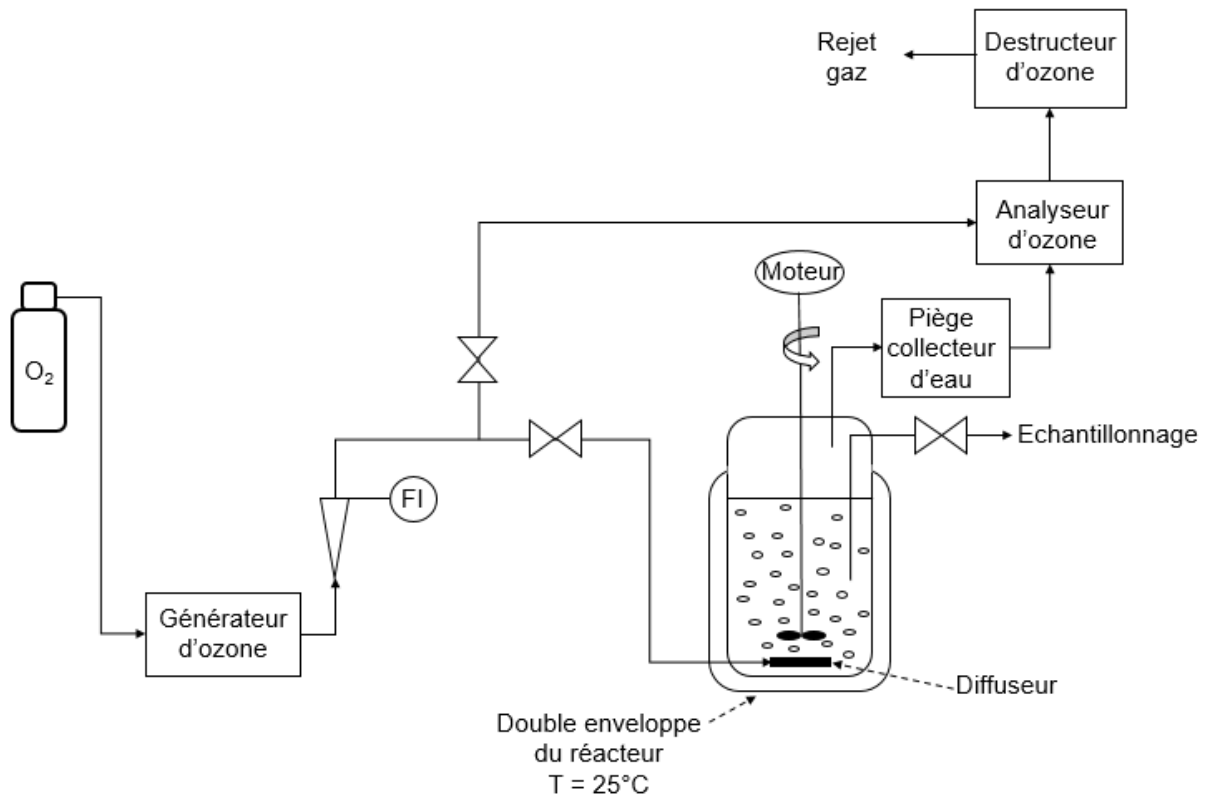


Figure 18 : Dispositif d'ozonation

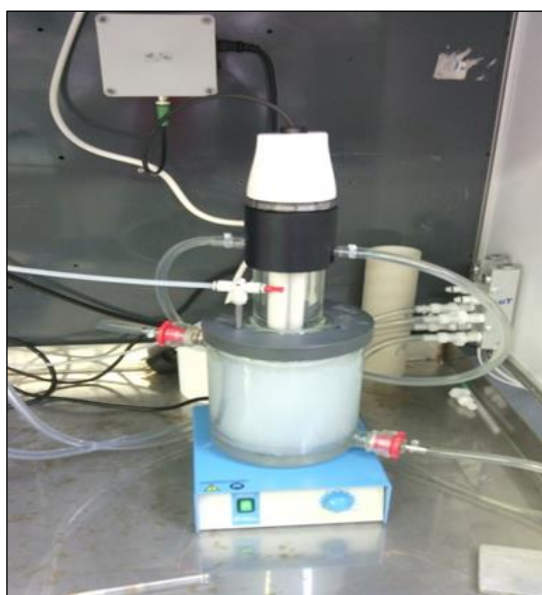


Figure 19 : Photo du réacteur d'ozonation

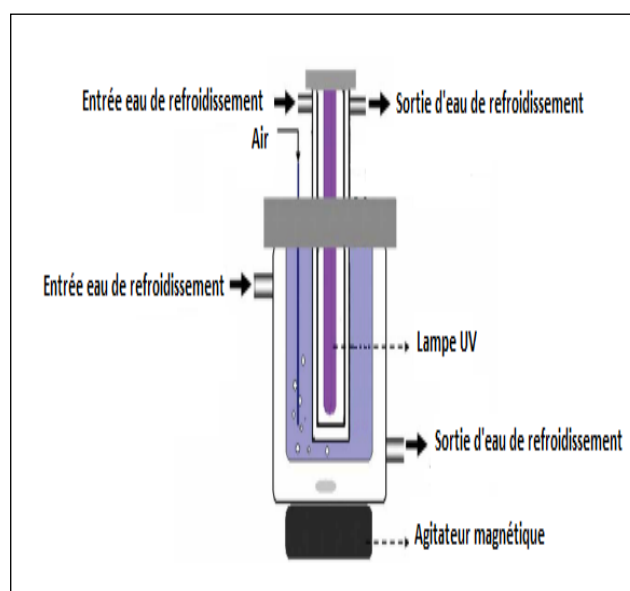
### IV-5-3. Réacteurs photocatalytiques

#### IV-5-3-1. Réacteur Batch (R1)

Les réactions de photocatalyse sont réalisées dans un réacteur batch en verre borosilicate ou pyrex de capacité 1 L relié à un bain thermostaté (Julabo) réglé à 25 °C (**Figures 20 et 21**). Ce réacteur comprend une double enveloppe dans laquelle circule de l'eau afin de maintenir la température de la solution à 25 °C. Il est équipé d'une lampe UV, de marque PHILIPS (référence : PL-L 24W/10/4P), placée au centre, dans une double enveloppe et thermostatée à l'aide du même dispositif de circulation d'eau. Ce réacteur est utilisé avec du TiO<sub>2</sub> P25 sous forme de poudre en suspension agité avec un barreau aimanté. La **figure 20** présente le réacteur photocatalytique avec la lampe UV.

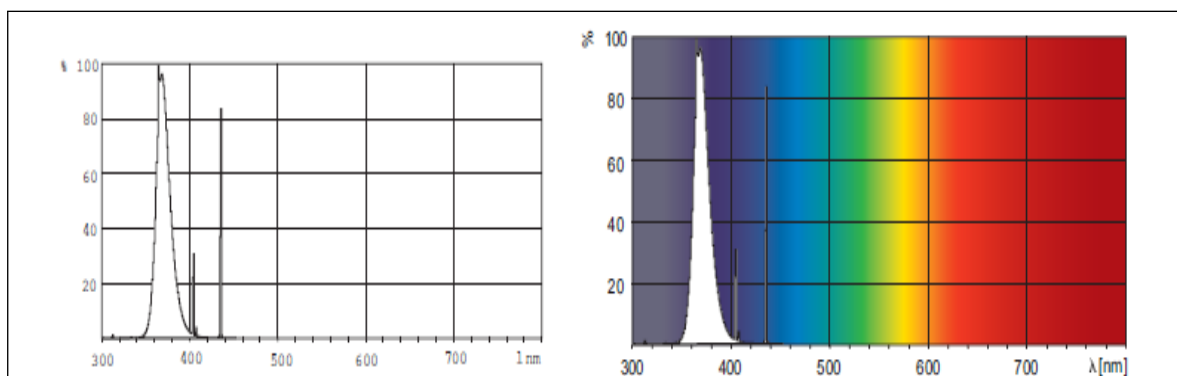


**Figure 20** : Photographie du réacteur R1



**Figure 21** : Schéma du réacteur R1

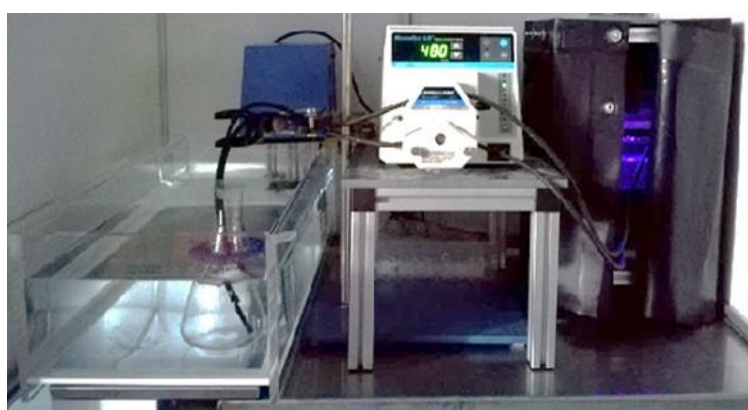
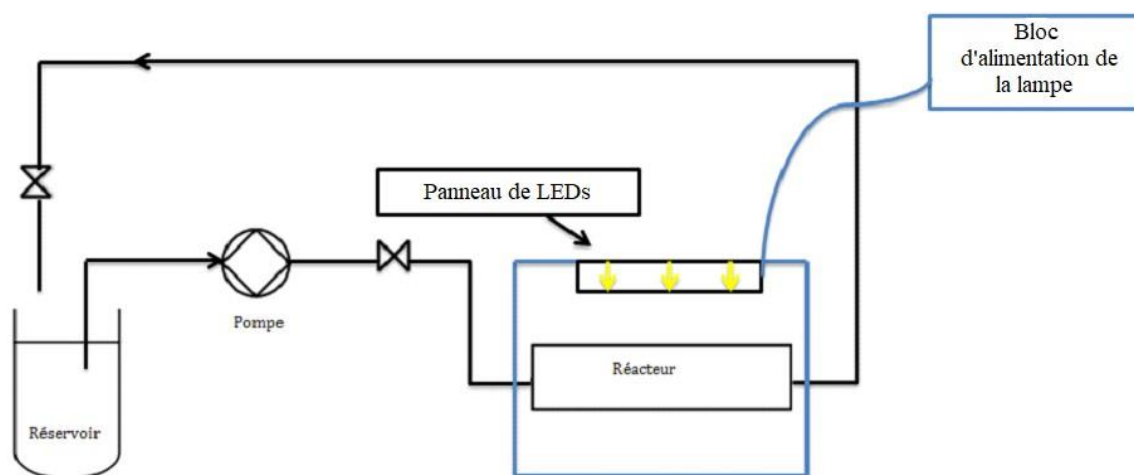
Le spectre d'émission de la lampe UV dans un tube en pyrex (données fabricant) est illustré dans la **figure 22**.



**Figure 22** : Spectre d'émission de la lampe dans un tube en pyrex

#### IV-5-3-2. Dispositif expérimental pour irradiation par des LEDs (R2)

Le dispositif expérimental est schématisé sur la **figure 23**.



**Figure 23** : Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental est constitué d'un réacteur (R2), d'une pompe, d'un réservoir intermédiaire et d'un panneau de LED. Un réservoir intermédiaire de volume variable permet d'alimenter en continu le réacteur à l'aide d'une pompe péristaltique de débit maximal de 480

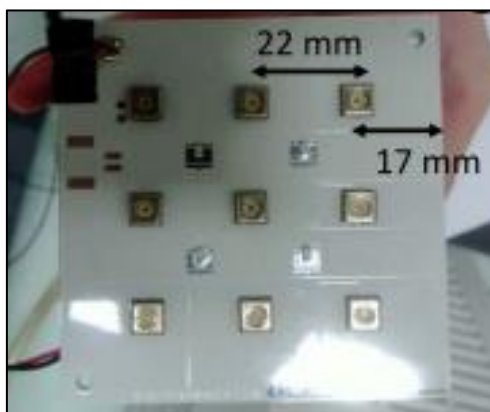
mL.min<sup>-1</sup>. A la sortie du réacteur, le liquide est réinjecté dans le réservoir. L'irradiation est assurée avec un panneau de LED qui émet uniquement à 365 nm. Les prélèvements se font uniquement dans le réservoir.

Le réacteur R2 est un mini réacteur parallélépipédique (**Figure 24**) de 13 cm de longueur et de 1 cm de largeur. La partie supérieure est constituée d'une plaque de verre en pyrex démontable fixée à 1,2 cm de la profondeur. Ce réacteur peut fonctionner avec (i) une plaque de verre sur laquelle est déposée du TiO<sub>2</sub>, (ii) une plaque en verre et un morceau de tissu de charbon actif avec dépôt de dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>/ACF). Dans la seconde configuration, le tissu est placé au fond du réacteur, le côté avec dépôt de dioxyde de titane en face de l'émission de la lumière. Ce réacteur est placé à 3,5 cm du panneau. L'irradiance mesurée à cette distance par un radiomètre (UVA LIGHT METER) est de  $(17 \pm 5)$  mW.cm<sup>-2</sup>. Le système de refroidissement du panneau de LED par un ventilateur permet de maintenir la température à  $(25 \pm 2)$  °C.



**Figure 24** : Photographie du réacteur R2

Le panneau de LED est un prototype qui a été fabriqué sur mesure par la société LED Engineering Development® (modèle NCSU033B de chez Nichia®). Le spectre d'émission des LEDs est considéré monochromatique, la longueur d'onde sélectionnée étant de 365 nm. Les LEDs sont réparties régulièrement sur une surface de 90 × 90 mm (**Figure 25**).



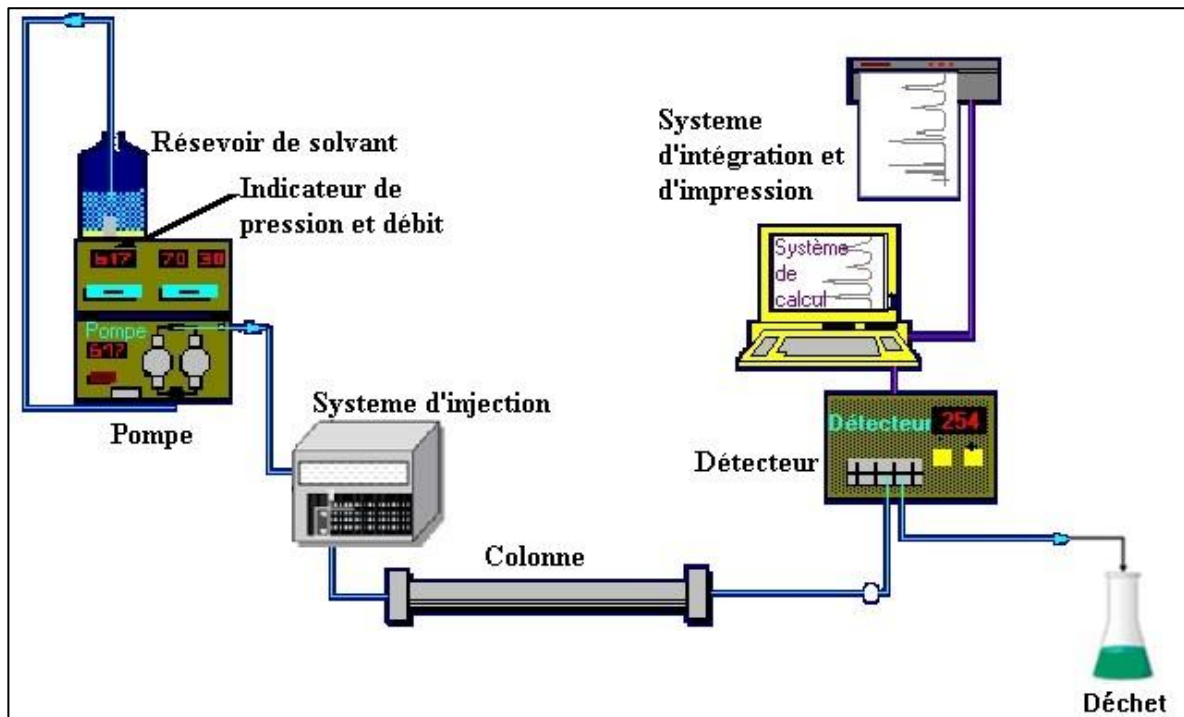
**Figure 25** : Photographie d'un panneau de LED

## V. MÉTHODES

### V-1. Appareillage et méthodes analytiques

#### V-1-1. Chromatographie liquide haute performance (HPLC)

La concentration de 2,4-DMP dans la solution aqueuse est déterminée par chromatographie HPLC. Cette technique permet la séparation ou la purification d'un ou de plusieurs composés d'un mélange en vue de leur identification et de leur quantification. Elle consiste à faire migrer les constituants à séparer sur une phase stationnaire immobile (la colonne) à l'aide d'une phase mobile. Les composés en solution se répartissent alors suivant leur affinité entre la phase mobile et la phase stationnaire. À l'aide d'un détecteur approprié, les différents solutés sont caractérisés par un pic en sortie de la colonne (**Figure 26**).



**Figure 26** : Schéma de principe de l'HPLC (Hachoumi, 2013)

Les conditions d'analyses employées dans le cas de cette étude sont détaillées dans le **tableau 12** :



**Tableau 12** : Conditions d'analyse par HPLC-UV

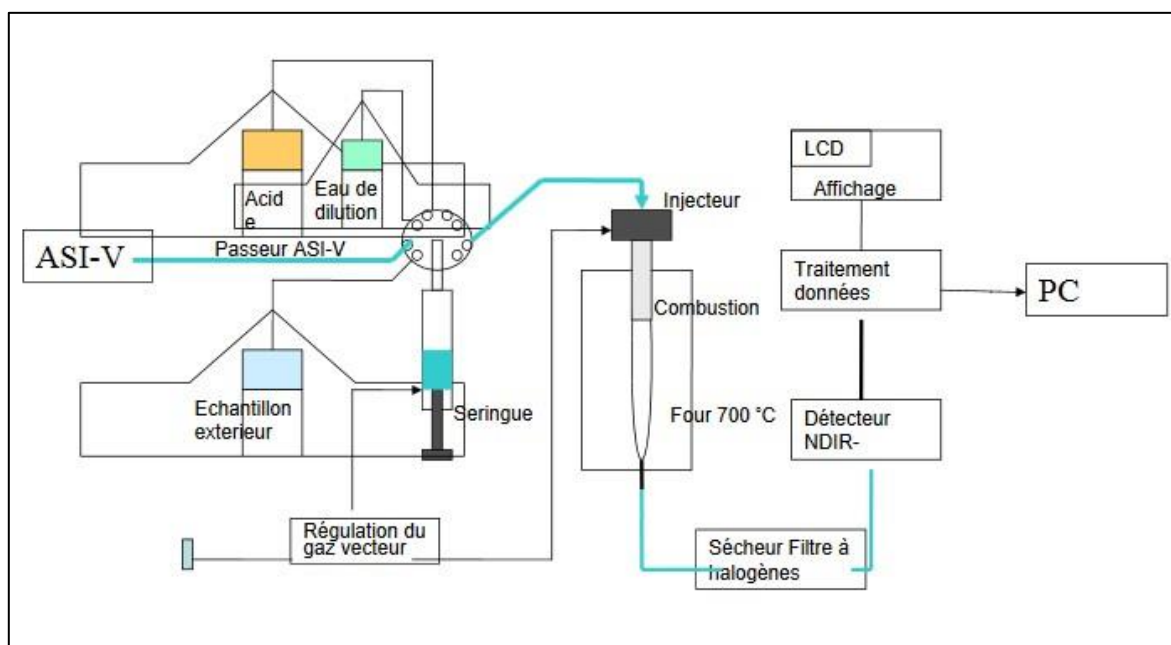
Volume d'injection	Colonne	Composition de la phase mobile	Débit	Détection	Temps de rétention
20 $\mu$ L	ZORBAX Eclipse XDB-C18, 4,6 $\times$ 150 mm, 5 $\mu$ m	Mode isocratique éthanol (60 %) /eau (40 %) vol/vol	0,7 mL.min <sup>-1</sup>	Détection UV à 280 nm	5 minutes

### V-1-2. Mesure du carbone organique total

La minéralisation totale est l'étape importante dans le traitement de l'eau par les POAs. Une mesure globale d'appréciation est possible en utilisant comme référence le carbone organique total (COT). Le carbone organique détermine la quantité de matières hydrocarbonées par unité de volume de solution aqueuse.

L'analyse du COT est réalisée en utilisant un COT-mètre de type Shimadzu TOC-L. La méthode consiste en une oxydation par combustion catalytique à 680 °C.

Le COT-mètre est principalement constitué d'un injecteur, d'une alimentation de gaz vecteur, d'acide, d'eau (ultra pure), d'un four et d'un détecteur infra rouge (**Figure 27**).



**Figure 27** : Schéma de principe du COT-mètre (Desclaux, 2012)

L'analyse du carbone organique total se fait en plusieurs phases :

- La première phase consiste à mesurer le carbone total (CT) par réaction en présence d'air et du catalyseur platine à une température de 680 °C. Dans ces conditions, la fraction carbonée est convertie complètement en CO<sub>2</sub>. Après refroidissement, séchage, et purification, le CO<sub>2</sub> est mesuré par un détecteur infrarouge. La concentration en CT est obtenue par comparaison avec un étalonnage réalisé dans les mêmes conditions.
- La deuxième phase consiste à mesurer le carbone inorganique (CI). Dans ce cas l'échantillon subit une attaque acide puis une purge permet de déterminer la fraction inorganique. Le CO<sub>2</sub> ainsi produit est envoyé au détecteur et quantifié par rapport à un étalonnage spécifique.
- La différence entre ces deux mesures donne le COT.

La gamme de fonctionnement de cet appareil est comprise entre 0 – 30 000 mg.L<sup>-1</sup> pour la mesure du CT et 0 – 3000 mg.L<sup>-1</sup> pour la mesure de CI avec un écart relatif dans la précision de 1,5 %. Chaque mesure a été effectuée trois fois automatiquement par l'appareil et le résultat retenu correspond à la moyenne de ces valeurs mesurées. La mesure du COT a été nécessaire, afin d'évaluer le processus de minéralisation du polluant organique.

### **V-1-3. Mesure par spectroscopie UV-Visible**

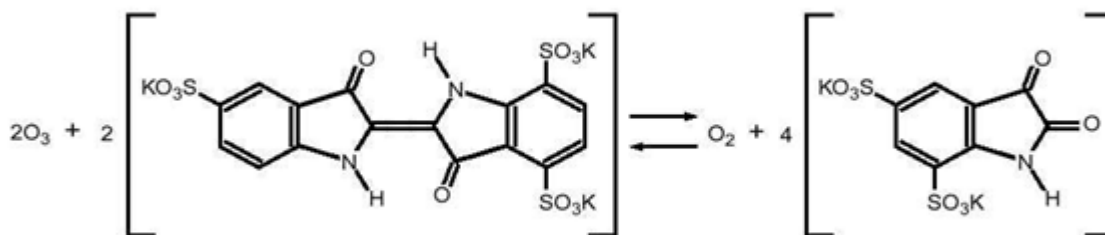
Les spectres UV des échantillons contenant le bleu de méthylène ainsi que l'ozone dissous ont été déterminés à l'aide d'un spectrophotomètre UV – 1800, SHIMADZU, connecté à un ordinateur et piloté par le logiciel UV Probe 2.43.

### **V-1-4. Analyse de l'ozone**

La mesure de la concentration d'ozone dans le gaz en entrée ou en sortie du réacteur est réalisée au moyen de l'analyseur fonctionnant par spectrophotométrie UV réglé à la longueur d'onde d'absorption de l'ozone (254 nm). L'analyseur est alimenté par un débit minimal de gaz de 30 L.h<sup>-1</sup> afin d'assurer un balayage de gaz suffisant pour la mesure. La précision sur la mesure de l'appareil est de 0,1 g.m<sup>-3</sup>.

En ce qui concerne l'ozone dissous dans la phase liquide, sa concentration a été déterminée par la méthode à l'indigo (**Standard operating procedure, 2009**). Dans cette procédure, des échantillons d'eau sont ajoutés à une solution de réactif contenant de l'indigo

trisulfonate de potassium immédiatement après le prélèvement. Si l'ozone est présent dans l'échantillon, il décolore l'indigo.



**Figure 28** : Réaction entre l'indigo et l'ozone

Les échantillons contenant l'ozone dissous sont analysés au spectrophotomètre (UV – 1800, SHIMADZU) à 600 nm afin de déterminer leur absorbance. La diminution de l'absorbance est linéaire avec la concentration croissante d'ozone. La concentration de l'ozone dissous ( $[O_3]_L$ , en  $mg.L^{-1}$ ) est obtenue à partir de la formule suivante :

$$[O_3]_L = \frac{\text{volume échantillon final (mL)} \times \Delta A}{f \times b \times V} \quad (Eq 14)$$

Où :

Volume échantillon final (10 mL) = volume de l'échantillon dilué dans un flacon volumétrique

$\Delta A$  = différence d'absorbance entre le blanc et l'échantillon

$f = 0,42$  (constante)

$b$  = longueur de trajet de la cellule d'absorbance (1 cm)

$V$  = volume de l'échantillon (1 mL)

## V-2. Synthèse et détermination des propriétés des charbons actifs

L'objectif de cette partie est de synthétiser, caractériser puis tester les CAs dans un procédé d'adsorption.

### V-2-1. Fabrication des charbons actifs

Les branches ou pétioles de rônier et les tiges ou cannes de bambou utilisées comme matières premières ont été découpées, lavées et séchées au soleil pendant 3 jours (**Figures 29 et 30**).



**Figure 29** : Fibres de rônier



**Figure 30** : Cannes de bambou

La préparation des charbons actifs a été faite selon la méthode habituelle (**Ahmad et Hameed, 2010 ; Reffas *et al.*, 2010**) et l'influence des paramètres étudiés, en utilisant la méthodologie des plans d'expériences. Elle consiste à faire varier les niveaux de facteurs et à étudier leur influence sur les réponses. Avec les plans d'expériences, on obtient le maximum de renseignements avec un minimum d'expériences (**Goupy, 1996**). L'obtention de charbons actifs possédant de bonnes capacités d'adsorption dépend de plusieurs facteurs à savoir le précurseur, le type et la concentration de l'agent d'activation, le temps d'imprégnation, la température et le temps de carbonisation.

Pour la préparation des charbons, un plan Hadamard a été utilisé. Ce type de plan permet d'avoir une première évaluation des influences des facteurs sur la réponse désirée à partir d'un nombre réduit d'essais à réaliser, même pour un nombre de facteurs important. Il est souvent utilisé en première approche pour effectuer un criblage des facteurs. L'équation du modèle s'écrit sous la forme suivante :

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^n b_i X_i \quad (\text{Eq 15})$$

Avec  $b_i$  l'effet des facteurs  $X_i$  et  $y$  le résultat de l'expérience.

Le **tableau 13** donne les caractéristiques et les domaines expérimentaux des facteurs variables. Ce domaine expérimental a été choisi à la suite d'essais préliminaires.

**Tableau 13** : Domaine expérimental

Niveau	-1	+1
X1. Matière première	Bambou	Rônier
X2. Agent d'activation	NaOH	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
X3. Concentration de l'agent d'activation (M)	1	3
X4. Temps d'imprégnation (h)	24	48
X5. Température (T) de carbonisation (°C)	400	600
X6. Temps de carbonisation (h)	3	5

Le **tableau 14** donne le plan d'expérimentation.

**Tableau 14** : Plan d'expérimentation

N° Exp	Matière Première	Produit chimique	Concentration (mol.L <sup>-1</sup> )	Temps d'imprégnation (h)	T de carbonisation (°C)	Temps de carbonisation (h)
1	Rônier	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	3	24	600	3
2	Bambou	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	3	48	400	5
3	Bambou	NaOH	3	48	600	3
4	Rônier	NaOH	1	48	600	5
5	Bambou	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1	24	600	5
6	Rônier	NaOH	3	24	400	5
7	Rônier	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1	48	400	3
8	Bambou	NaOH	1	24	400	3

La technique d'activation a consisté dans l'imprégnation de 200 g de matière première dans 250 mL de solution à la concentration appropriée pendant un temps donné à la température ambiante (environ 30 °C). Le substrat est récupéré par filtration, séché à 105 °C pendant 24 h puis mis au four de carbonisation à une température fixée pendant un temps donné. Les résidus éventuels de carbonisation sont éliminés par un lavage abondant à l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'un pH neutre de l'eau de rinçage. Compte tenu des paramètres qualitatifs, l'essai au centre du domaine expérimental a été réalisé avec l'expérience N°1. Il a été répété quatre fois.

Les charbons obtenus sont ensuite séchés à l'étuve à 105 °C pendant 24 h. Après refroidissement au dessiccateur, les résidus séchés sont broyés afin d'obtenir la granulométrie (Ø) désirée.

## V-2-2. Caractérisation des charbons actifs

Avant d'intégrer les charbons actifs dans le processus d'adsorption, il est nécessaire de connaître leurs propriétés chimiques et texturales, ainsi que leurs performances en tant qu'adsorbant. L'objectif de cette partie est de décrire les méthodes de caractérisation des charbons actifs obtenus, puis de les tester dans un procédé d'adsorption.

### V-2-2-1. Propriétés texturales

#### V-2-2-1-1. Mesure de la porosité

La structure poreuse des charbons actifs a été caractérisée à partir de l'isotherme d'adsorption/désorption de N<sub>2</sub> à 77 K. Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un appareil d'adsorption volumétrique de gaz automatique modèle Autosorb-I, Quantachrome BELMaster.

Avant les analyses, les échantillons ont subi un dégazage entre 150 °C et 200 °C pendant 1 à 2 h. Les données de ces isothermes obtenues ont ensuite été analysées pour calculer la surface spécifique BET, en utilisant l'équation de Brunauer-Emmet-Teller (BET) (**Brunauer et al., 1938**). Le volume total des pores (V<sub>p</sub>) a été déterminé à partir de la quantité de N<sub>2</sub> adsorbé à une pression relative proche de l'unité. Il a été défini comme la quantité maximum d'azote adsorbée à la pression relative de P/P<sub>0</sub> = 0,99. Le diamètre moyen des pores (D<sub>p</sub>) a été obtenu à partir de l'équation 16 (**Brunauer et al., 1938**) :

$$D_p = \frac{4 \times V_p}{S_{BET}} \quad (Eq\ 16)$$

La distribution de la taille des pores a été faite en utilisant la méthode de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) (**Barrett et al., 1951**). Le volume microporeux (V<sub>micro</sub>) est obtenu en déduisant le volume mésoporeux du volume total des pores (V<sub>p</sub>).

#### V-2-2-1-2. Indice d'iode

La détermination de l'indice d'iode est un test simple et rapide, donnant une indication sur la microporosité des charbons actifs. Les valeurs variant entre 500 et 1200 mg.g<sup>-1</sup>, l'indice d'iode est un indicateur de la porosité d'un charbon actif (**ASTMD D4607-94 ; Newcombe et al., 2002**).

La procédure utilisée est une adaptation de la méthode **CEFIC, (1989)** et de la norme standard AWWA B 600-90.

Ainsi, un volume de 100 mL d'une solution d'iode à 0,1 N est traité à chaud et en présence de 10 mL d'une solution d'acide chlorhydrique à 5 % pendant 30 s avec une quantité de charbon actif. La solution traitée est filtrée et 50 mL du filtrat est titré par une solution de thiosulfate de sodium à 0,1 N avec de l'empois d'amidon comme indicateur de fin de réaction. Si la concentration résiduelle de l'iode ( $N_r$ ) est supérieure à 0,0334 N, on reprend la procédure de détermination de l'indice d'iode avec une plus grande quantité de charbon actif et, avec une plus faible quantité de charbon actif si  $N_r < 0,008$  N. L'indice d'iode (en  $\text{mg.g}^{-1}$ ) est la capacité d'iode adsorbée par gramme de charbon pour une concentration résiduelle de 0,02 N. Il est calculé à partir de la formule suivante :

$$\text{Indice d'iode} \left( \frac{\text{mg}}{\text{g}} \right) = \frac{12693 N_{I_2} - 279,246 N_{th} V_{th}}{m} \quad (\text{Eq 17})$$

Avec :

$N_{I_2}$  (N) la concentration de la solution d'iode (0,1 N) ;

$N_{th}$  (N) et  $V_{th}$  (mL) respectivement la concentration et le volume de la solution de thiosulfate de sodium.

#### V-2-2-1-3. Capacité d'adsorption du bleu de méthylène

Le bleu de méthylène (BM) est souvent utilisé comme référence pour évaluer si le matériau adsorbant possède des mésopores et des macropores. Beaucoup d'auteurs le considèrent comme un indicateur de la capacité du charbon actif à adsorber les molécules de moyennes et de grandes tailles (**Bestani *et al.*, 2008**).

Les essais d'adsorption du bleu de méthylène ont été réalisés en mélangeant 0,3 g de CA avec 100 mL de solution de bleu de méthylène à  $1000 \text{ mg.L}^{-1}$ . Après agitation pendant 24 h, la suspension est filtrée et la concentration résiduelle de BM est mesurée à 664 nm en utilisant un spectrophotomètre UV/VIS.

La capacité d'adsorption du BM est donnée par la relation suivante :

$$\text{BM} \left( \frac{\text{mg}}{\text{g}} \right) = \frac{(\mathcal{T}_i - \mathcal{T})}{m} \times V \quad (\text{Eq 18})$$

$\mathcal{T}_i$  : concentration initiale de la solution de BM en  $\text{mg.L}^{-1}$ .

$\mathcal{T}$  : concentration résiduelle du BM en  $\text{mg.L}^{-1}$ .

$m$  : masse du charbon actif (g)

$V$  : Volume du BM (L)

## V-2-2-2. Propriétés chimiques

## V-2-2-2-1. Fonctions de surfaces des charbons actifs

Les fonctions acides et basiques à la surface des charbons actifs ont été déterminées et quantifiées en utilisant la méthode de titration de Boehm (**Boehm, 1994**). Cette méthode consiste à doser les groupes fonctionnels ayant diverses acidités ou basicités avec des bases ou des acides respectivement.

Pour la détermination des groupes acides, 1 g de CA est mis en contact pendant 72 h, sous agitation, avec 50 mL d'une solution à 0,1 N de chacune des trois bases suivantes :  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et  $\text{NaOH}$  et avec 50 mL de  $\text{HCl}$  pour la détermination des groupements basiques. Les solutions en excès sont titrées avec des solutions à 0,1 N d'acide chlorhydrique et d'hydroxyde de sodium, respectivement pour les fonctions acides et basiques. La quantification des groupements acides et basiques est effectuée à partir de la formule suivante :

$$\text{Fonction de surface} \left( \frac{\text{még}}{\text{g}} \right) = \frac{n_{\text{réagit}}}{m_{\text{CA}}} \times 100 \quad (\text{Eq 19})$$

$n_{\text{réagit}}$  : quantité de matière (acide ou basique) qui réagit (még)

$m_{\text{CA}}$  : masse de charbon actif (g)

L'hydroxyde de sodium ( $\text{NaOH}$ ) neutralise les groupements acides (carboxyliques, lactoniques et phénoliques), le carbonate de disodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) neutralise les groupements carboxyliques et lactoniques et l'hydrogénocarbonate de sodium ( $\text{NaHCO}_3$ ) neutralise uniquement les groupements carboxyliques.

## V-2-2-2-2. pH de point de charge nulle (pHpzc)

Le pHpzc est défini comme le pH de la solution aqueuse dans laquelle la charge nette de la surface du charbon est nulle. Il permet de déterminer le caractère acide ou basique d'un charbon et de connaître, selon le pH de la solution, la charge de surface nette du matériau. Ainsi, lorsque le pHpzc est supérieur au pH, la surface du charbon actif est chargée positivement, tandis que lorsque pHpzc est inférieur au pH la surface du charbon actif est chargée négativement (**Crini et Badot, 2007 ; Faria et al., 2004**).

Un volume de 50 mL de solution de  $\text{NaCl}$  (0,01 M) est introduit dans les réacteurs contenant 0,15 g de CA à analyser. Le pH de chaque réacteur est ajusté (variation des valeurs comprises entre 2 et 12, par pas de 1) par addition de solution de  $\text{NaOH}$  ou  $\text{HCl}$  0,1 M.



L'agitation est maintenue pendant 48 heures à l'aide d'un système multi-agitation, à une température de 25 °C. Le contenu de ces réacteurs est ensuite filtré à l'aide de membranes filtrantes de diamètre de pores 0,45 µm. Le pH final de chaque mélange est alors mesuré. Le pH<sub>pzc</sub> est défini comme étant le point d'intersection entre la courbe pH<sub>final</sub> = pH<sub>initial</sub> et de la première bissectrice (Lopez-Ramon *et al.*, 1999).

#### V-2-2-3. Analyse élémentaire (C, H, N)

L'analyse élémentaire consiste à déterminer les proportions d'atomes de chaque élément chimique dans la composition d'une substance. Les teneurs en C, H et N (%) des charbons actifs ont été mesurés en utilisant l'analyse élémentaire (PERKIN ELMER 2400 Series II) au Laboratoire de Chimie de Coordination (UMR CNRS, INP, UPS Toulouse, France). Les échantillons ont été broyés finement (100 µm) avant d'être utilisés pour l'analyse C, H, N. Le procédé consiste à faire brûler un échantillon de masse connue à une température élevée (environ 1000 °C) sous atmosphère d'oxygène. Les échantillons sont complètement brûlés et réduits en CO<sub>2</sub>, en gaz élémentaires, en H<sub>2</sub>O et en N<sub>2</sub>. Les gaz (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>) produits sont séparés dans une colonne chromatographique et détectées par un détecteur de conductivité thermique.

#### V-2-2-4. Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique d'analyse thermique qui consiste dans la mesure de la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps ou de la température dans une atmosphère contrôlée. Elle permet aussi à partir des températures caractéristiques de décomposition, d'évaluer la quantité de fonctions de surface et leurs proportions. Sur une thermobalance SDT Q600 (TA Instruments), des échantillons (environ 10 mg) sont chauffés de 20 °C à 600 °C sous atmosphère d'azote suivant une rampe de 10 °C.min<sup>-1</sup>.

### V-3. Protocoles opératoires

#### V-3-1. Adsorption

Les performances d'adsorption des charbons actifs peuvent être estimées au travers des cinétiques et des isothermes d'adsorption. Pour cette étude, le 2,4-diméthylphénol (2,4-DMP) a été choisi comme polluant modèle.

#### V-3-1-1. Cinétiques d'adsorption

Dans des erlenmeyers, sont introduits 500 mL de solution de 2,4-DMP de concentration initiale  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  et 0,5 g de charbon actif. Ce mélange est mis sous agitation à 25 °C. Avec le charbon actif en tissu (ACF), l'étude a été réalisée avec un morceau de tissu de 20 mm x 15 mm (soit 0,05 g).

À intervalles de temps réguliers, 2 mL d'échantillons sont prélevés, puis filtrés à l'aide d'un filtre à seringue de porosité  $0,45 \mu\text{m}$  (AIT France, Réf : FS13N45) avant d'être analysés à l'HPLC-UV.

#### V-3-1-2. Isothermes d'adsorption

La réalisation de ces isothermes permet d'obtenir la capacité d'adsorption maximale. Pour cette étude, deux solutions de 2,4-DMP ont été préparées : l'une en utilisant de l'eau ultra pure (solution synthétique) et l'autre avec de l'eau usée prélevée en sortie de traitement de la station d'épuration de Nailloux. Cette eau a été dopée avec du 2,4-DMP pour étudier spécifiquement l'élimination de cette molécule dans les eaux usées. Tous les matériaux ont été broyés pour obtenir une granulométrie inférieure ou égale à  $100 \mu\text{m}$  afin de pouvoir les comparer dans les mêmes conditions.

Ainsi, dans des flacons de 125 mL, sont introduits 100 mL de solution de 2,4-DMP à différentes concentrations ( $0$  à  $1 \text{ g.L}^{-1}$ ) et une masse connue de charbon actif (0,1 g de charbon actif en poudre et 0,05 g de tissu de charbon actif). Ces flacons sont ensuite disposés sur un agitateur rotatif situé à l'intérieur d'un bain thermostaté à 25 °C. Une fois l'équilibre atteint (déterminer grâce à la cinétique d'adsorption), les flacons sont retirés du bain et 2 mL de solution sont prélevés puis filtrés à l'aide d'un filtre à seringue de porosité  $0,45 \mu\text{m}$ . La concentration à l'équilibre du 2,4-DMP est déterminée par HPLC-UV.

### V-3-1-3. Influence du pH et de NaCl

#### V-3-1-3-1. Influence du pH

Les expériences ont été réalisées à 25 °C avec la solution synthétique de 2,4-DMP à 50 mg.L<sup>-1</sup>. Dans un erlenmeyer de 0,5 L, sont introduits 0,5 g de CA et 500 mL de solution de 2,4-DMP à différents pH (2 ; 4 ; 5,7 ; 7 ; 10 et 12). Le mélange est mis sous agitation pendant 24 h. A la fin, des prélèvements sont effectués, filtrés puis analysés. Le pH de la solution a été ajusté avec des solutions de NaOH et HCl à 0,1 N selon le pH désiré.

#### V-3-1-3-2. Influence de NaCl

Les sels ont un effet néfaste sur la capacité d'adsorption des composés organiques et peuvent également bloquer les sites actifs de la surface de l'adsorbant. Le chlorure de sodium étant un sel très fréquent dans les eaux usées industrielles, nous avons étudiés son effet sur l'adsorption du 2,4-DMP dans l'eau. Ainsi, dans 500 mL de solution de 2,4-DMP à 50 mg.L<sup>-1</sup>, est ajouté du NaCl à différentes concentrations (0 ; 5 ; 30 ; 50 g.L<sup>-1</sup>) et 0,5 g de CA. Le mélange est mis sous agitation à 25 °C et des prélèvements sont effectués, filtrés puis analysés.

### V-3-2. Traitements à l'ozone

Cette étude a été réalisée avec deux solutions aqueuses :

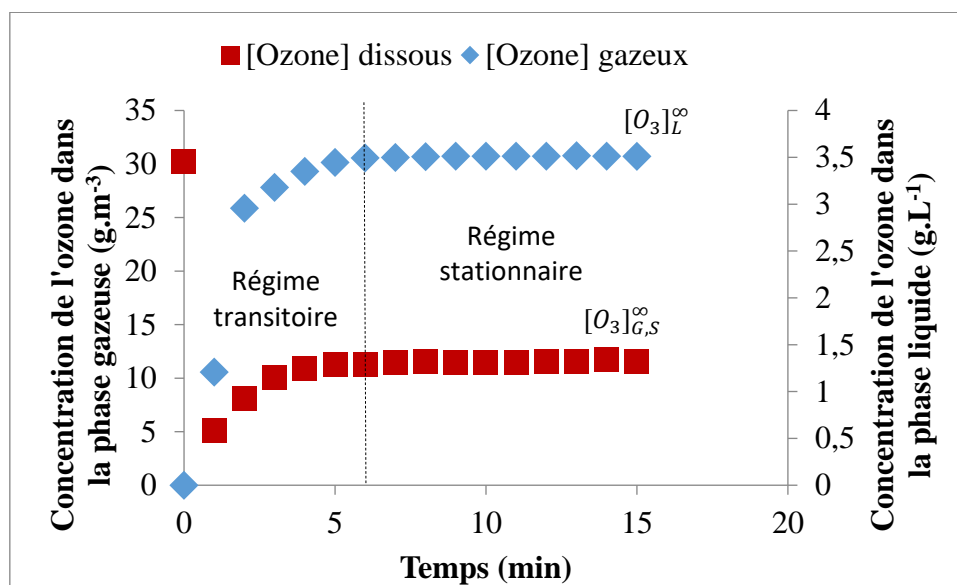
- une solution de 2,4-DMP ((50 ± 2) mg.L<sup>-1</sup>) préparée avec de l'eau ultra pure (Millipore Milli-Q UV)
- une solution réelle, l'eau usée prélevée en sortie de la station de Nailloux dopée avec du 2,4-DMP ((50 ± 2) mg.L<sup>-1</sup>) pour simuler les effluents industriels réels.

#### V-3-2-1. Etude de la décomposition de l'ozone dans l'eau

##### V-3-2-1-1. Détermination de la constante de vitesse de décomposition de l'ozone

Pour déterminer la constante de vitesse d'auto-décomposition de l'ozone  $k_c$ , 1 L d'eau ultra pure à pH 7 (tamponnée par du phosphate à 0,1 mol.L<sup>-1</sup>), est introduit dans le réacteur puis alimenté en continu par le gaz ozoné à un débit de 30 L.h<sup>-1</sup> et à une concentration de 30 g.m<sup>-3</sup>. Les concentrations de l'ozone dans la phase liquide et dans la phase gaz en sortie du réacteur sont suivies au cours du temps, jusqu'à stabilisation. Le suivi cinétique de la décomposition de l'ozone est réalisé par une prise d'échantillons toutes les minutes.

Une expérience de dissolution d’ozone dans de l’eau pure conduit typiquement aux profils de concentration à la sortie du gaz et dans la phase liquide comme représentée sur la **figure 31**. Deux parties sont distinguées : (i) un régime transitoire pendant lequel les concentrations en ozone augmentent progressivement au cours du temps ; la quantité d’ozone transférée de la phase gazeuse à la phase liquide est supérieure à la quantité d’ozone qui se décompose en phase liquide produisant ainsi une accumulation d’ozone dans le liquide et (ii) un état stationnaire au cours duquel les concentrations en ozone dans la solution et en sortie du réacteur sont stables ; on peut alors calculer la constante de décomposition  $k_c$  de l’ozone en faisant un bilan matière (Équations 20 et 21).



**Figure 31** : Profils typiques d’évolution de la concentration de l’ozone dans de l’eau pure (López-López *et al.*, 2007)

$$[O_3]_{G,E} \times Q_G = [O_3]_{G,S}^{\infty} \times Q_G + k_c \times [O_3]_L^{\infty} \times V_L \quad (\text{Eq 20})$$

$$k_c = \frac{Q_G ([O_3]_{G,E} - [O_3]_{G,S}^{\infty})}{[O_3]_L^{\infty} \times V_L} \quad (\text{Eq 21})$$

$V_L$  : volume de liquide dans le réacteur (m<sup>3</sup>)

$Q_G$  : débit volumique de gaz (m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>)

$[O_3]_{G,E}$  : concentration en ozone dans la phase gazeuse en entrée (g.m<sup>-3</sup>)

$[O_3]_{G,S}^{\infty}$  : concentration en ozone dans la phase gazeuse en sortie en régime stationnaire (g.m<sup>-3</sup>)

$[O_3]_L^{\infty}$  : concentration en ozone dissous dans la phase liquide en régime stationnaire (g.L<sup>-1</sup>)

#### V-3-2-1-2. Influence de l'ajout de charbon actif sur la décomposition de l'ozone

Pour ce test, le réacteur est préalablement rempli avec 1 L d'eau pure tamponnée à pH 7 par du phosphate à 0,1 M. Différentes masses de CA (1 - 2 - 4 g) y sont introduites. Le réacteur est ensuite alimenté par le gaz ozoné à un débit de 30 L.h<sup>-1</sup> et à une concentration de 30 g.m<sup>-3</sup>. L'agitation est mise simultanément en fonctionnement dès l'introduction du matériau. Des prélèvements sont effectués à des intervalles de temps réguliers et la concentration en ozone dissous dans chaque échantillon est déterminée immédiatement après leur prélèvement. La constante de vitesse de décomposition  $k_c$  de l'ozone est alors calculée.

Une expérience supplémentaire a été réalisée dans les mêmes conditions mais en absence de matériau pour déterminer la valeur de référence de  $k_c$ .

#### V-3-2-2. Ozonation du 2,4-DMP en l'absence et en présence de charbon actif

Un volume de 1 L de la solution de 2,4-DMP à 50 mg.L<sup>-1</sup> est introduit dans le réacteur à 25 °C, puis la concentration en ozone en entrée du réacteur est fixée à 10 g.m<sup>-3</sup> et le débit à 30 L.h<sup>-1</sup>. Le suivi cinétique de la dégradation du 2,4-DMP est réalisé par une prise d'échantillons à différents intervalles de temps. Lors de l'ozonation en présence de charbon actif, 5 g sont ajoutés dans le réacteur. Durant l'adsorption, 5 g de charbon sont également introduits dans le réacteur mais l'alimentation en gaz est nulle. Dans les expériences avec du tert-butanol (t-BuOH), celui-ci est ajouté dans la solution de 2,4-DMP en large excès ([t-BuOH] = 5 g.L<sup>-1</sup>) pour assurer sa fonction d'inhibiteur.

#### V-3-2-3. Traitement séquentiel : ozonation seule suivi de l'adsorption sur du charbon actif

L'étude du traitement séquentiel permet de mieux comprendre les mécanismes d'élimination des sous-produits d'oxydation et donc d'identifier l'origine de l'élimination du COT et donc le rôle du matériau lors du traitement simultané ozonation/adsorption. La démarche consiste dans une première étape d'ozonation sans matériau pour générer les sous-produits d'oxydation, suivie d'une deuxième étape d'adsorption sur le charbon actif. Dans ce cas, une fois la phase d'ozonation terminée, le flux gazeux d'ozone est arrêté, remplacé par un flux d'azote équivalent et le charbon actif est introduit seulement à ce moment-là dans le réacteur.

### V-3-3. Photocatalyse avec TiO<sub>2</sub>

#### V-3-3-1. Catalyseur en poudre

L'objectif de cette étude est de suivre la dégradation du 2,4-DMP par photocatalyse et de déterminer la masse optimale de catalyseur. L'expérience a été réalisée avec le réacteur batch R1 et la solution synthétique de 2,4-DMP.

1 L de solution de 2,4-DMP à 50 mg.L<sup>-1</sup> est introduit dans le réacteur. Après ajout de TiO<sub>2</sub>, des échantillons sont prélevés à intervalles de temps réguliers, filtrés, puis analysés par HPLC-UV. Une fois l'équilibre d'adsorption atteint, la lampe est allumée. Cet instant est pris comme le temps initial de la réaction de dégradation photocatalytique. Des prélèvements sont effectués, filtrés puis analysés par HPLC-UV et au COT-mètre.

#### V-3-3-2. Catalyseur supporté

##### V-3-3-2-1. Synthèse

Un matériau composite composé de fibres de charbon actif et de TiO<sub>2</sub> a été utilisé dans cette étude. Le dépôt de TiO<sub>2</sub> sur la fibre a été réalisé par la méthode Metal Organic CVD (MOCVD) par le Laboratoire Toulousain CIRIMAT (Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux) (**Maury et Duminica, 2010**) selon les 7 étapes suivantes :

- étape 1 : écoulement du fluide contenant le précurseur et du diazote (N<sub>2</sub>).
- étape 2 : réactions en phase gaz entre les deux fluides.
- étape 3 : adsorption sur le tissu de charbon actif, le substrat.
- étape 4 : nucléation et croissance du TiO<sub>2</sub>
- étape 5 : désorption des éléments résiduels
- étape 6 : évacuation de ces éléments
- étape 7 : diffusion du TiO<sub>2</sub> avec le charbon actif

Pour cette étude, les dépôts de TiO<sub>2</sub> ont été réalisés à partir du titane isopropoxyde (TTIP) à 600 °C sous un flux de N<sub>2</sub>. Les conditions ont été fixées de manière à obtenir un dépôt sous forme de colonnes et de structure en majorité anatase. Ce dépôt a été fait sur un seul côté du tissu, qui sera positionné en face de la source lumineuse (LED à 365 nm). Le dépôt a aussi été effectué dans les mêmes conditions sur 4 plaques de silicium de 1 cm<sup>2</sup>. La photographie MEB de ces matériaux avec dépôt de TiO<sub>2</sub> a été effectuée. Ces matériaux ont été ensuite pesés

(Balance de marque "Mettler Toledo" ; précision :  $\pm 0,0001$  g), la masse volumique du dépôt a été estimée à  $4 \text{ g cm}^{-3}$ .

#### V-3-3-2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Le MEB utilisé pour la caractérisation des échantillons est de type JEOL 7100F TTLS. Le principe repose sur le bombardement de l'échantillon à analyser par un faisceau électronique incident. L'interaction entre le faisceau électronique et l'échantillon génère des particules qui sont analysées par des détecteurs appropriés, détecteurs d'électrons spécifiques (secondaires, rétrodiffusés, parfois absorbés...), complétés par des détecteurs de photons, qui permettent de recueillir les signaux significatifs lors du balayage de la surface et de reconstruire une image point par point de la surface.

#### V-3-3-2-3. Dégradation du 2,4-DMP par photocatalyse avec le matériau composite $\text{TiO}_2/\text{ACF}$

Cette étude a été réalisée avec le dispositif à panneau de LED et le matériau composite  $\text{TiO}_2/\text{ACF}$ . La démarche est identique à celle utilisée pour la dégradation du 2,4-DMP sur le  $\text{TiO}_2$  en poudre. Seulement, dans ce cas, un réservoir intermédiaire alimente le réacteur contenant 0,1 g de catalyseur avec une pompe de débit  $480 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Deux approches ont été développées pour évaluer la performance de dégradation du 2,4-DMP dans le système photocatalytique.

Dans la première, un procédé simultané adsorption/photocatalyse sous irradiation UV a été réalisé. Pour cela, nous avons comparé les cinétiques d'adsorption et de dégradation du 2,4-DMP sur le matériau composite sans irradiation et avec irradiation UV avec des volumes de 100 mL et 250 mL de solution de 2,4-DMP à des concentrations variant de  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  à  $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .

La deuxième approche est un procédé séquentiel alternant une phase d'adsorption à l'obscurité jusqu'à l'équilibre ( $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) et une phase de photocatalyse sous irradiation UV. Dans ce cas, les expériences ont été réalisées avec 500 mL de solution de 2,4-DMP à des concentrations de  $80 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  et  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Les prélèvements ont été effectués directement dans le réservoir puis filtrés à  $45 \text{ }\mu\text{m}$  avant analyse par HPLC-UV.

Une étude préliminaire à faible concentration de 2,4-DMP a montré qu'une partie non négligeable s'adsorbait à l'intérieur du système, c'est-à-dire sur les parois du réacteur, du réservoir intermédiaire et des tuyaux. Un protocole spécifique a alors été mis en place, protocole

qui consiste à faire circuler la solution dans le système pendant 2 h puis de prendre comme concentration initiale la concentration à cet instant. Pour les expériences de plus de 8 h, le système a été mis hors tension durant la nuit pour continuer les expériences le lendemain.

#### **V-4. Conclusion partielle**

Cette deuxième partie a permis de décrire le matériel et la méthodologie utilisés pour atteindre les résultats. Les méthodes de préparation et de caractérisation des charbons actifs ont été présentées. A cet effet, plusieurs techniques de caractérisation ont été décrites : indice d'iode, surface spécifique BET, capacité d'adsorption du bleu de méthylène,  $pH_{PZC}$ , composition chimique. De même les protocoles expérimentaux adoptés pour l'adsorption et la dégradation du 2,4-DMP ont été exposés. Les principes de fonctionnement des différents appareils ayant servi aux mesures ont été décrits.



**TROISIÈME PARTIE :**  
**RÉSULTATS ET DISCUSSION**

## VI. ÉTUDE DES CONDITIONS DE PRÉPARATION DES CHARBONS ACTIFS

L'objectif de cette partie est de faire un criblage des facteurs afin d'identifier ceux qui peuvent avoir un effet sur le procédé de fabrication des charbons actifs. L'indice d'iode et la capacité d'adsorption du bleu de méthylène ont été choisis comme réponse. Le **tableau 15** donne les résultats obtenus pour chaque expérience réalisée.

**Tableau 15** : Plan d'expérimentation et réponses expérimentales

N° Exp	Matière Première	Produit chimique	Concen- tration (mol.L <sup>-1</sup> )	Temps d'imprégnation (h)	T de carbonisation (°C)	Temps de carbonisation (h)	Réponses	
							Indice d'iode (mg.g <sup>-1</sup> )	Capacité d'adsorption du bleu de méthylène (mg.g <sup>-1</sup> )
1	Ronier	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	3	24	600	3	<b>655,5</b>	<b>329,5</b>
2	Bambou	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	3	48	400	5	<b>627,7</b>	<b>474,7</b>
3	Bambou	NaOH	3	48	600	3	<b>173,7</b>	<b>129,7</b>
4	Ronier	NaOH	1	48	600	5	<b>132,6</b>	<b>103,8</b>
5	Bambou	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1	24	600	5	<b>112,1</b>	<b>127,5</b>
6	Ronier	NaOH	3	24	400	5	<b>302,5</b>	<b>166,4</b>
7	Ronier	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1	48	400	3	<b>425,8</b>	<b>269,1</b>
8	Bambou	NaOH	1	24	400	3	<b>240,9</b>	<b>163,1</b>

Les réponses montrent que le domaine expérimental choisi est sensible aux variations des différents facteurs retenus. Les écart-types sur les réponses sont assez élevés (128,3 mg.g<sup>-1</sup> et 214,9 mg.g<sup>-1</sup> respectivement pour la capacité d'adsorption du bleu de méthylène et l'indice d'iode). Le **tableau 16** donne les coefficients calculés en utilisant la régression linéaire du Solveur Excel.

**Tableau 16** : Estimations des différents coefficients

	<b>b<sub>0</sub></b>	<b>b<sub>1</sub></b>	<b>b<sub>2</sub></b>	<b>b<sub>3</sub></b>	<b>b<sub>4</sub></b>	<b>b<sub>5</sub></b>	<b>b<sub>6</sub></b>
<b>Indice d'iode</b>	333,8	45,2	121,4	106,0	6,1	-65,3	-40,1
<b>Capacité d'adsorption du BM</b>	220,4	-3,2	79,6	54,5	23,7	-47,7	-2,4

De l'analyse du tableau 16, il apparaît que les différents coefficients obtenus vont de -65,3 à 121,4 et de -47,7 à 79,6 respectivement pour l'indice d'iode et la capacité d'adsorption du bleu de méthylène. Après répétition de l'essai N°1, les erreurs expérimentales respectives

sont 57,15 (indice d'iode) et 34,6 (capacité d'adsorption du bleu de méthylène). Un coefficient est significatif si en valeur absolue, il est supérieur à deux fois l'erreur expérimentale (**Assidjo et al., 2005**). Ainsi seul l'agent d'activation influence les réponses. A partir des résultats, il ressort clairement que l'activation à l'acide orthophosphorique donne des valeurs d'indice d'iode et de capacité d'adsorption du bleu de méthylène plus élevées que l'activation à la soude. Cet agent chimique est connu comme le meilleur agent activateur. Il permet l'obtention de charbons actifs de bonnes qualités et développant des structures poreuses importantes avec de grandes surfaces spécifiques (**Kumar et Jena, 2016 ; 2017**).

## VII. CARACTÉRISATION DES CHARBONS ACTIFS

### VII-1. Indice d'iode et capacité d'adsorption du bleu de méthylène

De l'analyse du **tableau 15**, les valeurs d'indice d'iode obtenues étant supérieures à celles de la capacité d'adsorption du bleu de méthylène, les charbons actifs préparés sont essentiellement microporeux (**AWWA, 2010**). Les meilleurs résultats ont été obtenus avec les expériences 1 et 2 correspondant aux charbons actifs notés respectivement CAR et CAB. Ces matériaux ont été retenus pour la suite de cette étude et ont fait l'objet d'analyses plus poussées.

### VII-2. Analyse élémentaire

Le **tableau 17** donne la composition en C, H, et N des deux charbons actifs.

**Tableau 17** : Composition élémentaire des charbons actifs

Charbon actif	Composition (%)		
	C	H	N
CAR	65,78	1,04	0,44
CAB	52,42	1,36	0,56

Les résultats montrent que les charbons actifs préparés contiennent principalement du carbone avec de petites quantités d'hydrogène et d'azote. La teneur en hydrogène des charbons actifs (1,04 - 1,36 %) est supérieure à la valeur typique qui est de 0,5 % (**Bansal et Goyal, 2005**). Comparé à un charbon actif commercial PICA S23 (%C = 83,8), les charbons activés préparés contiennent une plus faible teneur en carbone (52,42 – 65,78 %) et une plus grande teneur en hydrogène et en azote (0,44 - 0,56 %). Ces valeurs sont en accord avec celles trouvées par certains auteurs qui varient de 42,2 à 72,4 % pour le carbone ; 1,6 à 7,1 % pour l'hydrogène et 0,1 à 1,4 pour l'azote (**Danish et Ahmad, 2018 ; Gueye et al., 2014 ; Smith et al., 2015 ; Kazmierczak-Razna et al., 2015 ; Kılıç et al., 2011**).

### VII-3. Propriétés texturales et chimiques des charbons actifs préparés

Les propriétés texturales et chimiques des charbons actifs préparés ont été comparées à celles d'autres charbons actifs faisant l'objet d'études comparables (**Tableau 18**). Les deux charbons actifs préparés sont micro-mésoporeux. Les volumes poreux sont du même ordre de grandeur que d'autres charbons actifs obtenus avec le même type de précurseur. Les valeurs de surfaces spécifiques BET obtenues sont  $888 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  et  $844 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ , donnant à ces adsorbants une perspective intéressante en terme de capacité d'adsorption. Ces valeurs avoisinent celles des charbons actifs commerciaux ( $500 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  à  $2000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ). Des valeurs équivalentes ont été trouvées pour les volumes mésoporeux ( $0,32 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ ) et microporeux ( $0,35 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ ) (**Danish et Ahmad, 2018 ; Danish et al., 2013 ; Ould-Idriss et al., 2011b**).

Comme il était prévisible, avec cette activation chimique acide, les charbons actifs CAR et CAB produits contiennent une grande quantité de groupes acides et aucun groupement basique. Ces groupes de surface acides sont probablement dus à des polyphosphates liés à la surface du charbon et à des groupes carboxyliques. En effet, l'acide orthophosphorique agit d'une part comme catalyseur en favorisant les réactions de clivage des liaisons, d'autre part en facilitant la réticulation via la cyclisation, la condensation et la formation de liaisons phosphate et polyphosphate (**Sych et al., 2012**). Les groupes carboxyliques et lactoniques prédominent à leur surface, avec de faibles valeurs de  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  comme cela a été observé dans d'autres études (**Sych et al., 2012 ; Ould-Idriss et al., 2011b ; Danish et al., 2013**). Les valeurs de  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  sont de 2,4 et 2,2 respectivement pour CAR et CAB. A un pH supérieur à ces valeurs, la surface du charbon actif est chargée négativement alors qu'elle est chargée positivement pour un pH plus faible que le  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ .

Tableau 18 : Caractéristiques des charbons actifs

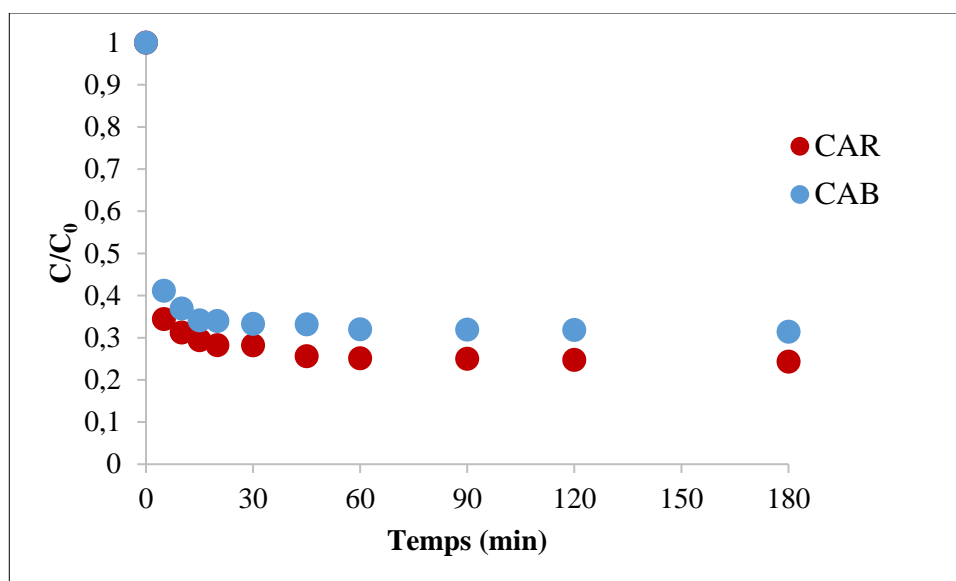
Charbons actifs	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> ) mi/me <sup>a</sup>	Groupe acide Car/Lac/Ph <sup>b</sup> (méq.g <sup>-1</sup> )	Groupe total acide/basique (méq.g <sup>-1</sup> )	pH <sub>PZC</sub>	Références	
Charbons actifs à base de résidus de bois	CAR	888	0,35/0,32	1,02/1,07/0,66	2,75/0,00	2,4	Cette étude
	CAB	844	0,35/0,16	1,02/1,07/0,69	2,78/0,00	2,2	
	P35	566	0,23/0,12	NC <sup>c</sup>	NC <sup>c</sup>	2,0	Ould-Idriss <i>et al.</i> , 2011b
	P55	904	0,33/0,68	NC <sup>c</sup>	NC <sup>c</sup>	2,0	
	AC- H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1038	0,34/0,18	NC <sup>c</sup>	NC <sup>c</sup>	2,05	
Charbons actifs commerciaux	PICA S23	1230	0,49/0,04	0,00/0,09/0,21	0,30/0,98	9,7	Mohamed <i>et al.</i> , 2011
	PICA L27	1860	0,77/0,48	NC <sup>c</sup>	1,85/0,59	6,2	Quesada- Peñate <i>et al.</i> , 2009
	MERCK 2514	980	0,37/0,20	0,035/0,015/0,16	0,22/0,46	8,9	Andriant- siferana <i>et al.</i> , 2013

<sup>a</sup>mi : microporeux, me : mésoporeux, <sup>b</sup>Car : carboxylique, Lac : lactonique, Ph : phénolique, <sup>c</sup>NC : non communiqué, <sup>d</sup>Volume poreux total

## VIII. ADSORPTION DU 2,4-DIMÉTHYLPHÉNOL SUR LES CHARBONS ACTIFS CAR ET CAB

### VIII-1. Étude cinétique

Les cinétiques d'adsorption vont dépendre de la concentration initiale et de la quantité de matériau adsorbant présent en solution. À partir de ces cinétiques, il est possible de déterminer le temps d'équilibre, de calculer le taux d'adsorption (critère d'efficacité de l'adsorbant) et d'avancer des hypothèses sur le mécanisme d'adsorption par identification de modèles cinétiques. La **figure 32** montre les cinétiques d'adsorption des deux charbons actifs, CAR et CAB, pour une concentration de 100 mg.L<sup>-1</sup> de 2,4-DMP.



**Figure 32** : Evolution de la concentration du 2,4-DMP en fonction du temps.  $[2,4\text{-DMP}]_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$  ;  $V = 500 \text{ mL}$  ;  $\text{pHi} = 5,3$  ;  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  ;  $m_{\text{CA}} = 0,5 \text{ g}$

Les courbes montrent une adsorption rapide durant les 15 premières minutes, ensuite une évolution lente pour atteindre l'équilibre au bout de 60 min de réaction. 75 % et 68 % de 2,4-DMP initial ont été éliminés respectivement par CAR et CAB. Cette rapidité est due à la disponibilité du nombre élevé de sites d'adsorption vacants sur la surface des charbons actifs au stade initial de l'adsorption et à la faible dimension des grains des charbons actifs ( $\leq 100 \mu\text{m}$ ) (Shi *et al.*, 2013 ; Kilic *et al.*, 2011). Cette première phase constitue l'essentiel du phénomène d'adsorption car la cinétique de fixation est limitée par la faible concentration résiduelle. Dans la seconde étape, l'occupation des sites profonds d'adsorption nécessite une diffusion de l'adsorbat au sein des micropores de l'adsorbant (Fayoud *et al.*, 2015). D'après certaines études, l'élimination des composés phénoliques par utilisation de charbon actif est d'environ 60 – 80 % dans la première heure de réaction, suivie d'une approche très lente pour atteindre une valeur maximale à l'équilibre (Ahmaruzzaman, 2008 ; Zogorski *et al.*, 1976). Ces données ont été modélisées en utilisant les équations du pseudo-premier et second ordre. Les coefficients de corrélation et les constantes cinétiques sont donnés dans le **tableau 19**.

**Tableau 19** : Constantes cinétiques des modèles du pseudo-premier et pseudo-second ordre

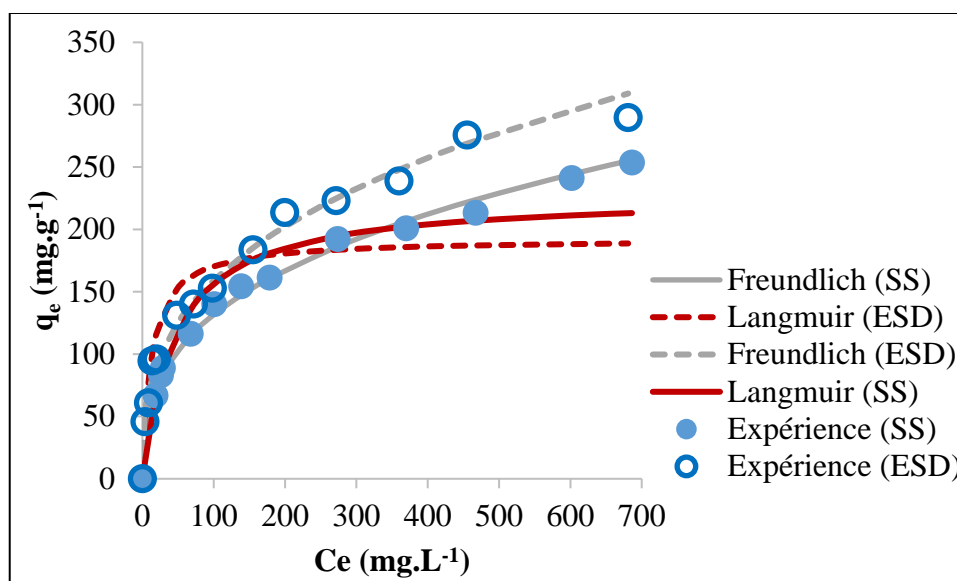
	Modèle du pseudo-premier ordre				Modèle du pseudo-second ordre			
	$R^2$	$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$q_e \text{ exp}$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	$q_e \text{ cal}$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	$R^2$	$k_2$ ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ )	$q_e \text{ exp}$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	$q_e \text{ cal}$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )
CAR	0,69	0,04	71	14	1	0,01	71	71,4
CAB	0,86	0,06	64	13	1	0,02	64	64,5

À partir de ces résultats on constate que, dans le cas de la cinétique du pseudo-premier ordre, la quantité adsorbée à l'équilibre, déterminée expérimentalement est différente de celle calculée. Par contre, la quantité adsorbée à l'équilibre, déterminée expérimentalement est plus proche de celle calculée en utilisant le modèle de la cinétique du pseudo-second ordre. Ce modèle représente mieux les données obtenues avec des coefficients de corrélation de 1. L'adsorption est donc contrôlée par la chimisorption (**Masomi *et al.*, 2014 ; Low *et al.*, 2000**).

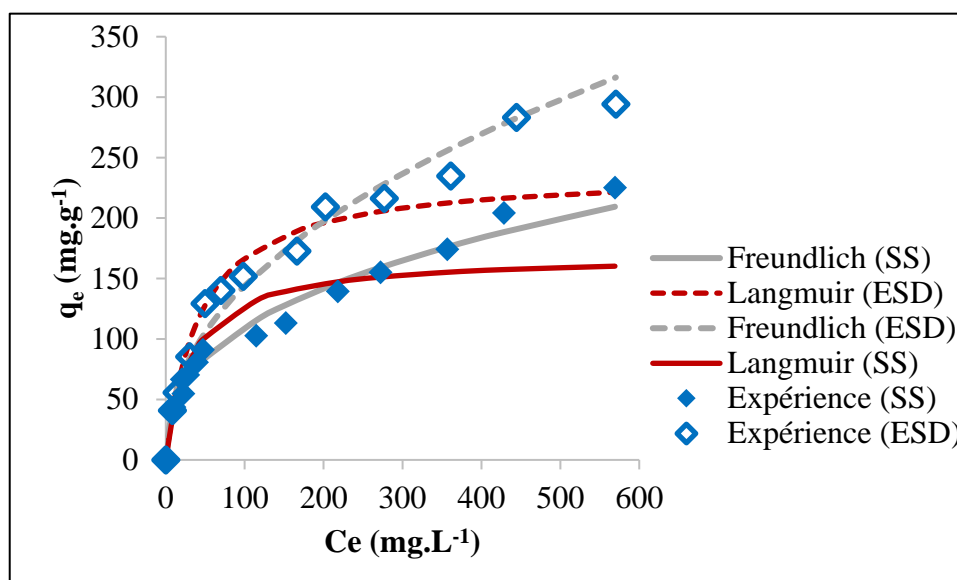
### **VIII-2. Isotherme d'adsorption du 2,4-DMP sur les charbons actifs CAR et CAB**

Concernant les propriétés d'adsorption, des expériences d'isothermes ont été réalisées avec la solution synthétique de 2,4-DMP et l'eau tertiaire de sortie de station d'épuration (appelée eau STEP) dopée avec le 2,4-DMP. L'isotherme d'adsorption est représentée par la courbe donnant la capacité d'adsorption à l'équilibre  $q_e$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) en fonction de la concentration à l'équilibre  $C_e$  ( $\text{mg.L}^{-1}$ ). La modélisation de ces données permet de mieux comprendre le phénomène d'adsorption. Deux modèles très utilisés dans la littérature ont été choisis : le modèle de Langmuir (basé entre autres sur l'hypothèse d'une adsorption monocouche en surface) et le modèle de Freundlich (qui est une loi en puissance et basé sur l'hypothèse d'une adsorption multicouche).

Les **figures 33 et 34** présentent les données expérimentales et les représentations des modèles de Langmuir et de Freundlich de chaque charbon actif pour la solution synthétique et l'eau STEP dopée respectivement.



**Figure 33 :** Données expérimentales et représentations des modèles des isothermes de Langmuir et de Freundlich pour CAR dans la solution synthétique (SS) et dans l'eau de STEP dopée (ESD) avec le 2,4-DMP,  $pH_i = 5,3$  pour SS et 8 pour ESD



**Figure 34 :** Données expérimentales et représentations des modèles des isothermes de Langmuir et de Freundlich pour CAB dans la solution synthétique (SS) et dans l'eau de STEP dopée (ESD) avec le 2,4-DMP,  $pH_i = 5,3$  pour SS et 8 pour ESD

Les valeurs de  $q_e$  augmentent avec l'augmentation de la concentration. En fait, l'augmentation de la concentration induit l'élévation de la force d'entraînement du gradient de concentration, donc l'augmentation de la diffusion des molécules de 2,4-DMP en solution à travers la surface des charbons actifs (Fayoud *et al.*, 2015 ; Deniz et Saygideger, 2010). De plus, il semble que la capacité d'adsorption du 2,4-DMP soit plus élevée en solution réelle qu'en solution synthétique. Il est possible que cette amélioration de la rétention du soluté soit due à des réactions avec de la matière organique adsorbée sur le charbon actif. Certains auteurs ont



déjà noté des phénomènes similaires (**Guillossou, 2019**). Une autre explication à ce phénomène pourrait venir du fait que l'eau usée utilisée dans cette étude contient des ions nitrites (**Tableau 11**). Patnaik et Khoury ont montré que le simple contact des ions nitrites avec les eaux usées phénoliques dans des conditions ambiantes, même à des concentrations traces, peut former des nitrophénols (**Patnaik et Khoury, 2004**). Cependant, il a été montré que l'adsorption des composés phénoliques diminue dans l'ordre suivant : nitrophénol > chlorophénol > aminophénol > crésol > phénol (**Adam et Al-Dujaili, 2008**). En effet, plus le groupement attracteur d'électron est élevé dans le cycle aromatique, plus la capacité d'adsorption des charbons actifs est grande. Les interactions électrostatiques et les liaisons hydrogènes entre la surface du charbon actif et les molécules de soluté expliquent ces données sur l'adsorption (**Adam et Al-Dujaili, 2008 ; Sunil et Jayant, 2013**). Plus le substituant attracteur d'électrons est élevé dans le cycle aromatique, plus la capacité d'adsorption du composé phénolique est grande (**Adam et Al-Dujaili, 2008**). De plus, les isothermes d'adsorption du 2,4-DMP dans la plage de concentration étudiée ne montrent pas de plateau à une concentration élevée à l'équilibre. Selon la classification IUPAC, ces isothermes peuvent être décrites, dans la gamme de concentrations étudiées, par une isotherme de type II. Cette isotherme est caractéristique de la plupart des charbons actifs à large distribution des pores, favorisant l'adsorption multicouche. Cela est confirmé par les valeurs des coefficients de corrélation  $R^2$  obtenus (**Tableau 20**). Ces valeurs montrent que, le modèle de Freundlich, typique des adsorptions multicouches, est mieux adapté aux données expérimentales, ce qui peut s'expliquer par la présence d'un important volume mésoporeux pour ces charbons actifs : plusieurs couches d'adsorbat peuvent se superposer à l'intérieur de ce type de pores.

**Tableau 20** : Coefficients de corrélation et constantes des modèles de Langmuir et de Freundlich des courbes isothermes avec les différents charbons actifs préparés

		Solution synthétique		Eau STEP dopée	
		CAR	CAB	CAR	CAB
Langmuir	$R^2$	0,96	0,93	0,91	0,98
	$K_L$ (L.mg <sup>-1</sup> )	0,02	0,03	0,08	0,02
	$q_m$ (mg.g <sup>-1</sup> )	227,3	169,5	192,3	238,1
Freundlich	$R^2$	0,99	0,98	0,98	0,97
	$K_F$ (mg.g <sup>-1</sup> (L.mg <sup>-1</sup> ) <sup>1/n</sup> )	26,8	19,7	32,3	17,9
	$n$	2,9	2,8	2,9	2,2

CAR et CAB montrent de bonnes capacités d'adsorption du 2,4-DMP, comparables à d'autres charbons actifs (**Tableau 21**). En ce qui concerne les constantes de Freundlich, plus la valeur de  $K_F$  est élevée plus la capacité d'adsorption est grande et plus la valeur de  $n$  est élevée, plus l'interaction entre l'adsorbant et l'adsorbat est forte (**Treybal, 1981**). Selon les auteurs, une bonne affinité adsorbat/adsorbant correspond à une valeur de  $n$  comprise entre 1 et 10 (**Kamaraj et al., 2015**), ou 2 et 10 (**Treybal, 1981, Hamdaouia et Naffrechoux, 2007**). Dans le cas du 2,4-DMP et les deux charbons actifs étudiés, les valeurs de  $n$  indiquent une adsorption favorable quel que soit le type d'eau utilisée. Dans les conditions de l'étude, les pH (5,3 et 8) sont inférieurs au pKa du 2,4-DMP (10,6) : la charge globale est positive car la molécule a tendance à retenir ses protons. Comme les  $pH_{PZC}$  (2,2 et 2,4) des charbons sont inférieurs aux pH de l'étude, la surface des charbons actifs est chargée négativement. Ces conditions vont donc favoriser l'adsorption de cette molécule.

Afin de comparer ces résultats à d'autres études, (i) les quantités adsorbées  $q_e$  pour deux concentrations à l'équilibre ( $C_e = 5$  et  $100$  mg.L<sup>-1</sup>), (ii) le modèle le plus adapté et (iii) les quantités adsorbées normalisées par rapport à la surface BET  $q_{e(BET)}$  pour les deux concentrations à l'équilibre sélectionnées ont été déterminés (**Tableau 21**). En accord avec les différents auteurs, le modèle de Freundlich représente correctement les données expérimentales pour les charbons actifs. Le modèle de Langmuir-Freundlich est plus adapté à l'adsorption sur des zéolithes en raison de leur structure poreuse très différente. Les performances plus médiocres de CAR et CAB en termes de quantités adsorbées à l'équilibre sont probablement dues à la présence de nombreuses fonctions acides à leur surface. Ces fonctions sont

généralement défavorables à l'adsorption des composés phénoliques. Elles ont tendance à attirer les molécules d'eau par les liaisons -H qui sont donc en concurrence avec les molécules ciblées. Ce phénomène est également accentué par l'absence de groupes basiques généralement favorables à l'adsorption de ce type de composé.

Comme cela est largement accepté, le mécanisme d'adsorption est basé sur les interactions de dispersion  $\pi$ - $\pi$  entre les électrons  $\pi$  du phénol et le charbon actif. La présence de groupes fonctionnels basiques a été considérée comme favorisant ces interactions (groupes fonctionnels riches en électrons  $\pi$ ). L'absence de fonctions oxygénées basiques à la surface des charbons actifs a donc tendance à désavantager ces interactions (**Moreno-Castilla, 2004**).

Les différences constatées au niveau des paramètres des modèles de Freundlich (**Tableau 21**) pourraient être dues aux caractéristiques des charbons (surface spécifique des charbons actifs commerciaux plus élevée), aux conditions opératoires utilisées ou à d'autres spécifications du CA (origine, procédé de fabrication). De plus, les CA commerciaux mentionnés dans cette étude ont été activés physiquement. Or, les résultats de **Labouyrie et al. (1997)** sur l'adsorption de paranitrophénol sur différents types de charbon actif ont montré qu'un adsorbant activé physiquement, présentant une distribution de la taille des pores avec une majorité de micropores, offre une meilleure capacité d'adsorption. Plus la surface d'adsorption est grande, plus la quantité de soluté adsorbé est importante.

CAR montre des capacités normalisées par rapport à la surface BET équivalentes à celles du charbon actif Picaflo HP :  $0,053 \text{ mg.m}^{-2}$  Vs  $0,055 \text{ mg.m}^{-2}$  et  $0,147 \text{ mg.m}^{-2}$  Vs  $0,144 \text{ mg.m}^{-2}$  pour respectivement une concentration initiale de  $5 \text{ mg.L}^{-1}$  et  $100 \text{ mg.L}^{-1}$ . Ainsi, le charbon actif à base de déchets de rônier (CAR) peut être un candidat intéressant en termes de capacités d'adsorption.

**Tableau 21 :** Capacités d'adsorption pour divers systèmes 2,4-DMP/adsorbants dans l'eau ultra pure

Adsorbants (référence)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Conditions opératoires	q <sub>e</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	Modèle approprié (R <sup>2</sup> , n, K <sub>F</sub> )	q <sub>e(BET)</sub> (mg.m <sup>-2</sup> )
CAR (cette étude)	888	C <sub>adsorbant</sub> = 1 g.L <sup>-1</sup> 0 < C <sub>0</sub> < 1000 mg.L <sup>-1</sup> T = 25 °C	47 <sup>a</sup>	Freundlich $q_e = 26,9 \times C_e^{0,35}$ R <sup>2</sup> = 0,99 n = 2,9 K <sub>F</sub> = 26,8	0,053 <sup>a</sup>
			131 <sup>b</sup>		0,147 <sup>b</sup>
CAB (cette étude)	844	C <sub>adsorbant</sub> = 1 g.L <sup>-1</sup> 0 < C <sub>0</sub> < 1000 mg.L <sup>-1</sup> T=25 °C	36 <sup>a</sup>	Freundlich $q_e = 19,7 \times C_e^{0,37}$ R <sup>2</sup> = 0,98 n = 2,8 K <sub>F</sub> = 19,7	0,043 <sup>a</sup>
			109 <sup>b</sup>		0,129 <sup>b</sup>
Charbon actif 1240 Ceca (Bourneuf <i>et al.</i> , 2016)	980	0,2 < C <sub>adsorbant</sub> < 8 g.L <sup>-1</sup> C <sub>0</sub> = 2 g.L <sup>-1</sup> T = 25 °C	125 <sup>a</sup>	Freundlich $q_e = 96,5 \times C_e^{0,16}$ R <sup>2</sup> = 0,99 n = 6,25 K <sub>F</sub> = 96,5	0,127 <sup>a</sup>
			200 <sup>b</sup>		0,204 <sup>b</sup>
Charbon actif picatif NC60 (Lesage, 2009)	1062	C <sub>adsorbant</sub> : NC <sup>c</sup> C <sub>0</sub> : NC <sup>c</sup> T = 20 °C	170 <sup>a</sup>	Freundlich $q_e = 0,14 \times C_e^{0,14}$ R <sup>2</sup> = 0,99 n = 7,14 K <sub>F</sub> = 154	0,160 <sup>a</sup>
			270 <sup>b</sup>		0,254 <sup>b</sup>
Carbon actif picaflo HP (Lesage, 2009)	1454	C <sub>adsorbant</sub> : NC <sup>c</sup> C <sub>0</sub> : NC <sup>c</sup> T = 20 °C	80 <sup>a</sup>	Freundlich $q_e = 0,05 \times C_e^{0,31}$ R <sup>2</sup> = 0,99 n = 3,22 K <sub>F</sub> = 49	0,055 <sup>a</sup>
			210 <sup>b</sup>		0,144 <sup>b</sup>
Faujasite-γ (Zéolithe) (Aboussaoud <i>et al.</i> , 2014)	608	1 < C <sub>adsorbant</sub> < 10 g.L <sup>-1</sup> C <sub>0</sub> = 240 mg.L <sup>-1</sup> T = 25 °C	15 <sup>a</sup>	Langmuir-Freundlich généralisé $q_e = 120 \times \frac{(0,050 \times C_e)^{2,00}}{1 + (0,050 \times C_e)^{2,00}}$ R <sup>2</sup> = 0,98 n = 0,5	0,002 <sup>a</sup>
			115 <sup>b</sup>		0,189 <sup>b</sup>
ZSM-5 (Zéolithe) (Aboussaoud <i>et al.</i> , 2014)	308	10 < C <sub>adsorbant</sub> < 210 g.L <sup>-1</sup> C <sub>0</sub> = 240 mg.L <sup>-1</sup> T = 25 °C	1,3 <sup>a</sup>	Langmuir-Freundlich généralisé $q_e = 2,8 \times \frac{(0,096 \times C_e)^{0,23}}{1 + (0,096 \times C_e)^{0,23}}$ R <sup>2</sup> = 0,99 n = 4,35	0,004 <sup>a</sup>
			1,7 <sup>b</sup>		0,005 <sup>b</sup>
Mordenite (Zéolithe) (Aboussaoud <i>et al.</i> , 2014)	509	4 < C <sub>adsorbant</sub> < 13 g.L <sup>-1</sup> C <sub>0</sub> = 240 mg.L <sup>-1</sup> T = 25 °C	17 <sup>a</sup>	Langmuir-Freundlich généralisé $q_e = 67,4 \times \frac{(0,012 \times C_e)^{0,38}}{1 + (0,012 \times C_e)^{0,38}}$ R <sup>2</sup> = 0,98 n = 2,63	0,033 <sup>a</sup>
			35 <sup>b</sup>		0,068 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Pour C<sub>e</sub> = 5 mg.L<sup>-1</sup>, <sup>b</sup> Pour C<sub>e</sub> = 100 mg.L<sup>-1</sup>, <sup>c</sup> Non Communiqué

#### VIII-4. Conclusion partielle

Cette étude nous a permis de préparer et de caractériser des charbons actifs issus de déchets agricoles. La technique de préparation de ces charbons actifs a montré que seul l'agent d'activation a un effet sur leurs capacités d'adsorption. Une étude plus poussée sur l'adsorption du 2,4-diméthylphénol (2,4-DMP) a été réalisée pour deux charbons actifs présentant les meilleurs indices d'iode et capacités d'adsorption du bleu de méthylène. Les résultats ont montré que ces charbons actifs possèdent des capacités d'adsorption inférieures à celles des charbons actifs commerciaux mais tout à fait comparable si on les ramène à la surface BET. Ensuite, une étude complète a été suivie dans des conditions proches de la réalité en remplaçant l'eau distillée par de l'eau de sortie d'une station d'épuration des eaux usées de la ville de Nailloux (Occitane, France). Ces matériaux synthétisés présentent d'excellentes performances pour éliminer le 2,4-DMP dans un effluent réel. Le charbon actif CAR ayant présenté les résultats les plus intéressants a été sélectionné pour la suite de l'étude.

Cependant, dans un contexte industriel, même si l'adsorption est efficace en tant que traitement tertiaire, rapidement, le matériau peut être colonisé par des bactéries ou des micro-organismes : un couplage avec un autre procédé peut alors présenter un intérêt. Dans la suite de cette étude, un couplage avec l'ozonation puis avec la photocatalyse avec  $\text{TiO}_2$  sera effectué.

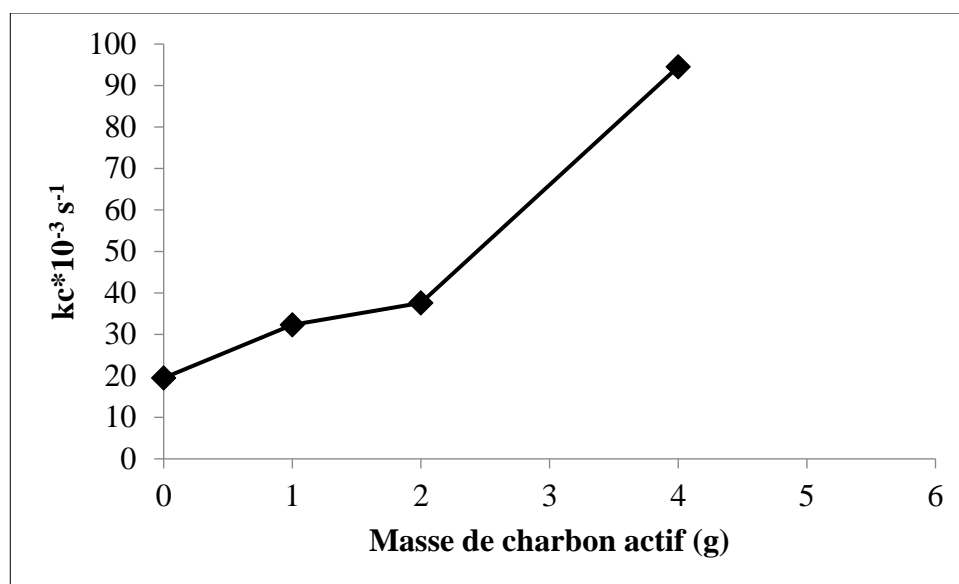
### IX. ÉLIMINATION DU 2,4-DIMÉTHYLPHÉNOL PAR L'OZONE EN PRÉSENCE DU CHARBON ACTIF CAR

L'objectif de cette partie est de montrer que la présence de CAR peut favoriser l'ozonation par voie indirecte. Pour ce faire, nous avons dans un premier temps, testé la capacité de CAR à décomposer l'ozone en des radicaux hydroxyles ; ensuite, comparé les performances de l'ozone moléculaire et de l'ozone en présence de CAR. Enfin, nous avons modélisé l'ozonation du 2,4-DMP en présence de CAR afin de déterminer les constantes cinétiques.

#### IX-1. Aptitude du CAR à décomposer l'ozone en radicaux

L'efficacité du charbon actif pour la décomposition de l'ozone a été testée. Pour ce faire, la cinétique de décomposition de l'ozone a été suivie et les constantes de vitesse en absence et en présence de CAR ont été calculées à partir de l'équation 23.

La **figure 35** donne l'évolution de la constante de décomposition de l'ozone en fonction de la masse de charbon actif.



**Figure 35** : Evolution de la constante de décomposition de l'ozone en fonction de la masse de charbon actif. pH = 7 ;  $[\text{O}_3]_{\text{G,E}} = 30 \text{ g.m}^{-3}$  ;  $Q_G = 30 \text{ L.h}^{-1}$

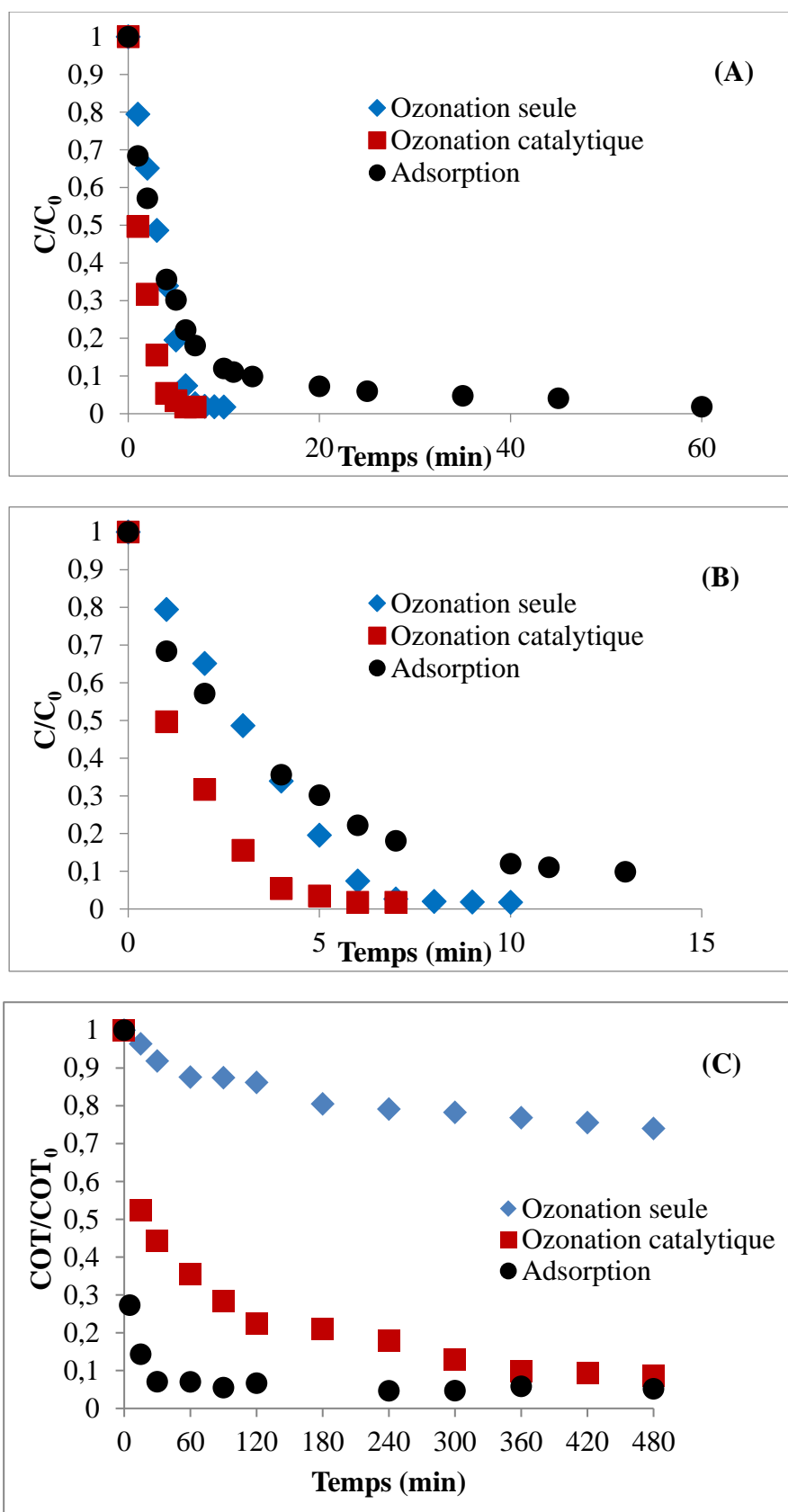
L'augmentation de la masse de charbon entraîne une augmentation du taux de décomposition de l'ozone. La valeur de  $k_c$  obtenue en absence de CA est de  $19,5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Cette valeur est du même ordre de grandeur que celles obtenues par **Merle, (2009) et Aboussaoud, (2014)** pour la même valeur de pH. Lorsque la dose de charbon actif augmente, le nombre de sites disponibles à la surface du charbon actif augmente, favorisant l'accélération de la vitesse de décomposition de l'ozone. Il a été montré que, les électrons  $\pi$  délocalisés et les groupes oxygénés du charbon actif réduisent les molécules d'ozone en radicaux  $\text{HO}^\bullet$  et en peroxyde d'hydrogène (**Gümüs et Akbal, 2017 ; Rivera-Utrilla et Sanchez-Polo, 2002 ; Pocostales et al., 2010 ; Liu et al., 2009**) qui agissent comme initiateurs de la décomposition de l'ozone. Le charbon actif favorise également l'adsorption de  $\text{HO}^\bullet$  sur la surface, ce qui accélère l'initiation de la décomposition de l'ozone (**Gümüs et Akbal, 2017 ; Xing et al., 2014**).

Les valeurs des constantes cinétiques obtenues en ajoutant du charbon actif sont comprises entre  $32,3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  et  $94,5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  pour des masses allant de 1 à 4 g. La comparaison entre ces valeurs et la valeur de référence montre que la présence de charbon actif augmente la cinétique de décomposition de l'ozone dans l'eau. Ceci confirme l'existence d'une interaction entre le charbon actif et l'ozone. **Merle et al., (2009)** ont montré que pour un ajout de  $10 \text{ g.L}^{-1}$  de charbon actif commercial (PICA S-23), la constante de décomposition est multipliée par 5 ; elle est multipliée par 7,3 en utilisant le charbon actif F-22 et par 15,9 avec le charbon actif L-27. A pH 2, **Reungoat, (2007)** a montré qu'une concentration de  $1 \text{ g.L}^{-1}$  de charbon actif L-27 augmente d'un facteur 100 la constante de décomposition de l'ozone.

## **IX-2. Élimination du 2,4-DMP : ozonation seule et ozonation en présence de charbon actif**

### **IX-2-1. Ozonation du 2,4-DMP avec et sans CAR**

Dans cette partie, l'élimination du 2,4-DMP a été suivie en fonction du temps lors de l'ozonation seule et de l'ozonation en présence de charbon actif (ozonation catalytique). L'étude de l'adsorption a été réalisée dans les mêmes conditions que l'ozonation seule et l'ozonation catalytique. Cette étude a été réalisée avec le charbon actif à base de rônier (CAR) et les résultats obtenus pour l'ozonation seule et l'ozonation catalytique de la solution synthétique sont montrés sur les **figures 36 (A) et 36 (C)**. La **figure 36 (B)** donne un agrandissement des résultats de l'élimination du 2,4-DMP durant les 14 premières minutes. Des résultats intéressants en termes d'adsorption du 2,4-DMP ont été obtenus. Environ 98 % du 2,4-DMP a été éliminé après 1 heure de réaction et on observe 93,8 % d'élimination du COT après 8 heures (seule la molécule de 2,4-DMP a été prise en compte dans le COT).

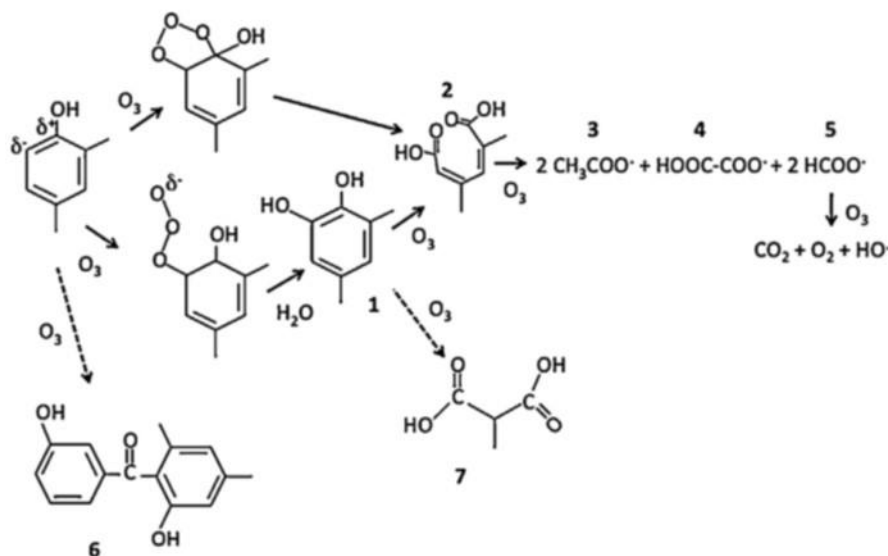


**Figure 36 :** Evolution de la concentration du 2,4-DMP (A, B) et du COT (C) en fonction du temps.  $[2,4\text{-DMP}]_0 = 50 \text{ mg.L}^{-1}$  ;  $\text{pHi} = 5,3$  ;  $\text{COT}_0 = 39 \text{ mg.L}^{-1}$  ;  $T = 25 \text{ C}$  ;  $[\text{CAR}] = 5 \text{ g.L}^{-1}$  ;  $[\text{O}_3]_{\text{G,E}} = 30 \text{ g.m}^{-3}$  ;  $Q_G = 30 \text{ L.h}^{-1}$



Le 2,4-DMP a été totalement éliminé après 10 min d'ozonation, même en absence de catalyseur dans la solution. D'autres travaux ont montré la même élimination rapide du 2,4-DMP par ozonation seule, même avec des concentrations différentes (**Vittenet et al., 2015 ; Aboussaoud et al., 2014 ; Trapido et al., 1998**). Le taux d'élimination élevé du 2,4-DMP par l'ozone et la valeur élevée de la constante de vitesse cinétique  $k_{O_3-DMP} = 9,9.10^4 \text{ L.mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (**Gurol et Nejounain, 1954**) sont liés à l'affinité de l'ozone pour le 2,4-DMP. En effet, le 2,4-DMP présente une densité électronique élevée grâce à sa structure aromatique et à ses doubles liaisons, ainsi qu'au groupe donneur d'électrons (-OH). L'ozone, qui est un agent électrophile, réagit fortement avec ce type de molécule : son attaque électrophile ouvre les cycles aromatiques, conduisant à la formation des acides carboxyliques (**Figure 37**) (**Aboussaoud et al., 2014 ; Vittenet et al., 2014 ; Trapido et al., 1998**). On note une acidification du milieu, le pH diminuant respectivement de 5,3 à 3,1 et de 5,3 à 1,7 pour l'ozonation seule et l'ozonation en présence de CAR, confirmant la génération d'espèces encore plus acides avec ce charbon actif.

L'analyse des résultats relatifs au COT montre que le niveau de cette grandeur reste assez élevé pour l'ozonation seule (74,0 % après 480 min). De plus, après 3 h d'ozonation, on observe une cinétique de dégradation très lente. Cela montre que les sous-produits de dégradation du 2,4-DMP sont difficiles à éliminer par l'ozone. Ainsi, malgré une bonne efficacité pour l'élimination du 2,4-DMP, le procédé d'ozonation seule n'a pas de résultats satisfaisants en termes de minéralisation de la solution. L'apport de charbon actif est surtout intéressant lorsqu'on considère le COT et donc les sous-produits de la réaction d'oxydation. En effet, on peut voir sur la **figure 36 (C)** que seul 26 % du COT est éliminé lors de l'ozonation seule, tandis que 91 % du COT est éliminé en présence de 5 g.L<sup>-1</sup> de CAR (après 8 h de réaction).



**Figure 37** : Mécanisme d'ozonation du 2,4-DMP et formation de sous-produits : (1) – 3,5-Dimethylcatechol ; (2) – Acide (2Z,4Z)-2,4-Dimethylhexa-2,4-Dienedioïque ; (3) – Acide acétique ; (4) - Acide oxalique ; (5) – Acide formique ; (6) – C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> ; (7) – Acide 2-methylpropanedioïque (**Vittenet et al., 2015**)

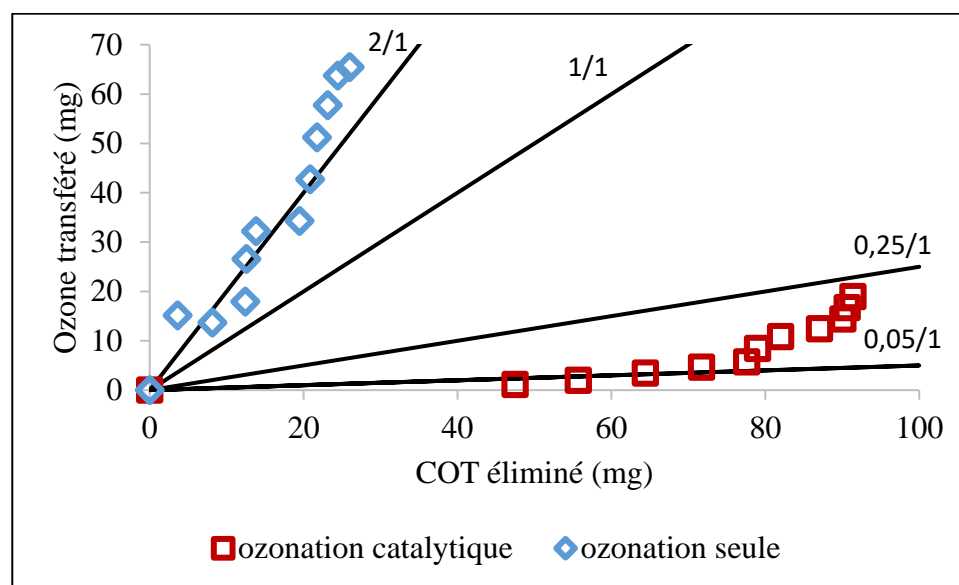
Cette efficacité avec le charbon pourrait s'expliquer par l'addition et/ou la combinaison de plusieurs phénomènes :

- ❖ la diminution des concentrations des espèces organiques peut s'expliquer par la rétention des molécules (2,4-DMP et certains sous-produits) par adsorption. En effet, comme le montre la figure 36 (A), le 2,4-DMP peut être éliminé par adsorption dans ce réacteur avec un bon rendement (98 %). Cependant, il est peu probable que tous les sous-produits d'oxydation de type acide carboxylique soient adsorbés. En effet, des études antérieures ont montré que les sous-produits d'ozonation du 2,4-DMP sont principalement de l'acide acétique, de l'acide formique et de l'acide oxalique (**Vittenet et al., 2015**). Ces molécules polaires sont connues pour être difficilement adsorbables par les charbons actifs, sauf dans le cas d'utilisation de très larges quantités de charbon actif ou avec des matériaux échangeurs d'ions (**Yousuf et al., 2016 ; López-Garzón et Straathof, 2014**). Ainsi, même si l'adsorption joue un rôle important dans la réduction du COT, d'autres phénomènes existent également.
- ❖ la deuxième explication est une dégradation des molécules par voie radicalaire. En effet, nous avons démontré que l'ozone moléculaire génère des radicaux libres au contact du CAR. Comme ses espèces sont beaucoup plus réactives que l'ozone et non sélectives, elles sont capables d'attaquer les composés réfractaires à l'ozone moléculaire (**Merle et**

*al.*, 2010 ; Gümüs et Akbal, 2017 ; Guzman-Perez *et al.*, 2011 ; Reungoat *et al.*, 2007 ; Zaviska *et al.*, 2009).

### IX-2-2. Consommation d'ozone

Un bilan massique sur l'ozone en phase gazeuse entre l'entrée et la sortie du réacteur a permis d'évaluer la quantité d'ozone consommée. La **figure 38** présente la consommation d'ozone observée en fonction du COT éliminé lors de l'ozonation seule et de l'ozonation catalytique. Pour évaluer la consommation d'ozone, des droites représentant le rapport ozone transféré/COT éliminé ont été tracées. La consommation théorique, d'après la stœchiométrie, devrait être 1 mg d'ozone par mg de COT éliminé (Merle, 2009).



**Figure 38** : Consommation d'ozone en fonction du COT éliminée lors de l'ozonation seule du 2,4-DMP (◇) et de l'ozonation du 2,4-DMP en présence de CAR (□).  $COT_0 = 39 \text{ mg.L}^{-1}$  ;  $pHi = 5,3$  ;  $T = 25 \text{ °C}$  ;  $[CAR] = 5 \text{ g.L}^{-1}$  ;  $[O_3]_{G,E} = 30 \text{ g.m}^{-3}$  ;  $Q_G = 30 \text{ L.h}^{-1}$

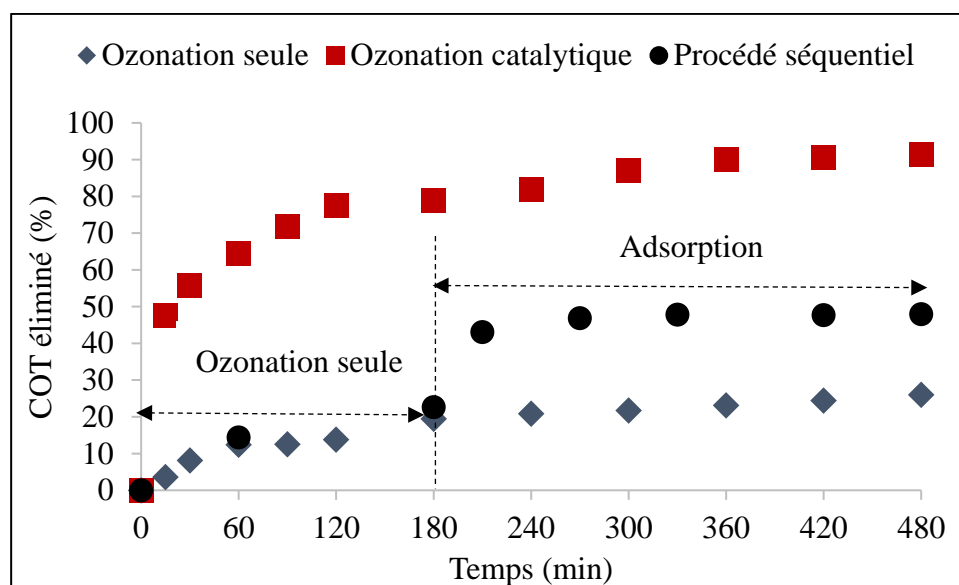
La consommation d'ozone lors de l'ozonation seule du 2,4-DMP est de 2 mg d'ozone transféré pour 1 mg de COT éliminé. Une partie de l'ozone s'est soit décomposée en oxygène, soit recombinée avec d'autres espèces radicalaires (Merle, 2009). L'ajout de CAR réduit cette consommation à 0,05 mg d'ozone transféré pour 1 mg de COT éliminé en début de la réaction. Ensuite cette consommation augmente pour atteindre 0,25 mg à la fin de la réaction. Ces résultats montrent qu'il se pourrait que le 2,4-DMP et ses sous-produits d'oxydation s'adsorbent sur le charbon actif. Merle, (2009) a trouvé que l'ajout d'une concentration de  $1 \text{ g.L}^{-1}$  de charbon actif commercial (F-22), lors de l'ozonation du nitrobenzène réduisait la consommation d'ozone de 1,5 mg à 0,25 mg d'ozone transféré pour 1 mg de DCO éliminée.

La présence de CAR permet donc de consommer moins d’ozone que lors de l’ozonation seule.

### IX-2-3. Procédé séquentiel : ozonation seule suivie de l’adsorption

La minéralisation totale de la pollution n’étant pas obtenue lors de l’ozonation en présence de CAR, nous avons voulu tester un autre procédé utilisant l’ozone et l’adsorption sur charbon actif en étapes successives : ozonation puis introduction du charbon. Il se peut que certaines catégories de sous-produits soient réfractaires à l’ozone mais adsorbables par le matériau ou encore non réfractaires à l’ozone et non adsorbables.

Une expérience en présence d’ozone seul a été réalisée pendant 3 h, ensuite l’ozone a été remplacé par un courant d’azote. L’ozone dissous résiduel a été dégazé par de l’azote à un débit de  $30 \text{ L.h}^{-1}$  durant 30 min avant d’ajouter le charbon actif. Le taux d’élimination du COT au cours du temps a été suivi et comparé à celui obtenu lors du traitement simultané (ozonation catalytique) et de l’ozonation seule. La **figure 39** présente les différents résultats obtenus.



**Figure 39 :** Taux de COT éliminé au cours du temps.  $\text{COT}_0 = 39 \text{ mg.L}^{-1}$  ;  $V = 1 \text{ L}$  ;  $\text{pH}_i = 5,3$  ;  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  ;  $[\text{O}_3]_{\text{G,E}} = 10 \text{ g.m}^{-3}$  ;  $Q_G = 30 \text{ L.h}^{-1}$  ;  $m_{\text{CA}} = 5 \text{ g}$

Après les 3 h d’ozonation seule, il reste plus de 74 % de COT en solution. L’ajout de charbon actif permet d’éliminer seulement 48 % du COT. Ce résultat est certes meilleur que celui de l’ozonation seule, mais il est loin de concurrencer l’ozonation catalytique. On observe une cinétique d’adsorption lente pour atteindre l’équilibre au bout 150 min, avec un taux d’adsorption du COT de 33 %. Cela montre que seulement une partie des sous-produits est adsorbable. Il est possible que les groupes fonctionnels à la surface du charbon actif contenant

de l'oxygène favorisent l'adsorption de l'eau sur le charbon actif, ce qui entraverait l'adsorption des micropolluants par un effet de compétition (Li *et al.*, 2002). De plus, une étude menée par Yousuf *et al.*, (2016) a montré que la capacité d'adsorption des charbons actifs est plus élevée dans les systèmes monomoléculaires acides que dans les systèmes polymoléculaires acides, du fait de l'adsorption compétitive entre les molécules présentes dans la solution.

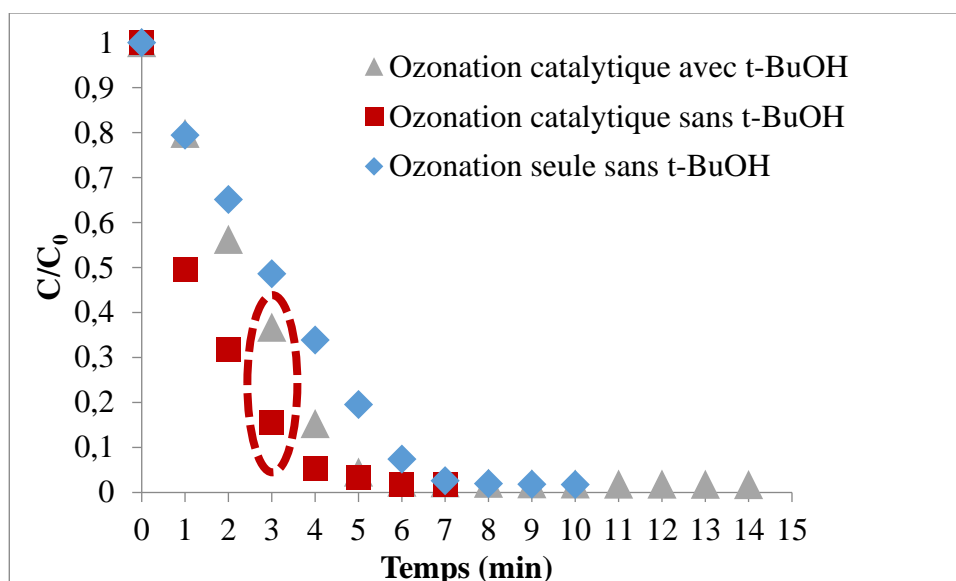
Étant donné les meilleurs résultats de l'ozonation catalytique, l'étude se poursuivra avec ce procédé.

### **IX-3. Mise en évidence du mécanisme réactionnel de l'ozonation catalytique du 2,4-DMP avec CAR**

#### **IX-3-1. Influence du tert-butanol sur l'élimination du 2,4-DMP par ozonation catalytique**

Le tert-butanol (t-BuOH) est un composé qui réagit spontanément avec les radicaux hydroxyles, avec une cinétique de  $6.10^8 \text{ L.mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (Buxton *et al.*, 1988) alors qu'il ne réagit quasiment pas avec l'ozone moléculaire ( $3.10^{-3} \text{ L.mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) (Hoigné et Bader, 1983)). D'autre part, le t-BuOH ne s'adsorbe quasiment pas sur les charbons actifs (Alvarez *et al.*, 2006). Ainsi, il est d'usage de se servir de cette molécule comme un piège à radicaux (Aboussaoud *et al.*, 2014 ; Alvarez *et al.*, 2006) qui va inhiber la voie radicalaire de l'oxydation du 2,4-DMP.

Le tert-butanol est introduit en excès ( $5 \text{ g.L}^{-1}$ ) dans la solution de 2,4-DMP et un nouveau test d'ozonation en présence de CAR est réalisé (He *et al.*, 2008). L'expérience est menée à un pH acide afin de s'affranchir de la décomposition de l'ozone en radicaux qui aurait eu lieu à un pH plus élevé. La **figure 40** illustre les résultats obtenus.



**Figure 40** : Evolution de la concentration du 2,4-DMP en fonction du temps.  
 $[2,4\text{-DMP}]_0 = 50 \text{ mg.L}^{-1}$  ;  $[t\text{-BuOH}] = 5 \text{ g.L}^{-1}$ ,  $\text{pHi} = 5,3$  ;  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  ;  $[\text{CAR}] = 5 \text{ g.L}^{-1}$

Notons que le COT n'a pas été mesuré au cours de cette expérience, car le t-BuOH était présent à une concentration trop élevée, ce qui a rendu les variations du COT insignifiantes. En présence de t-BuOH, une élimination complète du 2,4-DMP a été obtenue après 14 min d'ozonation, alors qu'il ne faut que 7 min lors d'une ozonation catalytique sans t-BuOH. Cela confirme qu'il existe un mécanisme moléculaire à ce pH acide ( $\text{pHi} = 5,3$ ) puisque tout le 2,4-DMP est éliminé. Néanmoins, la cinétique de réaction d'ozonation catalytique en présence de t-BuOH est beaucoup plus lente, en particulier au début de la réaction. Après 3 min, seulement 63,3 % du 2,4-DMP est éliminé, contre 84,5 % sans t-BuOH. Les temps de demi-réaction (temps au bout duquel le 2,4-DMP diminue de moitié :  $t_{1/2} = 1 \text{ min}$  sans t-BuOH et 2,5 min avec t-BuOH) confirment que la voie radicalaire existe effectivement.

Les réactions radicalaires peuvent avoir lieu dans la phase liquide ou à la surface du charbon actif. Dans le premier cas, celles-ci peuvent se produire si les radicaux générés à la surface du solide ont une durée de vie suffisante pour pouvoir diffuser dans la phase liquide (**Guzman-Perez et al., 2011**). Dans le second cas, les réactions se produisent dans la phase adsorbée, près des sites de décomposition de l'ozone. Notre charbon actif semble décomposer l'ozone en radicaux libres étant donné qu'une oxydation radicalaire se produit. Il est très probable que les groupes acides à la surface du matériau soient à l'origine de cette décomposition. En effet, le  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  de notre charbon actif (2,4) étant inférieur au pH de l'eau (5,3), les fonctions acides sont présentes sous forme dissociée et cette forme déprotonée peut réagir avec l'ozone. Plusieurs auteurs ont montré que l'interaction entre l'ozone et les acides de surface sous forme déprotonée pouvait interagir avec l'ozone pour conduire à la formation de

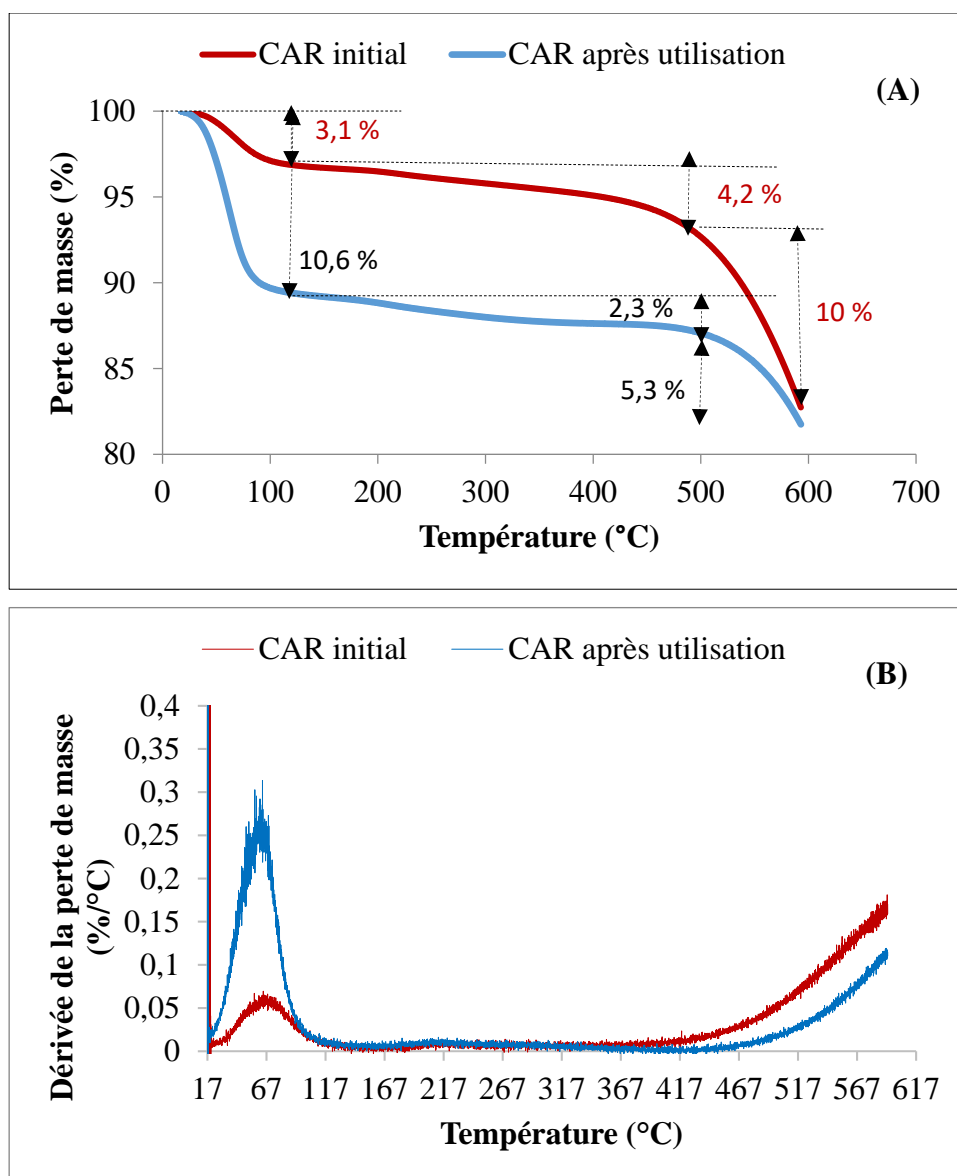
radicaux libres hautement réactifs tels que  $O_2^-$  et  $O_3^-$ , promoteurs de la réaction en chaîne à la surface du charbon (Valdés et Zaror, 2006 ; Reungoat *et al.*, 2007 ; Nawrocki, 2013).

Il est donc probable que 4 mécanismes soient responsables du bon fonctionnement de la minéralisation par ozonation en présence de CAR : oxydation moléculaire et oxydation radicalaire en phase homogène, adsorption et oxydation radicalaire en phase adsorbée.

### **IX-3-2. Analyse ATG du CAR après ozonation catalytique du 2,4-DMP**

Le mécanisme radicalaire a été démontré mais il est fort probable qu'il y ait aussi un phénomène d'adsorption qui s'y ajoute. Pour vérifier l'hypothèse éventuelle de l'adsorption des sous-produits sur le CA, une analyse ATG a été effectuée sur le charbon avant et après ozonation. Cette technique permet d'avoir une idée de la masse de polluant présente à la surface des charbons actifs.

Les thermogrammes du charbon avant et après utilisation sont présentés sur la **figure 41 (A)**.



**Figure 41 :** Thermogrammes (A) et courbes de dérivée de la perte de masse (B) de CAR avant et après utilisation

On distingue trois phases sur les thermogrammes de CAR avant et après ozonation. Les différences dans la phase initiale du processus (températures jusqu'à 120 °C) résultent de quantités différentes du taux d'humidité et des matières volatiles. Il est possible que des sous-produits soient présents (légers acides carboxyliques). Les pics observés sur la courbe de dérivée de la perte de masse (**Figure 41 (B)**) sont dus à l'humidité. Dans de nombreux cas, la masse de l'échantillon diminue légèrement pendant les premières minutes de mesure jusqu'à des températures inférieures à 150 °C (**Magdziarz and Wilk, 2013 ; Krahnstöver et al., 2016**). Des diminutions sont observées dans la plage de température de 120 °C à 500 °C. Dans cette région, la perte de masse peut être expliquée par l'oxydation et par l'élimination des matières volatiles. Plusieurs auteurs ont trouvé que la perte de masse à des températures inférieures à



500 °C correspond à la décomposition des groupements acides carboxyliques (Valdés *et al.*, 2002 ; Figueiredo *et al.*, 1999 ; De la Puente *et al.*, 1997 ; Zielke *et al.*, 1996 ; Zhuang *et al.*, 1994 ; Otake et Jenkins, 1993). Le CAR ne possède initialement que des groupes acides. La diminution de la perte de masse après traitement dans cette région (4,2 % pour CAR initial à 2,3 % après ozonation) montre que, les fonctions de surface sont impliquées dans la réaction d'oxydation du 2,4-DMP. Sur les courbes de dérivée de la perte de masse (Figure 41 (B)), entre 120 °C et 400 °C, aucune différence n'est observée entre le charbon avant et après ozonation. L'absence de pic montre qu'aucun composé n'est désorbé dans cette plage de température. Il se pourrait que, lors du traitement par le procédé d'ozonation en présence du CAR, le 2,4-DMP adsorbé ait été par la suite dégradé.

La troisième phase marquée par une diminution brutale de la masse à partir de 500 °C est provoquée par l'oxydation du charbon après l'élimination des substances volatiles (Magdziarz et Wilk, 2013 ; Su *et al.*, 2013 ; Krahnstöver *et al.*, 2016 ; Marsh et Rodriguez Reinoso, 2006 ; Lin *et al.*, 2015). Figueiredo *et al.*, (1999) attribuent la perte de masse pour une température supérieure à 500 °C à la fois au CO<sub>2</sub> provenant de la décomposition des groupements acides de type lactone et au CO formé lors de la décomposition de groupements oxygénés tels que les groupements carbonyles et phénoliques (Cagnon *et al.*, 2005). La grande différence dans la perte de masse entre le charbon actif initial (10 %) et le charbon actif après le traitement (5,3 %) montre que, c'est la surface externe du CAR qui est impliquée dans la réaction de la génération de radicaux HO<sup>•</sup> avec l'ozone.

#### IX-4. Modélisation de l'ozonation du 2,4-DMP en présence de CAR

Pour mieux comprendre les mécanismes impliqués et comparer les procédés d'adsorption et d'ozonation dans les mêmes conditions, une étude cinétique a été réalisée sur les 5 premières minutes. Pour les réactions d'ozonation (directe avec O<sub>3</sub> ou indirecte avec HO<sup>•</sup>), il est généralement admis que la cinétique est correctement décrite par une réaction d'ordre global 2 (Hoigné et Bader, 1983). Comme dans d'autres études (Valdés et Zaror, 2006 ; Sánchez-Polo *et al.*, 2005 ; de Oliveira *et al.*, 2011a ; de Oliveira *et al.*, 2011b ; Flouret *et al.*, 2018), il a été montré que l'ozonation en présence de charbon actif pourrait être le résultat de cinq mécanismes. Plusieurs hypothèses ont été émises pour déterminer les lois cinétiques régissant les phénomènes de couplage O<sub>3</sub>/CA : (i) la concentration d'O<sub>3</sub> dissous dans la solution est supposée constante dans le temps : (ii) la concentration en radicaux hydroxyles (HO<sup>•</sup>) peut également être supposée constante. Afin de simplifier le modèle global, il a été supposé que la cinétique initiale d'adsorption (5 premières minutes) pouvait être décrite par un modèle de

pseudo-premier ordre par rapport au polluant (de Oliveira *et al.*, 2011a ; 2011b). Cette approche de la cinétique d'adsorption est une approche simplifiée dans le couplage, puisque la cinétique d'adsorption des charbons actifs est généralement modélisée par le modèle de Ho et McKay, (1999). Ceci pourrait causer des déviations à la réalité si l'adsorption joue un rôle important dans le procédé.

Ainsi, selon ces hypothèses, les lois de vitesse de chacune des actions du couplage sont :

❖ Pour les réactions homogènes :

- Action directe dans la phase liquide

$$-\frac{d[2,4 - DMP]}{dt} = k_1[2,4 - DMP][O_3] = k_{1obs}[2,4 - DMP] \quad (Eq\ 22)$$

- Action indirecte dans la phase liquide

$$-\frac{d[2,4 - DMP]}{dt} = k_2[2,4 - DMP][HO^\bullet] = k_{2obs}[2,4 - DMP] \quad (Eq\ 23)$$

❖ Pour les réactions hétérogènes :

- Adsorption des molécules à la surface du CA

$$-\frac{d[2,4 - DMP]}{dt} = k_3[2,4 - DMP] \quad (Eq\ 24)$$

- Dégradation directe des produits adsorbés

$$-\frac{d[2,4 - DMP]}{dt} = k_4[2,4 - DMP][O_3] = k_{4obs}[2,4 - DMP] \quad (Eq\ 25)$$

- Dégradation de molécules adsorbées par les radicaux HO<sup>•</sup>

$$-\frac{d[2,4 - DMP]}{dt} = k_5[2,4 - DMP][HO^\bullet] = k_{5obs}[2,4 - DMP] \quad (Eq\ 26)$$

Ainsi la cinétique d'élimination du 2,4-DMP par ozonation simple peut être modélisée par :

$$-\frac{d[2,4 - DMP]}{dt} = k_{1obs}[2,4 - DMP] + k_{2obs}[2,4 - DMP] = k_{homo}[2,4 - DMP] \quad (Eq\ 27)$$

La linéarisation de cette équation donne :

$$\ln \frac{[2,4 - DMP]_t}{[2,4 - DMP]_0} = -k_{homo} t \quad (Eq 28)$$

La pente de la représentation de  $\ln[2,4 - DMP]$  en fonction du temps permet de déduire  $k_{homo}$  ( $\text{min}^{-1}$ ).

Selon ce modèle, la cinétique d'élimination du 2,4-DMP par ozonation catalytique peut se mettre sous la forme suivante :

$$-\frac{d[2,4 - DMP]}{dt} = k_{global}[2,4 - DMP] \quad (Eq 29)$$

Avec :

$$k_{global} = k_{1obs} + k_{2obs} + k_3 + k_{4obs} + k_{5obs} = k_{homo} + k_{hétéro} \quad (Eq 30)$$

$k_1, k_2, k_3, k_4, k_5$  (en  $\text{L.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ) représentent respectivement les constantes de vitesse du 2,4-DMP dans la réaction homogène avec l'ozone, la réaction homogène avec les radicaux hydroxyles, l'adsorption, la réaction hétérogène avec l'ozone, la réaction hétérogène avec les radicaux hydroxyles initiée et favorisée par les interactions entre  $\text{O}_3$  et les groupes de surface du charbon.  $k_{1obs}, k_{2obs}, k_{4obs}$  et  $k_{5obs}$  sont les constantes de vitesse apparentes associées.  $k_{homo}, k_{hétéro}$  représentent les constantes de vitesse des réactions globales homogènes et hétérogènes.  $k_{global}$  est la constante de vitesse globale de la réaction d'ozonation catalytique du polluant.

La pente de la droite  $\ln [2,4\text{-DMP}] = f(t)$  obtenue lors de l'ozonation du 2,4-DMP en présence du CA permet de déduire  $k_{global}$  ( $\text{min}^{-1}$ ). La détermination de  $k_{global}$  permet de déduire  $k_{hétéro}$  et de déterminer les contributions cinétiques des mécanismes homogènes ( $\delta_{homo}$ ) et hétérogènes ( $\delta_{hétéro}$ ) dans l'élimination du 2,4-DMP par ozonation catalytique. Ainsi :

$$\delta_{hétéro} = \frac{k_{hétéro}}{k_{global}} \times 100 = \frac{k_{global} - k_{homo}}{k_{global}} \times 100 \quad (Eq 31)$$

$$\delta_{homo} = \frac{k_{homo}}{k_{global}} \times 100 \quad (Eq 32)$$

Les constantes obtenues sont présentées dans le **tableau 22**.

**Tableau 22** : Constantes cinétiques de l'élimination du 2,4-DMP par ozonation seule et en présence de charbon actif

	$k_{\text{global}}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$k_{\text{homo}}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	$k_{\text{hétéro}}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$\delta_{\text{homo}}(\%)$	$\delta_{\text{hétéro}}(\%)$
<b>Solution synthétique</b>	0,69	0,31	0,987	0,38	45	55

La valeur du coefficient de corrélation indique que le modèle choisit décrit correctement la cinétique d'ozonation (seule et en présence de CAR) du 2,4-DMP. Grâce à l'ajout de CAR, la vitesse de réaction a fortement augmenté, la constante cinétique passant de  $0,31 \text{ min}^{-1}$  à  $0,69 \text{ min}^{-1}$  (**Tableau 22**). La détermination de la constante cinétique globale ( $k_{\text{globale}}$ ) a permis de calculer la contribution des mécanismes hétérogènes ( $\delta_{\text{hétéro}}$ ) dans le couplage  $\text{O}_3/\text{CAR}$ . Les contributions des deux mécanismes sont du même ordre de grandeur, avec une légère prédominance du mécanisme hétérogène : 55 % pour  $\delta_{\text{hétéro}}$  contre 45 % pour  $\delta_{\text{homo}}$ .

Pour les expériences réalisées sur la solution synthétique avec  $\text{O}_3$ , CAR et t-BuOH, la cinétique d'élimination du 2,4-DMP peut être modélisée comme décrit par les équations 33 et 34 (**de Oliveira et al., 2011a**) :

$$-\frac{d[2,4 - DMP]}{dt} = k_{1\text{obs}}[2,4 - DMP] + k_3[2,4 - DMP] + k_{4\text{obs}}[2,4 - DMP] \quad (\text{Eq 33})$$

$$-\frac{d[2,4 - DMP]}{dt} = k_{\text{mol}}[2,4 - DMP] \quad (\text{Eq 34})$$

$$k_{\text{mol}} = k_{1\text{obs}} + k_3 + k_{4\text{obs}} \quad (\text{Eq 35})$$

$k_{\text{mol}}$  est la constante de vitesse globale des réactions moléculaires ( $\text{min}^{-1}$ ).

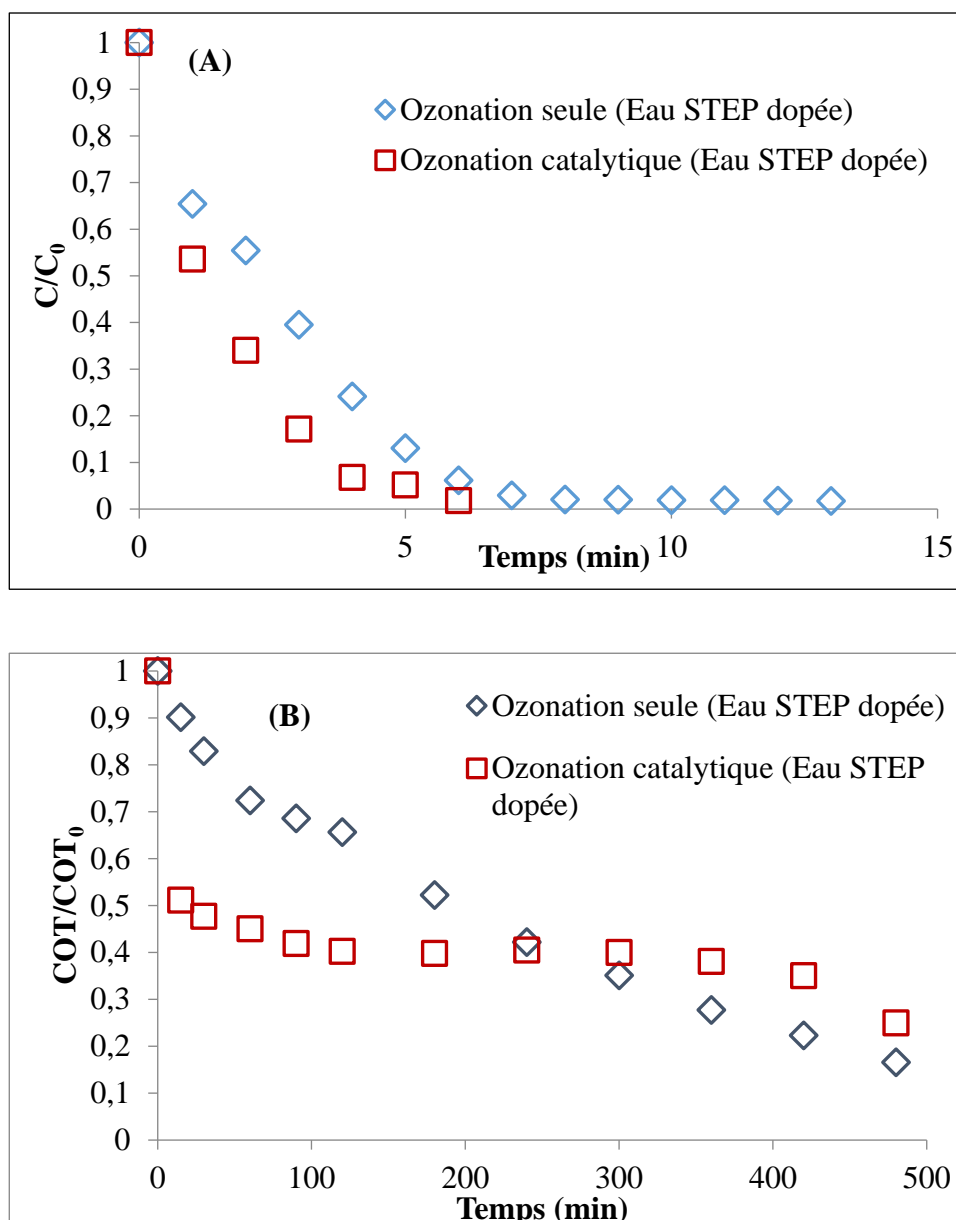
D'après la représentation de  $\ln [2,4\text{-DMP}] = f(t)$ , la valeur de  $k_{\text{mol}}$  est de  $0,3 \text{ min}^{-1}$  (avec un coefficient de corrélation  $R^2$  de 0,986), valeur significativement plus petite que  $k_{\text{global}}$  ( $0,69 \text{ min}^{-1}$ ). Ces résultats confirment la diminution de la vitesse d'élimination du 2,4-DMP par ozonation catalytique en présence de t-BuOH. La contribution cinétique des réactions radicalaires ( $\delta^{HO\cdot}$ ) à l'élimination du 2,4-DMP peut être estimée à partir de l'équation 36 :

$$\delta^{HO\cdot} = \frac{k_{\text{global}} - k_{\text{mol}}}{k_{\text{global}}} \times 100 \quad (\text{Eq 36})$$

La valeur de  $\delta^{HO\cdot}$  de 52 % indique que les mécanismes radicalaires participent à la dégradation du 2,4-DMP pendant le procédé d'ozonation en présence de CAR.

### **IX-5. Application du procédé d'ozonation catalytique à un effluent réel dopée avec du 2,4-DMP**

L'objectif de cette partie était de tester les performances du procédé d'ozonation sur le charbon actif CAR dans le cas d'une matrice réelle. Celle-ci est constituée d'une eau usée prélevée en sortie d'une station d'épuration d'une petite ville de la région Occitanie, Nailloux, (**Tableau 11, Chapitre IV-4**) puis dopée avec le polluant 2,4-DMP avec une concentration identique aux essais menés avec l'eau synthétique. Notons que la valeur initiale du COT prend en compte le 2,4-DMP et une faible contribution de l'eau usée (environ 10 %). Les conditions opératoires sont les mêmes que celles appliquées lors de l'étude avec la solution synthétique. L'élimination de la pollution est suivie pendant 8 h et les résultats sont présentés sur la **figure 42**.



**Figure 42 :** Evolution de la concentration de 2,4-DMP (A) et du COT (B) au cours du temps.  $[2,4\text{-DMP}]_0 = 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $V = 1 \text{ L}$ ;  $\text{pHi} = 8$ ;  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $[\text{O}_3]_{\text{G,E}} = 10 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ ;  $Q_G = 30 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ ;  $m_{\text{CA}} = 5 \text{ g}$

L'examen des résultats obtenus avec l'eau usée dopée sont conformes à ceux obtenus avec l'eau synthétique si on ne s'intéresse qu'à l'élimination du 2,4-DMP (**Figure 42 (A)**) : la cinétique d'élimination est améliorée par la présence de CAR, avec un temps d'élimination totale divisé par 2 par rapport à l'ozonation sans CAR. En revanche, en ce qui concerne l'évolution du COT (**Figure 42 (B)**), les résultats sont a priori surprenants : le procédé d'ozonation seule appliqué à l'eau de STEP dopée montre une diminution du COT et une élimination très élevée du COT après 8 h alors que l'ozonation seule était peu efficace pour l'eau synthétique. D'autre part, l'ozonation catalytique semble avoir une meilleure cinétique

qu'avec l'eau synthétique mais l'efficacité finale stagne à une valeur de 60 %, moins bonne que pour l'ozonation sans CAR dans le cas de l'eau usée dopée. Le bon résultat de l'ozonation du 2,4 DMP sans CAR est sans doute lié au pH. En effet, le pH initial de cette eau usée réelle est de 8, avec une légère baisse à 6,7 lors de l'ozonation seule, soit des conditions favorables à une décomposition naturelle de l'ozone en radicaux hydroxyles. Ainsi, un simple changement de pH permet d'avoir une meilleure élimination des intermédiaires, ce qui ne pouvait pas être obtenu lors des essais avec la solution synthétique (réalisés en conditions acides). L'ajout de CAR améliore l'efficacité de l'élimination du COT, mais seulement pendant les trois premières heures. Après ce temps, le procédé d'ozonation seule est plus efficace que le procédé en présence de CAR. La présence de matière organique naturelle (MON) dans les eaux usées peut expliquer ce phénomène. Elle est sans doute oxydée par l'ozone et génère des sous-produits qui contribuent au COT global. D'autre part, la MON ou une partie d'entre elle s'adsorbe sans doute à la surface du charbon actif, ce qui crée des conditions défavorables pour une bonne efficacité du catalyseur. Néanmoins, le temps de séjour dans le processus continu étant inférieur à 3 h, l'intérêt de l'addition de CAR est clairement démontré : cela améliore considérablement la cinétique.

Afin de distinguer la part des réactions homogènes et hétérogènes, la modélisation de la cinétique d'élimination du 2,4-DMP au cours des 5 premières minutes a été faite et les valeurs des constantes  $k_{\text{global}}$  et  $k_{\text{homo}}$  ont été déterminées (**Tableau 23**).

**Tableau 23** : Constantes cinétiques de l'élimination du 2,4-DMP dans l'eau de STEP par ozonation seule et en présence de charbon actif

	$k_{\text{global}}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$k_{\text{homo}}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	$k_{\text{hétéro}}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$\delta_{\text{homo}}$ (%)	$\delta_{\text{hétéro}}$ (%)
<b>Eau de STEP contenant le 2,4-DMP</b>	0,62	0,38	0,986	0,24	61	39

Ici, les réactions homogènes sont prédominantes. Contrairement à la solution synthétique, la contribution du mécanisme hétérogène ( $\delta_{\text{hétéro}} = 39\%$ ) est moins importante dans ce cas. Cela peut être dû à la présence de MON dans les effluents prélevés dans les stations d'épuration domestiques, ce qui pourrait bloquer les sites actifs de CAR. L'élimination du COT est alors principalement due à l'action directe et indirecte de l'ozone.

## IX-6. Conclusion partielle

Dans cette étude, le charbon actif issu des branches de rônier a été utilisé en couplage avec le procédé d'ozonation pour l'élimination du 2,4-DMP d'une eau. La présence de CAR dans le procédé d'ozonation a montré une élimination rapide et quantitative du 2,4-DMP et du COT dans la solution synthétique et dans l'eau de STEP dopée avec le 2,4-DMP. L'étude menée avec le t-BuOH, a montré que les radicaux hydroxyyles étaient fortement responsables de la dégradation du 2,4-DMP lors de l'ozonation catalytique avec le CAR. Le charbon actif semble décomposer l'ozone en radicaux libres étant donné qu'une oxydation radicalaire se produit. Cette étude a aussi mis en évidence 4 mécanismes responsables de la minéralisation par ozonation en présence de CAR : oxydations moléculaire et radicalaire en phase homogène, oxydation radicalaire en phase adsorbée et adsorption. Une analyse ATG effectuée sur le charbon avant et après ozonation a montré l'adsorption de quelques sous-produits de types acides carboxyliques. Cette analyse a aussi montré la dégradation probable du 2,4-DMP adsorbé lors du traitement par le procédé d'ozonation en présence du charbon. De plus, les groupes acides à la surface du CAR étaient à l'origine de la décomposition de l'ozone.

Un modèle global du premier ordre basé sur l'addition des contributions des différents mécanismes d'ozonation catalytique a permis, d'une part, de représenter correctement la cinétique de dégradation du 2,4-DMP et, d'autre part, d'estimer la contribution cinétique des réactions hétérogènes et homogènes pour éliminer ce polluant. La contribution des mécanismes hétérogènes étant plus importante dans le cas de la solution synthétique ( $\delta_{\text{hétéro}} = 55\%$ ), a montré que les réactions se produisaient principalement à la surface de CAR. Cependant, dans le cas des eaux usées contenant du 2,4-DMP,  $\delta_{\text{homo}}$  était plus important (61 %) en raison du pH initial (8,0), ce qui confirme l'hypothèse selon laquelle la décomposition de l'ozone est favorable dans des conditions basiques.

De plus, pour une même quantité d'ozone consommé, le taux de COT éliminé en présence du charbon actif est supérieur à celui de l'ozonation seule. L'étude du traitement séquentiel a montré que les sous-produits d'oxydation du 2,4-DMP étaient peu adsorbables sur le charbon actif. Le charbon actif résultant des branches de rônier se comporte donc comme un adsorbant efficace et un promoteur de radicaux libres dans l'élimination du 2,4-DMP et de ses produits d'oxydation.



## **X. DÉGRADATION DU 2,4-DMP PAR COUPLAGE ADSORPTION SUR FIBRES DE CHARBON ACTIF ET PHOTOCATALYSE AVEC TiO<sub>2</sub>**

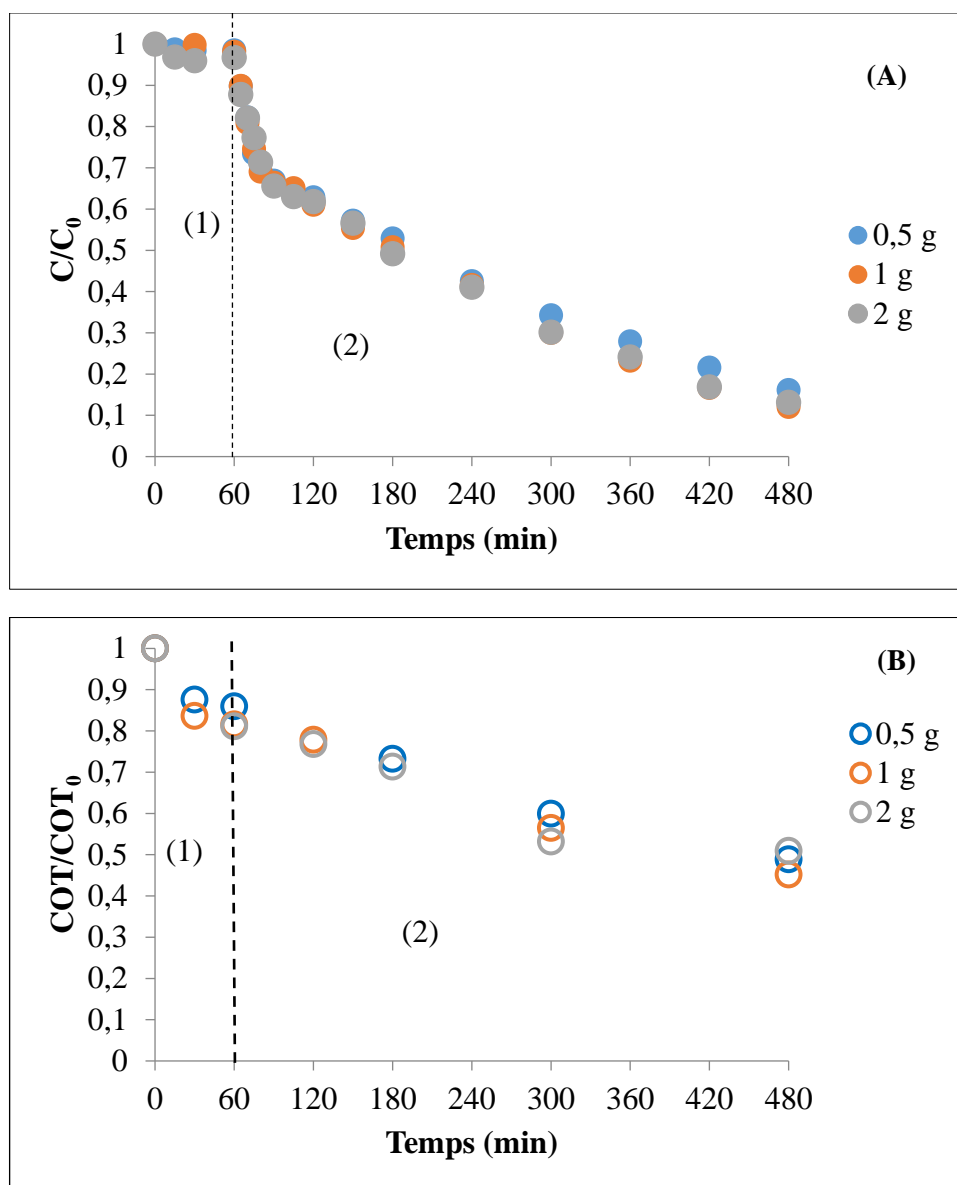
L'objectif initial était de déposer du TiO<sub>2</sub> par imprégnation sur le charbon actif CAR et d'étudier l'efficacité du procédé couplé adsorption/photocatalyse. Il s'est avéré que le dépôt de TiO<sub>2</sub> n'a pas adhéré au charbon actif support. Nous avons alors fait appel à des spécialistes toulousains du dépôt par sol-gel (IMRCP) et du dépôt par MOCVD (CIRIMAT). Suite aux nouvelles contraintes inhérentes à ces techniques et à de nombreux essais infructueux, nous avons sélectionné un nouveau support et une seule technique de dépôt. Le matériau composite (TiO<sub>2</sub>/ACF) utilisé dans cette étude est constitué d'un support de tissu de charbon actif commercial (ACF) et le dépôt de TiO<sub>2</sub> a été effectué par MOCVD.

Dans un premier temps, la photocatalyse avec du TiO<sub>2</sub> en poudre a été étudiée dans un réacteur batch : influence de la masse du catalyseur, du pH et de la concentration initiale en polluant. Ensuite, un nouveau système, conçu pour irradier uniformément le tissu TiO<sub>2</sub>/ACF a été mis en œuvre : un réacteur de forme parallélépipédique avec une fenêtre de verre illuminée par un panneau de LEDs à 365 nm. Le réacteur fonctionne en batch avec un réservoir intermédiaire (Figure 23). Une première partie a concerné l'étude avec du TiO<sub>2</sub> seul, déposé directement sur la fenêtre en verre du réacteur. Puis, plusieurs tissus de fibres de charbon actif commerciaux ont été ensuite comparés afin de sélectionner l'ACF à utiliser comme support. Enfin, le tissu TiO<sub>2</sub>/ACF élaboré a été étudié en mode simultané et séquentiel (adsorption sans UV/photocatalyse avec UV).

### **X-1. Études préliminaires : photocatalyse seule avec du TiO<sub>2</sub> en suspension**

#### **X-1-1. Influence de la masse de catalyseur**

La figure 43 présente l'évolution de la concentration de 2,4-DMP et du COT pour 3 masses de catalyseur. Chaque expérimentation a été conduite en 2 phases : une phase d'adsorption dans l'obscurité jusqu'à atteindre l'équilibre (1) suivie d'une phase d'irradiation (2).



**Figure 43** : Evolution de la concentration de 2,4- DMP (A) et du COT (B) en fonction du temps : (1) phase d'adsorption ; (2) phase d'irradiation.  $[2,4\text{-DMP}]_0 = 50 \text{ mg.L}^{-1}$  ;  $COT_0 = 39 \text{ mg.L}^{-1}$  ;  $V = 1 \text{ L}$  ;  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  ;  $pH_i = 5,7$  ; Irradiance :  $47,5 \text{ W.m}^{-2}$

Une étude de l'élimination du 2,4-DMP sans  $\text{TiO}_2$  a aussi été effectuée, la solution a été irradiée pendant 8 h et la quantité éliminée est restée faible ( $< 10 \%$ ), ce qui était attendu puisque cette molécule absorbe très peu dans le domaine de longueurs d'onde supérieures à 300 nm (voir spectre en annexe 2), la photolyse directe est donc limitée.

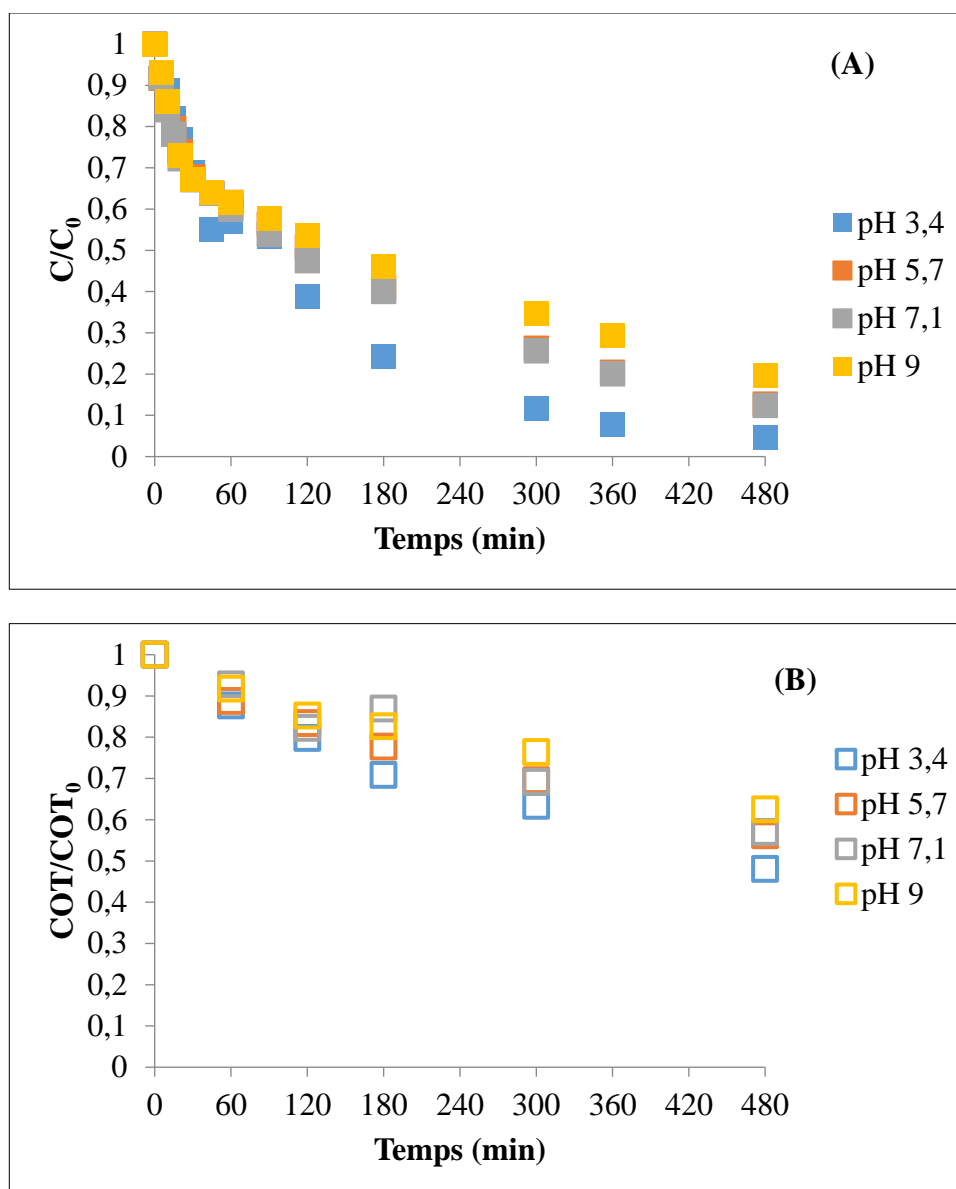
Quelle que soit la masse de catalyseur, la dégradation du 2,4-DMP par photocatalyse est effective et les taux de dégradation sont supérieurs à 88 %. Cependant, dans ces conditions, 50 % du COT n'est pas éliminé : des sous-produits de réaction ne sont pas dégradés au bout de 8 h d'irradiation. Le pH à la fin de la réaction étant de l'ordre de 4, ces sous-produits pourraient

être des acides aliphatiques comme l'acide maléique, oxalique, malonique ou du glycérol identifié lors de l'oxydation du phénol (**Dang et al., 2016**).

La masse de catalyseur n'a pas d'influence sur la cinétique de dégradation du 2,4-DMP dans la gamme de concentration étudiée. Ce résultat est en accord avec la littérature. **Herrmann (1999)** reporte une évolution des vitesses proportionnelles à la masse en catalyseur jusqu'à une certaine valeur de cette masse, propre à chaque géométrie de photo-réacteur. La vitesse atteint alors une valeur constante (entre 0,2 g.L<sup>-1</sup> et 2,5 g.L<sup>-1</sup> selon le système) puis diminue. Il semble donc ici que la gamme de concentration du catalyseur de cette pré-étude corresponde à la seconde phase : la masse atteinte correspond au maximum d'irradiation totale possible des particules et il est possible que pour des concentrations plus fortes, les particules induisent un phénomène écran qui empêcherait la lumière de pénétrer dans le réacteur.

### **X-1-2. Influence du pH**

La figure 44 présente l'évolution de la concentration de 2,4-DMP et du COT pour différentes valeurs du pH. Les solutions de 2,4-DMP avec du TiO<sub>2</sub> ont d'abord été laissées pendant 1 h à l'obscurité avant irradiation. L'instant à partir duquel l'irradiation est mise en marche est pris comme le temps initial de la réaction de dégradation photocatalytique.



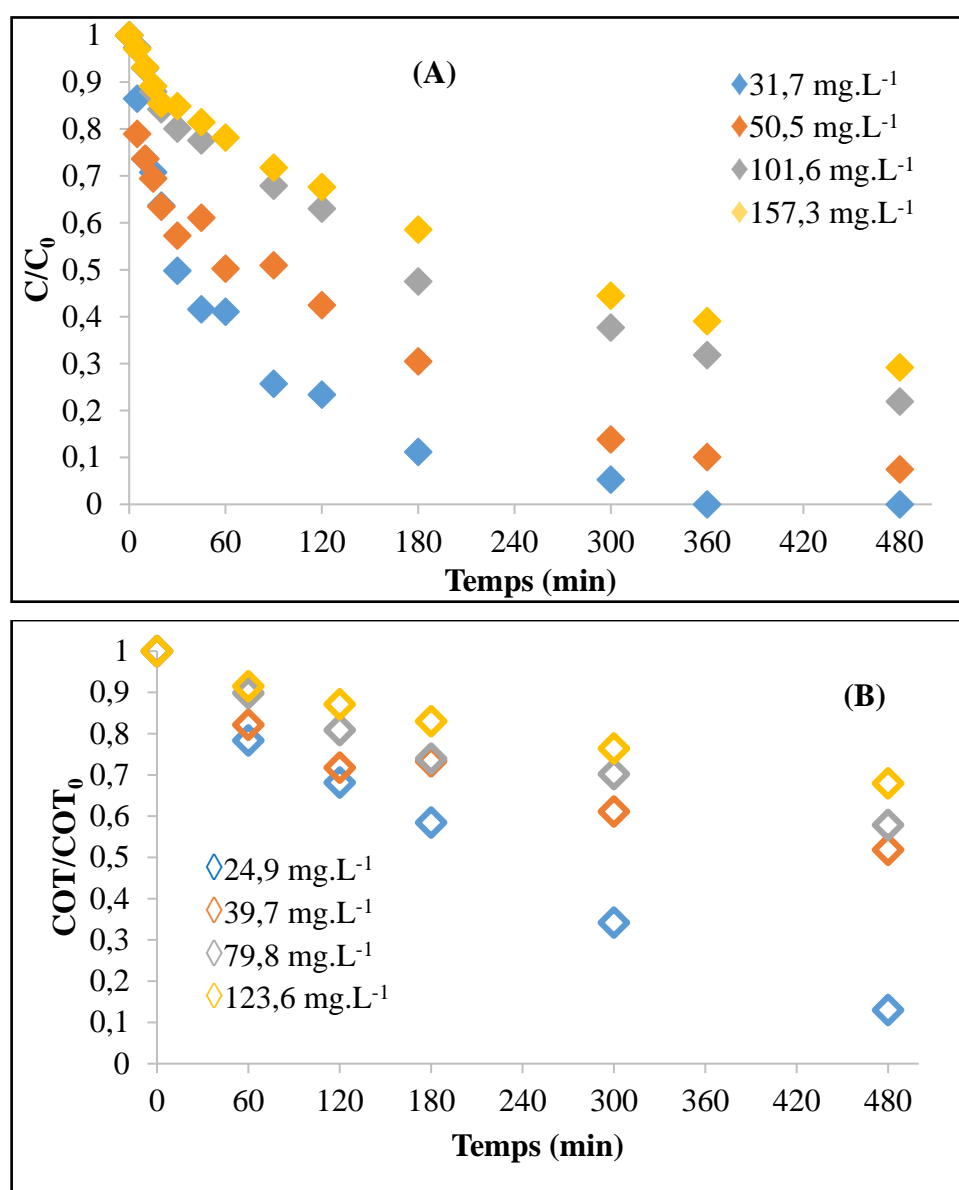
**Figure 44** : Evolution de la concentration de 2,4- DMP (A) et du COT (B) en fonction du temps.  $[2,4\text{-DMP}]_0 = 50 \text{ mg.L}^{-1}$  ;  $[\text{TiO}_2] = 1 \text{ g.L}^{-1}$  ;  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  ;  $t = 8 \text{ h}$

En accord avec la littérature (**Tayeb et Hussein, 2015**), ces résultats montrent que le pH a une influence sur les cinétiques de dégradation du 2,4-DMP par photocatalyse. Les performances sont meilleures pour un pH = 3,4, avec un taux d'abattement de 95 % de la concentration initiale de 2,4-DMP et 52 % du COT mettant à nouveau en évidence la présence d'intermédiaires réactionnels plus difficiles à éliminer. A pH 9, les taux d'abattement sont de 82 % de la concentration initiale de 2,4-DMP et 37 % du COT. Le  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  de  $\text{TiO}_2$  se situant autour de  $6,5 \pm 0,5$  (**Yasmina et al., 2014**), aux pH inférieurs à cette valeur, la surface du catalyseur est chargée positivement et les molécules de 2,4-DMP sont sous leur forme non chargée ( $\text{pH} < \text{pKa}$ ). Des interactions de nature électrostatique sont à l'origine de l'adsorption à la surface du catalyseur où ont lieu les réactions photocatalytiques. A  $\text{pH} > 9$ , la surface du

catalyseur et le 2,4-DMP (sous sa forme déprotonée) sont chargés négativement, des répulsions expliquent la moins bonne adsorption dans ce domaine de pH et par conséquent un taux de dégradation plus faible. Entre pH 5,7 (non contrôlé) et 7, aucune différence significative n'est observée car nous sommes dans le domaine du  $pH_{PZC}$  du  $TiO_2$ .

### X-1-3. Influence de la concentration initiale en 2,4-DMP

Les figures suivantes donnent l'évolution du 2,4-DMP et du COT en fonction du temps et de la concentration initiale en polluant. A nouveau, chaque manipulation est précédée par une phase d'une heure d'adsorption sans irradiation.



**Figure 45** : Evolution de la concentration de 2,4-DMP (A) et du COT (B) en fonction du temps.  $[TiO_2] = 1 \text{ g.L}^{-1}$  ;  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  ;  $t = 8 \text{ h}$

Une augmentation de la concentration initiale se traduit par une augmentation de la vitesse de dégradation. Les meilleurs résultats sont obtenus avec une concentration initiale faible (31,7 mg.L<sup>-1</sup>). Après 8 h de réaction, on obtient une élimination complète du 2,4-DMP avec un taux de dégradation du COT de 84 % constitué essentiellement d'intermédiaires réactionnels. Par contre, pour la plus forte concentration (157,3 mg.L<sup>-1</sup>), il reste 67 % du COT dont 29 % de 2,4-DMP et 38 % d'intermédiaires réactionnels. Il est possible qu'à cette concentration, il n'y ait pas assez de photons pour éliminer toutes les molécules de 2,4-DMP. Ces résultats montrent que la dégradation complète du 2,4-DMP est réalisable, à conditions d'optimiser les conditions opératoires et en particulier le flux de photons.

A faible concentration, le modèle cinétique peut s'exprimer sous la forme d'un modèle de pseudo-premier ordre (**Équation 12**). Les résultats obtenus à différentes concentrations ont été représentés sous la forme de ln(C<sub>0</sub>/C) en fonction du temps (**Annexe 3**). Le **tableau 24** donne les valeurs des coefficients de corrélation et des constantes de vitesse apparentes.

**Tableau 24** : Coefficients de corrélation et constantes de vitesse apparentes

[2,4-DMP] <sub>0</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	k <sub>app</sub> (min <sup>-1</sup> )
31,7	0,9655	0,0097
50,5	0,9777	0,0053
101,6	0,9877	0,003
157,3	0,9919	0,0024

Dans la gamme de concentration étudiée, les valeurs de R<sup>2</sup> sont supérieures à 0,95 ce qui confirme la cinétique proposée pour l'élimination du 2,4-DMP par photocatalyse. On remarque aussi que la constante apparente (k<sub>app</sub>) augmente lorsque la concentration initiale de 2,4-DMP augmente. Ce phénomène très classique, reporté par de nombreux auteurs s'explique par les hypothèses émises pour obtenir ce modèle simplifié. L'hypothèse qui considère le produit K.C comme très petit par rapport à 1 peut ne pas être correcte. De plus, considérer que la cinétique de dégradation de la molécule de 2,4-DMP n'est pas impactée par la présence d'intermédiaires réactionnels peut s'avérer discutable. En effet, en présence d'intermédiaires, la vitesse prend la forme suivante (**Behnajady et al., 2006**) :

$$v = \frac{k \cdot K \cdot C}{1 + K \cdot C + \sum_i K_i \cdot C_i} \quad (Eq\ 37)$$

Avec *i* = intermédiaires

Afin d'identifier K et k, **Behnajady et al., (2006)** ont fait l'hypothèse suivante :

$$K \cdot C + \sum_i K_i \cdot C_i = K \cdot C_0 \quad (Eq\ 38)$$

L'équation 37 prend alors la forme suivante :

$$v = -\frac{dC}{dt} = \frac{k \cdot K \cdot C}{1 + K \cdot C_0} = k_{app} \cdot C \quad (Eq\ 39)$$

Avec :

$$k_{app} = \frac{k \cdot K}{1 + K \cdot C_0} \quad (Eq\ 40)$$

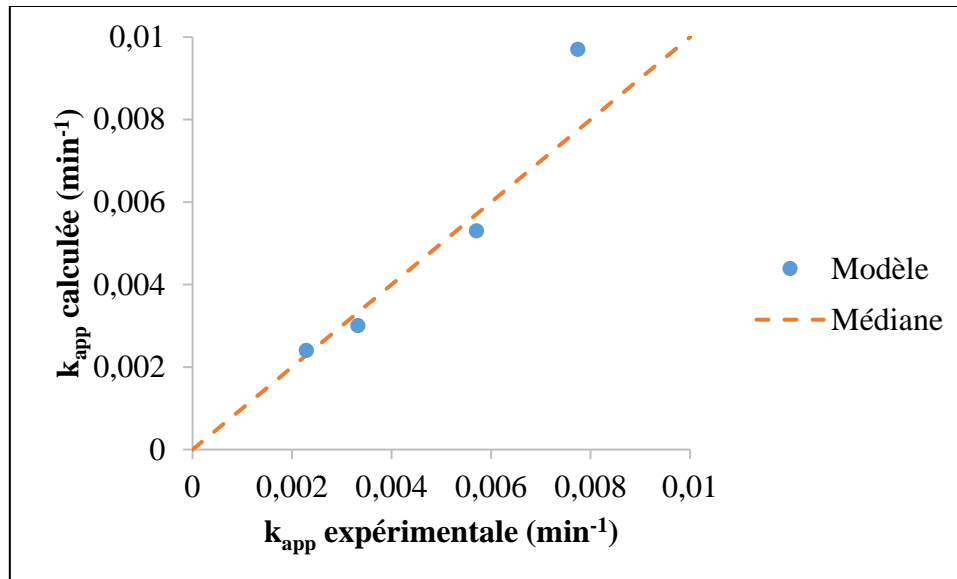
L'équation 39 montre une réaction de pseudo-premier ordre par rapport à la concentration de 2,4-DMP. Les constantes k et K peuvent être obtenues en linéarisant l'équation 40.

$$\frac{1}{k_{app}} = \frac{1}{k \cdot K} + \frac{1}{k} \cdot C_0 \quad (Eq\ 41)$$

Le tracé de 1/kapp en fonction de la concentration initiale de 2,4-DMP donne une droite de pente 2,4507 et d'ordonnée à l'origine 51,511 pour un coefficient de corrélation R<sup>2</sup> de 0,9607 (**Annexe 3**). Les valeurs des constantes du modèle de L-H déduites sont de 0,0476 L.mg<sup>-1</sup> et de 0,408 mg.L<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup> pour K et k respectivement. L'équation 40 devient donc :

$$k_{app} = \frac{0,0194}{1 + 0,0476 * C_0} \quad (Eq\ 42)$$

Afin de valider ces résultats, nous avons tracé k<sub>app</sub> calculée en fonction de k<sub>app</sub> expérimentale (**Figure 46**).



**Figure 46 :** Comparaison entre les constantes expérimentales et calculées de vitesse de réaction apparente obtenues à partir du modèle de L–H modifié

La **figure 46** compare les valeurs de  $k_{app}$  calculées à partir du modèle et celles obtenues à partir des données expérimentales. L'adéquation est correcte sauf pour la concentration la plus faible (31,7 mg.L<sup>-1</sup>).

Si on utilise les constantes de L-H calculées, la loi cinétique obtenue avec l'équation de L-H (Équation 11) prend les formes suivantes :

$$dt = -\frac{1 + K.C}{K.k C} dC \quad (Eq 43)$$

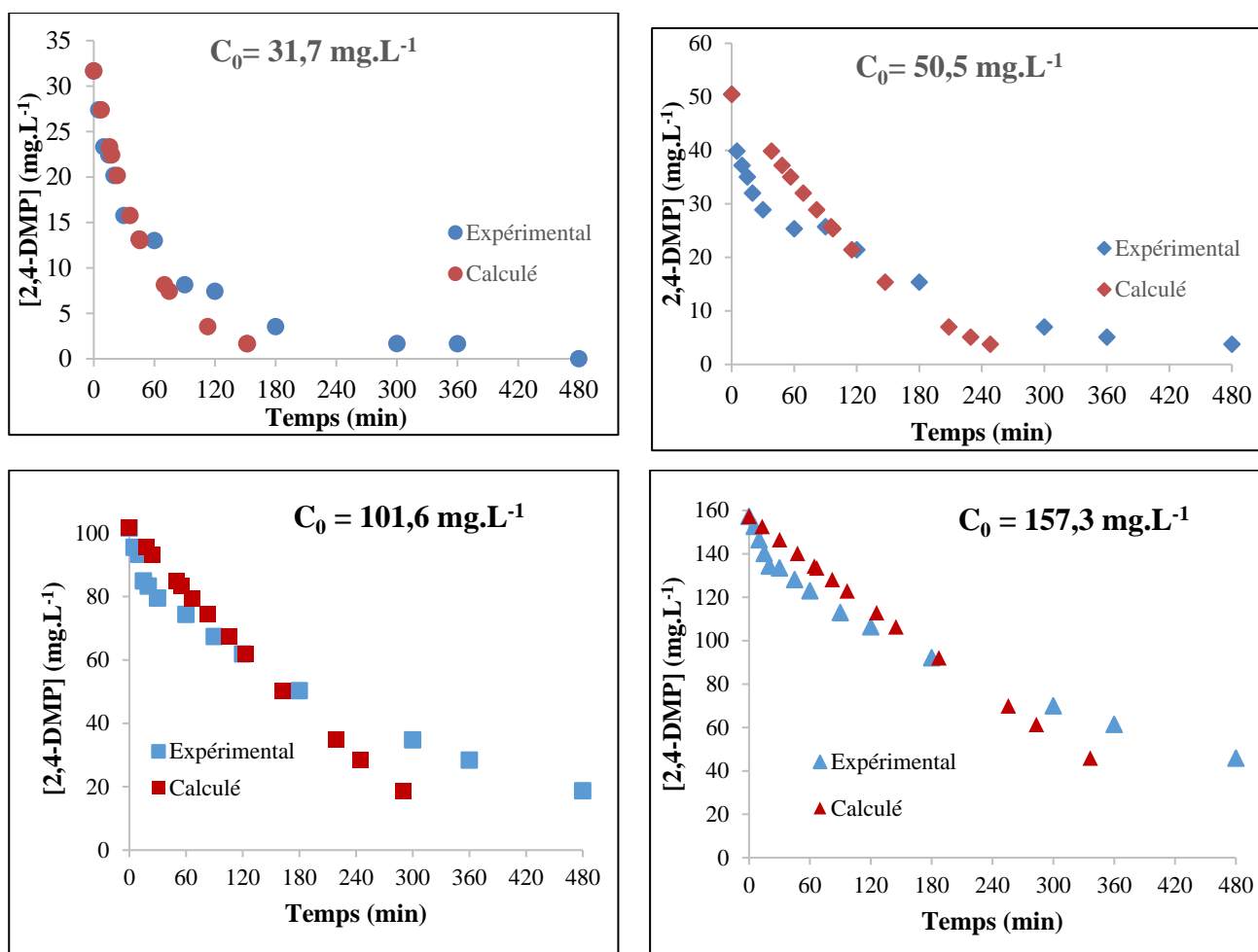
$$-dt = \frac{1 + K.C}{K.k C} dC = \left(\frac{1}{K.k C} + \frac{1}{k}\right)dC \quad (Eq 44)$$

L'intégration de cette équation entre  $C_0$  (t=0) et  $C$  (t) donne le résultat suivant (**Asenjo et al., 2013**) :

$$\frac{C}{\exp [K(C_0 - C)]} = C_0 \exp(-Kkt) \quad (Eq 45)$$

La **figure 47** représente les cinétiques obtenues à partir de cette équation pour les quatre concentrations étudiées et les compare aux valeurs expérimentales.





**Figure 47 :** Comparaison de la cinétique de dégradation du 2,4 DMP obtenue à partir de l'équation de L-H avec les données expérimentales à différentes concentrations initiales  $C_0$

Les résultats obtenus montrent que cette méthode de détermination des coefficients de L-H en tenant compte de  $C_0$  ne permet pas d'obtenir la cinétique de dégradation du 2,4-DMP aux différentes concentrations étudiées. L'hypothèse proposée par **Behnajady *et al.*, (2006)** (Équation 38) ne permet donc pas d'estimer correctement l'influence des intermédiaires réactionnels sur la cinétique de dégradation de la molécule ciblée.

#### X-1-4. Conclusion partielle

Dans cette partie préliminaire, nous avons étudié l'influence de plusieurs paramètres sur la cinétique de dégradation du 2,4 DMP : le pH, la concentration de la solution et la masse de catalyseur. Une dégradation complète est possible à condition d'ajuster les conditions d'irradiation : suffisamment de photons doivent avoir accès à la surface du catalyseur et la durée d'irradiation doit être choisie de manière à dégrader les intermédiaires réactionnels les plus

réfractaires. Un contrôle du pH n'est pas nécessaire, c'est pourquoi il n'a pas été modifié dans la suite.

## **X-2. Photocatalyse avec le matériau composite TiO<sub>2</sub>/ACF**

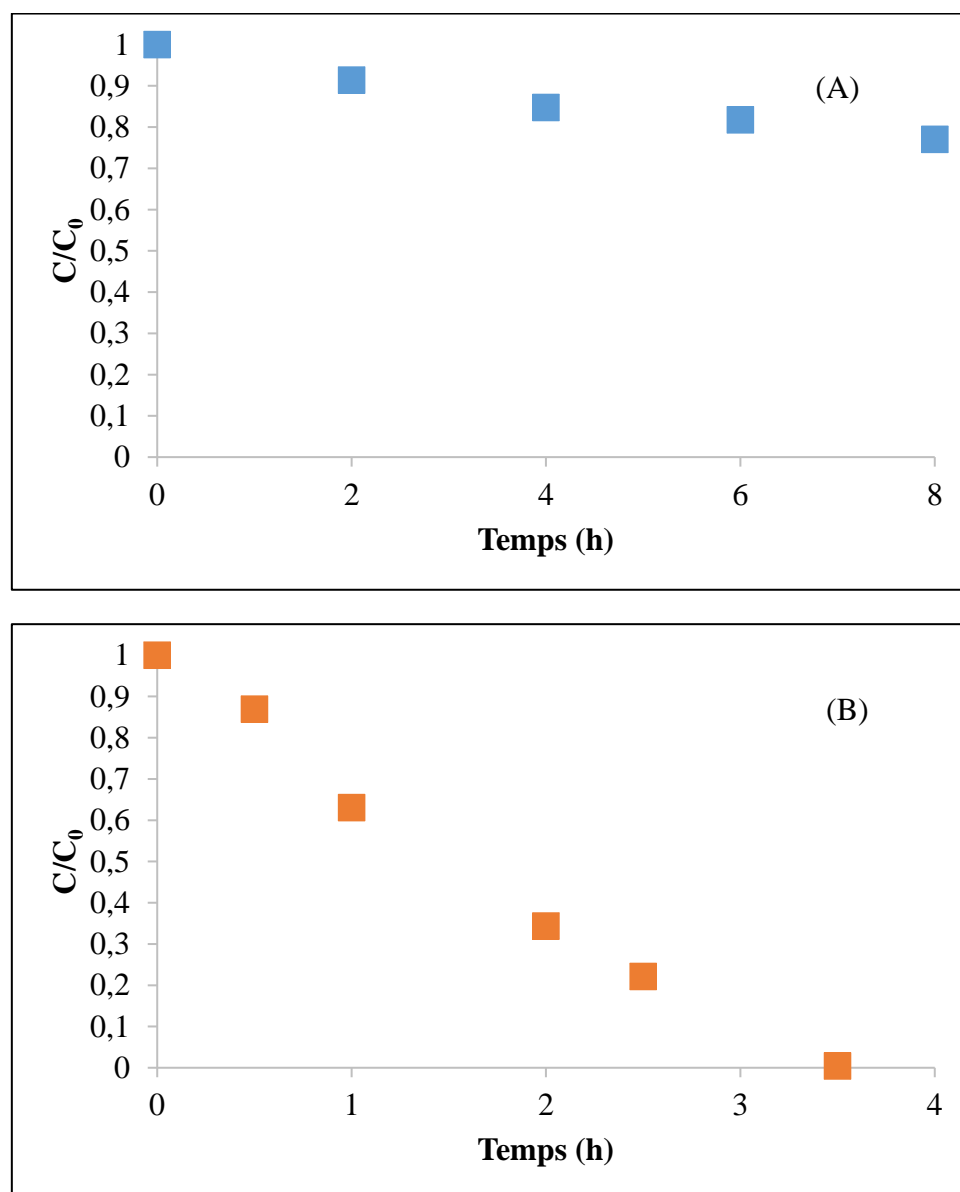
L'oxydation par photocatalyse avec le TiO<sub>2</sub> est un procédé d'oxydation avancée intéressant car il ne nécessite pas de réactif chimique et il fonctionne dans les conditions opératoires douces (température ambiante et pression atmosphérique). Cependant, malgré son efficacité, l'utilisation de TiO<sub>2</sub> en suspension nécessite une étape de filtration en aval qui rend le procédé coûteux : l'utilisation de dépôt de TiO<sub>2</sub> sur un support permet ainsi d'éliminer cette étape. Dans cette étude, le matériau support choisi est un tissu de fibres de charbon actif (ACF ou activated carbon fiber) sur lequel a été déposé le TiO<sub>2</sub> par MOCVD (TiO<sub>2</sub>/ACF). Le réacteur est un réacteur rectangulaire irradié au-dessus par un panneau de LEDs (**Figure 24**) à 365 nm. Dans un premier temps, les propriétés photocatalytiques du dépôt ont été mises en évidence en choisissant comme support, la fenêtre en verre supérieure du réacteur, puis le matériau composite TiO<sub>2</sub>/ACF a été mis en œuvre pour deux modes de fonctionnement : sous irradiation continue et en mode séquentiel (adsorption puis irradiation).

### **X-2-1. Mise en évidence des propriétés photocatalytiques du dépôt par MOCVD**

Afin de mettre en évidence les propriétés photocatalytiques du dépôt par MOCVD, une première étude sans tissu de fibres de charbon actif a été effectuée. Le catalyseur a été déposé sur la fenêtre en verre du réacteur (dépôt par MOCVD effectué à 600 °C). L'épaisseur du dépôt a été estimée entre 500 et 700 nm pour un dépôt d'une masse volumique de 4 g.cm<sup>-3</sup>. Dans ces conditions, la quantité de TiO<sub>2</sub> déposée se situe entre 0,0026 g et 0,0036 g soit une concentration de TiO<sub>2</sub> comprise entre 2,6 10<sup>-4</sup> g.L<sup>-1</sup> et 3,6 10<sup>-4</sup> g.L<sup>-1</sup>, ce qui représente une gamme de concentrations très éloignée des conditions opératoires avec du TiO<sub>2</sub> en poudre présenté précédemment.

Deux concentrations opératoires ont été testées, les résultats sont rassemblés dans la **figure 48**. Il est important de rappeler que (i) dans un premier temps la solution circule pendant 2 heures sans irradiation pour s'affranchir de la part d'adsorption dans le système, (ii) dans ces conditions, des essais préalables ont montré que la part d'élimination par photolyse est faible (< 5 %). Pour une concentration initiale en 2,4-DMP de 80 mg.L<sup>-1</sup> et un volume à traiter de 500 mL (soit 40 mg de 2,4-DMP à dégrader), on obtient 15 % d'élimination (soit 6 mg de 2,4-DMP dégradés) au bout de 4 h. La cinétique d'oxydation lente s'explique par la faible quantité de

TiO<sub>2</sub> disponible sur le matériau composite. Certains intermédiaires peuvent aussi avoir un effet écran et empêcher les photons d'accéder à la surface du TiO<sub>2</sub>. Par contre, si la quantité à dégrader est ajustée (10 mg.L<sup>-1</sup> et 100 mL, soit 1 mg de 2,4-DMP à dégrader), on obtient une dégradation totale du 2,4-DMP au bout de 3,5 h d'irradiation (**Figure 48 (B)**). Les résultats obtenus avec le dépôt de TiO<sub>2</sub> montrent que le catalyseur synthétisé a bien des propriétés photocatalytiques et qu'à faibles concentrations, une faible quantité de TiO<sub>2</sub> suffit pour dégrader la molécule cible.



**Figure 48** : Dégradation du 2,4-DMP par photocatalyse avec TiO<sub>2</sub> déposé sur plaque de verre par la méthode MOCVD.  $2,6 \cdot 10^{-4} \text{ g.L}^{-1} < [\text{TiO}_2] < 3,6 \cdot 10^{-4} \text{ g.L}^{-1}$  ;  $[\text{2,4-DMP}]_0 = 80$  (A) et  $10 \text{ mg.L}^{-1}$  (B) ;  $V = 100 \text{ mL}$  et  $500 \text{ mL}$  ; Irradiance =  $(17 \pm 5) \text{ mW.cm}^{-2}$

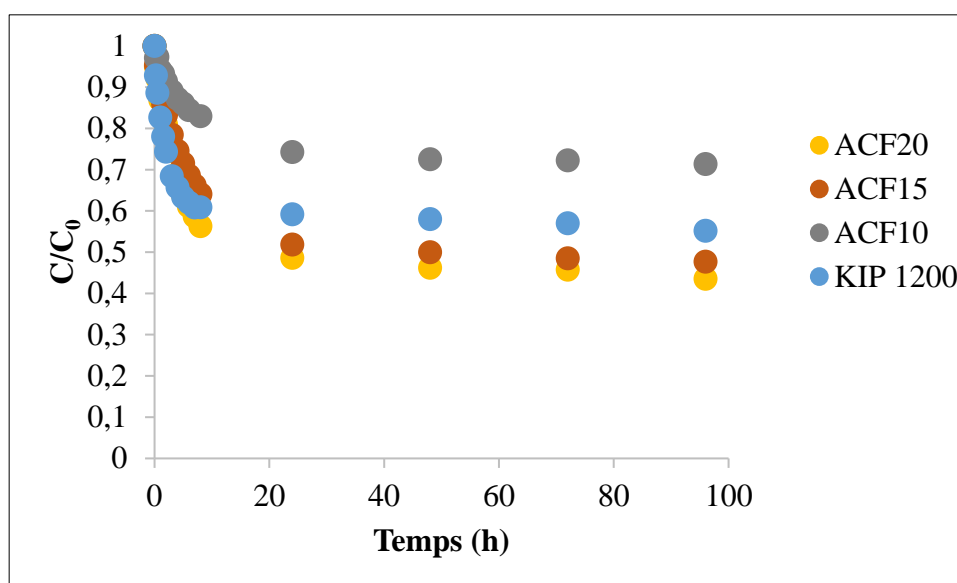
## X-2-2. Choix du matériau support ACF

## X-2-2-1. Sélection du tissu de charbon actif

Deux critères ont été adoptés afin de sélectionner le meilleur tissu de charbon actif comme support de photocatalyseur :

- le tissu doit présenter une bonne capacité d'adsorption avec une cinétique rapide afin d'atteindre plus vite l'équilibre d'adsorption ;
- il doit aussi résister aux températures élevées puisque les dépôts se font à 600 °C sous azote.

La **figure 49** représente les cinétiques d'adsorption du 2,4-DMP pour les différents ACFs sélectionnés.



**Figure 49** : Cinétiques d'adsorption du 2,4-DMP sur les différents tissus de charbon actif.  
 $V = 500 \text{ mL}$  ;  $T = 25 \text{ °C}$  ;  $[2,4\text{-DMP}]_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$  ;  $[\text{ACF}] = 0,1 \text{ g.L}^{-1}$

Les résultats montrent que les différents tissus de fibres de charbon actif possèdent de bonnes propriétés d'adsorption du 2,4-DMP. En effet, en raison de leur structure microporeuse, les tissus de charbons actifs sont des adsorbants capables d'éliminer de grandes quantités de phénols en solutions aqueuses (Zhan *et al.*, 2016a ; Zhan *et al.*, 2016b ; Liu *et al.*, 2010 ; Tang *et al.*, 2007). Les tissus KIP 1200, ACF15 et ACF20 ont donné de meilleurs taux d'élimination : 40 % de 2,4-DMP éliminé au bout de 24 h par le KIP 1200 et 50 % pour ACF15 et ACF20. Le tissu ACF10 présente la plus faible capacité d'adsorption, environ 20 % de 2,4-DMP éliminé après 24 h de mise en contact. Les tissus KIP 1200, ACF15 et ACF20 présentent

d'importantes surfaces spécifiques (1428, 1758, et 2032 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> respectivement) en comparaison avec le tissu ACF10 (940 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>), ce qui explique leurs meilleures performances d'adsorption. Ces résultats sont cohérents et montrent que la surface spécifique des matériaux est l'une des caractéristiques qui joue le rôle principal en matière de capacité d'adsorption.

Les cinétiques d'adsorption particulièrement lentes en comparaison avec les charbons actifs en poudre ou en grains s'expliquent par la mise en forme des tissus (fils tissés constitués de faisceaux de fibres). En effet, même si les micropores sont directement accessibles à la surface de chaque fibre, l'écoulement entre les fibres (dans le fil) est négligeable et le transfert de matière se trouve alors fortement limité par le transfert externe à travers le film liquide situé entre les fibres (**Fallou et al., 2016**). Les mêmes conclusions ont été tirées des travaux de **Ondarts et al., (2018)** sur la modélisation de l'adsorption de l'ibuprofène sur du KIP 1200 qui ont montré que les cinétiques d'adsorption sont limitées par la diffusion à l'intérieur des fils (aussi appelés par les auteurs macroporosité entre les fibres). D'après **Leyva-Ramos et al., (2012)**, les cinétiques d'adsorption lentes pourraient aussi s'expliquer par une limitation de la diffusion à l'intérieur des pores surtout si les pores ont des dimensions proches de la molécule. La diffusion de la molécule vers les sites d'adsorption pourrait ainsi être impactée, ce qui est effectivement le cas pour les tissus de fibres de charbon actif dont une grande partie des pores a une dimension inférieure à 10 Å (**Annexe 2**). Des résultats similaires ont été trouvés par **Aboussaoud, (2014)** qui a étudié l'adsorption du 2,4-DMP (diamètre cinétique = 7,3 Å) sur des zéolithes avec des diamètres de pores de 5,3 et 7,4 Å. Des cinétiques très lentes avaient été obtenues pour la faujasite dont le diamètre des pores est du même ordre de grandeur que la molécule de 2,4-DMP.

Dans un deuxième temps, tous les tissus ont été testés à haute température (**Figure 50**). Ils ont été placés au four à 500 °C pendant 6 h sous un flux d'azote et la résistance de ces matériaux au traitement a été suivie qualitativement (tenue, texture et couleur). Ces conditions avaient été choisies car elles correspondaient au protocole opératoire de la technique de dépôt par imprégnation qui a ensuite été écartée. Même si ces conditions ne sont pas les mêmes que celles du dépôt par MOCVD (600 °C et flux de N<sub>2</sub>), elles nous ont permis de juger de la tenue des ACFs sous l'effet de la température. Les tissus KIP 1200 et ACF10 ont présenté les meilleures résistances au traitement. Les tissus ACF20 et ACF15 ont changé de coloration et sont devenus très fragiles. Le KIP 1200 a donc été retenu pour faire les dépôts.

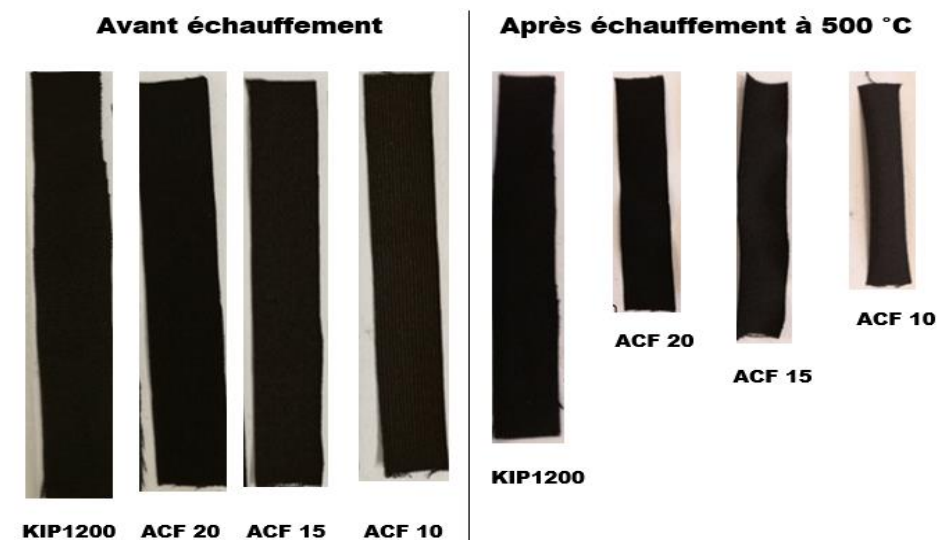
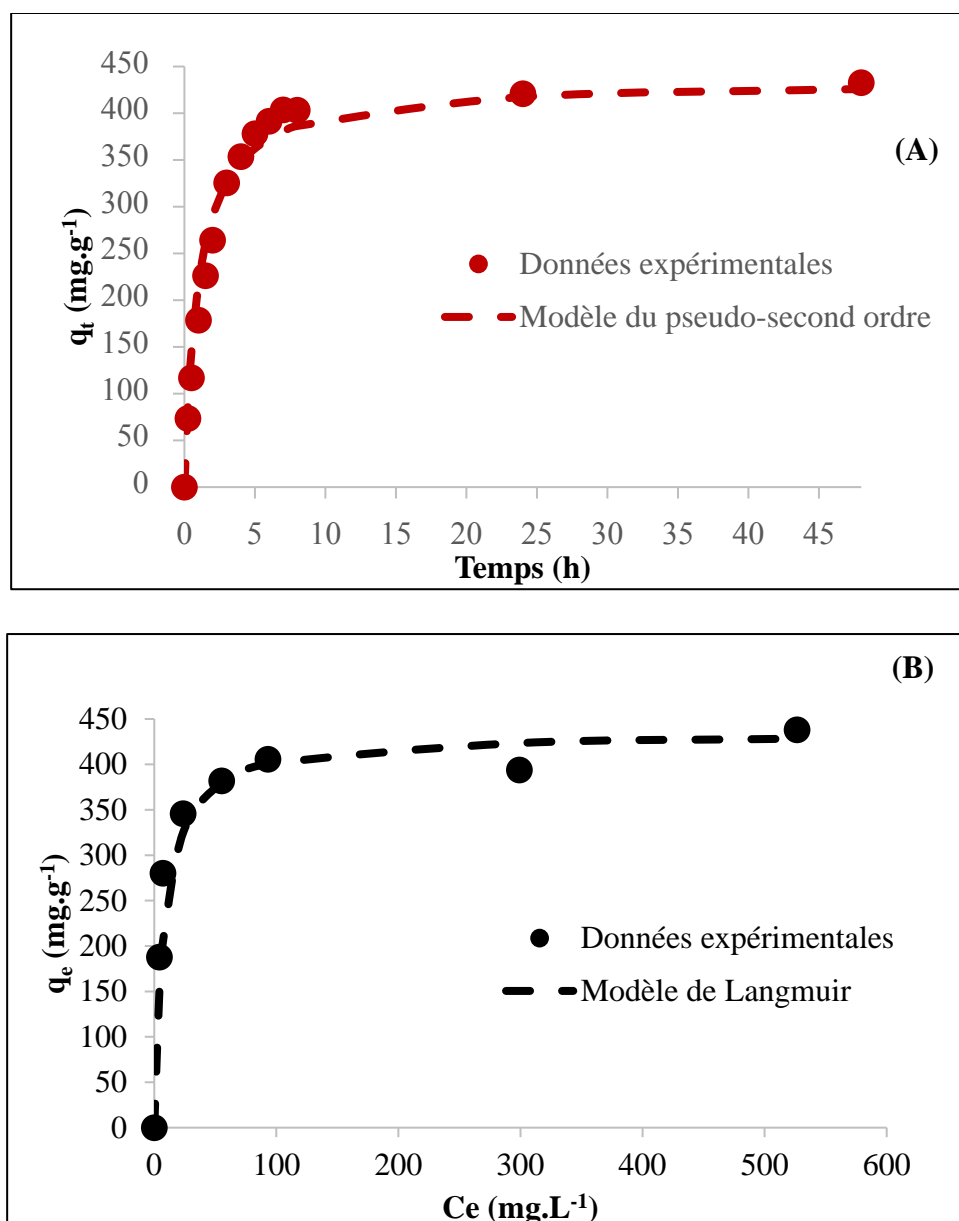


Figure 50 : ACFs avant et après échauffement à 500°C

#### X-2-2-2. Modélisation des cinétiques et isothermes d'adsorption du 2,4-DMP sur le tissu sélectionné

Les régressions linéaires pour les différents modèles cinétiques et isothermes d'adsorption du 2,4-DMP sur le tissu KIP 1200 sont présentées dans l'annexe 3. Le modèle de pseudo-second ordre s'adapte mieux aux données expérimentales d'adsorption du 2,4-DMP sur le tissu KIP 1200 avec un coefficient de corrélation  $R^2 = 0,9991$ . La **figure 51 (A)** représente le modèle cinétique de pseudo-second ordre et les données expérimentales obtenues.



**Figure 51** : Représentations du Modèle cinétique du pseudo-second ordre (A) et du modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir (B)

Le modèle cinétique du pseudo-second ordre peut être utilisé pour faire une bonne prédiction de la quantité de 2,4-DMP adsorbé sur le tissu KIP 1200 à différents temps de contact et à l'équilibre. Ce modèle suppose un processus d'adsorption avec une part de chimisorption (Aboussaoud, 2014 ; Yao *et al.*, 2014 ; Alzaydien et Manasreh, 2009), traduisant ainsi de très fortes interactions entre le tissu de charbon actif et le 2,4-DMP. L'adsorption est donc en partie contrôlée par des interactions  $\pi$ - $\pi$  entre les électrons disponibles à la surface du charbon actif et le noyau benzénique déficitaire en électrons (Moreno-Castilla, 2004).

En ce qui concerne l'étude des isothermes d'adsorption, les deux modèles classiques ont été utilisés pour analyser les données obtenues : le modèle de Langmuir s'adapte mieux aux

données expérimentales (**Figure 51 (B)**) que le modèle de Freundlich avec des valeurs des coefficients de corrélation  $R^2$  de 0,997 contre 0,776 pour le modèle de Freundlich (**Annexe 3**). L'adsorption du 2,4-DMP serait donc une adsorption monocouche, en accord avec la structure microporeuse du tissu KIP 1200.

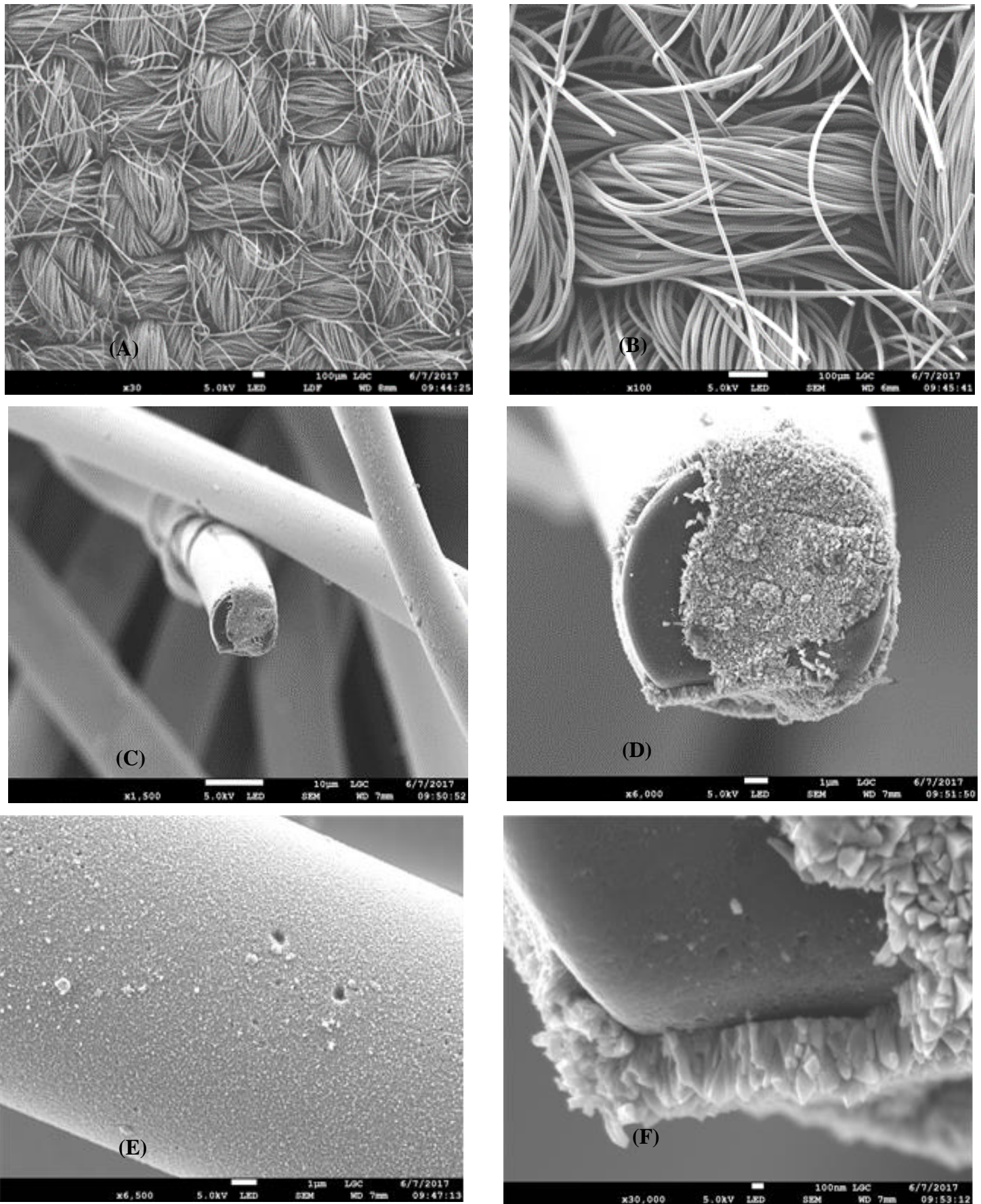
Pour cette isotherme de Langmuir, la capacité d'adsorption maximale ( $q_{\max}$ ) trouvée est de 434,78  $\text{mg.g}^{-1}$ . Cette valeur est beaucoup plus élevée que celle des charbons actifs granulaires conventionnels (20,9 - 330,9  $\text{mg.g}^{-1}$ ) (**Kumar et al., 2007 ; Alvarez et al., 2005**). Elle est du même ordre de grandeur que celles rapportées par **Zhan et al., (2016a et 2016b)** avec  $q_{\max} = 440,9$  et 300  $\text{mg.g}^{-1}$  respectivement pour l'adsorption du p-nitrophénol et du phénol sur du tissu de charbon actif. **Chakraborty et al., (2011)** ont également rapporté une capacité maximale de 200  $\text{mg.g}^{-1}$  pour l'adsorption du phénol.

### X-2-3. Matériau composite $\text{TiO}_2/\text{ACF}$

#### X-2-3-1. Caractérisation du matériau composite $\text{TiO}_2/\text{ACF}$

Une fine couche de  $\text{TiO}_2$  a été déposée par MOCVD sur une seule face du tissu KIP 1200, celle qui sera par la suite irradiée. La **figure 52** montre les images MEB du matériau composite à différents grossissements. Le dépôt présente une forme régulière et d'épaisseur uniforme comprise entre 500 et 700 nm sur toute la surface d'une fibre. Le matériau composite  $\text{TiO}_2/\text{ACF}$  conserve le même arrangement tissé des fibres que dans leur état initial (sans dépôt, Annexe 4). La lumière pourra pénétrer dans le matériau photocatalytique à une profondeur similaire à celle du tissu sans dépôt comme cela a aussi été rapporté par **Yao et al., (2014)**. Compte tenu de l'hétérogénéité du matériau sur l'ensemble du tissu, la quantité exacte de  $\text{TiO}_2$  n'a pas pu être calculée ou mesurée.

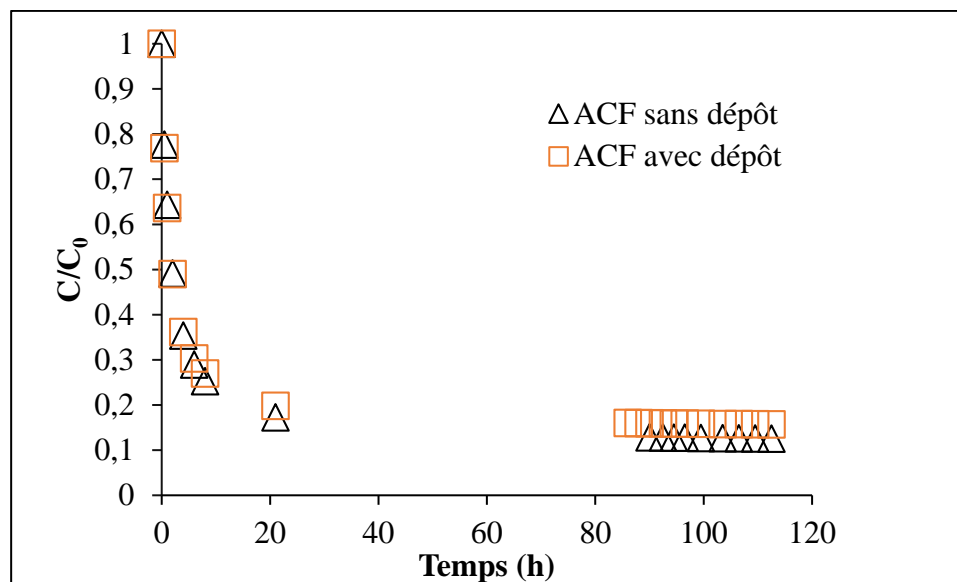




**Figure 52** : Matériau composite  $\text{TiO}_2/\text{ACF}$  au microscope électronique à balayage (MEB)- Grossissement (A) x 30 ; (B) x 100 ; (C) x 1500 ; (D) 6000. (E) x 6500 ; (F) x 30000.

### X-2-3-2. Influence du dépôt sur la cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption du matériau composite élaboré a d'abord été étudiée afin de connaître l'impact du dépôt sur sa performance en adsorption. Les résultats sont représentés sur la **figure 53** et comparés à ceux obtenus avec le tissu de charbon actif sans dépôt.



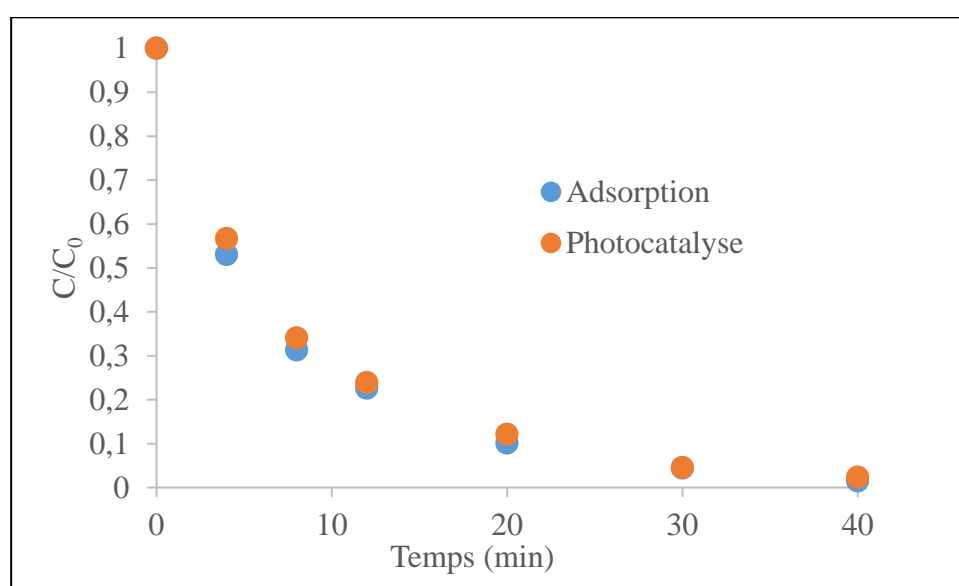
**Figure 53** : Adsorption du 2,4-DMP sur le tissu de charbon actif avec et sans dépôt.  
 $V = 500 \text{ mL}$  ;  $[2,4\text{-DMP}]_0 = 80 \text{ mg.L}^{-1}$  ;  $m(\text{ACF}) = 0,1 \text{ g}$

Les résultats montrent que l'effet du dépôt est négligeable : près de 84 % du 2,4-DMP sont éliminés et les cinétiques d'adsorption sont sensiblement les mêmes. Ces résultats montrent que malgré le revêtement, le matériau conserve une grande partie de ces propriétés d'adsorption (capacité et nature des interactions). Ce phénomène s'explique par le fait que le dépôt étant effectué sur une seule face, la grande partie du tissu sans dépôt reste accessible : les molécules vont donc s'adsorber majoritairement sur le KIP 1200. De plus, la forme colonnaire des cristaux de  $\text{TiO}_2$  est suffisamment espacée pour permettre la diffusion du 2,4-DMP vers la microporosité des fibres.

### X-2-4. Couplage adsorption/photocatalyse avec le matériau composite

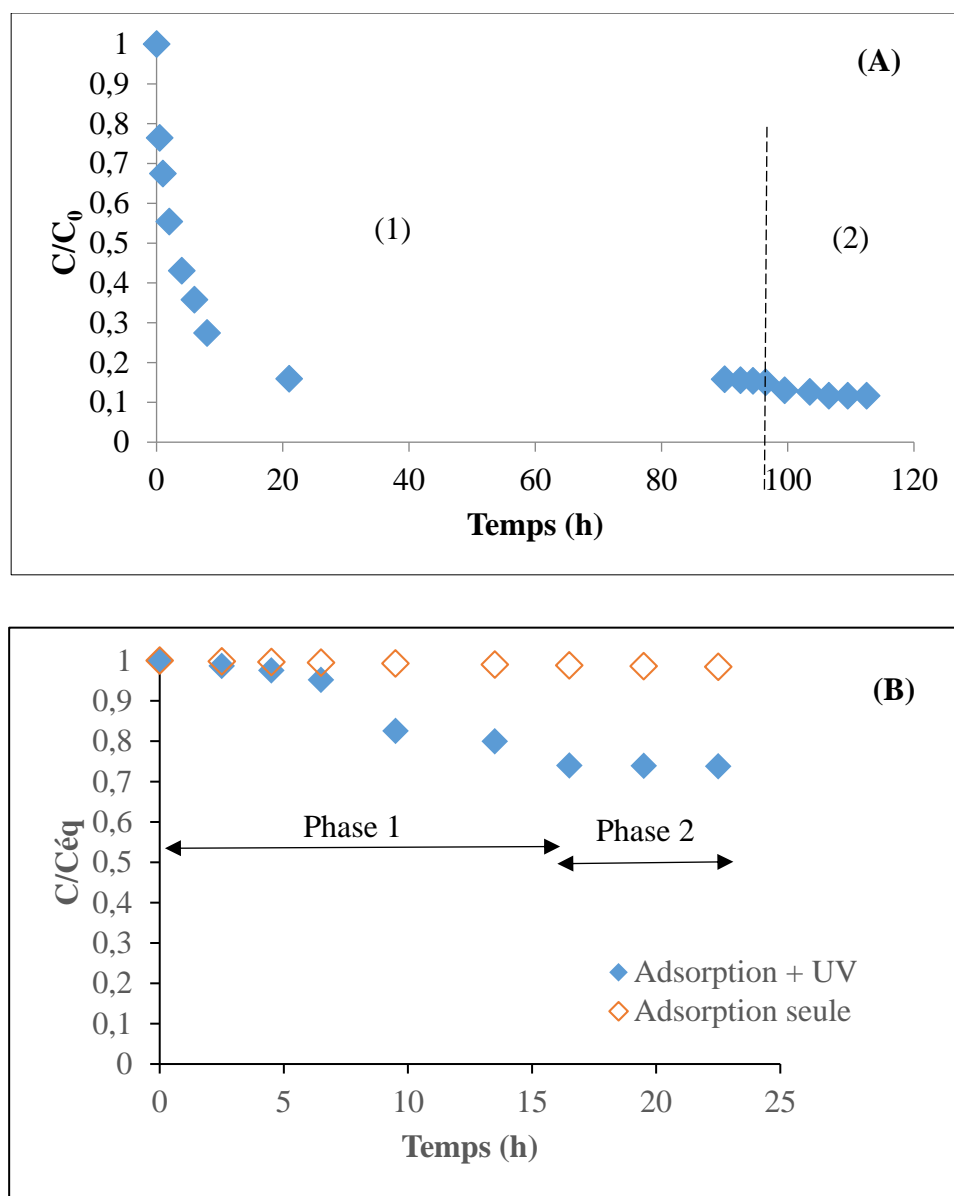
Dans cette partie, des essais préliminaires ont été réalisés afin de déterminer les conditions opératoires pour mettre en évidence les propriétés photocatalytiques du matériau composite. D'abord, des essais simultanés (**Annexe 4**) ont été menés ( $[2,4\text{-DMP}] = 10 \text{ mg.L}^{-1}$  ;  $V = 100 \text{ mL}$ ) : par cette approche, l'idée était d'observer si la présence d'UV permettait d'éliminer plus de 2,4-DMP qu'avec le tissu composite seul. Les résultats obtenus ont montré que le matériau composite suit la même tendance en présence ou en absence d'UV (**Figure 54**).

En comparant ces résultats avec ceux obtenus avec la plaque de verre (**Figure 48**), on peut remarquer que la part d'adsorption dans l'élimination du 2,4-DMP est bien plus conséquente que celle due à l'élimination par photocatalyse. Les mêmes expériences ont été conduites avec d'autres concentrations de 2,4-DMP ( $20 \text{ mg.L}^{-1}$  et  $50 \text{ mg.L}^{-1}$ ) et ont à nouveau conduit au même constat (**Annexe 4**). Par cette approche, il n'est donc pas possible de mettre en évidence l'effet photocatalytique du dépôt, approche pourtant souvent rencontrée dans la littérature (**Zhang et al., 2010b ; Liu et al., 2006 ; Yuan et al., 2005 ; Tsumura et al., 2002**). Cette différence s'explique par le fait que contrairement à ces études, la majorité des fibres ne sont pas recouvertes de  $\text{TiO}_2$ .



**Figure 54** : Evolution de la concentration de 2,4-DMP en fonction du temps :  $V=100 \text{ mL}$ ,  $[2,4\text{-DMP}]_0 = 10 \text{ mg.L}^{-1}$ , masse  $\text{TiO}_2/\text{ACF} = 0,1 \text{ g}$

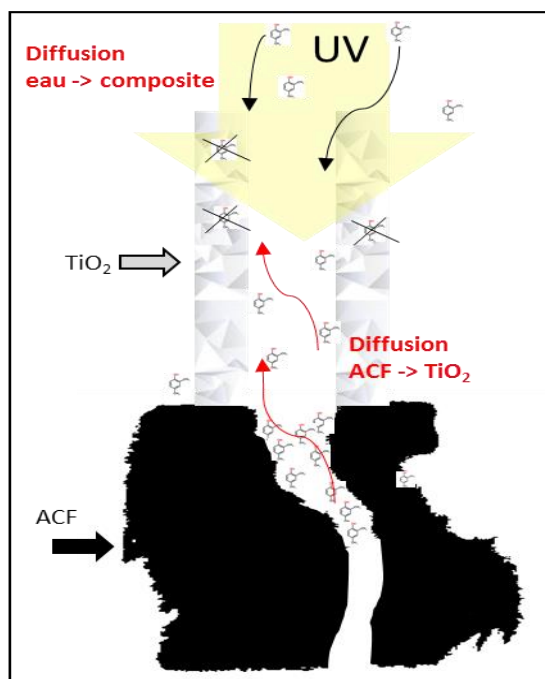
Pour mettre en évidence la dégradation par photocatalyse, un procédé séquentiel (une première phase d'adsorption jusqu'à atteindre l'équilibre puis une phase d'oxydation photocatalytique) a été mis en place. Le défi était de trouver le bon équilibre concentration/quantité de tissu/volume à traiter de manière à adsorber seulement une partie du 2,4-DMP pendant la phase d'adsorption. Il est impératif qu'il reste suffisamment de 2,4-DMP en solution pour observer ou non l'effet de la dégradation photocatalytique une fois le panneau de LEDs en fonctionnement. De nombreux essais ont été effectués pour trouver le bon compromis (**Annexe 4**). La plupart d'entre eux n'ont pas permis de mettre en évidence la dégradation photocatalytique, seul l'essai présenté dans la **figure 55** a permis de dissocier les deux phénomènes.



**Figure 55 :** (A) Évolution de la concentration au cours du temps, (B) évolution de  $C/C_{eq}$  au cours du temps pendant la phase d'irradiation (Zoom de la partie (2)).  $V = 500 \text{ mL}$  ;  $[2,4\text{-DMP}]_0 = 80 \text{ mg.L}^{-1}$  ;  $m(\text{TiO}_2/\text{ACF}) = 0,1 \text{ g}$

L'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 4 jours, durant cette étape près de 84 % du 2,4-DMP a été éliminé. Pendant la phase d'irradiation la concentration de 2,4-DMP est passée de 13 à 9  $\text{mg.L}^{-1}$  en solution, soit 31 % d'élimination. Après 10 heures d'irradiation, la concentration du 2,4-DMP n'évolue plus. Il semble donc que l'oxydation photocatalytique ne se produise plus, ou alors à des cinétiques très lentes. Après adsorption, la solution réellement en contact avec le  $\text{TiO}_2$  a une concentration relativement faible (13  $\text{mg.L}^{-1}$ ). On aurait pu s'attendre à de meilleures performances puisque près de 84 % des molécules de 2,4-DMP sont adsorbées sur le  $\text{TiO}_2/\text{ACF}$  et majoritairement sur le support ACF. Il se pourrait que les molécules de 2,4-DMP adsorbées sur le tissu support ne diffusent pas vers la surface du  $\text{TiO}_2$ .

Il est difficile de se prononcer sur ce qui se passe en phase solide. Le phénomène attendu était (**Figure 56**) : (i) une dégradation des molécules adsorbées sur le  $\text{TiO}_2$ , (ii) un transfert des molécules en solution vers le catalyseur entraînant alors une diminution de la concentration en solution et (iii) une diffusion des molécules du ACF vers la solution (désorption par gradient de concentration) et vers la surface du  $\text{TiO}_2$ .



**Figure 56** : Mécanismes attendus sous irradiation

Par cet enchainement, les molécules adsorbées sur l'ACF migraient des micropores vers la surface externe puis vers la surface du catalyseur. Cette phase de migration des molécules de 2,4-DMP a été proposée par **Yuan *et al.*, (2005 ; 2007)** pour le bleu de méthylène. D'après ces auteurs, l'efficacité de la photocatalyse avec du  $\text{TiO}_2/\text{ACF}$  s'explique par le fait que la plupart des molécules seraient adsorbées sur les bords des micropores du tissu et pourraient plus facilement migrer vers la surface du  $\text{TiO}_2$  et être dégradées. La présence de cette molécule uniquement sur la surface externe du matériau, particulièrement élevée dans le cas des tissus de charbon actif, s'expliquerait par le fait qu'une grande partie des micropores ont des dimensions inférieures à la dimension du bleu de méthylène ( $14 \text{ \AA}$ ) : les molécules ne pénètrent ainsi pas dans les pores. Dans le cas du 2,4-DMP, la molécule s'adsorbe sur la surface externe mais, étant plus petite ( $7,3 \text{ \AA}$ ), elle peut aussi pénétrer plus profondément à l'intérieur des pores dont la dimension moyenne est de  $16 \text{ \AA}$ . La migration des molécules des micropores vers la surface externe resterait quand même possible puisque **Bourneuf *et al.* (2016)** ont montré qu'une part de l'adsorption est réversible pour le 2,4-DMP sur un charbon actif en grains classique



microporeux. D'après les résultats obtenus, le mécanisme en chaîne attendu ne semble pas se produire : le catalyseur semble donc ne plus jouer son rôle.

Comme dans le cas de la plaque seule, les performances limitées pourraient d'abord s'expliquer par la faible quantité de  $\text{TiO}_2$  déposé impactant alors directement la constante cinétique d'oxydation photocatalytique du 2,4-DMP. De plus, au fur et à mesure de la dégradation du 2,4-DMP, des intermédiaires réactionnels adsorbés sur le catalyseur entrent en compétition, ce qui peut à nouveau affecter fortement la cinétique comme observé dans l'étude avec le  $\text{TiO}_2$  en poudre. Il est aussi possible que certains intermédiaires ne laissent pas passer les UV à 365 nm et exercent un effet écran empêchant alors la formation des paires électron-trou à la surface du catalyseur (désactivation/empoisonnement). Le même comportement a été obtenu par **Andriantsiferana *et al.* (2015)** pour un tissu commercial constitué de fibres de cellulose/ $\text{TiO}_2$ /charbon actif en grains. Pour de forts rapports concentrations en phénol/concentration en  $\text{TiO}_2$ , les auteurs ont attribué la chute des performances après plusieurs réutilisations du média catalytique à la saturation du  $\text{TiO}_2$  par des intermédiaires réactionnels. Ils ont aussi montré que seul l'ajout de peroxyde d'hydrogène permettait de limiter cet empoisonnement en générant des  $\text{HO}^\bullet$  supplémentaires. On peut donc penser que de meilleurs résultats pourraient être attendus dans des conditions de concentrations en polluant plus faibles, plus proches finalement de la réalité, avec une plus grande quantité de catalyseur et avec une irradiance plus importante (plus de photons).

### **X-2-5. Conclusion partielle**

Les faibles résultats obtenus avec le matériau composite  $\text{TiO}_2$ /ACF pourraient s'expliquer par (i) la masse de  $\text{TiO}_2$  particulièrement faible impliquant une forte concentration du polluant par rapport à celle du catalyseur ; (ii) la présence d'intermédiaires réactionnels à la surface du catalyseur entrant en compétition avec le 2,4-DMP ou induisant un effet écran à 365 nm qui le désactiverait (empoisonnement). Cette étude ne remet pas en cause le choix de ce support, elle montre clairement qu'il est complexe de découpler les deux phénomènes et pour y parvenir, il est important de trouver un équilibre entre la quantité de  $\text{TiO}_2$  déposée, la quantité d'ACF, les concentrations en polluant et la quantité de photons reçue par le catalyseur. Un ajustement de la quantité de  $\text{TiO}_2$  déposée apparaît donc comme la première piste à envisager pour la suite de cette étude.

# **CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES**

Le but de cette étude était de développer un procédé de traitement d'eaux usées par couplage de procédés d'oxydation et adsorption sur du charbon actif. Dans une perspective de valorisation des déchets, une première étude a porté sur la production des charbons actifs à base de branches de rônier (CAR) et de tiges de bambou (CAB). Les conditions opératoires optimales ont été déterminées à partir d'un plan Hadamard. La technique de préparation de ces charbons actifs a montré que seul l'agent d'activation a un effet sur leur capacité d'adsorption. Les caractéristiques des charbons actifs, tant au niveau physico-chimique que textural, ont été déterminées. Celles-ci ont montré que les charbons actifs préparés présentent des propriétés comparables à celles des homologues commerciaux classiques. En outre, la caractérisation de surface a montré la présence exclusive de groupements acides.

Les performances des 2 charbons actifs ont été évaluées à travers des études de cinétiques et d'isothermes d'adsorption du 2,4-DMP, molécule choisie comme polluant modèle, aussi bien en solution synthétique que dans de l'eau usée dopée avec du 2,4-DMP. Les résultats ont montré que ces charbons actifs sont de bons candidats pour l'adsorption du 2,4-DMP en solution aqueuse. Les données cinétiques sont bien représentées par un modèle du pseudo-second ordre. Les isothermes d'adsorption ont montré des capacités à l'équilibre assez élevées. Le modèle de Freundlich a permis de décrire avec une bonne précision l'augmentation de la concentration d'adsorbat sur la surface de l'adsorbant par rapport à l'augmentation de la concentration d'adsorbat dans la solution aqueuse.

Dans un deuxième temps, une étude de l'ozonation directe du 2,4-DMP a montré que cette molécule est très réactive vis-à-vis de l'ozone. Cependant, la réaction de dégradation a généré des sous-produits indésirables et réfractaires à l'ozone. Le charbon actif (CAR) ayant montré les meilleures performances d'adsorption a été utilisé en couplage avec le procédé d'ozonation. L'ajout de charbon actif aux processus d'ozonation a amélioré la cinétique de dégradation du 2,4-DMP. De plus, pour une même quantité d'ozone consommée, le COT éliminé en présence de charbon actif était supérieur à celui de l'ozonation seule. Un modèle global du premier ordre basé sur la somme des contributions des différentes actions du couplage a permis d'une part, de décrire correctement la cinétique de dégradation du 2,4-DMP, et d'autre part d'estimer la contribution cinétique des réactions hétérogènes (dus à la présence de CAR) et des réactions radicalaires dans l'élimination du polluant. Un procédé séquentiel a permis de montrer que les sous-produits générés lors de l'ozonation seule s'adsorbaient difficilement sur ce charbon actif. L'utilisation d'un inhibiteur de radicaux (t-BuOH) pendant l'ozonation catalytique a mis en évidence la génération de radicaux HO<sup>•</sup>, issus de l'interaction entre l'ozone



et les groupes fonctionnels à la surface du charbon actif. Le mécanisme qui permettait ces performances était la génération de radicaux par décomposition de l'ozone au contact du charbon actif. En plus des capacités d'adsorption intéressantes, ce charbon actif a joué un rôle de catalyseur dans l'élimination du 2,4-DMP des eaux. L'efficacité du couplage O<sub>3</sub>/CAR au niveau de la cinétique d'élimination du polluant et du COT a été mise en évidence. Les résultats ont aussi montré que l'élimination du 2,4-DMP par le couplage simultané est majoritairement due aux mécanismes de type radicalaire du fait des interactions entre l'ozone et les groupements de surface du CAR. Ces bons résultats obtenus en milieu synthétique ont conduit à envisager l'étude dans un milieu réel dopé obtenu en utilisant une eau usée dans laquelle a été ajouté du 2,4-DMP à des concentrations bien précises. En terme de perspectives, il semble nécessaire de tester ce procédé sur d'autres types de composés afin d'évaluer une éventuelle relation entre la nature du composé et l'efficacité du procédé. La validation de ce procédé à l'échelle laboratoire pour un plus grand nombre de molécules (cinétique rapide, possibilité de minéralisation totale) permettrait alors d'envisager son application au traitement d'eaux usées réelles issues d'industries pétrolières et riches en composés phénoliques.

Dans un troisième temps, des études de dégradation photocatalytique sous UV avec du TiO<sub>2</sub> en poudre et du TiO<sub>2</sub> déposé sur plaque de verre ont été réalisées dans un réacteur batch agité muni d'une lampe classique et dans un réacteur irradié par un panneau de LEDs. Les résultats ont montré que le 2,4-DMP peut être dégradé par photocatalyse et qu'une minéralisation complète est possible. Un matériau composite TiO<sub>2</sub>/ACF composé de fibres de charbon actif (ACF) et d'un dépôt de TiO<sub>2</sub> par MOCVD a ensuite été étudié. L'ACF support a d'abord été sélectionné parmi 4 produits commerciaux à partir d'une étude qualitative de tenue en température et d'une étude d'adsorption du 2,4-DMP. Pour l'ACF sélectionné, la cinétique d'adsorption du 2,4-DMP sur le tissu de charbon actif a été modélisée par une cinétique du pseudo-second ordre. L'isotherme d'adsorption à 25 °C a été modélisée par un modèle de Langmuir caractéristique des matériaux microporeux.

Le couplage adsorption/photocatalyse avec le matériau TiO<sub>2</sub>/ACF a été mis en place en mode simultané et en mode séquentiel. Le mode simultané n'a pas permis d'observer l'effet catalytique du matériau. Le mode séquentiel a par contre mis en évidence les propriétés photocatalytiques du matériau synthétisé. La comparaison de ces résultats à ceux obtenus avec du TiO<sub>2</sub> seul sur plaque de verre a montré que les performances sont en deçà de celles attendues. Plusieurs hypothèses ont été avancées pour expliquer cet état de fait : (i) une masse de TiO<sub>2</sub> très

faible induisant des cinétiques très lentes ; (ii) un empoisonnement du catalyseur (effet écran des intermédiaires réactionnels).

Cette étude ne remet pas en question l'utilisation de ce matériau composite pour cette application, elle montre clairement qu'il est difficile de découpler l'adsorption et la photocatalyse avec ce type de matériau très adsorbant. Les nombreuses interrogations que soulèvent ces résultats laissent entrevoir de nombreuses perspectives à ce travail. Il faudrait pousser les investigations plus loin en suivant la cinétique de dégradation d'un autre point de vue : celui de la surface du catalyseur. Il faudrait alors désorber les intermédiaires en surface pour différents temps d'irradiation et les identifier afin de savoir si le processus de dégradation est en cours mais avec une cinétique très lente ou s'il s'est interrompu. Il faudrait prioritairement investiguer d'autres conditions opératoires : déposer plus de  $\text{TiO}_2$ , diminuer les concentrations en polluant et augmenter l'irradiance. Dans ces conditions, la part d'élimination par adsorption risque de complètement masquer la part de photocatalyse : il faudrait s'orienter vers une molécule modèle dont un intermédiaire réactionnel serait présent uniquement en photocatalyse (pas en photolyse) et le suivre dans la phase liquide et dans la phase solide. Des essais avec de l'eau réelle devraient être aussi effectués car s'il s'avère que la charge organique est à l'origine d'une saturation du catalyseur, une réflexion devra être engagée sur la mise en œuvre du procédé. Pour finir, il serait intéressant de tester l'hypothèse de la fixation du  $\text{TiO}_2$  sur le charbon actif CAR.

## **RÉFÉRENCES**

- Abdel-Maksoud, Y.K., Imam, E., Ramadan, A.R., 2018.** Sand supported TiO<sub>2</sub> photocatalyst in a tray photo-reactor for the removal of emerging contaminants in wastewater. *Catalysis Today* 313, 55 – 62.
- Aboussaoud, W., 2014.** Étude du rôle d'adsorbants alumino-silicatés dans un procédé d'ozonation d'eaux usées pétrochimiques. Thèse, Institut National Polytechnique de Toulouse, 196 pages.
- Aboussaoud, W., Manero, M.-H., Pic, J.-S., Debellefontaine, H., 2014.** Combined ozonation using alumino-silica materials for the removal of 2,4-Dimethylphenol from water. *Ozone: Science and Engineering* 36, 221 – 228.
- Activated Carbon Market Size, 2018.** Share and trends analysis report by product (Powdered activated carbon, Granular activated carbon), by application, by end-use, and segment forecasts, Grand View Research.
- Adam, O., Al-Dujaili, A., 2008.** Adsorption of phenolics from aqueous solution on activated carbon: effect of molecular structure. *Journal of Al-Nahrain University* 10, 7 – 12.
- Adityosulindro, S., Barthe, L., González-Labrada, K., Jáuregui-Haza, U.J., Delmas, H., Julcour, C., (2017).** Sonolysis and sono-Fenton oxidation for removal of ibuprofen in (waste) water. *Ultrason Sonochem* 39, 889 – 896.
- Adjimi, S., Sergent, N., Roux, J.-C., Delpech, F., Pera-Titus, M., Chhor, K., Kanaev, A., Thivel, P.-X., 2014.** Photocatalytic paper based on sol-gel titania nanoparticles immobilized on porous silica for VOC abatement. *Applied Catalysis B: Environmental* 154 – 155, 123 – 133.
- Ahmad, A.A., Hameed, B.H., 2010.** Effect of preparation conditions of activated carbon from bamboo waste for real textile wastewater. *Journal of Hazardous Materials* 173, 487 – 493.
- Ahmaruzzaman, M., 2008.** Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: A review. *Advances in Colloid and Interface Science* 143, 48 – 67.
- Ahmed, S., Rasul, M.G., Brownb, R., Hashib, M.A., 2011.** Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review. *Journal of Environmental Management* 92, 311 – 330.

- Aillet, T., 2014.** Conception et mise en œuvre de réacteurs photochimiques intensifiés. Thèse, Institut National Polytechnique de Toulouse, 311 pages.
- Akbal, F., Onar, A.N., 2003.** Photocatalytic degradation of phenol. *Environmental Monitoring and Assessment* 83, 295 – 302.
- Akpan, U.G., Hameed, B.H., 2010.** The advancements in sol-gel method of doped-TiO<sub>2</sub> photocatalysts. *Applied Catalysis A: General* 375, 1 – 11.
- Alhaji, M., Sanaullah, K., Khan, A., Hamza, A., Muhammad, A., Mustapha, S., Rigit, A.R.H., Bhawani, S., 2017.** Recent developments in immobilizing Titanium dioxide on supports for degradation of organic pollutants in wastewater – A review. *International journal of Environmental Science and Technology* 14, 2039 – 2052.
- Alvarez, P.M., Beltrán, F.J., Gómez-Serrano, V., Jaramillo, J., Rodríguez, E.M., 2004.** Comparison between thermal and ozone regenerations of spent activated carbon exhausted with phenol. *Water Research* 38, 2155 – 2165.
- Álvarez, P.M., Beltrán, F., Masa, F.J., Pocostales, P., 2009.** A comparison between catalytic ozonation and activated carbon adsorption/ozonoregeneration processes for wastewater treatment. *Applied Catalysis B-environmental* 92, 393 – 400.
- Alvarez, P. M., García-Araya, J.F., Beltrán, F.J., Giráldez, I., Jaramillo, J., Gómez-Serrano, V., 2006.** The influence of various factors on aqueous ozone decomposition by granular activated carbons and the development of a mechanistic approach. *Carbon* 44, 3102 – 3112.
- Alvarez, P.M., Garcia-Araya, J.F., Beltrán, F.J., Masa, F.J., Medina, F., 2005.** Ozonation of activated carbons: Effect on the adsorption of selected phenolic compounds from aqueous solutions. *Colloid and Interface Science* 283, 503 – 512.
- Álvarez, P.M., Pocostales, J.P., Beltrán, F.J., 2011.** Granular activated carbon promoted ozonation of a food-processing secondary effluent. *Journal of Hazardous Materials* 185, 776 – 783.
- Aly, Z., Graulet, A., Scales, N., Hanley, T., 2014.** Removal of aluminium from aqueous solutions using PAN-based adsorbents: characterisation, kinetics, equilibrium and thermodynamic studies. *Journal of Environmental Science and Pollution Research* 21, 3972 – 3986.

- Alzaydien, A.S., Manasreh, W., 2009.** Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of phenol onto activated phosphate rock. *International Journal of Physical Sciences* 4, 172 – 181.
- Ameta, R.K., Chohadia, A., Jain, A., Punjabi, P.B., 2018.** Chapter 3 - Fenton and Photo-Fenton Processes. *Advanced Oxidation Processes for wastewater treatment. Emerging Green Chemical Technology*, 49 – 87.
- Amine Khodja, A., 2003.** Caractérisation des espèces réactives mises en jeu dans la photocatalyse de deux phénylurées (métoxuron, métochromuron) et dans la transmission de l'orthophényl phénol photoinduite par les acides humiques en solution aqueuse. Thèse, Université Mentouri-Constantine, 239 pages.
- Andriantsiferana, C., Julcour-Lebigue, C., Creanga-Manole, C., Delmas, H., Wilhelm, A.-M., 2013.** Competitive adsorption of p-hydroxybenzoic acid and phenol on activated carbon: experimental study and modelling. *Environmental Engineering* 139, 402 – 409.
- Andriantsiferana, C., Mohamed, E.F., Delmas, H., 2014.** Photocatalytic degradation of an azo-dye on TiO<sub>2</sub>/activated carbon composite material. *Environmental Technology* 35, 355 – 363.
- Andriantsiferana, C., Mohamed, E.F., Delmas, H., 2015.** Sequential adsorption - Photocatalytic oxidation process for wastewater treatment using a composite material TiO<sub>2</sub>/activated carbon. *Environmental Engineering Research* 20, 181 – 189.
- Ani, I.J., Akpan, U.G., Olutoye, M.A., Hameed, B.H., 2018.** Photocatalytic degradation of pollutants in petroleum refinery wastewater by TiO<sub>2</sub>- and ZnO-based photocatalysts: Recent development. *Journal of Cleaner Production* 205, 930 – 954.
- Asahi, R., Morikawa, T., Ohwaki, T., Aoki, K., Taga, Y., 2001.** Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. *Science* 293, 269 – 271.
- Asenjo, N.G., Santamaría, R., Blanco, C., Granda, M., Álvarez, P., Menéndez, R., 2013.** Correct use of the Langmuir–Hinshelwood equation for proving the absence of a synergy effect in the photocatalytic degradation of phenol on a suspended mixture of titania and activated carbon. *Carbon* 55, 62 – 69.
- Assidjo, E., Yao, B., Akou, E., Ado, G., 2005.** Optimisation of the treatment conditions of cocoa butter in order to reduce non-quality. *Chemometrics* 19, 543 – 548.

- ASTMD D4607-94** (n.d.). Standard Test Method for Determination of Iodine Number of Activated Carbon.
- Atieh, M.A., 2014.** Removal of Phenol from Water Different Types of Carbon – A Comparative Analysis. *APCBEE Procedia* 10, 136 – 141.
- Audran, G., Marque, S.R.A., Santelli, M., 2018.** Ozone, chemical reactivity and biological functions. *Tetrahedron* 74, 6221 – 6261.
- Augugliaro, V., Palmisano, L., Schiavello, M., Sclafani, A., Marchese, L., Martra, G., Miano, F., 1991.** Photocatalytic degradation of nitrophenols in aqueous titanium dioxide dispersion. *Applied Catalysis* 69, 323 – 340.
- Augugliaro, V., Palmisano, L., Sclafani, A., Minero, C., Pelizzetti, E., 1988.** Photocatalytic degradation of phenol in aqueous titanium dioxide dispersions. *Toxicological and Environmental Chemistry* 16, 89 – 109.
- AWWA, 2010.** Powdered Activated Carbon. AWWA B 600 – 10.
- Axet, M.R., Dechy-Cabaret, O., Durand, J., Gouygou, M., Serp, P., 2016.** Coordination chemistry on carbon surfaces. *Coordination Chemistry Reviews* 308, 236 – 345.
- Ayral, C., 2009.** Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif. Thèse, Université de Toulouse, 227 pages.
- Bakar, S.A., Ribeiro, C., 2016.** A comparative run for visible-light-driven photocatalytic activity of anionic and cationic S-doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts: A case study of possible sulfur doping through chemical protocol. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 421, 1 – 15.
- Bansal, R.C., Goyal, M., 2005.** Activated Carbon Adsorption. CRC Press.
- Barrett, E.P., Joyner, L.G., Halenda, P.P., 1951.** The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *American Chemical society* 73, 373 – 380.
- Baur, G.B., Yuranov, I., Kiwi-Minsker, L., 2015.** Activated carbon fibers modified by metal oxide as effective structured adsorbents for acetaldehyde. *Catalysis Today* 249, 252 – 258.

- Behnajady, M.A., Modirshahla, N., Hamzavi, R., 2006.** Kinetic study on photocatalytic degradation of C.I. Acid Yellow 23 by ZnO photocatalyst. *Journal of Hazardous Materials* 133, 226 – 232.
- Bello, K., Sarojini, B.K., Narayana, B., Rao, A., Byrappa, K., 2018.** A study on adsorption behavior of newly synthesized banana pseudo-stem derived superabsorbent hydrogels for cationic and anionic dye removal from effluents. *Carbohydrate Polymers* 181, 605 – 615.
- Beltrán, F.J., Acedo, B., Rivas, F.J., Gimeno, O., 2005.** Pyruvic acid removal from water by the simultaneous action of ozone and activated carbon. *Ozone: Science and Engineering* 27, 159 – 169.
- Beltrán, F.J., García-Araya, J.F., Giráldez, I., 2006.** Gallic acid water ozonation using activated carbon. *Applied Catalysis B: Environmental* 63, 249 – 259.
- Beltrán, F.J., Pocostales, J.P., Alvarez, P.M., Jaramillo, J., 2009a.** Mechanism and kinetic considerations of TOC removal from the powdered activated carbon ozonation of diclofenac aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials* 169, 532 – 538.
- Beltrán, F.J., Pocostales, J.P., Alvarez, P.M., Oropesa, A., 2009b.** Diclofenac removal from water with ozone and activated carbon. *Hazardous Materials* 163, 768 – 776.
- Beltrán, F.J., Rivas, J., Álvarez, P., Montero-de-Espinosa, R., 2002.** Kinetics of heterogeneous catalytic ozone decomposition in water on an activated carbon. *Ozone: Science and Engineering* 24, 227 – 237.
- Benitez, F.J., Beltran-Heredia, J., Acero, J.L., Rubio, F.J., 2000.** Contribution of free radicals to chlorophenols decomposition by several advanced oxidation processes. *Chemosphere* 41, 1271 – 1277.
- Bentahar, S., Dbik, A., El Khomri, M., El Messaoudi, N., Bakiz, B., Lacherai, A., 2016.** Study of removal of Congo Red by local natural clay. *Scientific Study and Research: Chemistry and Chemical Engineering* 17, 295 – 307.
- Berrios, M., Martín, M.A., Martín, A., 2012.** Treatment of pollutants in wastewater: adsorption of methylene blue onto olive – based activated carbon. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 18, 780 – 784.
- Bestani, B., Benderdouche, N., Benstaali, B., Belhakem, M., Addou, A., 2008.** Methylene blue and iodine adsorption onto an activated desert plant. *Bioresource Technology* 99, 8441 – 8444.



- Bialczyk, J., Natkański, P., Kuśtrowski, P., Czaja-Prokop, U., Bober, B., Kaminski, A., 2017.** Removal of cyanobacterial anatoxin-a from water by natural clay adsorbents. *Applied Clay Science* 148, 17 – 24.
- Bikshapathi, M., Sharma, A., Sharma, A., Verma, N., 2011.** Preparation of carbon molecular sieves from carbon micro and nanofibers for sequestration of CO<sub>2</sub>. *Chemical Engineering Research and Design* 89, 1737 – 1746.
- Boehm, H.P., 1994.** Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon* 32, 759 – 769.
- Boonamnuayvitaya, V., Chaiya, C., Tanthapanichakoon, W., 2004.** The Preparation and Characterization of Activated Carbon from Coffee Residue. *Journal of Chemical Engineering of Japan* 37, 1504 – 1512.
- Bourneuf, S., Jacob, M., Albasi, C., Sochard, S., Richard, R., Manero, M.-H., 2016.** Desorption experiments and modeling of micropollutants on activated carbon in water phase: application to transient concentrations mitigation. *International Journal of Environmental Science and Technology* 13, 1 – 10.
- Boyjoo, Y., Ang, M., Pareek, V., 2013.** Some aspects of photocatalytic reactor modeling using computational fluid dynamics. *Chemical Engineering Science* 101, 764 – 784.
- Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E., 1938.** Adsorption of gases in multimolecular layers. *American Chemical Society* 60, 309 – 319.
- Busca, G., Berardinelli, S., Resini, C., Arrighi, L., 2008.** Technologies for the removal of phenol from fluid streams: a short review of recent developments. *Journal of Hazardous Materials* 160, 265 – 288.
- Buxton, G.V., Greenstock, C.L., Helman, W.P., Ross, W.P., 1988.** Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals in aqueous solution. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 17, 513 – 531.
- Cagnon, B., Py, X., Guillot, A., Joly, J.P., Berjoan, R., 2005.** Pore structure modification of pitch-based activated carbon by NaOCl and air oxidation/pyrolysis cycles. *Microporous and Mesoporous Materials* 80, 183 – 193.
- Canle, M., Fernández Pérez, M.I., Santaballa, J.A., 2017.** Photocatalyzed degradation/abatement of endocrine disruptors. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* 6, 101 – 138.

- Cases, J.-M., Villiéras, F., Michot, L., 2000.** Les phénomènes d'adsorption, d'échange ou de rétention à l'interface solide-solution aqueuse.1. Connaissance des propriétés structurales, texturales et superficielles des solides. *Comptes Rendus Académie Sci. - Ser. IIA Earth and Planetary Science Letters* 331, 763 – 773.
- CEFIC (Conseil Européen des Fédérations de l'industrie Chimique), 1989.** Test methods for activated carbon.
- Chaichanawong, J., Yamamoto, T., Ohmori, T., 2010.** Enhancement effect of carbon adsorbent on ozonation of aqueous phenol. *Journal of Hazardous Materials* 175, 673 – 679.
- Chakraborty, A., Deva, D., Sharma, A., Verma, N., 2011.** Adsorbents based on carbon microfibers and carbon nanofibers for the removal of phenol and lead from water. *Journal of Colloid and Interface Science* 359, 228 – 239.
- Chang, H., Luo, J., Liu, H.C., Zhang, S., Park, J.G., Liang, R., Kumar, S., 2019.** Carbon fibers from polyacrylonitrile/cellulose nanocrystal nanocomposite fibers. *Carbon* 145, 764 – 771.
- Chaouch, N., 2014.** Utilisation des sous-produits du palmier dattier dans le traitement physico-chimique des eaux polluées. Thèse de Doctorat. Université hadj Lakhdar – Batna, 169 pages.
- Chedeville, O., 2006.** Couplage de procédés d'ozonation et d'un éjecteur tubulaire pour le traitement d'effluents aqueux industriels. Thèse, Université Pierre et Marie Curie, Paris.
- Chelme-Ayala, P., El-Din, M.G., Smith, D.W., 2010.** Kinetics and mechanism of the degradation of two pesticides in aqueous solutions by ozonation. *Chemosphere* 78, 557 – 562.
- Chen, J.Y., 2017.** 1 - Introduction. Activated Carbon Fiber and Textiles, Woodhead Publishing Series in Textiles, pp. 3 – 20.
- Chen, Y., Zhu, Y.C., Wang, Z.C., Li, Y., Wang, L.L., Ding, L.L., Gao, X.Y., Ma, Y.J., Guo, Y.P., 2011.** Application studies of activated carbon derived from rice husks produced by chemical-thermal process – a review. *Advances in Colloid and Interface Science* 163, 39 – 52.

- Cherian, C., Kollannur, N.J., Bandipally, S, Arnepalli, D.N., 2018.** Calcium adsorption on clays: Effects of mineralogy, pore fluid chemistry and temperature. *Applied Clay Science* 160, 282 – 289.
- Chevremont, A.-C., Boudenne, J.-L., Coulomb, B., Farnet, A.-M., 2013.** Fate of carbamazepine and anthracene in soils watered with UV – LED treated wastewaters. *Water Research* 47, 6574 – 6584.
- Chiou, C.-H., Wu, C.-Y., Juang, R.-S., 2008.** Influence of operating parameters on photocatalytic degradation of phenol in UV/TiO<sub>2</sub> process. *Chemical Engineering Journal* 139, 322 – 329.
- Chiron, S., Fernandez-Alba, A., Rodriguez, A., Garcia-Calvo, E., 2000.** Pesticide chemical oxidation: state-of-the-art. *Water Research* 34, 366 – 377.
- Choi, W., Termin, A., Hoffmann, M.R., 1994.** The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO<sub>2</sub>: Correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics. *Journal of Physical Chemistry* 98, 13669 – 13679.
- Chong, M.N., Jin, B., Chow, C.W.K., Saint, C., 2010.** Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Research* 44, 2997 – 3027.
- Chu, W., Wong, C.C., 2004.** The photocatalytic degradation of dicamba in TiO<sub>2</sub> suspensions with the help of hydrogen peroxide by different near UV irradiations. *Water Research* 38, 1037 – 1043.
- Close, J., Ip, J., Lam, K.H., 2006.** Water recycling with PV-powered UV-LED disinfection. *Renewable Energy* 31, 1657 – 1664.
- Cookson, J.T., 1978.** Adsorption Mechanisms: the chemistry of organic adsorption on activated carbon-Carbon adsorption Handbook. Ann Arbor science, Ann Arbor, Mich.
- Crini, G., Badot, P.-M., 2007.** Traitement et épuration des eaux industrielles polluées – Procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique. Presses universitaires de Franche-Comté, 356 pages.
- Crittenden, J.C., Trussell, R.R., Hand, D.W., Howe, K.J., Tchobanoglous, G., 2012.** Water Treatment: Principles and Design, 3rd Edition. ed, MWH. Wiley, 1920 pages.
- Dąbrowski, A., Podkościelny, P., Hubicki, Z., Barczak, M., 2005.** Adsorption of phenolic compounds by activated carbon – a critical review. *Chemosphere* 58, 1049 – 1070.

- Dang, T.T.T., Le, S.T.T., Channei, D., Khanitchaidecha, W., Nakaruk, A., 2016.** Photodegradation mechanisms of phenol in the photocatalytic process. *Research on Chemical Intermediates* 42, 5961 – 5974.
- Danish, M., Ahmad, T., 2018.** A review on utilization of wood biomass as a sustainable precursor for activated carbon production and application. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 87, 1 – 21.
- Danish, M., Hashim, R., Ibrahim, M.N.M., Sulaiman, O., 2013.** Effect of acidic activating agents on surface area and surface functional groups of activated carbons produced from *Acacia mangium* wood. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 104, 418 – 425.
- Danish, M., Hashim, R., Ibrahim, M.N.M., Sulaiman, O., 2014.** Response surface methodology approach for methyl orange dye removal using optimized *Acacia mangium* wood activated carbon. *Wood Science and Technology* 48, 1085 – 1105.
- Daou, I., Zegaoui, O., Elghazouani, A., 2017.** Physicochemical and photocatalytic properties of the ZnO particles synthesized by two different methods using three different precursors. *Comptes Rendus Chimie* 20, 47 – 54.
- De la Puente, G., Pis, J.J., Menendez, J.A., Grange, P., 1997.** Thermal stability of oxygenated functions in activated carbons. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 43, 125 – 138.
- De Laat, J., 1988.** Contribution à l'étude du mode d'élimination de molécules organiques modèles sur charbon actif en grains : interactions entre les processus d'adsorption et de biodégradation. Thèse, Poitiers, 206 pages.
- de Lasa, H., Serrano, B., Salaiques, M., 2005.** Photocatalytic reaction engineering. Chapter, doi: 10.1007/0-387-27591-6\_9.
- de Oliveira, T.F., 2011.** Etude d'un procédé de dépollution base sur le couplage ozone charbon actif pour l'élimination des phtalates en phase aqueuse. Thèse, Université d'Orleans, 215 pages.
- de Oliveira, T.F., Chedeville, O, Cagnon, B, Fauduet, H., 2011a.** Degradation kinetics of DEP in water by ozone/activated carbon process : Influence of pH. *Desalination* 269, 271 – 275.

- de Oliveira, T.F., Chedeville, O., Fauduet, H., Cagnon, B., 2011b.** Use of ozone/activated carbon coupling to remove diethyl phthalate from water : Influence of activated carbon textural and chemical properties. *Desalination* 276, 359 – 365.
- Deniz, F., Saygideger, S.D., 2010.** Investigation of adsorption characteristics of Basic Red 46 onto gypsum: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Desalination* 262, 161 – 165.
- Desclaux, S., 2012.** Carbone Organique Total (COT) - Cellule Mesures et Analyses. Séminaire Martine Auriol - Techniques analytiques.
- Diebold, U., 2003.** The surface science of titanium dioxide. *Surface Science Reports* 48, 53 – 229.
- Diwald, O., Thompson, T.L., Zubkov, T., Walck, S.D., Yates, J.T., 2004.** Photochemical Activity of Nitrogen-Doped Rutile TiO<sub>2</sub> (110) in visible light. *Journal of Physical Chemistry B* 108, 6004 – 6008.
- Diya'uddeen, B.H., Daud, W.M.A.W., Abdul Aziz, A.R., 2011.** Treatment technologies for petroleum refinery effluents: A review. *Process Safety and Environmental Protection* 89, 95 – 105.
- Du, X., Zhao, W., Wang, Y., Wang, C., Chen, M., Qi, T., Hua, C., Ma, M., 2013.** Preparation of activated carbon hollow fibers from ramie at low temperature for electric double-layer capacitor applications. *Bioresource Technology* 149, 31 – 37.
- Dugandžić, A.M., Tomašević, A.V., Radišić, M.M., Šekuljica, N.Ž., Mijin, D.Ž., Petrović, S.D., 2017.** Effect of inorganic ions, photosensitisers and scavengers on the photocatalytic degradation of nicosulfuron. *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry* 336, 146 – 155.
- Duminica, F.-D., Maury, F., Hausbrand, R., 2007.** Growth of TiO<sub>2</sub> thin films by AP-MOCVD on stainless steel substrates for photocatalytic applications. *Surface Coatings Technology* 201, 9304 – 9308.
- Eftaxias, A., Font, J., Fortuny, A., Fabregat, A., Stuber, F., 2006.** Catalytic wet air oxidation of phenol over active carbon catalyst: Global kinetic modelling using simulated annealing. *Applied Catalysis B: Environmental* 67, 12 – 23.

- Elbana, T.A., Magdi, Selim, H., Akrami, N., Newman, A., Shaheen, S.M., Rinklebe, J., 2018.** Freundlich sorption parameters for cadmium, copper, nickel, lead, and zinc for different soils: Influence of kinetics. *Geoderma* 324, 80 – 88.
- Fagan, R., McCormack, D.E., Dionysiou, D.D., Pillai, S.C., 2016.** A review of solar and visible light active TiO<sub>2</sub> photocatalysis for treating bacteria, cyanotoxins and contaminants of emerging concern. *Materials Science in Semiconductor Processing* 42, 2 – 14.
- Fallou, H., Cimetière, N., Giraudet, S., Wolbert, D., Le Cloirec, P., 2016.** Adsorption of pharmaceuticals onto activated carbon fiber cloths – Modeling and extrapolation of adsorption isotherms at very low concentrations. *Journal of Environmental Management* 166, 544 – 555.
- Fan, C., Xue, P., Sun, Y., 2006.** Preparation of nano-TiO<sub>2</sub> doped with cerium and its photocatalytic activity. *Journal of Rare Earths* 24, 309 – 313.
- Farhadi, S., Aminzadeh, B., Torabian, A., Khatibikamal, V., Alizadeh Fard, M., 2012.** Comparison of COD removal from pharmaceutical wastewater by electrocoagulation, photoelectrocoagulation, peroxi-electrocoagulation and peroxi-photoelectrocoagulation processes. *Journal of Hazardous Materials* 219 – 220, 35 – 42.
- Faria, P.C.C., Órfão, J.J.M., Pereira, M.F.R., 2004.** Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries. *Water Research* 38, 2043 – 2052.
- Faria, P.C.C., Órfão, J.J.M., Pereira, M.F.R., 2008.** Activated carbon catalytic ozonation of oxamic and oxalic acids. *Applied Catalysis B: Environmental* 79, 237 – 243.
- Faria, P.C.C., Pereira, M.F.R., Orfao, J.J.M., 2006.** Ozone decomposition in water by activated carbon: influence of chemical and textural properties. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 45, 2715 – 2721.
- Fatima, A., e-Hany, O., Khan, M.A., Shahzad, A., Siddiqui, S.U., 2012.** Low Cost Water Disinfectant System Using Solar Energy. *Journal of Basic and Applied Sciences* 8, 46 – 52.
- Fayoud, N., Alami Younssi, S., Tahiri, S., Albizane, A., 2015.** Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de bleu de méthylène sur les cendres de bois. *Journal of Materials and Environmental Science* 6, 3295 – 3306.

- Feng, M., Wang, X., Chen, J., Qu, R., Sui, Y., Cizmas, L., Wang, Z., Sharma, V.K., 2016.** Degradation of fluoroquinolone antibiotics by ferrate (VI): Effects of water constituents and oxidized products. *Water Research* 103, 48 – 57.
- Fernandez, M.E., Pablo, G.V.N., Bonelli, P.R., Cukierman, A.L., 2014.** Activated carbon developed from orange peels: batch and dynamic competitive adsorption of basic dyes. *Industrial Crops and Products* 43, 617 – 622.
- Figueiredo, J.L., Pereira, M.F.R., Freitas, M.M.A., Órfao, J.J.M., 1999.** Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon* 37, 1379 – 1389.
- Flouret, A., de Almeida, M.C., de Oliveira, T.F. de Sá, F.P., 2018.** Advanced treatment of phenol by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV/activated carbon coupling: Influence of homogeneous and heterogeneous phase. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 96, 1979 – 1985.
- Folli, A., Campbell, S.B., Anderson, J.A., Macphee, D.E., 2011.** Role of TiO<sub>2</sub> surface hydration on NO oxidation photo-activity. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 220, 85 – 93.
- Fotiou, T., Triantis, T.M., Kaloudis, T., O’Shea, K.E., Dionysiou, D.D., Hiskia, A., 2016.** Assessment of the roles of reactive oxygen species in the UV and visible light photocatalytic degradation of cyanotoxins and water taste and odor compounds using C-TiO<sub>2</sub>. *Water Research*. 90, 52 – 61.
- Foussard, J.N., Debellefontaine, H., 2000.** Thermodynamics basis for the solubility and the diffusivity of ozone in water, in *Proc. International Specialized Symposium IOA*, 35 – 38, Toulouse, France.
- Fox, M.A., 1992.** Photocatalysis: Decontamination with sunlight. *Chemtech* 22, 680 – 685.
- Freundlich, H., 1906.** Over the adsorption in solution. *Journal of Physical Chemistry* 57A, 385 – 470.
- Friedmann, D., Mendive, C., Bahnemann, D., 2010.** TiO<sub>2</sub> for water treatment: Parameters affecting the kinetics and mechanisms of photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental* 99, 398 – 406.
- Fu, P., Luan, Y., Dai, X., 2004.** Preparation of activated carbon fibers supported TiO<sub>2</sub> photocatalyst and evaluation of its photocatalytic reactivity. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemistry* 221, 81 – 88.

- Fujishima, A., Rao, T. N., Tryk, D. A., 2000.** Titanium Dioxide Photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 1, 1 – 21.
- Garoma, T., Matsumoto, S., 2009.** Ozonation of aqueous solution containing bisphenol A: Effect of operational parameters. *Journal of Hazardous Materials* 167, 1185 – 1191.
- Gazi, M., Oladipo, A.A., Ojoro, Z.E., Gulcan, H.O., 2017.** High-performance nanocatalyst for adsorptive and photo-assisted Fenton-like degradation of phenol: modeling using artificial neural networks. *Chemical Engineering Communications* 204, 729 – 738.
- Germain, T., Lynda, E., Tchirioua, E., Zounggran, Y., Yap, K.H., Lamoussa, O., 2018.** Spatiotemporal variation of the phenol level of the Ebrié Lagoon (Ivory Coast). *International Research Journal of Pure and Applied Chemistry* 16, 1 – 6.
- Ghani, Z.A., Yusoff, M.S., Zaman, N.Q., Zamri, M.F.M.A., Andas, J., 2017.** Optimization of preparation conditions for activated carbon from banana pseudo-stem using response surface methodology on removal of color and COD from landfill leachate. *Waste Management* 62, 177 – 187.
- Ghosh, J.P., Sui, R., Langford, C.H., Achari, G., Berlinguette, C.P., 2009.** A comparison of several nanoscale photocatalysts in the degradation of a common pollutant using LEDs and conventional UV light. *Water Research* 43, 4499 – 4506.
- Ghosh, M., Chowdhury, P., Ray, A.K., 2018.** Study of solar photocatalytic degradation of Acesulfame K to limit the outpouring of artificial sweeteners. *Separation and Purification Technology* 207, 51 – 57.
- Giráldez, I., García-Araya, J.F., Beltrán, F.J., 2007.** Activated carbon promoted ozonation of polyphenol mixtures in water: Comparison with single ozonation. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 46, 8241 – 8247.
- Gonçalves, A.A., 2009.** Ozone: an emerging technology for the seafood industry. *Brazilian Archives of Biology and Technology* 52, 1527 – 1539.
- Gong, J., Liu, Y., Sun, X., 2008.** O<sub>3</sub> and UV/O<sub>3</sub> oxidation of organic constituents of biotreated municipal wastewater. *Water Research* 42, 1238 – 1244.
- González-García, P., 2018.** Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 82, 1393 – 1414.



- Goupy, J., 1996.** La méthode des plans d'expériences : optimisation du choix des essais et de l'interprétation des résultats. Ed. Dunod, Paris. Ed, 416 pages.
- Grzechulska-Damszel, J., 2009.** Removal of Organic Impurities from Water Using a Reactor with Photoactive Refill. *International Journal of Photoenergy* Article ID 304712, 6 pages.
- Gu, L., Zhang, X., Lei, L., 2008.** Degradation of aqueous p-nitrophenol by ozonation integrated with activated carbon. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 47, 6809 – 6815.
- Gueye, M., Richardson, Y., Kafack, F.T., Blin, J., 2014.** High efficiency activated carbons from African biomass residues for the removal of chromium (VI) from wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2, 273 – 281.
- Guillossou, R., 2019.** Elimination des micropolluants organiques dans les eaux résiduaires urbaines par adsorption sur charbon actif : compréhension des processus et implications opérationnelles. Thèse de Doctorat, Université de Paris Est.
- Guin, J.P., Bhardwaj, Y.K., Naik, D.B., Varshney, L., 2014a.** Evaluation of efficiencies of radiolysis, photocatalysis and ozonolysis of modified simulated textile dye waste-water. *RSC Advances* 4, 53921 – 53926.
- Guin, J.P., Naik, D.B., Bhardwaj, Y.K., Varshney, L., 2014b.** An insight into the effective advanced oxidation process for treatment of simulated textile dye waste water. *RSC Advances* 4, 39941 – 39947.
- Gümüs, D., Akbal, F., 2017.** A comparative study of ozonation, iron coated zeolite catalyzed ozonation and granular activated carbon catalyzed ozonation of humic acid. *Chemosphere* 174, 218 – 231.
- Guo, L., Han, C., Zhang, S., Zhong, Q., Ding, J., Zhang, B., Zeng, Y., 2018.** Enhancement effects of  $O_2^{\cdot-}$  and  $HO^{\cdot}$  radicals on NOX removal in the presence of  $SO_2$  by using an  $O_3/H_2O_2$  AOP system with inadequate  $O_3$  ( $O_3/NO$  molar ratio = 0.5). *Fuel* 233, 769 – 777.
- Guo, Z., Ma, R., Li, G., 2006.** Degradation of phenol by nanomaterial  $TiO_2$  in wastewater. *Chemical Engineering Journal* 119, 55 – 59.
- Gurol, M.D., Nejounaini, S., 1984.** Kinetic behavior of ozone in aqueous solutions of substituted phenols. *Industrial and Engineering Chemistry, Fundamentals* 23, 54 – 60.

- Guzman-Perez, C., Soltan, J., Robertson, J., 2011.** Kinetics of catalytic ozonation of atrazine in the presence of activated carbon. *Separation and Purification Technology* 79, 8 – 14.
- Hachoumi, I., 2013.** Analyse et dosage des résidus de carbamates dans la pomme par HPLC. Master sciences et techniques. Université Hassan II Mohammedia-Casablanca, 71 pages.
- Hamdaouia, O., Naffrechoux, E., 2007.** Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters. *Journal of Hazardous Materials* 147, 381 – 394.
- Hammes, F., Salhi, E., Köster, O., Kaiser, H.-P., Egli, T., von Gunten, U., 2006.** Mechanistic and kinetic evaluation of organic disinfection by-product and assimilable organic carbon (AOC) formation during the ozonation of drinking water. *Water Research* 40, 2275 – 2286.
- Hassani, A., Khataee, A.R., 2017.** 10 - Activated carbon fiber for environmental protection. Activated Carbon Fiber and Textiles, *Woodhead Publishing Series in Textiles*, pp. 245 – 280.
- Hassanshahi, N., Karimi-Jashni, A., 2018.** Comparison of photo-Fenton, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV and photocatalytic processes for the treatment of gray water. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 161, 683 – 690.
- He, K., Dong, Y.M., Li, Z., Yin, L., Zhang, A.M., Zheng, Y.C., 2008.** Catalytic ozonation of phenol in water with natural brucite and magnesia. *Journal of Hazardous Materials* 159, 587 – 592.
- Herrmann, J.-M., 2001.** Active agents in heterogeneous photocatalysis: atomic oxygen species vs. •OH radicals: related quantum yields. *Helvetica Chimica Acta* 84, pp. 2731 – 2750.
- Herrmann, J.-M., 1999.** Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today* 53, 115 – 129.
- Herrmann, J.-M., Matos, J., Disdier, J., Guillard, C., Laine, J., Malato, S., Blanco, J., 1999.** Solar photocatalytic degradation of 4-chlorophenol using the synergistic effect between titania and activated carbon in aqueous suspension. *Catalysis Today* 54, 255 – 265.

- Ho, Y.S., McKay, G., 1999.** Pseudo Order Model for Sorption Processes. *Process Biochemistry* 34, 451 – 465.
- Hoang, L.V., 2009.** Comparaison des rendements énergétiques de dégradation de trois composés organiques par plusieurs procédés d'oxydation avancée en milieu aqueux. Thèse, Université de Poitiers, 166 pages.
- Hoigné, J., Bader, H., 1976.** The role of hydroxyl radical reactions in ozonation processes in aqueous solutions. *Water Research* 10, 377 – 386.
- Hoigné, J., Bader, H., 1983.** Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water—I: non-dissociating organic compounds. *Water Research* 17, 173 – 183.
- Hollender, J., Zimmermann, S.G., Koepke, S., Krauss, M., McArdell, C.S., Ort, C., Singer, H., von Gunten, U., Siegrist, H., 2009.** Elimination of organic micropollutants in a municipal wastewater treatment plant upgraded with a full-scale post-ozonation followed by sand filtration. *Environmental Science and Technology* 43, 7862 – 7869.
- Homem, V., Santos, L., 2011.** Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices – a review. *Journal of Environmental Management* 92, 2304 – 2347.
- Hosseini, S.N., Borghei, S.M., Vossoughi, M., Taghavinia, N., 2007.** Immobilization of TiO<sub>2</sub> on perlite granules for photocatalytic degradation of phenol. *Applied Catalysis B: Environmental* 74, 53 – 62.
- Huang, D.-G., Liao, S.-J., Liu, J.-M., Dang, Z., Petrik, L., 2006.** Preparation of visible-light responsive N-F – codoped TiO<sub>2</sub> photocatalyst by a sol-gel-solvothermal method. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 184, 282 – 288.
- Hübner, U., von Gunten, U., Jekel, M., 2015.** Evaluation of the persistence of transformation products from ozonation of trace organic compounds – A critical review. *Water Research* 68, 150 – 170.
- Hupka, J., Zaleska, A., Janczarek, M., Kowalska, E., Górska, P., Aranowski, R., 2006.** UV/VIS light-enhanced photocatalysis for water treatment and protection. in: *Soil and Water Pollution Monitoring, Protection and Remediation*, 351 – 367.
- Ibrahim, M.A.S., MacAdam, J., Autin, O., Jefferson, B., 2014.** Evaluating the impact of LED bulb development on the economic viability of ultraviolet technology for disinfection. *Environmental Technology* 35, 400 – 406.

- Ikhtlaq, A., Kasprzyk-Hordern, B., 2017.** Catalytic ozonation of chlorinated VOCs on ZSM-5 zeolites and alumina: Formation of chlorides. *Applied Catalysis B: Environmental* 200, 274 – 282.
- INRS (Institut National de Recherche et de Sécurité), 1997.** Ozone : Fiche toxicologique 43.
- Irie, H., Watanabe, Y., Hashimoto, K., 2003a.** Nitrogen-concentration dependence on photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> – xNx powders. *Journal of Physical Chemistry B* 107, 5483 – 5486.
- Irie, H., Watanabe, Y., Hashimoto, K., 2003b.** Carbon-doped anatase TiO<sub>2</sub> powders as a visible-light sensitive photocatalyst. *Chemistry Letters* 32, 772 – 773.
- Jagadevan, S., Graham, N.J., Thompson, I.P., 2013.** Treatment of waste metal working fluid by hybrid ozone-biological process. *Journal of Hazardous Materials* 244 – 245, 394 – 402.
- Jamil, T.S., Ghaly, M.Y., Fathy, N.A., El-Halim, A.A.T., Österlund, L., 2012.** Enhancement of TiO<sub>2</sub> behavior on photocatalytic oxidation of MO dye using TiO<sub>2</sub>/AC under visible irradiation and sunlight radiation. *Separation and Purification Technology* 98, 270 – 279.
- Jans, U., Hoigné, J., 1998.** Activated carbon and carbon black catalyzed transformation of aqueous ozone into oh-radicals. *Ozone: Science and Engineering* 20, 67 – 90.
- Jo, W.-K., Tayade, R.J., 2014.** New generation energy-efficient light source for photocatalysis: LEDs for environmental applications. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 53, 2073 – 2084.
- Jung, Y., Hong, E., Kwon, M., Kang, J.W., 2017.** A kinetic study of ozone decay and bromine formation in saltwater ozonation: effect of O<sub>3</sub> dose, salinity, pH, and temperature. *Chemical Engineering Journal* 312, 30 – 38.
- Kamaraj, R., Ganesan, P., Vasudevan, S., 2015.** Removal of lead from aqueous solutions by electrocoagulation: isotherm, kinetics and thermodynamic studies. *International Journal of Environmental Science and Technology* 12, 683 – 692.
- Kanki, T., Hamasaki, S., Sano, N., Toyoda, A., Hirano, K., 2005.** Water purification in a fluidized bed photocatalytic reactor using TiO<sub>2</sub>-coated ceramic particles. *Chemical Engineering Journal* 108, 155 – 160.

- Karageorgos, P., Coz, A., Charalabaki, M., Kalogerakis, N., Xekoukoulotakis, N.P., Mantzavinos, D., 2006.** Ozonation of weathered olive mill wastewaters. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 81, 1570 – 1576.
- Karri, R.R., Sahu, J.N., Jayakumar, N.S., 2017.** Optimal isotherm parameters for phenol adsorption from aqueous solutions onto coconut shell based activated carbon: Error analysis of linear and non-linear methods. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 80, 472 – 487.
- Kazmierczak-Razna, J., Gralak-Podemska, B., Nowicki, P., Pietrzak, R., 2015.** The use of microwave radiation for obtaining activated carbons from sawdust and their potential application in removal of NO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S. *Chemical Engineering Journal* 269, 352 – 358.
- Khamparia, S., Jaspal, D.K., 2017.** Adsorption in combination with ozonation for the treatment of textile waste water: a critical review. *Frontiers of Environmental Science and Engineering* 11, 8.
- Khan, W.Z., Najeeb, I., Tuiyebayeva, M., Makhtayeva, Z., 2015.** Refinery wastewater degradation with titanium dioxide, zinc oxide, and hydrogen peroxide in a photocatalytic reactor. *Process Safety and Environmental Protection* 94, 479 – 486.
- Kılıç, M., Apaydin-Varol, E., Pütün, A.E., 2011.** Adsorptive removal of phenol from aqueous solutions on activated carbon prepared from tobacco residues: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Journal of Hazardous Materials* 189, 397 – 403.
- Kılıç, M., Apaydin-Varol, E., Pütün, A.E., 2012.** Preparation and surface characterization of activated carbons from *Euphorbia rigida* by chemical activation with ZnCl<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaOH and H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. *Applied Surface Science* 261, 247 – 254.
- Kim, K.C., Yoon, T.-U., Bae, Y.-S., 2016.** Applicability of using CO<sub>2</sub> adsorption isotherms to determine BET surface areas of microporous materials. *Microporous and Mesoporous Materials* 224, 294 – 301.
- Krahnstöver, T., Plattner, J., Wintgens, T., 2016.** Quantitative detection of powdered activated carbon in wastewater treatment plant effluent by thermogravimetric analysis (TGA). *Water Research* 101, 510 – 518.
- Ku, Y., Leu, R.M., Lee, K.C., 1996.** Decomposition of 2-chlorophenol in aqueous solution by UV irradiation with the presence of titanium dioxide. *Water Research* 30, 2569 – 2578.

- Kumar, A., Jena, H.M., 2016.** Preparation and characterization of high surface area activated carbon from Fox nut (*Euryale ferox*) shell by chemical activation with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. *Results in Physics* 6, 651 – 658.
- Kumar, A., Jena, H.M., 2017.** Adsorption of Cr (VI) from aqueous solution by prepared high surface area activated carbon from Fox nutshell by chemical activation with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 5, 2032 – 2041.
- Kumar, A., Kumar, S., Kumar, S., 2003.** Adsorption of resorcinol and catechol on granular activated carbon: Equilibrium and kinetics. *Carbon* 41, 3015 – 3025.
- Kumar, A., Kumar, S., Kumar, S., Gupta, D.V., 2007.** Adsorption of phenol and 4-nitrophenol on granular activated carbon in basal salt medium: equilibrium and kinetics. *Journal of Hazardous Materials* 147, 155 – 166.
- Kyzas, G.Z., Kostoglou, M., 2014.** Green Adsorbents for Wastewaters: A Critical Review. *Materials* 7, 333 – 364.
- Labouyrie, L., Le Bec, R., Mandon, F., Sorrento, L.J., Merlet, N., 1997.** Comparison of biological activity of different types of granular activated carbons. *Environmental Technology* 18, 151 – 159.
- Lagergren, S., 1898.** About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar* 24, 1 – 39.
- Langmuir, I., 1916.** The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. *Journal of the American Chemical Society* 38, 2221 – 2295.
- Lee, T., Ooi, C.-H., Othman, R., Yeoh, F.-Y., 2014.** Activated carbon fiber - The hybrid of carbon fiber and activated carbon. *Reviews on Advanced Materials Science* 36, 118 – 136.
- Lesage, G., 2009.** Etude de l'élimination de substances aromatiques dangereuses dans un procédé couplant adsorption et biodégradation. Thèse, INSA de Toulouse, 254 pages.
- Leyva-Ramos, R., Ocampo-Perez, R., Mendoza-Barron, J., 2012.** External mass transfer and hindered diffusion of organic compounds in the adsorption on activated carbon cloth. *Chemical Engineering Journal* 183, 141 – 151.
- Li, D., Ma, X., Liu, X., 2014.** Preparation and characterization of nano-TiO<sub>2</sub> loaded bamboo-based activated carbon fibers by H<sub>2</sub>O activation. *BioResources* 9, 602 – 612.

- Li, F., Fang, X., Zhou, Z., Liao, X., Zou, J., Yuan, B., Sun, W., 2019.** Adsorption of perfluorinated acids onto soils: Kinetics, isotherms, and influences of soil properties. *Science of The Total Environment* 649, 504 – 514.
- Li, L., Quinlivan, P.A., Knappe, D.R.U., 2002.** Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution. *Carbon* 40, 2085 – 2100.
- Li, M., Lu, B., Ke, Q.-F., Guo, Y.-J., Guo, Y.-P., 2017.** Synergetic effect between adsorption and photodegradation on nanostructured TiO<sub>2</sub>/activated carbon fiber felt porous composites for toluene removal. *Journal of Hazardous Materials* 333, 88 – 98.
- Li, S., Wang, Q., Chen, T., Zhou, Z., Wang, Y., Fu, J., 2012.** Study on cerium-doped nano-TiO<sub>2</sub> coatings for corrosion protection of 316 L stainless steel. *Nanoscale Research Letters* 7, 227.
- Li, W., Liu, J., Zhao, D., 2016.** Mesoporous materials for energy conversion and storage devices. *Nature Reviews Materials* 1, 16023.
- Li, Y., Liu, C., Xu, P., Li, M., Zen, M., Tang, S., 2014.** Controlled fabrication of ordered mesoporous titania/carbon fiber composites with high photoactivity: Synergistic relationship between surface adsorption and photocatalysis. *Chemical Engineering Journal* 243, 108 – 116.
- Liang, H., Wang, Z., Liao, L., Chen, L., Li, Z., Feng, J., 2017.** High performance photocatalysts: Montmorillonite supported-nano TiO<sub>2</sub> composites. *Optik - International Journal for Light and Electron Optics* 136, 44 – 51.
- Lin, H.H., Lai, C.L., 2000.** Kinetic characteristics of textile wastewater ozonation in fluidized and fixed activated carbon beds. *Water Research* 34, 763 – 772.
- Lin, Y., Ma, X., Ning, X., Yu, Z., 2015.** TGA–FTIR analysis of co-combustion characteristics of paper sludge and oil-palm solid wastes. *Energy Conversion and Management* 89, 727 – 734.
- Lindgren, T., Mwabora, J.M., Avendaño, E., Jonsson, J., Hoel, A., Granqvist, C.-G., Lindquist, S.-E., 2003.** Photoelectrochemical and optical properties of nitrogen doped titanium dioxide films prepared by reactive DC magnetron sputtering. *Journal of Physical Chemistry B* 107, 5709 – 5716.

- Ling, H., Kim, K., Liu, Z., Shi, J., Zhu, X., Huang, J., 2015.** Photocatalytic degradation of phenol in water on as-prepared and surface modified TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Catalysis Today* 258, 96 – 102.
- Liu, G., Ji, J., Huang, H., Xie, R., Feng, Q., Shu, Y., Zhan, Y., Fang, R., He, M., Liu, S., Ye, X., Leung, D.Y.C., 2017.** UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: An efficient aqueous advanced oxidation process for VOCs removal. *Chemical Engineering Journal* 324, 44 – 50.
- Liu, J., Yang, R., Li, S., 2006.** Preparation and application of efficient TiO<sub>2</sub>/ACFs photocatalyst. *Journal of Environmental Sciences* 18, 979 – 982.
- Liu, Q.-S., Zheng, T., Wang, P., Jiang, J.-P., Li, N., 2010.** Adsorption isotherm, kinetic and mechanism studies of some substituted phenols on activated carbon fibers. *Chemical Engineering Journal* 157, 348 – 356.
- Liu, Z.-Q., Ma, J., Cui, Y.-H., Zhang, B.-P., 2009.** Effect of ozonation pretreatment on the surface properties and catalytic activity of multi-walled carbon nanotube. *Applied Catalysis B: Environmental* 92, 301 – 306.
- López-Garzón, C.S., Straathof, A.J.J., 2014.** Recovery of carboxylic acids produced by fermentation. *Biotechnology Advances* 32, 873 – 904.
- López-López, A., Pic, J.-S., Benbelkacem, H., Debellefontaine, H., 2007** Influence of *t*-butanol and of pH on hydrodynamic and mass transfer parameters in an ozonation process. *Chemical Engineering and Processing* 46, 649 – 655.
- Lopez-Ramon, M.V., Stoeckli, F., Moreno-Castilla, C., Carrasco-Marin, F., 1999.** On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques. *Carbon* 37, 1215 – 1221.
- Low, K.S., Lee, C.K., Liew, S.C., 2000.** Sorption of cadmium and lead from aqueous solutions by spent grain. *Process Biochemistry* 36, 59 – 64.
- Lucas, M.S., Peres, J.A., Li, Puma G., 2010.** Treatment of winery wastewater by ozone-based advanced oxidation processes (O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/UV and O<sub>3</sub>/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) in a pilot-scale bubble column reactor and process economics. *Separation and Purification Technology* 72, 235 – 241.
- Luttrell, T., Halpegamage, S., Tao, J., Kramer, A., Sutter, E., Batzill, M., 2014.** Why is anatase a better photocatalyst than rutile? -Model studies on epitaxial TiO<sub>2</sub> films. *Scientific Reports* 4, 4043.



- Ma, J., Sui, M.-H., Chen, Z.-L., Wang, L.-N., 2004.** Degradation of refractory organic pollutants by catalytic ozonation — activated carbon and Mn-loaded activated carbon as catalysts. *Ozone: Science and Engineering* 26, 3 – 10.
- Ma, X., Yang, H., Yu, L., Chen, Y., Li, Y., 2014a.** Preparation, surface and pore structure of high surface area activated carbon fibers from bamboo by steam activation. *Materials* 7, 4431 – 4441.
- Ma, X., Zhang, F., Zhu, J., 2014b.** Preparation of highly developed mesoporous activated carbon fiber from liquefied wood using wood charcoal as additive and its adsorption of methylene blue from solution. *Bioresource Technology* 164, 1 – 6.
- Magdziarz, A., Wilk, M., 2013.** Thermogravimetric study of biomass, sewage sludge and coal combustion. *Energy Conversion and Management* 75, 425 – 430.
- Malato, S., Maldonado, M.I., Fernández-Ibáñez, P., Oller, I., Polo, I., Sánchez-Moreno, R., 2016.** Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: The pilot plants of the Plataforma Solar de Almeria. *Materials Science in Semiconductor Processing* 42, 15 – 23.
- Marsh, H., Rodriguez Reinoso, F., 2006.** Activated Carbon, 1st Edition. ed. Elsevier Science, 554 pages.
- Martins, R.C., Quinta-Ferreira, R.M., 2014.** A Review on the applications of ozonation for the treatment of real agro-industrial wastewaters. *Ozone: Science & Engineering* 36, 3 – 35.
- Masomi, M., Ghoreyshi, A.A., Najafpour, G.D., Mohamed, A.R.B., 2014.** Adsorption of phenolic compounds onto the activated carbon synthesized from pulp and paper mill sludge: equilibrium isotherm, kinetics, thermodynamics and mechanism studies. *International Journal of Engineering - Transactions A: Basics* 27, 1485 – 1494.
- Matilainen, A., Sillanpää, M., 2010.** Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes. *Chemosphere* 80, 351 – 365.
- Matos, J., Laine, J., Hermann, J.M., Uzcategui, D., Brito, J.L., 2007.** Influence of activated carbon upon titania on aqueous photocatalytic consecutive runs of phenol photodegradation. *Applied Catalysis B* 70, 461 – 469.
- Mattson, J.S., Mark, H.B., 1971.** Activated carbon: Surface chemistry and adsorption from solution. M. Dekker, 237 pages.

- Maury, F., Duminica, F-D., 2010.** TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> coatings grown by atmospheric pressure organic chemical vapor deposition. *Surface and Coatings Technology* 205, 1287 – 1293.
- McDougall, G.J., 1991.** The physical nature and manufacture of activated carbon. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy* 91, 109 – 120.
- Meng, H., Hou, W., Xu, X., Xu, J., Zhang, X., 2014.** TiO<sub>2</sub>-loaded activated carbon fiber: Hydrothermal synthesis, adsorption properties and photo catalytic activity under visible light irradiation. *Particuology* 14, 38 – 43.
- Menya, E., Olupot, P.W., Storz, H., Lubwama, M., Kiros, Y., 2018.** Production and performance of activated carbon from rice husks for removal of natural organic matter from water: A review. *Chemical Engineering Research and Design* 129, 271 – 296.
- Merle, T., 2009.** Couplage des procédés d'adsorption et d'ozonation pour l'élimination de molécules bio-récalcitrantes. Thèse, Université de Toulouse, 177 pages.
- Merle, T., Pic, J.S., Manero, M.H., Debellefontaine, H., 2009.** Enhanced bio-recalcitrant organics removal by combined adsorption and ozonation. *Water Science and Technology* 60, 2921 – 2928.
- Merle, T., Pic, J.-S., Manero, M.-H., Debellefontaine, H., 2010.** Comparison of activated carbon and hydrophobic zeolite efficiencies in 2,4-dichlorophenol advanced ozonation. *Ozone: Science and Engineering* 32, 391 – 398.
- Michałowicz, J., Duda, W., 2007.** Phenols – Sources and Toxicity. *Polish Journal of Environmental Studies* 16, 347 – 362.
- Mikolajczyk, T., Szparaga, G., Bogun, M., Fraczek-Szczypta, A., Blazewicz, S., 2010.** Effect of spinning conditions on the mechanical properties of polyacrylonitrile fibers modified with carbon nanotubes. *Journal of Applied Polymer Science* 115, 3628 – 3635.
- Minero, C., Vione, D., 2006.** A quantitative evaluation of the photocatalytic performance of TiO<sub>2</sub> slurries. *Applied Catalysis B: Environmental* 67, 257 – 269.
- Mishra, A., Mehta, A., Basu, S., 2018.** Clay supported TiO<sub>2</sub> nanoparticles for photocatalytic degradation of environmental pollutants: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 6, 6088 – 6107.

- Mohamed, E.F., Andriantsiferana, C., Wilhelm, A.M., Delmas, H., 2011.** Competitive adsorption of phenolic compounds from aqueous solution using sludge-based activated carbon. *Environmental Technology* 32, 1325 – 1336.
- Monsalvo, V.M., Mohedano, A.F., Rodriguez, J.J., 2012.** Adsorption of 4-chlorophenol by inexpensive sewage sludge-based adsorbents. *Chemical Engineering Research and Design* 90, 1807 – 1814.
- Moreno-Castilla, C., 2004.** Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon* 42, 83 – 94.
- Moreira, F.C., Boaventura, R.A.R., Brillas, E., Vilar, V.J.P., 2017.** Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters. *Applied Catalysis B: Environmental* 202, 217 – 261.
- Moza, S., 2010.** Photocatalytic membrane reactors (PMRs) in water and wastewater treatment. A review. *Separation and Purification Technology* 73, 71 – 91.
- Mukherjee, P.S., Ray, A.K., 1999.** Major challenges in the design of a large-scale photocatalytic reactor for water treatment. *Chemical Engineering and Technology* 22, 253 – 260.
- Naeem, K., Ouyang, F., 2013.** Influence of supports on photocatalytic degradation of phenol and 4-chlorophenol in aqueous suspensions of titanium dioxide. *Journal of Environmental Science* 25, 399 – 404.
- Naidja, L., 2010.** Elimination du colorant orange en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption. Mémoire de magistère en chimie. Université de Mentouri Constantine, 122 pages.
- Nasr, O., Mohamed, O., Al-Shirbini, A.-S., Abdel-Wahab, A.-M., 2019.** Photocatalytic degradation of acetaminophen over Ag, Au and Pt loaded TiO<sub>2</sub> using solar light. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 374, 185 – 193.
- Nawrocki, J., 2013.** Catalytic ozonation in water: Controversies and questions. Discussion paper. *Applied Catalysis B: Environmental* 142 – 143, 465 – 471.
- Nejmal, K.K., Manoj, P.R., Aravind, U.K., Aravindakumar, C.T., 2014.** Sonochemical degradation of a pharmaceutical waste, atenolol, in aqueous medium. *Environmental Science and Pollution Research* 21, 4297 – 4308.

- Newcombe, G., Morrison, J., Hepplewhite, C., Knappe, D.R.U., 2002.** Simultaneous adsorption of MIB and NOM onto activated carbon: II. Competitive effects. *Carbon* 40, 2147 – 2156.
- Nidheesh, P.V., Zhou, M., Oturan, M.A., 2018.** An overview on the removal of synthetic dyes from water by electrochemical advanced oxidation processes. *Chemosphere* 197, 210 – 227.
- Ogale, A.A., Zhang, M., Jin, J., 2016.** Recent advances in carbon fibers derived from biobased precursors. *Journal of Applied Polymer Science* 133, 45.
- Ohno, T., Akiyoshi, M., Umebayashi, T., Asai, K., Mitsui, T., Matsumura, M., 2004.** Preparation of S-doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts and their photocatalytic activities under visible light. *Applied Catalysis A: General* 265, 115 – 121.
- Ohno, T., Sarukawa, K., Matsumura, M., 2001.** Photocatalytic activities of pure rutile particles isolated from TiO<sub>2</sub> powder by dissolving the anatase component in HF solution. *Journal of Physical Chemistry B* 105, 2417 – 2420.
- Ohno, T., Sarukawa, K., Tokieda, K., Matsumura, M., 2001.** Morphology of a TiO<sub>2</sub> Photocatalyst (Degussa, P-25) Consisting of Anatase and Rutile Crystalline Phases. *Journal of Catalysis* 203, 82 – 86.
- Okamoto, K., Yamamoto, Y., Tanaka, H., Tanaka, M., Itaya, A., 1985.** Heterogeneous photocatalytic decomposition of phenol over TiO<sub>2</sub> powder. *Bulletin of the Chemical Society of the Japan* 58, 2015 – 2022.
- Oladipo, A.A., Abureesh, M.A., Gazi, M., 2016.** Bifunctional composite from spent “Cyprus coffee” for tetracycline removal and phenol degradation: solar-Fenton process and artificial neural network. *International Journal of Biological Macromolecules* 90, 89 – 99.
- Ondarts, M., Reinert, L., Guittonneau, S., Baup, S., Delpeux, S., Lévêque, J.-M., Duclaux, L., 2018.** Improving the adsorption kinetics of ibuprofen on an activated carbon fabric through ultrasound irradiation: Simulation and experimental studies. *Chemical Engineering Journal* 343, 163 – 172.
- Orfanoudaki, T., Skodras, G., Dolios, I., Sakellaropoulos, G.P., 2003.** Production of carbon molecular sieves by plasma treated activated carbon fibers. *Fuel* 82, 2045 – 2049.

- Örkün, Y., Karatepe, N., Yavuz, R., 2012.** Influence of temperature and impregnation ratio of  $H_3PO_4$  on the production of activated carbon from hazelnut shell. *Acta Physica Polonica A* 121, 277 – 280.
- Ortiz-Gomez, A., Serrano-Rosales, B., de Lasa, H., 2008.** Enhanced mineralization of phenol and other hydroxylated compounds in a photocatalytic process assisted with ferric ions. *Chemical Engineering Science* 63, 520 – 558.
- Otake, Y., Jenkins, R.G., 1993.** Characterization of oxygen-containing surface complexes created on a microporous carbon by air and nitric acid treatment. *Carbon* 109 – 121.
- Ould-Idriss, A., Stitou, M., Cuerda-Correa, E.M., Fernández-González, C., Macías-García, A., Alexandre-Franco, M.F., Gómez-Serrano, V., 2011a.** Preparation of activated carbons from olive-tree wood revisited. II. Physical activation with air. *Fuel Processing Technology* 92, 266 – 270.
- Ould-Idriss, A., Stitou, M., Cuerda-Correa, E.M., Fernández-González, C., Macías-García, A., Alexandre-Franco, M.F., Gómez-Serrano, V., 2011b.** Preparation of activated carbons from olive-tree wood revisited. I. Chemical activation with  $H_3PO_4$ . *Fuel Processing Technology* 92, 261 – 265.
- Ounas, A., Bergach, N., Ennaciri, K., Yaacoubi, A., Bacaoui, A., 2009.** Préparation des charbons actifs à partir des déchets de l'industrie oléicole. Symposium international AGDUMED. "Agriculture durable en région Méditerranéenne", Rabat, Maroc, 393 – 397.
- Owamah, H.I., 2014.** Biosorptive removal of Pb (II) and Cu (II) from wastewater using activated carbon from cassava peels. *Journal of Material Cycles and Waste Management* 16, 347 – 358.
- Pallarés, J., González-Cencerrado, A., Arauzo, I., 2018.** Production and characterization of activated carbon from barley straw by physical activation with carbon dioxide and steam. *Biomass and Bioenergy* 115, 64 – 73.
- Pathania, D., Sharma, S., Singh, P., 2017.** Removal of methylene blue by adsorption onto activated carbon developed from *Ficus carica* bast. *Arabian Journal of Chemistry* 10, 1445 – 1451.

- Patil, S.R., Akpan, U.G., Hameed, B.H., Samdarshi, S.K., 2012.** A comparative study of the photocatalytic efficiency of Degussa P25, Qualigens, and Hombikat UV-100 in the degradation kinetic of Congo red dye. *Desalination and Water Treatment* 46, 188 – 195.
- Patnaik, P., Khoury, J.N., 2004.** Reaction of phenol with nitrite ion: pathways of formation of nitrophenols in environmental waters. *Water Research* 38, 206 – 210.
- Plantard, G., Goetz, V., 2012.** Experimental and numerical studies of a solar photocatalytic process in a dynamic mode applied to three catalyst media. *Chemical Engineering And Processing* 62, 129 – 136.
- Pocostales, J.P., Alvarez, P.M., Beltrán, F.J., 2010.** Kinetic modeling of powdered activated carbon ozonation of sulfamethoxazole in water. *Chemical Engineering Journal* 164, 70 – 76.
- Prasse, C., Wagner, M., Schulz, R., Ternes, T.A., 2012.** Oxidation of the antiviral drug acyclovir and its biodegradation product carboxy-acyclovir with ozone: kinetics and identification of oxidation products. *Environmental Science and Technology* 46, 2169 – 2178.
- Pyrzyska, K., 2019.** Removal of cadmium from wastewaters with low-cost adsorbents. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 7, 102795.
- Qian, R., Zong, H., Schneider, J., Zhou, G., Zhao, T., Li, Y., Yang, J., Bahnemann, D.W., Pan, J.H., 2018.** Charge carrier trapping, recombination and transfer during TiO<sub>2</sub> photocatalysis: An overview. *Catalysis Today* 335, 78 – 90.
- Quesada-Peñate, I., Julcour-Lebigue, C., Jáuregui Haza, U.J., Wilhelm, A.-M., Delmas, H., 2009.** Comparative adsorption of levodopa from aqueous solution on different activated carbons. *Chemical Engineering Journal* 152, 183 – 188.
- Rajah, Z., Guiza, M., Solís, R.R., Becheikh, N., Rivas, F.J., Ouederni, A., 2019.** Clopyralid degradation using solar-photocatalytic/ozone process with olive stone activated carbon. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 7, 102900.
- Raza, W., Lee, J., Raza, N., Luo, Y., Kim, K.-H., Yang, J., 2019.** Removal of phenolic compounds from industrial waste water based on membrane-based technologies. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 71, 1 – 18.
- Reffas, A., Bernardet, V., David, B., Reinert, L., Bencheikh Lehocine, M., Dubois, M., Batische, N., Duclaux, L., 2010.** Carbons prepared from coffee grounds by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

- activation: Characterization and adsorption of methylene blue and Nylosan Red N-2RBL. *Journal of Hazardous Materials* 175, 779 – 788.
- Reingaraj, S., Arabindoo, B., Murugesan, V., 1999.** Preparation and characterization of activated carbon from agricultural wastes. *Indian Journal of Chemical Technology* 6, 1 – 4.
- Renou, S., Givaudan, J.G., Poulain, S., Dirassouyan, F., Moulin, P., 2008.** Landfill leachate treatment: Review and opportunity. *Journal of Hazardous Materials* 150, 468 – 493.
- Reungoat, J., 2007.** Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone : application au traitement d'effluents aqueux industriels. Thèse, INSA, Toulouse, 241 pages.
- Reungoat, J., Pic, J.-S., Manero, M.-H., Correia, F., Debellefontaine, H., 2007.** Traitement avancé de micropolluants organiques dans l'eau par couplage entre adsorption sur charbon actif et ozonation catalysée. 11<sup>ème</sup> Congrès de la Société Française de Génie des Procédés, Saint-Etienne.
- Reungoat, J., Pic, J.-S., Manero, M.-H., Debellefontaine, H., 2010.** Oxidation of nitrobenzene by ozone in the presence of faujasite zeolite in a continuous flow gas–liquid–solid reactor. *Water Science and Technology* 62, 1076 – 1083.
- Rio, S., Faur-Brasquet, C., Coq, L.L., Courcoux, P., Cloirec, P.L., 2005.** Experimental design methodology for the preparation of carbonaceous sorbents from sewage sludge by chemical activation – application to air and water treatments. *Chemosphere* 58, 423 – 437.
- Rivera-Utrilla, J., Sánchez-Polo, M., 2002.** Ozonation of 1,3,6-naphthalenetrisulphonic acid catalysed by activated carbon in aqueous phase. *Applied Catalysis B: Environmental* 39, 319 – 329.
- Rivera-Utrilla, J., Sánchez-Polo, M., Gómez-Serrano, V., Álvarez, P., Alvim-Ferraz, M., Dias, J., 2011.** Activated carbon modifications to enhance its water treatment applications. An overview. *Journal of Hazardous Materials* 187, 1 – 23.
- Rodríguez, A., Rosal, R., Perdigón-Melón, J.A., Mezcuca, M., Agüera, A., Hernando, M.D., Letón, P., Fernández-Alba, A.R., García-Calvo, E., 2008.** Ozone-Based Technologies in Water and Wastewater Treatment. In: *The Handbook of Environmental Chemistry*. Springer, Berlin, Heidelberg.

- Rodriguez-Freire, L., Abad-Fernández, N., Sierra-Alvarez, R., Hoppe-Jones, C., Peng, H., Giesy, J.P., Snyder, S., Keswani, M., 2016.** Sonochemical degradation of perfluorinated chemicals in aqueous film-forming foams. *Journal of Hazardous Materials* 317, 275 – 283.
- Rozas, O., Baeza, C., Núñez, K., Rossner, A., Urrutia, R., Mansilla, H.D., 2017.** Organic micropollutants (OMPs) oxidation by ozone: Effect of activated carbon on toxicity abatement. *Science of the Total Environment* 590 – 591, 430 – 439.
- Saha, D., Grappe, H.A., 2017.** 5 - Adsorption properties of activated carbon fibers, in: Chen, J.Y. (Ed.), *Activated Carbon Fiber and Textiles*, Woodhead Publishing Series in Textiles. Woodhead Publishing, Oxford, pp. 143 – 165.
- Salam, O.E.A, Reiad, N.A., ElShafei, M.M., 2011.** A study of the removal characteristics of heavy metals from wastewater by low-cost adsorbents. *Journal of Advanced Research* 2, 297 – 303.
- Saleh, T.A., Gupta, V.K., 2011.** Functionalization of tungsten oxide into MWCNT and its application for sunlight-induced degradation of rhodamine B. *Journal of Colloid Interface Science* 362, 337 – 344.
- Salman, J.M., Mohammed, M.J., 2013.** Batch study for herbicide bentazon adsorption onto branches of pomegranates trees activated carbon. *Desalination and water treatment* 51, 5005 – 5008.
- Sánchez-Polo, M., Rivera-Utrilla, J., 2003.** Effect of the ozone–carbon reaction on the catalytic activity of activated carbon during the degradation of 1,3,6-naphthalenetrisulphonic acid with ozone. *Carbon* 41, 303 – 307.
- Sánchez-Polo, M., Rivera-Utrilla, J., 2006.** Ozonation of naphthalenetrisulphonic acid in the presence of activated carbons prepared from petroleum coke. *Applied Catalysis B: Environmental* 67, 113 – 120.
- Sánchez-Polo, M., von Gunten, U., Rivera-Utrilla, J., 2005.** Efficiency of activated carbon to transform ozone into HO radicals: Influence of operational parameters. *Water Research* 39, 3189 – 3198.
- Sarantopoulos, C., Gleizes, A.N., Maury, F., 2007.** Chemical vapor infiltration of photocatalytically active TiO<sub>2</sub> thin films on glass microfibers. *Surface Coatings Technology* 201, 9354 – 9358.



- Saravanan, R., Joicy, S., Gupta, V.K., Narayanan, V., Stephen, A., 2013.** Visible light induced degradation of methylene blue using CeO<sub>2</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and CeO<sub>2</sub>/CuO catalysts. *Materials Science and Engineering: C* 33, 4725 – 4731.
- Sari, A., Tuzen, M., 2009.** Kinetic and Equilibrium Studies of Biosorption. *Journal of Hazardous Materials* 164, 1004 – 1011.
- Shan, A.Y., Ghazi, T.I.M., Rashid, S.A., 2010.** Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review. *Applied Catalysis A: General* 389, 1 – 8.
- Shen, Q., Zhang, T., Zhang, W.X., Chen, S., Mezgebe, M., 2011.** Lignn-based activated caarbon fibers and controllable pore size and properties. *Journal of Applied Polymer Science* 121, 989 – 994.
- Shi, Y., Davis, K.J., Duffy, C.J., Yu, X., 2013.** Development of a coupled land surface hydrologic model and evaluation at a critical zone observatory. *Journal of Hazardous Materials* 14, 1401 – 1420.
- Singh, P., Borthakur, A., 2018.** A review on biodegradation and photocatalytic degradation of organic pollutants: A bibliometric and comparative analysis. *Journal of Cleaner Production* 196, 1669 – 1680.
- Smith, M., Ha, S., Amonette, J.E., Dallmeyer, I., Garcia-Perez, M., 2015.** Enhancing cation exchange capacity of chars through ozonation. *Biomass and Bioenergy* 81, 304 – 314.
- Snoeyink, V.L., Weber, W.J., 1967.** The surface chemistry of active carbon; a discussion of structure and surface functional groups. *Environmental Science and Technology* 1, 228 – 234.
- Son, H.K., Sivakumar, S., Rood, M.J., Kim, B.J., 2016.** Electrothermal adsorption and desorption of volatile organic compounds on activated carbon fiber cloth. *Journal of Hazardous Materials* 301, 27 – 34.
- Song, K., Mohseni, M., Taghipour, F., 2016.** Application of ultraviolet light-emitting diodes (UV-LEDs) for water disinfection: a review. *Water Research* 94, 341 – 349.
- Spasiano, D., Marotta, R., Malato, S., Fernandez-Ibañez, P., Di Somma, I., 2015.** Solar photocatalysis: Materials, reactors, some commercial, and pre-industrialized applications. A comprehensive approach. *Applied Catalysis B: Environmental* 170 – 171, 90 – 123.

- Stahelin, J., Buehler, R.E., Hoigne, J., 1984.** Ozone decomposition in water studied by pulse radiolysis. 2. HO<sup>•</sup> and HO<sub>4</sub><sup>•</sup> as chain intermediates. *Journal of Physical Chemistry* 88, 5999 – 6004.
- Standard operating procedure, 2009.** Procedure for analyzing the concentration of ozone in water. 3 – 5.
- Su, W., Ma, H., Wang, Q., Li, J., Ma, J., 2013.** Thermal behavior and gaseous emission analysis during co-combustion of ethanol fermentation residue from food waste and coal using TG–FTIR. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 99, 79 – 84.
- Sudha, D., Sivakumar, P., 2015.** Review on the photocatalytic activity of various composite catalysts. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 97, 112 – 133.
- Sun, J., Liu, X., Zhang, F., Zhou, J., Wu, J., Alsaedi, A., Hayat, T., Li, J., 2019.** Insight into the mechanism of adsorption of phenol and resorcinol on activated carbons with different oxidation degrees. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 563, 22 – 30.
- Sun, L.-M., Meunier, F., Brodu, N., Manero, M.-H., 2016.** Adsorption - Aspects théoriques. Edition technique de l'ingénieur, J 2730.
- Sunil, K., Jayant, K., 2013.** Adsorption for phenol removal-a review. *International Journal of Scientific Engineering and Research* 1, 2347 – 3878.
- Sunil, K., Jayant, K., 2013.** Adsorption for phenol removal-a review. *International Journal of Scientific Engineering and Research* 1, 2347 – 3878.
- Suzuki, M., 1994.** Activated carbon fiber: fundamentals and applications. *Carbon* 32, 577 – 586.
- Sych, N.V., Trofymenko, S.I., Poddubnaya, O.I., Tsyba, M.M., Sapsay, V.I., Klymchuk, D.O., Puziy, A.M., 2012.** Porous structure and surface chemistry of phosphoric acid activated carbon from corncob. *Applied Surface Science* 261, 75 – 82.
- Takeda, S., Suzuki, S., Odaka H., Hosono, H., 2001.** Photocatalytic TiO<sub>2</sub> thin film deposited onto glass by DC magnetron sputtering. *Thin Solid Films* 392, 338 – 344.
- Tan, I.A.W., Hameed, B.H., 2010.** Adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics and desorption study of basic dye on activated carbon derived from oil palm empty fruit bunch. *Journal of applied sciences* 10, 2565 – 2571.

- Tang, D., Zheng, Z., Lin, K., Luan, J., Zhang, J., 2007.** Adsorption of *p*-nitrophenol from aqueous solutions onto activated carbon fiber. *Journal of Hazardous Materials* 143, 49 – 56.
- Tang, T., Lu, G., Wang, W., Wang, R., Huang, K., Qiu, Z., Tao, X., Dang, Z., 2018.** Photocatalytic removal of organic phosphate esters by TiO<sub>2</sub>: Effect of inorganic ions and humic acid. *Chemosphere* 206, 26 – 32.
- Tayeb, A.M., Hussein, D.S., 2015.** Synthesis of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles and Their Photocatalytic Activity for Methylene Blue. *American Journal of Nanomaterials* 3, 57 – 63.
- Teh, C.M., Mohamed, A.R., 2011.** Roles of titanium dioxide and ion-doped titanium dioxide on photocatalytic degradation of organic pollutants (phenolic compounds and dyes) in aqueous solutions: A review. *Journal of Alloys and Compounds* 509, 1648 – 1660.
- Terzyk, A.P., 2003.** Further insights into the role of carbon surface functionalities in the mechanism of phenol adsorption. *Colloid and Interface Science* 268, 301 – 329.
- Tolosana-Moranchel, A., Anderson, J.A., Casas, J.A., Faraldos, M., Bahamonde, A., 2017.** Defining the role of substituents on adsorption and photocatalytic degradation of phenolic compounds. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 5, 4612 – 4620.
- Tolosana-Moranchel, A., Montejano, A., Casas, J.A., Bahamonde, A., 2018.** Elucidation of the photocatalytic-mechanism of phenolic compounds. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 6, 5712 – 5719.
- Tran, M.L., Fu, C.-C., Juang, R.-S., 2019.** Effects of water matrix components on degradation efficiency and pathways of antibiotic metronidazole by UV/TiO<sub>2</sub> photocatalysis. *Journal of Molecular Liquids* 276, 32 – 38.
- Trapido, M., Veressinina, Y., Munter, R., 1998.** Advanced oxidation processes for degradation of 2,4-dichlo- and 2,4-dimethylphenol. *Environmental Engineering* 124, 690 – 694.
- Treybal, R.E., 1981.** Mass-transfer Operations, 3 rd. Ed., McGraw-Hill.
- Tristantini, D., Slamet, S., Mustikasari, R., 2011.** Modification of TiO<sub>2</sub> Nanoparticle with PEG and SiO<sub>2</sub> For Anti-fogging and Self-cleaning Application. *International Journal of Engineering and Technology* 11, 80 – 85.

- Tryba, B., 2008.** Immobilization of TiO<sub>2</sub> and Fe-C – TiO<sub>2</sub> photocatalysts on the cotton material for application in a flow photocatalytic reactor for decomposition of phenol in water. *Journal of Hazardous Materials* 151, 623 – 627.
- Tsumura, T., Kojitani, N., Izumi, I., Iwashita, N., Toyoda, M., Inagaki, M., 2002.** Carbon coating of anatase-type TiO<sub>2</sub> and photoactivity. *Materials Chemistry* 12, 1391 – 1396.
- Tuomisto, J., Airaksinen, R., Pekkanen, J., Tukiainen, E., Kiviranta, H., Tuomisto, J.T., 2017.** Comparison of questionnaire data and analyzed dioxin concentrations as a measure of exposure in soft-tissue sarcoma studies. *Toxicology Letters* 270, 8 – 11.
- Umebayashi, T., Yamaki, T., Itoh, H., Asai, K., 2002.** Band gap narrowing of titanium dioxide by sulfur doping. *Applied Physics Letters* 81, 454 – 456.
- Umebayashi, T., Yamaki, T., Yamamoto, S., Miyashita, A., Tanaka, S., Sumita, T., Asai, K., 2003.** Sulfur-doping of rutile-titanium dioxide by ion implantation: Photocurrent spectroscopy and first-principles band calculation studies. *Applied Physics* 93, 5156 – 5160.
- U.S. EPA, 1980.** Ambient water quality criteria for 2,4-Dimethylphenol, 440/5-80-044.
- U.S.EPA, 1976.** The industrial organic chemicals industry, Part I., *Prepared for U.S. Environ.*
- Valdés, H., Sánchez-Polo, M., Rivera-Utrilla, J., Zaror, C.A., 2002.** Effect of ozone treatment on surface properties of activated carbon. *Langmuir* 18, 2111 – 2116.
- Valdés, H., Zaror, C.A., 2006.** Heterogeneous and homogeneous catalytic ozonation of benzothiazole promoted by activated carbon: Kinetic approach. *Chemosphere* 65, 1131 – 1136.
- Vargas, J.E., Gutierrez, L.G., Moreno-Piraján, J.C., 2010.** Preparation of activated carbons from seeds of *Mucuna mutisiana* by physical activation with steam. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 89, 307 – 312.
- Vaverková, M., Adamcová, D., 2014.** Can Vegetation Indicate a Municipal Solid Waste Landfill's Impact on the Environment? *Polish Journal of Environmental Studies* 23, 501 – 509.
- Velazquez-Jimenez, L.H., Pavlick, A., Rangel-Mendez, J.R., 2013.** Chemical characterization of raw and treated agave bagasse and its potential as adsorbent of metal cations from water. *Industrial Crops and Products* 43, 200 – 206.

- Velichkova, F., Delmas, H., Koumanova, B., Julcour-Lebigue, C., 2016.** Heterogeneous fenton and photo-fenton oxidation for paracetamol removal using iron containing ZSM-5 zeolite as catalyst. *AIChE Journal* 63, 669 – 679.
- Vione, D., Minero, C., Maurino, V., Carlotti, M. E., Picatonotto, T., Pelizzetti, E., 2005.** Degradation of phenol and benzoic acid in the presence of a TiO<sub>2</sub>-based heterogeneous photocatalyst. *Applied Catalysis B* 58, 79 – 88.
- Vittenet, J., Aboussaoud, W., Mendret, J., Pic, J.-S., Debellefontaine, H., Lesage, N., Faucher, K., Manero, M.-H., Thibault-Starzyk, F., Leclerc, H., Galarneau, A., Brosillon, S., 2015.** Catalytic ozonation with  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to enhance the degradation of refractory organics in water. *Applied Catalysis A: General* 504, 519 – 532.
- Vittenet, J., Rodriguez, J., Petit, E., Cot, D., Mendret, J., Galarneau, A., Brosillon, S., 2014.** Removal of 2,4-dimethylphenol pollutant in water by ozonation catalyzed by SOD, LTA, FAU-X zeolites particles obtained by pseudomorphic transformation. *Microporous and Mesoporous Materials* 189, 200 – 209.
- Vohra, M.S., Tanaka, K., 2003.** Photocatalytic degradation of aqueous pollutants using silica-modified TiO<sub>2</sub>. *Water Research* 37, 3992 – 3996.
- von Gunten, U., 2003.** Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. *Water Research* 37, 1443 – 1467.
- von Gunten, U., Salhi, E., Schmidt, C.K., Arnold, W.A., 2010.** Kinetics and mechanisms of n-nitrosodimethylamine formation upon ozonation of N,N-dimethylsulfamide-containing waters : bromide catalysis *Environmental Science and Technology* 44, 5762 – 5768.
- von Sonntag, C., Dowideit, P., Fang, X., Mertens, R., Pan, X., Schuchmann, M.N., Schuchmann, H.-P., 1997.** The fate of peroxy radicals in aqueous solution. *Water Science and Technology*, 35, 9 – 15.
- Wan, S., Ma, Z., Xue, Y., Ma, M., Xu, S., Qian, L., Zhang, Q., 2014.** Sorption of lead (II), cadmium (II), and copper (II) ions from aqueous solutions using tea waste. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 53, 3629 – 3635.
- Wang, J., Kaskel, S., 2012.** KOH activation of carbon-based materials for energy storage. *Journal of Materials Chemistry* 22, 23710 – 23725.

- Wang, J.L., Xu, L.J., 2012.** Advanced oxidation processes for wastewater treatment: formation of hydroxyl radical and application. A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 42, 251 – 325.
- Wang, J.P., Chen, Y.Z., Feng, H.M., Zhang, S.J., Yu, H.Q., 2007.** Removal of 2,4-dichlorophenol from aqueous solution by static-air-activated carbon fibers. *Journal of Colloid and Interface Science* 313, 80 – 85.
- Wang, Q., Lei, X., Pan, F., Xia, D., Shang, Y., Sun, W., Liu, W., 2018.** A new type of activated carbon fibre supported titanate nanotubes for high-capacity adsorption and degradation of methylene blue. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 555, 605 – 614.
- Wang, Y., Chen, G., Shen, Q., Zhang, F., Chen, G., 2014.** Hydrothermal synthesis and photocatalytic activity of combination of flowerlike TiO<sub>2</sub> and activated carbon fibers. *Materials Letters* 116, 27 – 30.
- Wang, Y.M., Liu, S.W., Xiu, Z., Jiao, X.B., Cui, X.P., Pan, J., 2006.** Preparation and photocatalytic properties of silica gel-supported TiO<sub>2</sub>. *Materials Letters* 60, 974 – 978.
- Wong, S., Ngadi, N., Inuwa, I.M., Hassan, O., 2018.** Recent advances in applications of activated carbon from biowaste for wastewater treatment: A short review. *Journal of Cleaner Product* 175, 361 – 375.
- Würtele, M.A., Kolbe, T., Lipsz, M., Kü Lberg, A., Weyers, M., Kneissl, M., Jekel, M., 2011.** Application of GaN-based ultraviolet-C light emitting diodes - UV LEDs - for water disinfection. *Water Research* 45, 1481 – 1489.
- Xiao, R., Diaz-Rivera, D., Weavers, L.K., 2013.** Factors influencing pharmaceutical and personal care product degradation in aqueous solution using pulsed wave ultrasound. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 52, 2824 – 2831.
- Xiao, R., He, Z., Diaz-Rivera, D., Pee, G.Y., Weavers, L.K., 2014.** Sonochemical degradation of ciprofloxacin and ibuprofen in the presence of matrix organic compounds. *Ultrasonics Sonochemistry* 21, 428 – 435.
- Xing, L., Xie, Y., Cao, H., Minakata, D., Zhang, Y., Crittenden, J.C., 2014.** Activated carbon-enhanced ozonation of oxalate attributed to HO<sup>•</sup> oxidation in bulk solution and surface oxidation: effects of the type and number of basic sites. *Chemical Engineering Journal* 245, 71 – 79.

- Yadav, D., Kapur, M., Kumar, P., Mondal, M.K., 2015.** Adsorptive removal of phosphate from aqueous solution using rice husk and fruit juice residue. *Process Safety and Environmental Protection* 94, 402 – 409.
- Yahya, M.A., Al-Qodah, Z., Ngah, C.W.Z., 2015.** Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 46, 218 – 235.
- Yang, H., Zhang, K., Shi, R., Tang, A., 2007.** Sol – Gel synthesis and photocatalytic activity of CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> nanocomposites. *American Ceramic Society* 90, 1370 – 1374.
- Yang, S., Gao, L., 2008.** New method to prepare nitrogen-doped titanium dioxide and its photocatalytic activities irradiated by visible light. *American Ceramic Society* 87, 1803 – 1805.
- Yao, S., Li, J., Shi, Z., 2010.** Immobilization of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on activated carbon fiber and its photodegradation performance for organic pollutants. *Particuology* 8, 272 – 278.
- Yao, S., Song, S., Shi, Z., 2014.** Adsorption properties and photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> / activated carbon fiber composite. *Russian Journal of Physical Chemistry A* 88, 1066 – 1070.
- Yasmina, M., Mourad, K., Mohammed, S.H., Khaoula, C., 2014.** Treatment heterogeneous photocatalysis; factors influencing the photocatalytic degradation by TiO<sub>2</sub>. *Energy Procedia* 50, 559 – 566.
- Yoda, T., Shibuya, K., Myoubudani, H., 2018.** Preparation of activated carbon fibers from mixtures of cotton and polyester fibers. *Measurement* 125, 572 – 576.
- Yousuf, A., Bonk, F., Bastidas-Oyanedel, J.-R., Schmidt, J.E., 2016.** Recovery of carboxylic acids produced during dark fermentation of food waste by adsorption on Amberlite IRA-67 and activated carbon. *Bioresource Technology* 217, 137 – 140.
- Yuan, R., Guan, R., Liu, P., Zheng, J., 2007.** Photocatalytic treatment of wastewater from paper mill by TiO<sub>2</sub> loaded on activated carbon fibers. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 293, 80 – 86.
- Yuan, R., Guan, R., Shen, W., Zheng, J., 2005.** Photocatalytic degradation of methylene blue by a combination of TiO<sub>2</sub> and activated carbon fibers. *Colloid and Interface Science* 282, 87 – 91.

- Yun, H., Li, J., Chen, H.-B., Lin, C.-J., 2007.** A study on the N-, S- and Cl- modified nano-TiO<sub>2</sub> coatings for corrosion protection of stainless steel. *Electrochimica Acta* 52, 6679 – 6685.
- Yusof, N., Ismail, A.F., 2012.** Post spinning and pyrolysis processes of polyacrylonitrile (PAN)-based carbon fiber and activated carbon fiber: A review. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 93, 1 – 13.
- Zangeneh, H., Zinatizadeh, A.A.L., Habibi, M., Akia, M., Hasnain Isa, M., 2015.** Photocatalytic oxidation of organic dyes and pollutants in wastewater using different modified titanium dioxides: A comparative review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 26, 1 – 36.
- Zaviska, F, Drogui, P, Mercier, G, Blais, J.-F., 2009.** Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels : Application à la dégradation des polluants réfractaires. *Revue des sciences de l'eau* 22, 535 – 564.
- Zhan, J., Wang, H., Xuejun Pan, X., Wang, J., Yu, G., Deng, S., Huang, J., Wang, B., Wang, Y., 2016a.** Simultaneous regeneration of p-nitrophenol-saturated activated carbon fiber and mineralization of desorbed pollutants by electroperoxone process. *Carbon* 101, 399 – 408.
- Zhan, J., Wang, Y., Wang, H., Shen, W., Pan, X., Wang, J., Yu, G., 2016b.** Electroperoxone regeneration of phenol-saturated activated carbon fiber: The effects of irreversible adsorption and operational parameters. *Carbon* 109, 321 – 330.
- Zhang, D., Huo, P., Liu, W., 2016.** Behavior of phenol adsorption on thermal modified activated carbon. *Chinese Journal of Chemical Engineering* 24, 446 – 452.
- Zhang, G., Song, A., Duan, Y., Zheng, S., 2018.** Enhanced photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>/zeolite composite for abatement of pollutants. *Microporous and Mesoporous Materials* 255, 61 – 68.
- Zhang, J., Li, B., Wang, Z., Cheng, G., Dong, S., 1999.** Functionalized inorganic-organic composite material derivated by sol-gel for construction of mediated amperometric hydrogen peroxide biosensor. *Analytica Chimica Acta* 388, 71 – 78.
- Zhang, Y., Deng, S., Sun, B., Xiao, H., Li, L., Yang, G., Hui, Q., Wu, J., Zheng, J., 2010a.** Preparation of TiO<sub>2</sub>-loaded activated carbon fiber hybrids and application in a pulsed



- discharge reactor for decomposition of methyl orange. *Colloid and Interface Science* 347, 260 – 266.
- Zhang, Y., Xiong, X., Han, Y., Yuan, H., Deng, S., Xiao, H., Shen, F., Wu, X., 2010b.** Application of titanium dioxide-loaded activated carbon fiber in a pulsed discharge reactor for degradation of methyl orange. *Chemical Engineering Journal* 162, 1045 – 1049.
- Zhang, Z., Wang, C.-C., Zakaria, R., Ying, J.Y., 1998.** Role of particle size in nanocrystalline TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts. *Physical Chemistry B* 102, 10871 – 10878.
- Zheng, J., Zhao, Q., Ye, Z., 2014.** Preparation and characterization of activated carbon fiber (ACF) from cotton woven waste. *Applied Surface Science* 299, 86 – 91.
- Zheng, L., Xiao, X., Li, Y., Zhang, W., 2017.** Enhanced photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> nanoparticles using WS<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> hybrid as co-catalyst. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 27, 1117 – 1126.
- Zhu, Y., Jiang, Y., Zhu, Z., Deng, H., Ding, H., Li, Y., Zhang, L., Lin, J., 2018.** Preparation of a porous hydroxyapatite-carbon composite with the bio-template of sugarcane top stems and its use for the Pb (II) removal. *Journal of Cleaner Production* 187, 650 – 661.
- Zhuang, Q.L., Kyotani, T., Tomita, A., 1994.** The change of TPD pattern of O<sub>2</sub>-gasified carbon upon air exposure. *Carbon* 32, 539 – 540.
- Zielke, U., Huttinger, K.J., Hoffman, W.P., 1996.** Surface-oxidized carbon fibers: I. Surface structure and chemistry. *Carbon* 34, 983 – 998.
- Zogorski, J.S., Faust, S.D., Haas, J.H., 1976.** The kinetics of adsorption of phenols by granular activated carbon. *Journal of Colloid and Interface Science* 55, 329 – 341.

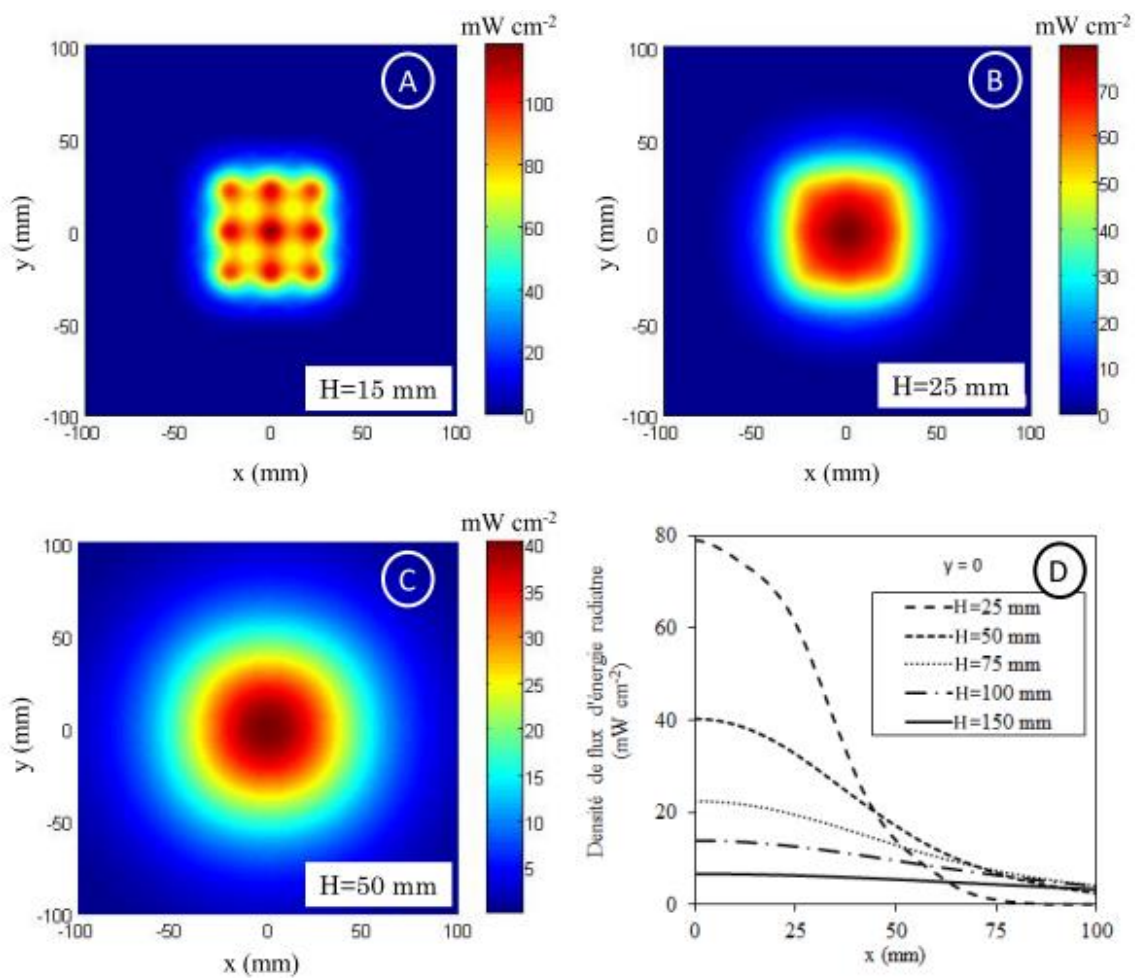
# **ANNEXES**

## ANNEXE 1 : Dispositifs expérimentaux

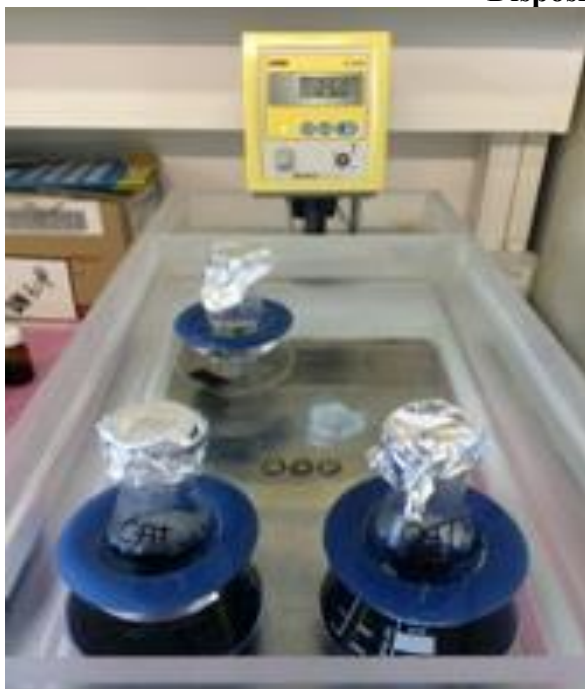
- Photographie du dispositif avec le panneau de LED



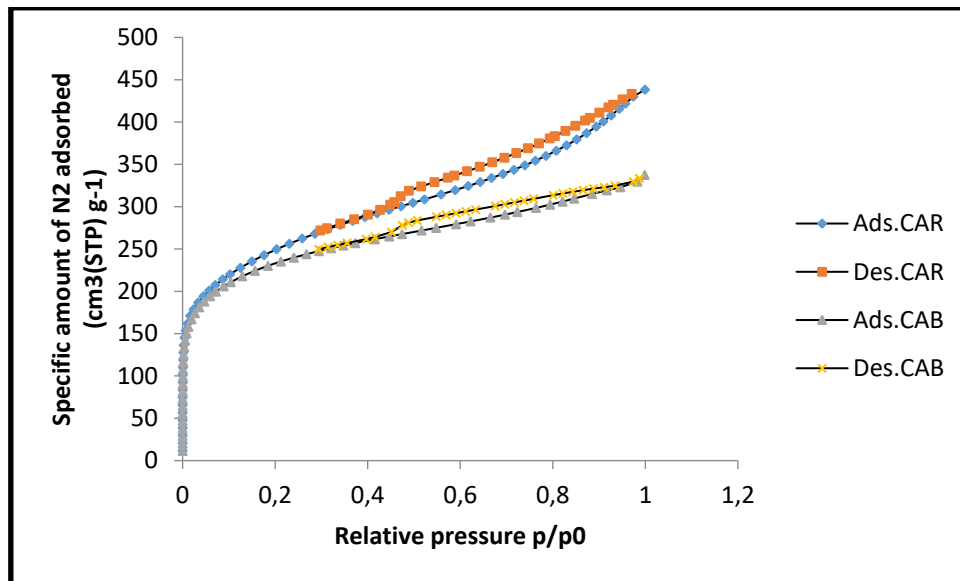
- Champ de densité de flux d'énergie radiante reçue sur la surface éclairée pour différentes hauteurs (A)  $H = 15$  mm, (B)  $H = 25$  mm et (C)  $H = 50$  mm. (D) Profil de densité de flux d'énergie reçue en fonction de  $x$  ( $y = 0$ ) pour différentes hauteurs (Aillet, 2014).



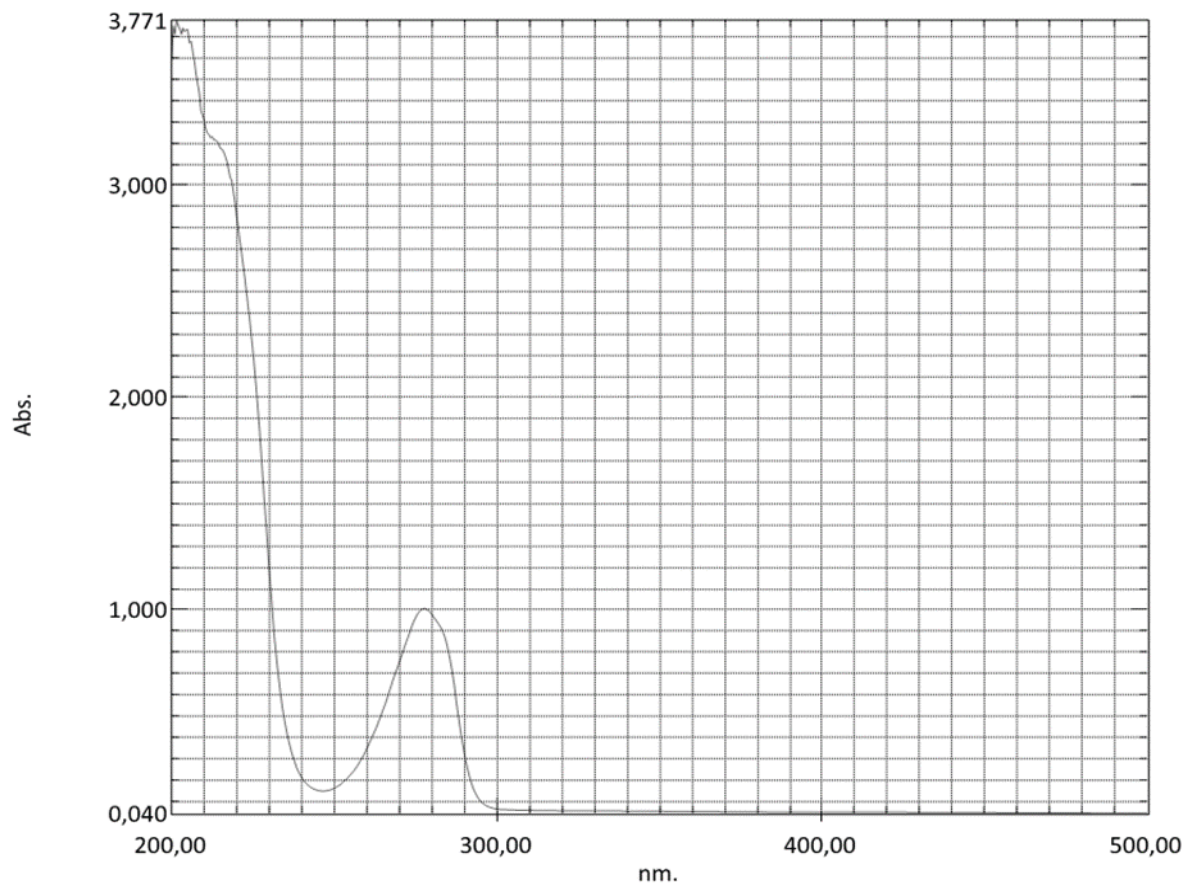
• Dispositif d'adsorption



**ANNEXE 2 : Courbes d'adsorption/désorption de l'azote des charbons actifs, Spectre d'absorption et performance du 2,4-DMP**

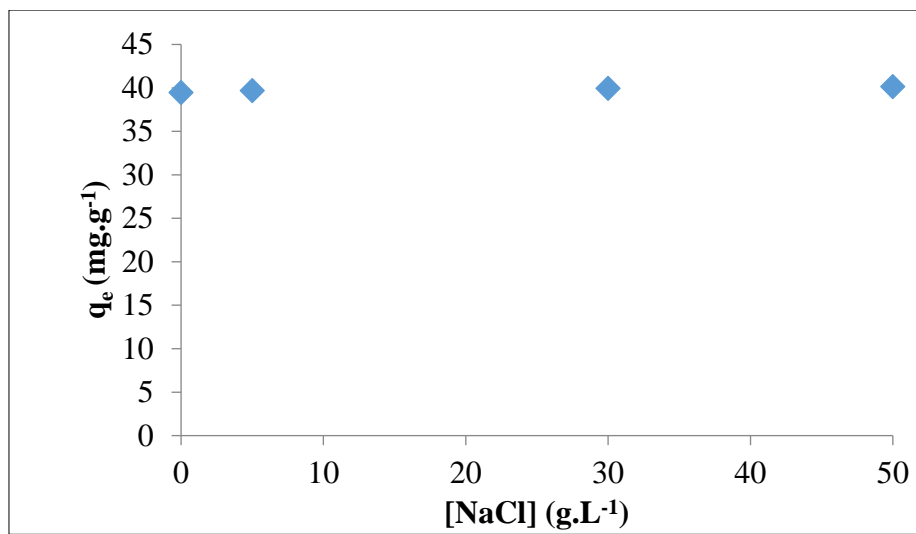


- **Spectre d'absorption du 2,4-DMP**



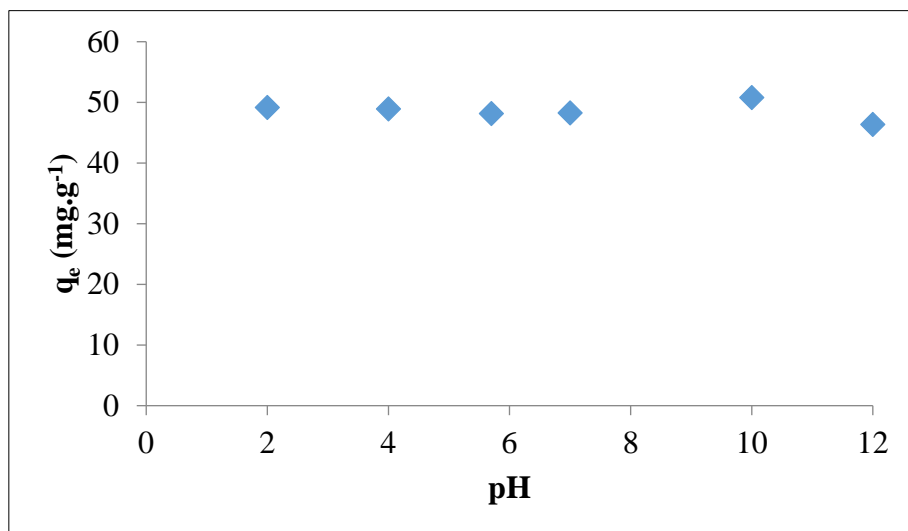
- **Quantité de 2,4-DMP adsorbée à l'équilibre en fonction du taux de NaCl**

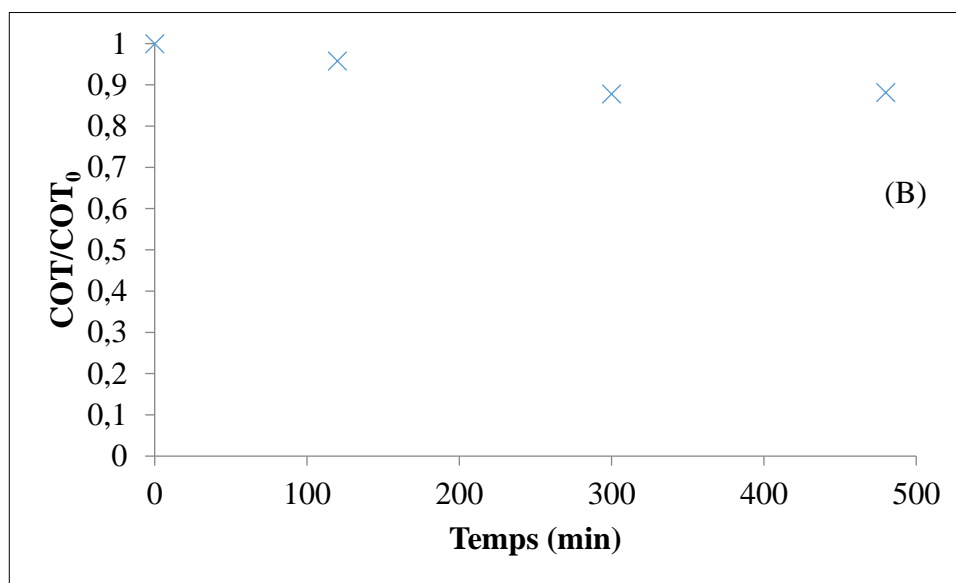
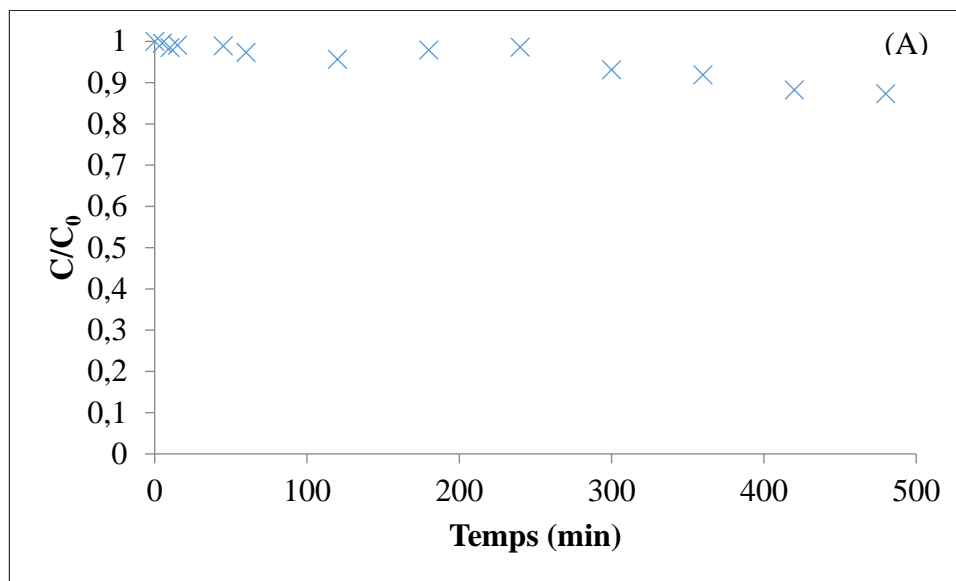
$$[2,4\text{-DMP}] = 50 \text{ mg.L}^{-1} ; [\text{CAR}] = 1 \text{ g.L}^{-1}$$



- **Quantité de 2,4-DMP adsorbée à l'équilibre en fonction du pH**

$$[2,4\text{-DMP}] = 50 \text{ mg.L}^{-1} ; [\text{CAR}] = 1 \text{ g.L}^{-1}$$

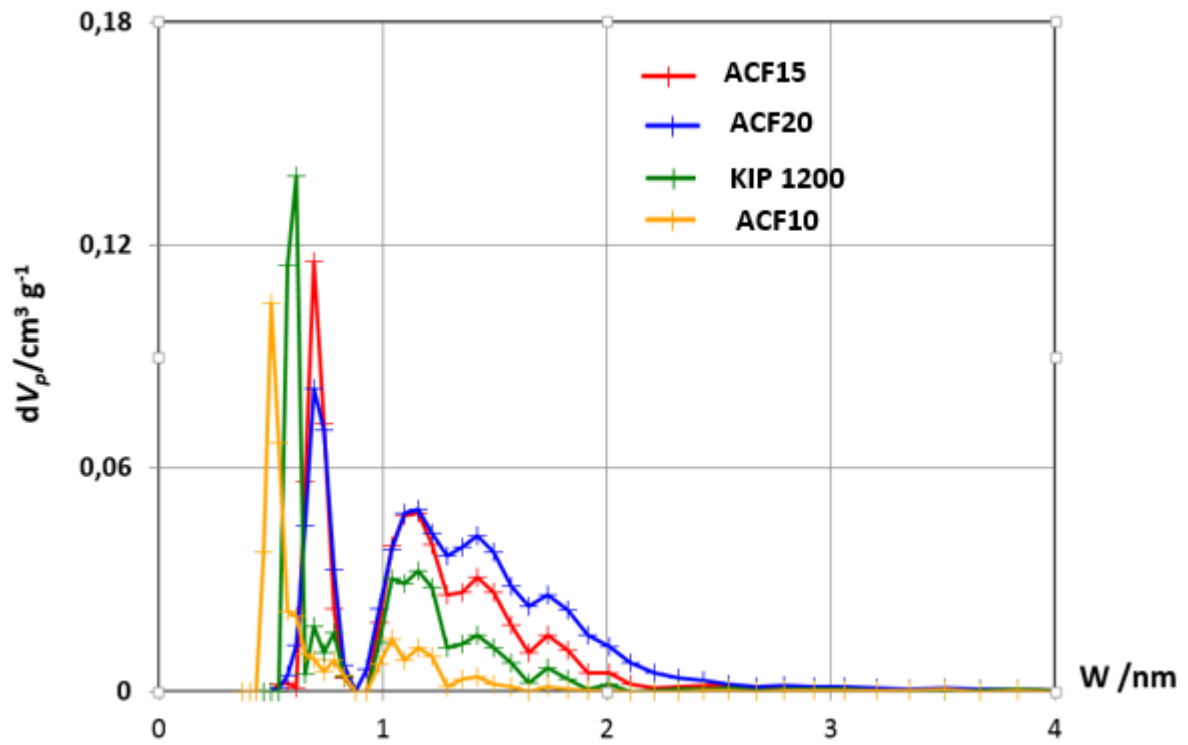


• **Photolyse directe du 2,4-DMP**

Evolution de la concentration de 2,4-DMP(A) et du COT (B) en fonction du temps

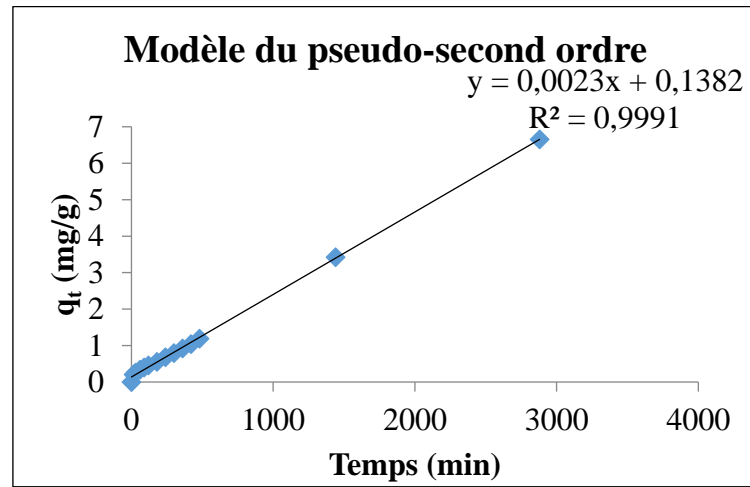
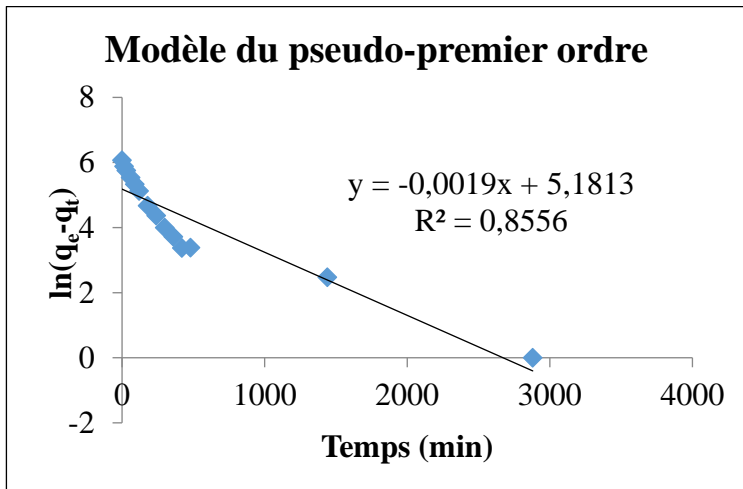
$[2,4-DMP] = 50 \text{ mg.L}^{-1}$  ;  $V = 1 \text{ L}$  ;  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

- Distribution en tailles de pores en utilisant le modèle NLDFT (No, Local Density Functional Theory)

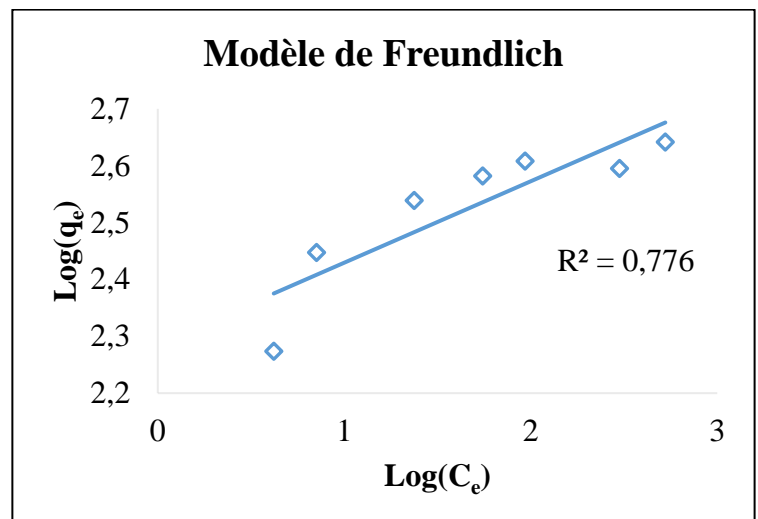
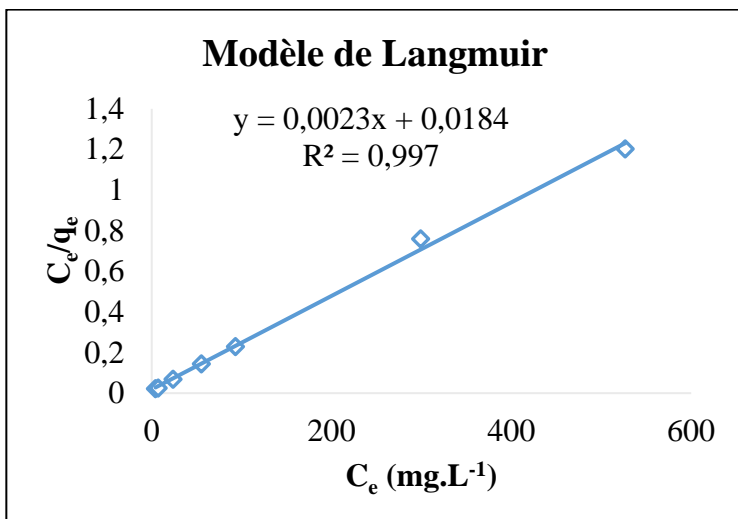




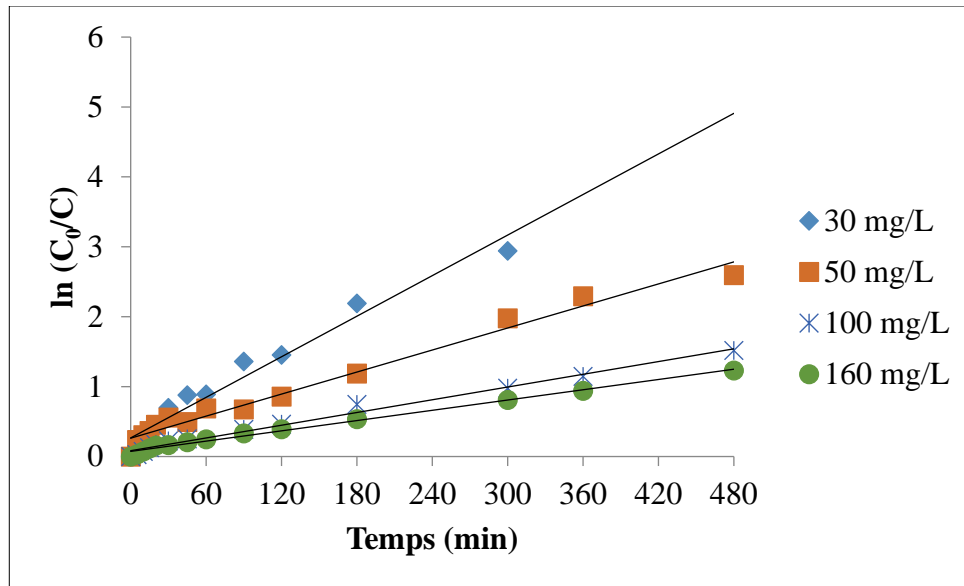
## ANNEXE 3 : Régressions linéaires



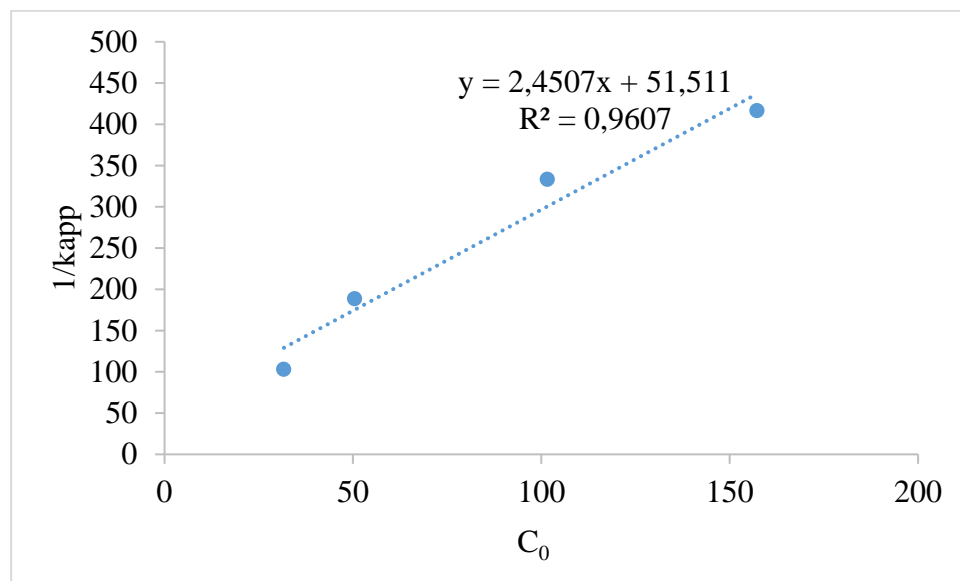
Régressions linéaires des modèles cinétiques de l'adsorption du 2,4-DMP sur l'ACF



Régressions linéaires des modèles des isothermes d'adsorption du 2,4-DMP sur l'ACF



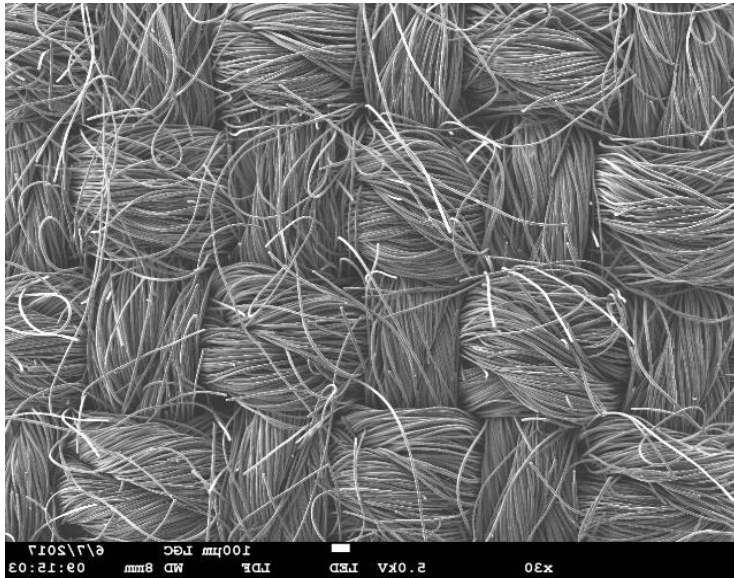
Représentation de  $\ln C_0/C$  en fonction du temps.



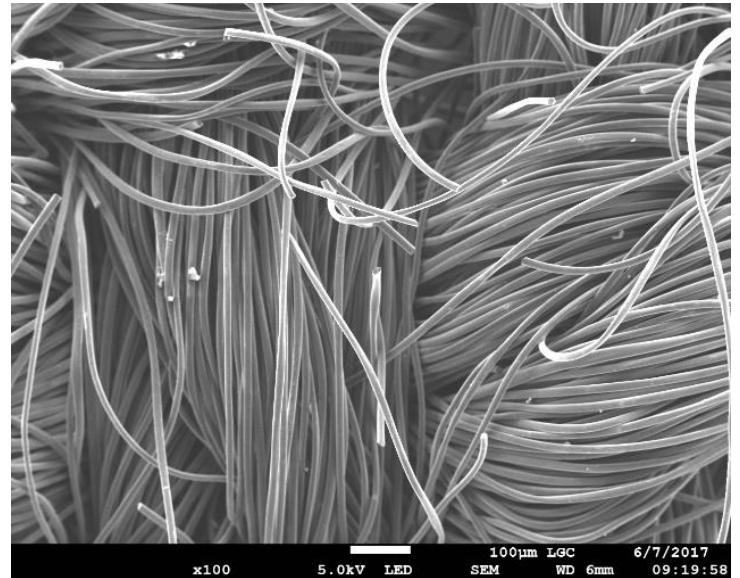
Tracé de  $1/k_{app}$  en fonction de la concentration initiale de 2,4-DMP

Annexe 4 : Travaux annexes avec le tissu de charbon actif

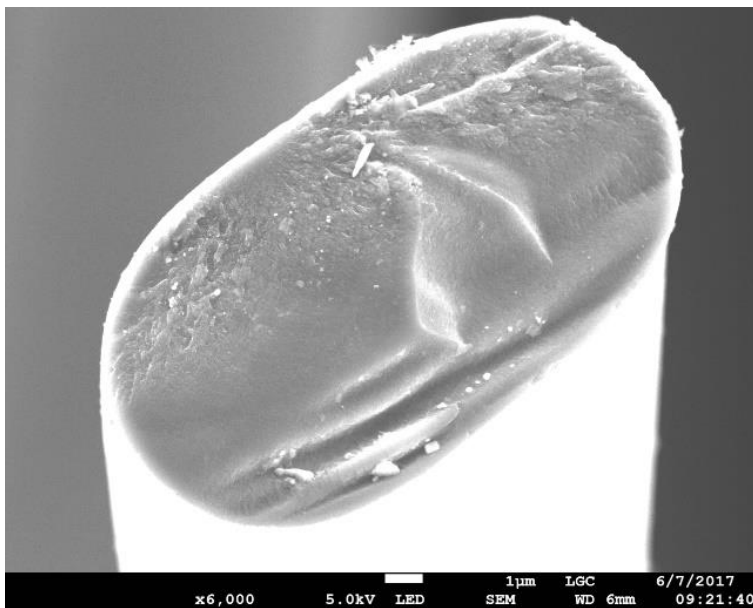
- Tissu KIP 1200 DACARB au microscope électronique à balayage (MEB) –  
Grossissement (a) x 30 ; (b) x 100 ; (c) x 1500 ; (d) 6500



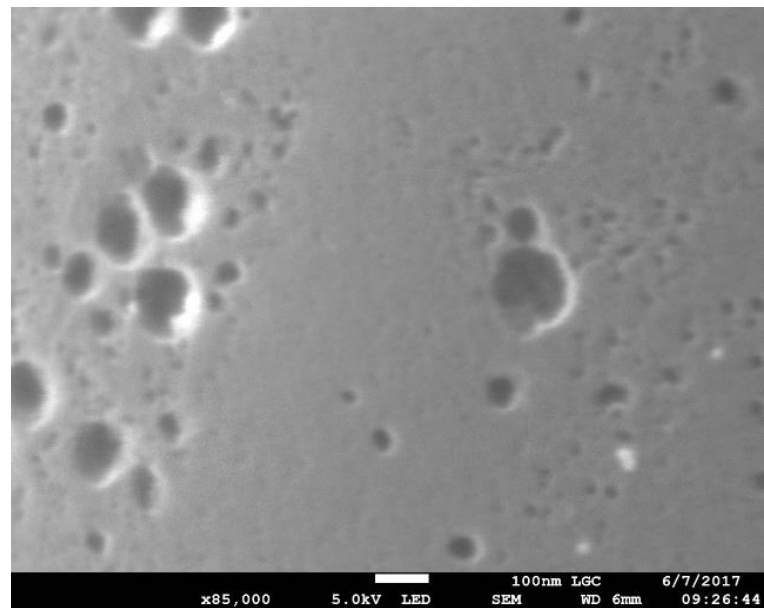
(a)



(b)

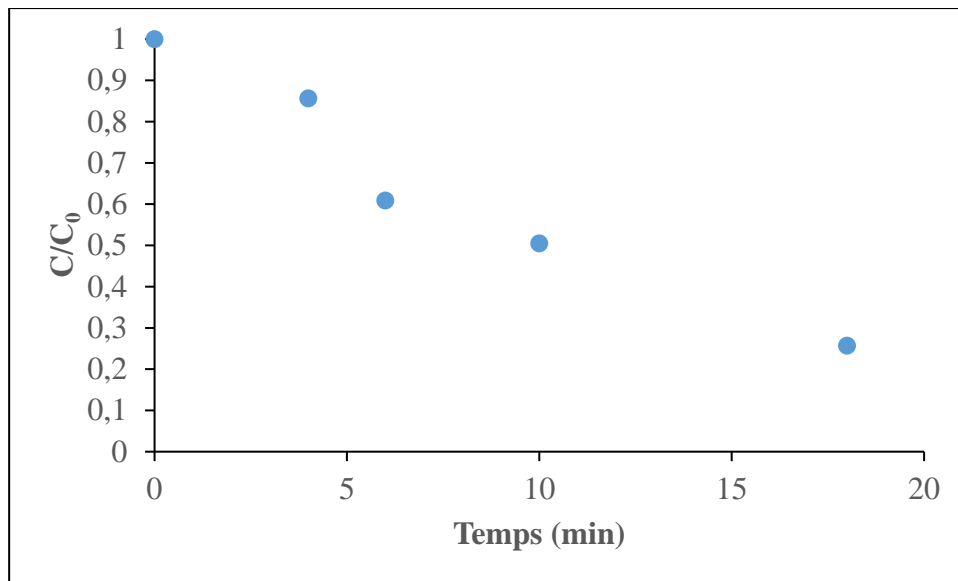


(c)

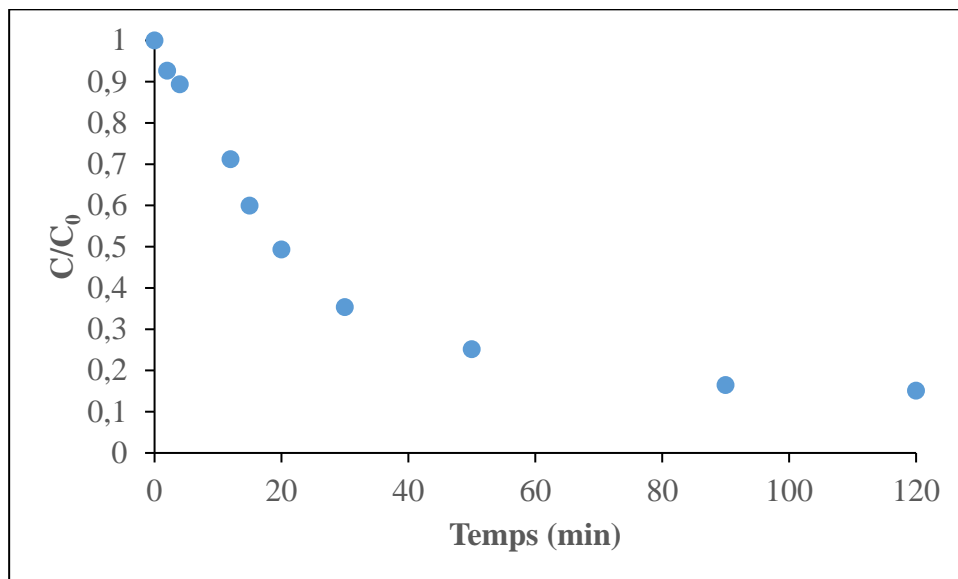


(d)

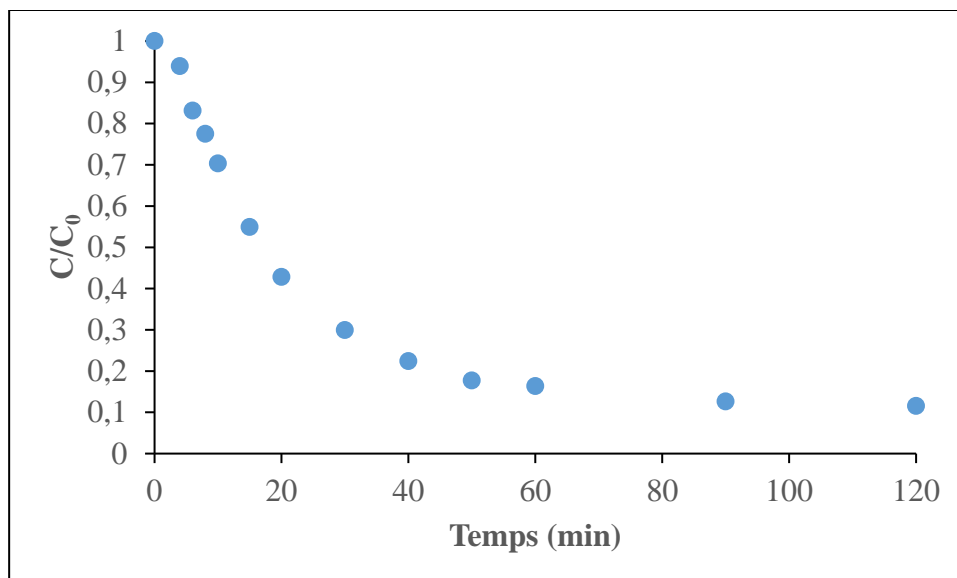
- Adsorption du 2,4-DMP sur le tissu de charbon actif



Adsorption du 2,4-DMP sur le tissu de charbon actif :  $V=100$  mL,  $[2,4\text{-DMP}]_0=10$  mg.L<sup>-1</sup>,  
 $m_{ACF}=0,1$  g

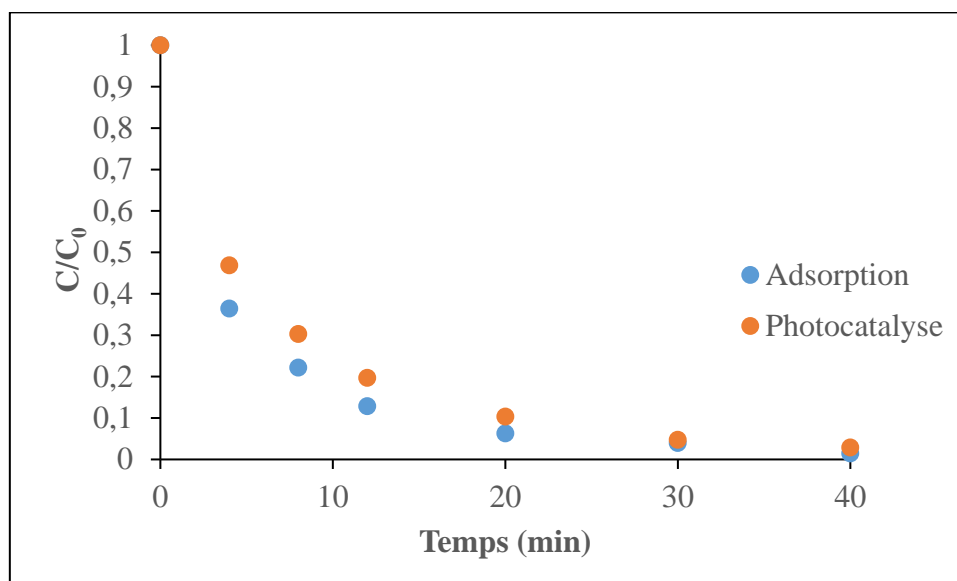


Adsorption du 2,4-DMP sur le tissu de charbon actif :  $V=250$  mL,  $[2,4\text{-DMP}]_0=10$  mg.L<sup>-1</sup>,  
 $m_{ACF}=0,1$  g

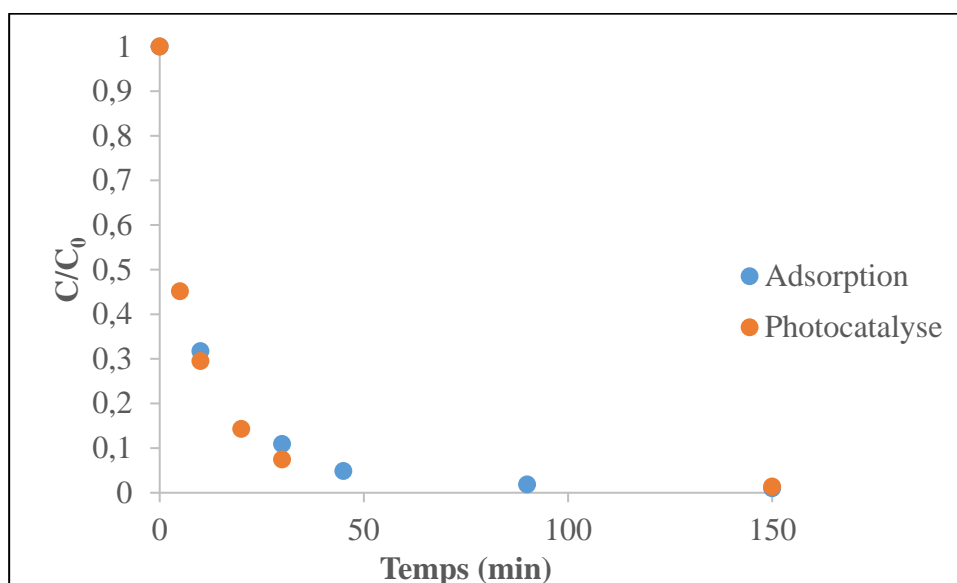


Adsorption du 2,4-DMP sur le tissu de charbon actif :  $V=500$  mL,  $[2,4\text{-DMP}]_0 = 10$  mg.L<sup>-1</sup>,  
 $m_{ACF} = 0,1$  g

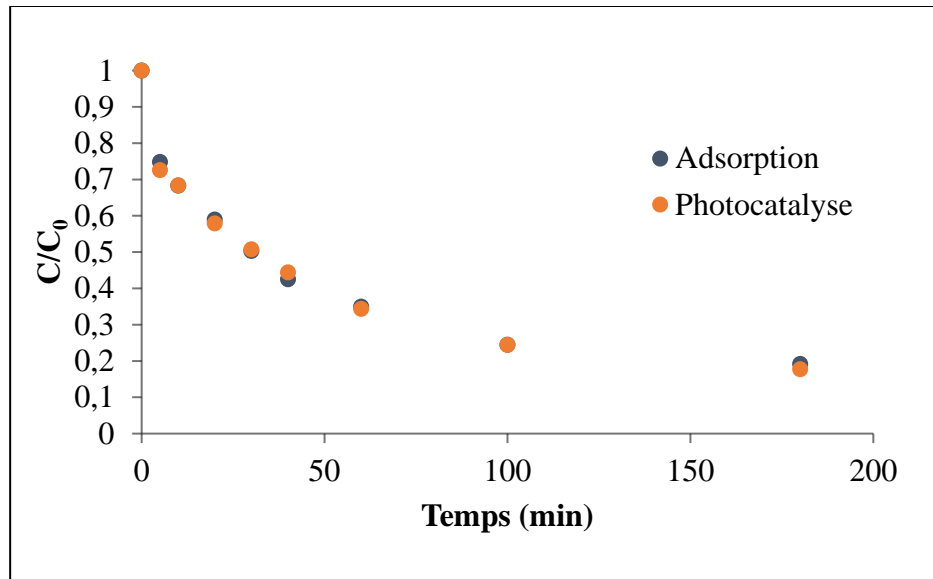
- **Elimination du 2,4-DMP par le couplage adsorption/photocatalyse**
  - **Traitement simultané : adsorption/photocatalyse**



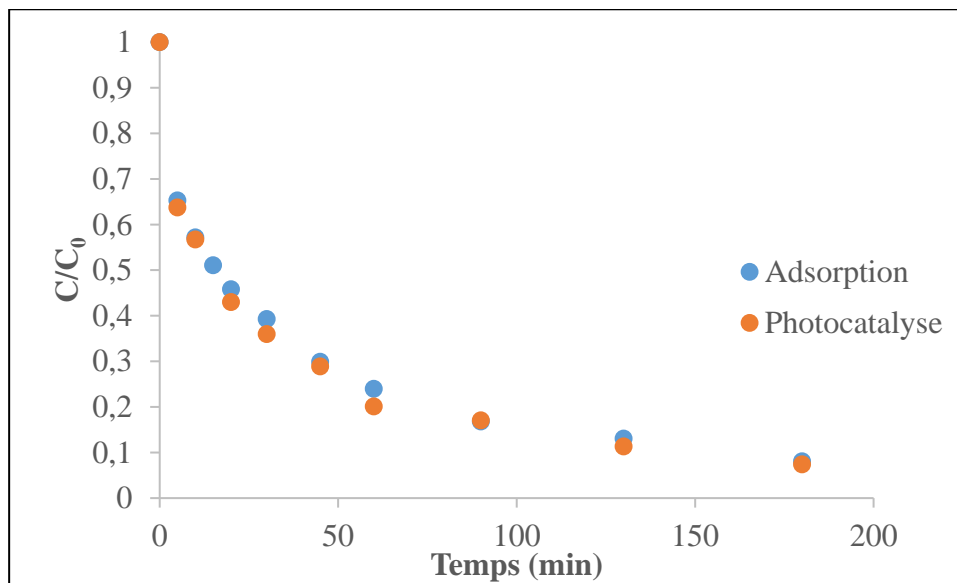
Evolution de la concentration de 2,4-DMP en fonction du temps :  $V = 100 \text{ mL}$ ,  $[2,4\text{-DMP}]_0 = 10 \text{ mg.L}^{-1}$ , masse  $\text{TiO}_2/\text{ACF}$  (dépôt à  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ ) =  $0,1 \text{ g}$



Evolution de la concentration de 2,4-DMP en fonction du temps :  $V=100 \text{ mL}$ ,  $[2,4\text{-DMP}]_0 = 20 \text{ mg.L}^{-1}$ , masse  $\text{TiO}_2/\text{ACF}$  (dépôt à  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ ) =  $0,1 \text{ g}$

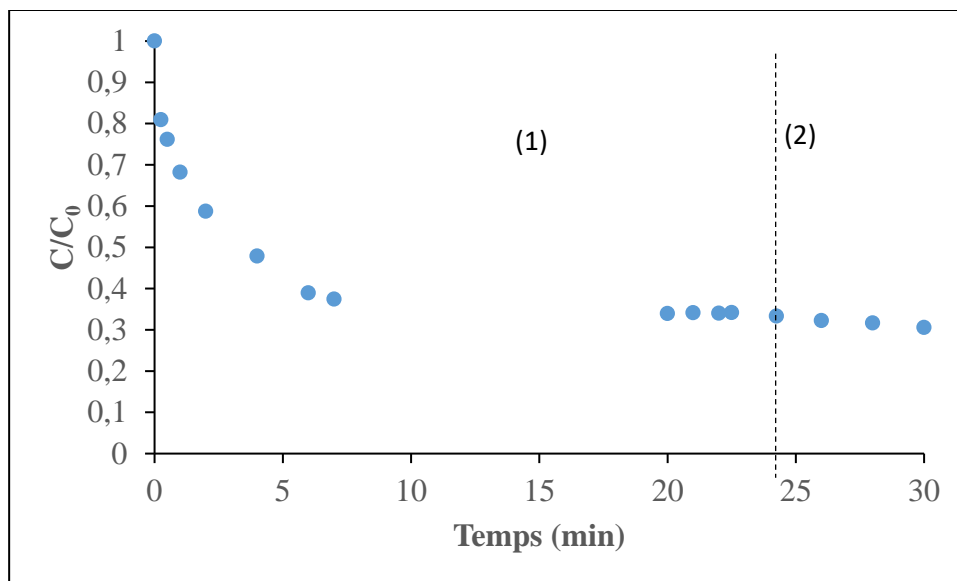


Evolution de la concentration de 2,4-DMP en fonction du temps :  $V=250$  mL,  $[2,4\text{-DMP}]_0 = 50$  mg.L<sup>-1</sup>, masse TiO<sub>2</sub>/ACF (dépôt à 400 °C) = 0,1 g

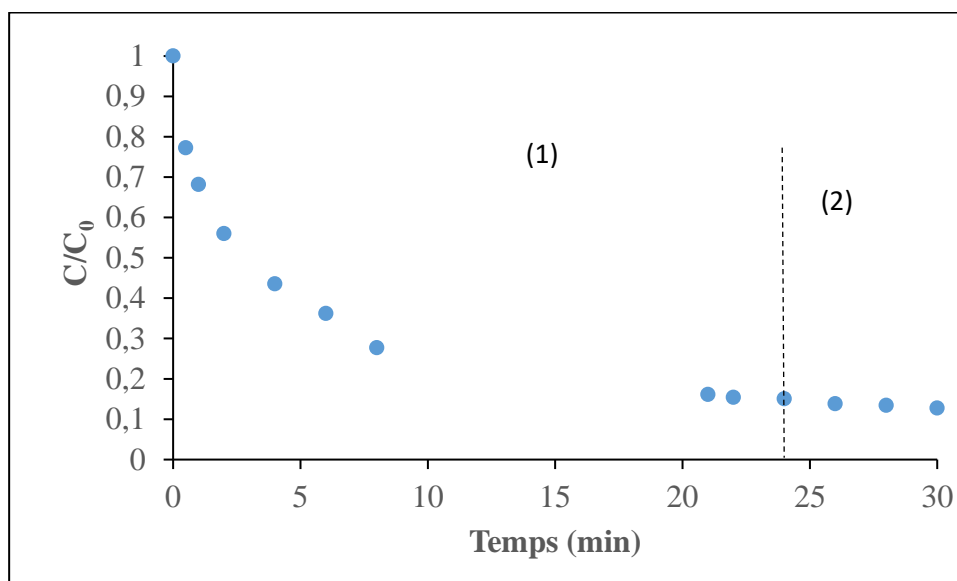


Evolution de la concentration de 2,4-DMP en fonction du temps :  $V=250$  mL,  $[2,4\text{-DMP}]_0 = 50$  mg.L<sup>-1</sup>, masse TiO<sub>2</sub>/ACF (dépôt à 600 °C) = 0,1 g

– **Traitement séquentiel : adsorption + UV**



Evolution de la concentration de 2,4-DMP en fonction du temps : (1) adsorption, (2) photocatalyse :  $V=500$  mL,  $[2,4\text{-DMP}]_0 = 100$  mg.L<sup>-1</sup>, masse TiO<sub>2</sub>/ACF (dépôt à 600 °C) = 0,1 g



Evolution de la concentration de 2,4-DMP en fonction du temps : (1) adsorption, (2) photocatalyse :  $V=500$  mL,  $[2,4\text{-DMP}]_0 = 80$  mg.L<sup>-1</sup>, masse TiO<sub>2</sub>/ACF (dépôt à 500 °C) = 0,1 g



**Annexe 5 : Productions scientifiques****Article publié**

Konan, A.T.S., Richard, R., Andriantsiferana, C., Yao, B., Manero, M.-H., 2019. Low-cost activated carbon for adsorption and heterogeneous ozonation of phenolic wastewater. *Desalination and Water Treatment* 163, 336–346.

**Communications orales**

**Konan A.T.S., Yao B., Manero M-H., Andriantsiferana C., Trokourey A.**, Synthèse et détermination des propriétés des charbons actifs et de leurs performances dans le procédé d'adsorption, *16<sup>èmes</sup> Journées Scientifiques Annuelles de la SOACHIM*, 03 - 06 Août 2015, Abidjan-Côte d'Ivoire.

**Konan Affoué Tindo Sylvie, Richard Romain, Andriantsiferana Caroline, Yao Kouassi Benjamin, Manero Marie-Hélène**, Evaluation des performances photocatalytiques de matériaux composites TiO<sub>2</sub>/tissu de charbon actif (ACF) sur l'élimination du 2,4-diméthylphénol, *19<sup>èmes</sup> Journées Scientifiques Annuelles de la SOACHIM*, 14 – 17 Août 2018, Lomé – TOGO.

**Konan Affoué Tindo Sylvie, Richard Romain, Andriantsiferana Caroline, Yao Kouassi Benjamin, Manero Marie-Hélène**, Couplage ozone/charbon actif à base de fibre de rônier pour l'élimination du 2,4-diméthylphénol, Doctoriales conjointes, 04 - 08 Juin 2018 à l'Université d'Abomey-Calavi (Bénin).

**Konan Affoué Tindo Sylvie, Richard Romain, Andriantsiferana Caroline, Yao Kouassi Benjamin, Manero Marie-Hélène**, Elimination du 2,4-diméthylphénol par ozonation en présence de charbon actif, *20<sup>èmes</sup> Journées Scientifiques Annuelles de la SOACHIM*, 06 - 09 Août 2019, Bamako-Mali.

**Communications par affiche**

**Konan A.T.S., Yao B., Andriantsiferana C., Manero M-H.**, Dégradation photocatalytique du 2,4-diméthylphénol sur TiO<sub>2</sub>. Doctoriales conjointes, 04 - 08 Juin 2018 à l'Université d'Abomey-Calavi (Bénin). Prix du meilleur poster.

**A.T.S. KONAN, R. RICHARD, C. ANDRIANTSIFERANA, K.B. YAO, M-H. MANERO,**  
SYNTHESIS AND USE OF *BORASSUS* PALM TREE WASTE-BASED ACTIVATED  
CARBON AS A CATALYST IN THE OZONATION OF 2,4-DIMETHYLPHENOL (2,4-  
DMP), *6<sup>th</sup> International Congress on Green Process Engineering*, 03 – 06 June 2018,  
TOULOUSE - France