

THESE

En vue de l'obtention du : **DOCTORAT**

Centre de Recherche : Centre des Sciences de Matériaux

Structure de Recherche : Laboratoire des Matériaux, Nanotechnologies et Environnement

Discipline : Chimie-Physique

Spécialité : Chimie Analytique et Environnement

Présentée et soutenue le 10 / 02 / 2024

Par :

Safae AJEBLI

Procédés d'adsorption et de bio-photocatalyse pour l'élimination d'un antirétroviral par des matériaux synthétisés : Charbon actif, Bio-composite, Bio-nanocomposite et Verre semiconducteur

Devant le JURY :

Nacer KHACHANI	PES	Faculté des Sciences de Rabat, Université Mohammed V	Président
Hassan OUDDA	PES	Faculté des Sciences de Kénitra, Université Ibn Tofail	Examineur/Rapporteur
Mohammed ASSOUAG	PH	Ecole National Supérieur d'Art et Métiers de Meknès, Université Moulay Ismail	Examineur/Rapporteur
Ahmed GHANIMI	PH	Faculté des Sciences de Rabat, Université Mohammed V	Examineur/Rapporteur
Abdelkader ZARROUK	PH	Faculté des Sciences de Rabat, Université Mohammed V	Examineur
Ghizlan KAICHOUH	PH	Faculté des Sciences de Rabat, Université Mohammed V	Co-Directrice de thèse
Abdelkbir BELLAOUCHOU	PES	Faculté des Sciences de Rabat, Université Mohammed V	Directeur de thèse

Année universitaire 2023-2024

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

الحمد لله الذي وفقني بمنه وكرمه لإعداد هذه الأطروحة راجية منه عز وجل أن يتقبلها مني

عملا خالصا لوجهه الكريم وبيارك لي فيه. كما أسأله سبحانه وتعالى أن يتجاوز عني ما

خفي فيه من زلات وأخطاء، تطهيرا لنفسي من كل عجب ورياء وسمعة وأن يرفع به درجاتي

ويمحو به سيئاتي؛ اللهم أمهلي أن أستخلص ما فيه من كل خير ونفع، آمين. وصلي اللهم

وسلم وبارك على أشرف المرسلين سيدنا محمد وعلى آله وصحبه أجمعين.

Dédicace

À ma très chère Mère et mon très cher Père qui m'ont soutenu

Toute ma vie, particulièrement mes études,

À vous mes chers je vous dis mille fois Merci ;

À mon cher frère Zakaria, pour ses sacrifices et ses encouragements ;

À mes chères sœurs : Zineb et Soukayna ;

À tous ceux qui me sont chers ;

Je prie Allah le tout puissant de les bénir

Et de les garder de tout mal.

Remerciement

Le travail présenté dans ce manuscrit a été effectué au sein du Laboratoire des Matériaux Nanotechnologies et Environnement (LMNE) de Faculté des Sciences de Rabat, Université Mohammed V, sous la direction conjointe des professeurs Mr. **Abdelkbir BELLAOUCHOU** et M^{me} **Ghizlan KAICHOUH**.

Je voudrais tout d'abord adresser toute ma reconnaissance à mon directeur de thèse, Monsieur **Abdelkbir BELLAOUCHOU**, Professeur à la Faculté des Sciences de Rabat, et Directeur du Laboratoire (LMNE) de m'avoir conseillé, encouragé et mis à ma disposition tous les moyens possibles pour réussir mon travail. J'ai eu la chance de travailler avec quelqu'un d'exceptionnel par sa gentillesse, son soutien et sa solidarité.

Je tiens également à exprimer mes respectueux remerciements à mon encadrante Madame **Ghizlan KAICHOUH**, Professeur à la Faculté des Sciences de Rabat, qui a bien voulu diriger ma thèse et m'a constamment éclairée par ses connaissances. Je tiens à lui adresser toute ma gratitude, pour sa disponibilité à mon égard et pour la confiance qu'elle m'a témoignée en me donnant une liberté d'action dans la réalisation de mon travail de recherche. J'ai pu apprécier pendant ma thèse sa grande qualité scientifique, humaine et culturelle.

Je remercie infiniment Monsieur **Nacer KHACHANI**, Professeur à la Faculté des Sciences de Rabat, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et pour l'honneur qu'il nous a fait en acceptant de présider le jury.

Je voudrais remercier infiniment Monsieur **Hassan OUDDA**, Professeur à la Faculté des Sciences de Kénitra pour la bienveillante attention qu'il a accordé à ce travail et la participation à ce jury, et pour avoir accepté d'être rapporteur et examinateur de ce manuscrit.

Je remercie chaleureusement Monsieur **Mohammed ASSOUAG**, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers de Meknès, d'avoir accepté de participer à rapporter et examiner mon travail.

Mes vifs remerciements s'adressent également à Monsieur **Ahmed GHANIMI**, Professeur à la Faculté des Sciences de Rabat, pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de rapporter et examiner ma thèse.

Je tiens à remercier Monsieur **Abdelkader ZARROUK**, Professeur à la Faculté des Sciences de Rabat, pour son précieux aide qui m'a apporté tout le long de la préparation de ma thèse dans la publication des articles et les discussions fructueuses qui m'ont permis à mieux exploiter les résultats obtenus et d'avoir accepté avec enthousiasme d'examiner mon travail.

Un remerciement particulier est adressé à Monsieur **Zaki S. Safi**, Professeur à la Faculté des Sciences de Gaza pour la collaboration qu'il m'a toujours manifestée pour faire l'étude théorique, pour les discussions scientifiques très enrichissantes que nous avons souvent eues, pour sa disponibilité à mon égard et pour sa générosité.

Je tiens aussi à remercier tous les membres du **Laboratoire des Matériaux Nanotechnologies et Environnement (LMNE)** à la Faculté des Sciences de Rabat, ainsi que tous les membres de département de chimie avec qui j'ai eu mes premiers pas vers la recherche scientifique.

Résumé

Ce travail vise le développement des matériaux adsorbants et des catalyseurs pour l'élimination de l'antirétroviral Tenofovir Disoproxil Fumarate de l'eau par adsorption, photocatalyse et bio-photocatalyse. Concernant le procédé d'adsorption, un charbon actif en poudre a été synthétisé à partir d'une biomasse lignocellulosiques issue de déchet agricole des rafles de maïs (CA) et aussi un bio-composite de CA encapsulé par l'alginate de sodium sous forme de billes (CA-(Na-Alg)). Le procédé photocatalyse a été étudié par deux nouveaux semi-conducteurs, un bio-nanocomposite synthétisé à partir des rafles de maïs et TiO_2 (6-Bio- TiO_2) et un verre (5% ZnOP) à partir de Bi_2O_3 , du Nb_2O_5 , du $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ et du $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$.

La caractérisation des matériaux synthétisés a été évaluée par diverses méthodes, notamment l'UV-Vis-RDS, ATG-ATD, FT-IR, MEB-EDX, DRX et la conductivité électrique.

L'approche expérimentale combinant la méthodologie de surface de réponse et le modèle de conception Box Behnken (RSM-BBD) a été utilisée pour modéliser et optimiser les principaux paramètres (pH initial, masse des matériaux et la concentration de TDF). Un couplage du procédé photocatalytique avec un procédé biologique a été mis en place afin de garantir une efficacité économique viable. La réutilisation des adsorbants et des semi-conducteurs a été effectuée pour confirmer leurs grandes efficacités et leurs stabilités après différentes utilisations. Les calculs théoriques ont été effectués par DFT pour confirmer l'adsorption de TDF sur le CA-(Na-Alg) et prédire avec précision le mécanisme de sa dégradation par le 6-Bio- TiO_2 .

Mots clés : Bio-nanocomposite, Verre, Adsorption, Bio-photocatalyse, Modélisation, Optimisation.

Abstract

This work aims to develop adsorbent materials and catalysts for the removal of the antiretroviral Tenofovir Disoproxil Fumarate from water by adsorption, photocatalysis, and bio-photocatalysis. For the adsorption process, a powdered activated carbon was synthesized from lignocellulosic biomass derived from the agricultural waste of corn cobs (AC), together with a bio-composite of AC encapsulated in sodium alginate in bead form (AC-(Na-Alg)). The photocatalysis process was studied using two new semiconductors, a bio-nanocomposite synthesized from corncobs and TiO_2 (6-Bio- TiO_2) and a glass (5% ZnOP) from Bi_2O_3 , Nb_2O_5 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ and $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$.

Characterization of the synthesized materials was assessed by a variety of methods, including UV-Vis-RDS, TGA-DTA, FT-IR, SEM-EDX, XRD, and electrical conductivity.

The experimental approach combining response surface methodology and the Box Behnken design model (RSM-BBD) was used to model and optimize the main parameters (initial pH, mass of materials, and TDF concentration). The photocatalytic process was coupled with a biological process to ensure viable economic efficiency. Reuse of the adsorbents and semiconductors was carried out to confirm their high efficiencies and stabilities after different uses. Theoretical calculations were performed by DFT to confirm the adsorption of TDF on CA-(Na-Alg) and accurately predict the mechanism of its degradation by 6-Bio- TiO_2 .

Keywords: Bio-nanocomposite, Glass, Adsorption, Bio-photocatalysis, Modeling, Optimization.

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Voies d'entrée des résidus de médicaments dans l'environnement.	14
Figure 2 : Principaux types de médicaments antiviraux.....	16
Figure 3 : Nombre de personnes infectées par le VIH sous traitement antirétroviral par région et en milliers.	17
Figure 4 : Pays africains dont le nombre de personnes sous traitement antirétroviral.	17
Figure 5 : Evolution du nombre de PV-VIH sous ARV [38].	18
Figure 6 : Structure chimique de Tenofovir Disoproxil Fumarate.	18
Figure 7 : Différentes étapes de mécanisme d'adsorption [44].	23
Figure 8 : Configuration possible de l'interface.....	24
Figure 9 : Les quatre principaux types d'isothermes.....	26
Figure 10 : Les principaux adsorbants utilisés dans les traitements des eaux.	31
Figure 11 : Structure schématique d'un charbon actif [44].	32
Figure 12 : Schéma simplifié de la conversion thermochimique de la biomasse lignocellulosique pendant la pyrolyse.	33
Figure 13 : (a) structure de l'alginate La conformation de β -D mannuronique acide (M) et la conformation de α -L-guluronique acide (G). (b) la composition.	38
Figure 14 : Dessin schématique et coordination calcique du mode "egg-box".	39
Figure 15 : Schéma de principe de l'encapsulation des particules solide.	39
Figure 16 : Procédés d'encapsulation des microparticules solides par les techniques d'extrusion et d'émulsion.....	40
Figure 17 : Schéma de régénération.....	41
Figure 18 : Les voies de régénération des adsorbants.....	42
Figure 19 : Les quatre catégories de Procédés d'oxydation avancée.	46
Figure 20 : Caractéristiques du radical $\text{OH}^\bullet$	47
Figure 21 : Diagramme des bandes d'énergie pour un matériau isolant, un matériau semi-conducteur, et un conducteur [75].	49
Figure 22 : Schéma du mécanisme de dégradation photocatalytique.	49
Figure 23 : La vitesse de réaction (r).	52
Figure 24 : Schéma global représentant les étapes de la dégradation photocatalytique.....	53
Figure 25 : Positions des bandes de valence et de conduction pour différents semi-conducteurs en redox.	54
Figure 26 : Schéma de tailles de TiO_2 sous ses formes anatase et rutile.....	55
Figure 27 : Schéma de tailles de ZnO sous ses formes [86].....	56
Figure 28 : Domaines d'applications des nanocomposites Carbone- TiO_2	60
Figure 29 : Spectre solaire.....	61
Figure 30 : Les rafles de maïs.....	68
Figure 31 : Carte du Maroc - Moyen d'atlas - SEFROU.	69
Figure 32 : Processus de synthèse de charbon actif (CA).	69
Figure 33 : Processus de synthèse de bio-composite de charbon actif encapsulé par l'alginate sous forme de bille (CA-(Na-Alg)).....	70
Figure 34 : Processus de synthèse de bio-nanocomposite Bio- TiO_2	71
Figure 35 : Processus de synthèse de verre ZnOP.	72
Figure 36 : Cycle de traitement thermique adopté pour l'élaboration des verres.	72
Figure 37 : Schéma de principe de la diffraction de rayons X.	75
Figure 38 : Schéma du principe d'un microscope électronique à balayage.....	76
Figure 39 : Schéma du Principe de FT-IR.....	77
Figure 40 : Principe du Schéma d'analyse thermique ATG-ATD Couplées.	79
Figure 41 : Schéma général d'un spectrophotomètre UV-Visible.....	82
Figure 42 : Courbe d'étalonnage de TDF par absorbance.....	83
Figure 43 : Principe d'une analyse HPLC.....	83
Figure 44 : Courbe d'étalonnage de TDF par air de pic.....	84
Figure 45 : Dispositif d'adsorption.	88

Figure 46. Dispositif de photocatalyse.....	88
Figure 47 : Dispositif du traitement biologique.....	89
Figure 48 : Charbon actif en poudre (CA).	99
Figure 49 : L'effet de différentes températures de calcination sur l'efficacité du CA.	100
Figure 50 : (a) pH, et (b) Conductivité de charbon actif.....	101
Figure 51 : ATG/ATD des rafles de maïs.	102
Figure 52 : Spectres IR des rafles de maïs, de carbone et de charbon actif.....	103
Figure 53 : Images de MEB et leurs EDX de matière première (a, a ₁), Charbon (b, b ₁),.....	105
Figure 54 : DRX de CA.	106
Figure 55 : a) L'effet du pH sur l'élimination du TDF sur le CA. b) Point de charges nulles (pH _{pzc}) du TDF et de CA.	107
Figure 56 : L'effet de la masse de CA sur l'élimination de TDF.	108
Figure 57 : L'influence de la concentration initiale de TDF sur la quantité adsorbé par le CA (masse de CA = 1 g/l, pH = 4,33, T = 25 °C).	109
Figure 58 : Corrélation des valeurs observées et prédites de la réponse Y (%).	111
Figure 59. Surface 3D et courbes de niveau de la réponse (%) pour l'élimination du TDF Par le CA.	112
Figure 60. La valeur optimale de chaque variable et la désirabilité.....	112
Figure 61 : Ln K en fonction de 1/T (pH = 4,33 ; C _{i(TDF)} = 0,1 mM ; C _{CA} = 1 g/l ; V _{solution} = 10 ml ; t = 20 min).	113
Figure 62 : Formes non linéaires des modèles isothermes de Langmuir et de Freundlich pour l'élimination du TDF par le CA (pH = 4,33 ; C _{CA} = 1 g/l ; t = 20 min).	114
Figure 63 : (a) Pseudo-1 ^{er} -ordre (b) Pseudo-2 ^{ème} -ordre (c) Modèle cinétique de diffusion intra-particulaire pour l'adsorption TDF sur le CA (pH = 4,33 ; C _{i(TDF)} = 0,1 mM ; C _{CA} = 1 g/l).	116
Figure 64 : (a) Effet du pH sur la désorption du TDF. (b) Efficacité de l'élimination du TDF sur le CA en quatre cycles.	117
Figure 65 : Les billes synthétisés CA-(Na-Alg).	119
Figure 66 : Les différents rapports de charbon actif ajouté pour la synthèse des billes.....	120
Figure 67 : a) Billes CA-(Na-Alg) humides (b) Billes CA-(Na-Alg) sèches.	120
Figure 68 : (a) pH (b) Conductivité du bio-composite en bille CA-(Na-Alg).	121
Figure 69 : Courbe ATG-ATD de CA-(Na-Alg).	122
Figure 70 : Spectres FT-IR de CA et de CA-(Na-Alg).	122
Figure 71 : Images MEB des billes CA-(Na-Alg) (a, a ₁), CA-(Na-Alg) après adsorption (b, b ₁). Et leurs Analyse EDX des billes CA-(Na-Alg) avant (a ₂), et après adsorption (b ₂).	124
Figure 72 : DRX de CA-(Na-Alg).	125
Figure 73 : pH _{pzc} du CA-(Na-Alg) et du TDF.....	126
Figure 74 : Corrélation entre les valeurs observées et prédites de la réponse Y (%).	129
Figure 75 : La valeur optimale de chaque variable et la désirabilité.....	130
Figure 76 : Tracés de surface 3D de l'interaction entre les trois variables indépendant (pH de la solution, masse d'adsorbat et concentration de TDF).	131
Figure 77 : Tracé de Van't Hoff pour l'adsorption du TDF par le CA-(Na-Alg).	131
Figure 78 : (a) Effet de la concentration de TDF sur le taux d'élimination et la quantité adsorbée ; (b) formes non linéaires des deux isothermes d'adsorption les plus courantes : Langmuir et Freundlich.	132
Figure 79 : (a) l'influence du temps de contact sur le pourcentage d'adsorption (%) et la quantité adsorbée (mg/g), (b) modèles cinétiques de pseudo-1 ^{er} - ordre, (c) pseudo-2 ^{ème} -ordre, et (d) diffusion intra-particulaire.	134
Figure 80 : Cinq cycles d'adsorption-désorption du TDF par les billes CA-(Na-Alg).	137
Figure 81 : Structures géométriques optimisées, représentation tridimensionnelle des cartes de potentiel électrostatique moléculaire (ESP), schéma des surfaces HOMO et LUMO et diagrammes d'écart énergétique de la molécule de TDF.	138
Figure 82 : (a) Les fonctions de Fukui nucléophiles (f ⁺ (r) = ρ ^{N+1} (r) - ρ ^N (r)), (b) les fonctions de Fukui électrophiles (f ⁻ (r) = ρ ^N (r) - ρ ^{N-1} (r)), et (c) le double descripteur de Fukui Δf(r) = f ⁺ (r) - f ⁻ (r)) ont été générés par les deux différences finies (FDA) pour la molécule de TDF. (d) La fonction de Fukui	

nucléophile et électrophile condensée (f_A^+ et f_A^-) et (e) Représentation graphique des descripteurs doubles condensés de Fukui (Δf_A), de douceur (Δs_A) et de philicité ($\Delta \omega_A$).	139
Figure 83 : La structure optimisée de la molécule TDF chiffrée. Les atomes d'hydrogène sont exclus.	140
Figure 84 : Représentation de l'adsorption du TDF sur la surface de CA-(Na-Alg).....	141
Figure 85 : Probabilité des distributions d'énergie d'adsorption pendant la MC pour le TDF sur la surface de CA-(Na-Alg).....	141
Figure 86 : Les poses les moins énergétiques ont été obtenues après MC et MD pour le TDF sur la surface de CA-(Na-Alg).	142
Figure 87 : Changement de température au cours de la simulation MD.	142
Figure 88 : Bio-nanocomposite (Bio-TiO ₂).	146
Figure 89 : Activité photocatalytique pour différents ratios Biomasse-TiO ₂	147
Figure 90 : (a) pH, (b) Conductivité de Bio-Nanocomposite 6-Bio-TiO ₂	148
Figure 91 : Analyse spectroscopique UV-visible du TiO ₂ pur et 6-Bio-TiO ₂	149
Figure 92 : Spectres FT-IR de la biomasse (Rafles de maïs) (a) , TiO ₂ pur et 6-Bio-TiO ₂ (b)	150
Figure 93 : Images MEB à différents grossissements et spectre EDX de 6-Bio-TiO ₂	151
Figure 94 : Spectres DRX des matériaux biomasse (rafles de maïs), TiO ₂ pur et 6-Bio-TiO ₂	152
Figure 95 : Dégradation du TDF (a) et Minéralisation de la solution (b) par photolyse et photocatalyse (TiO ₂ /lampe Mercure) et (6-Bio-TiO ₂ /lampe Mercure), (c) cinétique de réaction du pseudo-1 ^{er} -ordre (d) la constante de vitesse k.	153
Figure 96 : (a) effet du pH sur l'efficacité de la dégradation photocatalytique ; (b) Influence du pH de la solution sur la minéralisation du TDF par le 6-Bio-TiO ₂ ; ($C_{i(TDF)} = 0,1$ Mm, $C_{6-Bio-TiO_2} = 3$ g/l).	155
Figure 97 : (a) effet de la masse du 6-Bio-TiO ₂ sur l'efficacité de la dégradation photocatalytique ; (b) effet de la masse du 6-Bio-TiO ₂ sur la minéralisation du TDF.	155
Figure 98 : (a) effet de la concentration initiale de TDF sur l'efficacité de la dégradation photocatalytique ; (b) effet de la concentration initiale de TDF sur la minéralisation.	156
Figure 99 . Corrélation entre les valeurs observées et prédites de la minéralisation du TDF (Y%). ...	159
Figure 100 : Diagrammes de contour et de surface 3D de l'interaction entre deux variables indépendantes et la réponse (%).	160
Figure 101 : Désirabilité et valeur optimale de chaque variable.	160
Figure 102 : Illustration du mécanisme d'amélioration de l'activité photocatalytique de Bio-nanocomposite 6-Bio-TiO ₂	161
Figure 103 : Chromatogramme LC-MS des intermédiaires de TDF.	164
Figure 104 : Voies de fragmentation de masse du TDF Proposés.	165
Figure 105 : Évaluation de la biodégradabilité suivie du rapport DBO ₅ /DCO.	166
Figure 106 : Suivi d'un traitement biologique avec DCO.	168
Figure 107 : Réutilisation du 6-Bio-TiO ₂ pour la dégradation du TDF.	168
Figure 108 : Géométrie optimisée des espèces T1-T10.	169
Figure 109 : Les orbitales moléculaires (OM) du TDF T1 et des intermédiaires T2 et T10, et les diagrammes d'écart énergétique.	170
Figure 110 : Potentiel électrostatique moléculaire (MESP) du TDF (T1) et de tous les intermédiaires (T2-T10).	172
Figure 111 : À Gauche : représentation graphique des attaques radicalaires $(fk0)$ de (a) T1 (molécule mère) et (b) du fragment T2. À droite : structures optimisées, numérotation des atomes (selon la vue de Gauss) des espèces T1 et T2.	176
Figure 112 : Verre synthétisé ZnOP.	178
Figure 113 : Effet des différents pourcentages de ZnO insérés dans la composition du verre (a) , Cinétique de réaction pseudo-1 ^{er} -ordre (b) , Constante de vitesse k des photocatalyseurs (c)	179
Figure 114 : (a) pH ; (b) Conductivité de verre 5% ZnOP.	181
Figure 115 : Analyse par spectroscopie de réflectance diffuse UV-vis du Verre 5%ZnOP.	181
Figure 116 : Spectre FTIR de Verre 5% ZnOP.	182
Figure 117 : Images MEB à différents grossissements et spectre EDX de Verre 5% ZnOP.	183
Figure 118 : DRX de Verre 5% ZnOP.	184
Figure 119 : La variation de la conductivité de Verre 5%ZnOP.	185

Figure 120 : L'effet de pH sur la dégradation (a) et la minéralisation (b) du TDF. Le pH_{pzc} de TDF et de Verre 5%ZnOP (c)	186
Figure 121 : L'effet de la masse de verre 5% ZnOP sur la dégradation (a) et la minéralisation (b) du TDF.....	187
Figure 122 : L'effet de la concentration initiale de TDF sur l'efficacité de la dégradation (a) et la minéralisation (b) de TDF.....	188
Figure 123 : Évolution de la biodégradabilité de TDF par le rapport DBO_5/DCO	189
Figure 124 : Evolution de la minéralisation au cours du traitement biologique des boues activées à 25 °C, pH = 7 d'une solution de TDF prétraitée photo catalytiquement pendant 1 h.	190
Figure 125 : Les cycles de réutilisation de verre 5% ZnOP.	190

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Valeurs Limites des Rejets Directs et Indirects de quelques activités industrielles.	12
Tableau 2 : Fiche de <i>Tenofovir Disoproxil Fumarate</i>	19
Tableau 3 : Potentiels d'oxydation des oxydants les plus utilisés.	46
Tableau 4 : Caractéristiques de TiO_2	55
Tableau 5 : Polluant étudié, sa structure et ses caractéristiques physico-chimiques.	67
Tableau 6 : Les différents produits employés dans ce travail.	68
Tableau 7 : Gradient chromatographique des éluant A et B.	85
Tableau 8 : Correspondance entre DBO et le volume de la solution.	87
Tableau 9 : Tableau de matrice de Box-Behnken pour le CA.	91
Tableau 10 : Tableau de matrice de BBD pour le bio-composite CA-(Na-Alg).	92
Tableau 11 : Tableau de matrice de Box-Behnken pour le Bio-nanocomposite Bio- TiO_2	92
Tableau 12 : Résultats d'analyse immédiats.	100
Tableau 13 : Matrice de conception expérimentale pour le rendement de l'élimination du TDF par le charbon actif.	109
Tableau 14 : Résultats de l'ANOVA pour l'élimination du TDF par le charbon actif.	110
Tableau 15 : Les paramètres thermodynamiques pour l'adsorption du TDF par CA.	114
Tableau 16 : Paramètres isothermes pour l'adsorption du TDF sur le charbon actif.	115
Tableau 17 : Paramètres et coefficients des modèles du pseudo-1 ^{er} -ordre, du pseudo-2 ^{ème} -ordre et de la diffusion intra-particulaire.	115
Tableau 18 : Résultats immédiats de l'analyse.	121
Tableau 19 : Le plan d'action expérimental et le pourcentage de réponse observé et prévu.	127
Tableau 20 : Résumé de l'ANOVA.	128
Tableau 21 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du TDF sur des billes de CA-(Na-Alg) (pH = 4, $C_{\text{I(TDF)}} = 0,1 \text{ mM}$, et $C_{\text{CA-(Na-Alg)}} = 100 \text{ g/l}$).	132
Tableau 22 : Paramètres des isothermes d'adsorption.	133
Tableau 23 : Paramètres des modèles de cinétique d'adsorption.	136
Tableau 24 : Les GRD quantiques de la molécule de TDF.	138
Tableau 25 : Charges de Hirshfeld ($q_N, q_{(N+1)}$ et $q_{(N-1)}$) pour les systèmes à N (électrons neutre), N+1 (électrons anions) et N-1 (électrons cations). Les fonctions de Fukui nucléophiles condensées (scalaires), les fonctions de Fukui électrophiles, les fonctions de Fukui doubles, la douceur double et les descripteurs de philicité doubles.	143
Tableau 26 : Tableau de comparaison de CA et CA-Na-Alg.	144
Tableau 27 : Plans expérimentaux pour les trois niveaux et leurs résultats observé et prévu.	158
Tableau 28 : Coefficients de régression estimés et valeurs F et P correspondantes pour la minéralisation du TDF.	158
Tableau 29 : Produit de dégradation du TDF.	162
Tableau 30 : Les anions et les cations obtenus lors de la minéralisation de TDF.	163
Tableau 31 : Les énergies totales (E), les moments dipolaires (D), E_{HOMO} et E_{LUMO} , les écarts énergétiques (ΔE), le potentiel d'ionisation (I), l'affinité électronique (A), le potentiel chimique (μ), électronégativité (χ), dureté chimique (η), douceur (σ) et électrophilie (ω) des espèces T1-T10, ainsi que du radical $\text{OH}^\bullet$	173
Tableau 32 : Charges naturelles, indices de Fukui condensés de T1.	174
Tableau 33 : Charges naturelles, indices de Fukui condensés du fragment T2.	175
Tableau 34 : Tableau de comparaison entre le 6-Bio- TiO_2 et le Verre 5% ZnOP.	191

LISTE DES ABREVIATIONS

ARV	Antiviraux
AMP	Adsorption Modulée en Pression
ATG	Analyse Thermogravimétrique
ATD	Analyse Thermique Différentielle
BBD	Box-Behnken
Bio-TiO₂	Biomasse-TiO ₂
CA	Charbon actif
CA-(Na-Alg)	Charbon actif encapsulé par sodium d'alginate
DFT	Théorie de la Fonctionnelle de la Densité
EDX	La spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie
ESA	Application d'un courant électrique
EPA	Agence Américaine de Protection de l'Environnement
DIB	Déchets industrielles banale
DIS	Déchets industrielles spéciaux
DRX	Diffraction des Rayons X
FDA	Agence fédérale américaine des produits alimentaires et médicamenteux
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
INTI	Inhibiteur nucléotidique de la transcriptase inverse
MEB	Microscopie électronique à balayage
MC	Monte Carlo
MD	Simulations de dynamique moléculaire
Na-Alg	Sodium d'alginate
OMS	Organisation Mondiale de la santé
ONEE	Office National de l'Eau et de l'Électricité
pH_{pzc}	pH du point de charge nulle
PISSC	Programme International sur la Sécurité des Substances Chimiques
PNGDS	Plan National de Gestion des Déchets Solides
POA	Procédé d'Oxydation Avancée (POA)
PVVIH	Personne vivant avec Virus de l'Immunodéficience Humaine
RSM	Méthodologie de la surface de réponse
STEP	Station d'épuration des eaux usées
TSA	Processus d'oscillation de la température
TDF	Tenofovir Disoproxil Fumarate
UV-Vis-SRD	Spectroscopie ultraviolet-visible- spectroscopie de réflectance diffuse
UICPA	International Union of Pure and Applied Chemistry
UE	Union européenne
VIH	Virus de l'Immunodéficience Humaine
VHB	Virus de l'hépatite B
VHC	Virus de l'hépatite C
VLR	Valeurs Limites de Rejet
WRI	World Resources Institute
5% ZnOP	10%Bi ₂ O ₃ + 5%Nb ₂ O ₅ + 5%Zn (NO ₃) ₂ ·6H ₂ O + 160%NH ₄ H ₂ PO ₄

Sommaire

<i>Dédicace</i>	i
<i>Remerciement</i>	ii
<i>Résumé</i>	iv
<i>Abstract</i>	v
LISTE DES FIGURES	vi
LISTE DES TABLEAUX	x
LISTE DES ABREVIATIONS	xi
Introduction générale	1
Partie I. Etude bibliographique et positionnement du problème	7
Chapitre I. Généralité sur la pollution : Les polluants et les traitements de pollution	8
I.1. La pollution de l'eau	8
I.1.1. Généralités	8
I.1.2. Impact Sociologique, Environnementale et économique de la pollution de l'eau	10
I.1.3. Pollution de l'eau : que dit la réglementation ?	11
I.2. Pollution par les résidus médicamenteux	13
I.2.1. Définition	13
I.2.2. Toxicité sur la flore et la faune	14
I.2.3. Situation de l'utilisation des médicaments antiviraux	15
I.3. Pollution par les déchets solides	19
I.3.1. Qu'est-ce qu'un déchet	19
I.3.2. Les différents types de déchets	19
I.3.3. Cadre juridique relatif à la gestion des déchets solides	20
I.3.4. Gestion et valorisation des déchets	21
I.4. Techniques de dépollution de l'eau	22
I.5. Conclusion	22
Chapitre II. Décontamination par Adsorption	23
II.1. Mécanisme de l'adsorption en phase aqueuse	23
II.3. Modélisation de l'adsorption	25
II.3.1. Isotherme d'adsorption	25
II.3.1.1. Modèle de Langmuir	26
II.3.1.2. Modèle de Freundlich	27
II.3.1.3. Modèle de Langmuir-Freundlich	27
II.3.2. Cinétique d'adsorption	27
II.3.2.1. Modèle cinétique du pseudo-1^{er}-ordre	28
II.3.2.2. Modèle cinétique du pseudo-2^{ème}-ordre	28

II.3.2.3. Modèle de diffusion intra-particulaire	28
II.4. Etude thermodynamique.....	29
II.5. Facteurs influençant le processus d'adsorption	29
II.5.1. Nature des adsorbats	29
II.5.2. Nature de l'adsorbant.....	29
II.5.3. Influence de pH.....	30
II.5.4. Influence de Température	30
II.6. Matériaux adsorbants	30
II.6.1. Charbon actif.....	31
II.6.2. Matériaux composites.....	36
II.7. Régénération des adsorbants	41
II.8. Conclusion	43
Chapitre III. Procédés d'Oxydation Avancée : Photocatalyse Hétérogène	45
III.1. Généralités sur les Procédés d'Oxydation Avancée	45
III.2. Réactivité des radicaux hydroxyles	47
III.3. Photocatalyse Hétérogène (TiO ₂ /UV) : Principe et Mécanisme.....	48
III.4. Les principaux facteurs influençant la photocatalyse.....	51
III.4.1. La température	51
III.4.2. Le pH.....	51
III.4.3. Intensité et source de l'irradiation.....	51
III.4.4. Effet de la concentration initiale du polluant	52
III.5. Aspect cinétique	52
III.6. Les catalyseurs utilisés.....	53
III.6.1. Le semi-conducteur dioxyde de titane (TiO ₂).....	54
III.6.2. Le semi-conducteur oxyde de zinc (ZnO).....	56
III.7. Améliorations des propriétés photocatalytique	58
III.7.1. Utilisation d'un sensibilisateur	58
III.7.2. Dopage.....	59
III.8. Les Sources lumineuses	60
III.8.1. Lumière solaire	61
III.8.2. La lumière artificielle.....	61
III.9. Couplage de procédé photocatalytique-traitement biologique	62
III.9.1. Intérêt du couplage	62
III.9.2. Traitement biologique.....	63
III.10. Régénération de photocatalyseurs.....	65
III.11. Conclusion.....	65

Partie II. Approche méthodologique, Techniques expérimentales et théoriques.....	66
Chapitre IV. Dispositifs expérimentaux, synthèses et caractérisation des matériaux élaborés	67
IV.1. Matériels et dispositif expérimentales	67
IV.1.1. Polluant étudié.....	67
IV.1.2. Réactifs, étalons et solvants.....	67
IV.1.3. Support utilisé à base de déchet agricole	68
IV.2. Synthèse des matériaux.....	69
IV.2.1. Synthèse du Charbon actif poudre (CA)	69
IV.2.2. Synthèse du Charbon actif encapsulé par l'alginate sous forme de bille (CA-(Na-Alg) : bio-composite.....	70
IV.2.3. Synthèse du Semi-conducteur Biomasse-TiO ₂ (Bio-TiO ₂) : Bio-Nanocomposite	71
IV.2.4. Synthèse du Verre semi-conducteur ZnOP	71
IV.3. Caractérisation des matériaux.....	73
IV.3.1. Analyse de la phase solide	73
IV.3.2. Analyse de la phase liquide	81
IV.4. Dispositifs et protocoles expérimentaux	87
IV.4.1. Dispositif de l'adsorption	87
IV.4.2. Dispositif de la photocatalyse	88
IV.4.3. Dispositif du traitement Biologique	89
IV.5. Expériences d'application.....	89
IV.5.1. Charbon actif poudre (CA)	89
IV.5.2. Bio-composite en billes CA-(Na-Alg)	90
IV.5.3. Bio-nanocomposite (Bio-TiO ₂)	90
IV.5.4. Verre semi-conducteur ZnOP	90
IV.6. Modélisation et optimisation.....	91
IV.7. Réutilisation des matériaux	92
IV.7.1. Charbon actif poudre (CA)	92
IV.7.2. Bio-composite en billes CA-(Na-Alg)	92
IV.7.3. Bio-nanocomposite (Bio-TiO ₂)	93
IV.8. Couplage par un traitement biologique.....	93
IV.7.4. Verre semi-conducteur ZnOP	93
IV.9. Etude Théorique	93
IV.9.1 Méthode de calcul pour adsorption par le bio-composite en billes CA-(Na-Alg)	94
IV.9.2. Calculs théoriques pour la photocatalyse par le bio-nanocomposite 6-Bio-TiO ₂	96
IV.10. Conclusion	97

Partie III. Résultats et discussions.....	98
Chapitre V. Adsorption du TDF sur un charbon actif à base des rafles de maïs : Synthèse, caractérisation, optimisation et modélisation.....	99
V.1. Synthèse de charbon actif (CA) en poudre	99
V.2. Effet de la température de calcination	99
V.3. Caractérisation du charbon actif (CA)	100
V.3.1. Propriétés physico-chimiques des Rafles de maïs en poudre.....	100
V.3.2. ATG-ATD	101
V.3.3. FT-IR.....	102
V.3.4. MEB-EDX.....	104
V.3.5. DRX.....	106
V.4. Optimisation des paramètres pour l'élimination de TDF par le CA.....	106
V.4.1. Effet du pH.....	106
V.4.2. Effet de la masse de CA	107
V.4.3. Effet de la concentration initiale du TDF.....	108
V.5. Modélisation des paramètres par plan d'expérience pour l'élimination de TDF par le CA	109
V.6. Etudes thermodynamiques.....	113
V.7. Isotherme d'adsorption	114
V.8. Cinétique d'adsorption	115
V.9. Stabilité, Désorption et réutilisation	117
V.10. Conclusion	118
Chapitre VI. Adsorption du Tenofovir Disoproxil Fumarate sur un bio-composite de charbon actif encapsulé dans l'alginate de sodium sous forme de bille (CA-(Na-Alg)) : Synthèse, Caractérisation, Optimisation, Modélisation, Dynamique moléculaire, Monte Carlo et Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).	119
VI.1. Synthèse du bio-composite de CA encapsulé par Na-Alg en Billes CA-(Na-Alg).....	119
VI.2. Effet de pourcentage de charbon actif ajouté.....	119
VI.3. Caractérisation de CA-(Na-Alg) rapport 2/2	120
VI.3.1. Propriétés physico-chimiques	120
VI.3.5. ATG-ATD.....	121
VI.3.4. FT-IR.....	122
VI.3.2. MEB-EDX	123
VI.3.3. DRX	125
VI.3.6 Point de charge nulle (pH_{pzc}).....	125
VI.4. Modélisation des paramètres par plan d'expérience pour l'élimination de TDF par CA-(Na-Alg).....	126
VI.5. Etude thermodynamique	131
VI.6. Isotherme d'adsorption.....	132

VI.7. Cinétique d'adsorption	134
VI.8. Stabilité, Désorption et réutilisation	136
VI.9. Etude théorique.....	137
VI.10. Monte Carlo simulation	140
VI.11. Comparaison des deux adsorbants	144
VI.12. Conclusion	145
Chapitre VII : Dégradation photocatalytique du Tenofovir Disoproxil Fumarate par un bio-nanocomposite (biomasse-TiO₂) : synthèse, caractérisation, mécanisme, modélisation, optimisation, étude théorique et couplage par un traitement biologique.	146
VII.1. Synthèse du bio-nanocomposite (Bio-TiO ₂)	146
VII.2. Effet de rapport de biomasse.....	146
VII.3. Caractérisation de Bio-nanocomposite 6-Bio-TiO ₂	147
VII.3.1 Propriétés physico-chimiques.....	147
VII.3.2. UV-Vis-RDS.....	148
VII.3.3. FT-IR.....	149
VII.3.4. MEB-EDX.....	150
VII.3.5. DRX.....	152
VII.4. Optimisation des paramètres pour la dégradation de TDF par le 6-Bio-TiO ₂	153
VII.4.1. Cinétique de photolyse et de dégradation photocatalytique	153
VII.4.2. Effet du pH de la solution	154
VII.4.3. Effet de la masse de 6-Bio-TiO ₂	155
VII.4.4. Effet de la concentration initiale de TDF	156
VII.5. Modélisation des paramètres par plan d'expérience pour la dégradation de TDF par le 6-Bio-TiO ₂	157
VII.5.1. Méthodologie de la surface de réponse.....	159
VII.5.2. Optimisation et validation	160
VII.6. Mécanisme de l'activité photocatalytique de Bio-nanocomposite 6-Bio-TiO ₂	161
VII.7. Mécanisme de dégradation de TDF	162
VII.8. Suivi des ions inorganiques	163
VII.9. Etude de faisabilité du couplage Procédé photocatalyse-Procédé biologique	166
VII.10. Traitement par Couplage Photocatalyse-Procédé biologique	167
VII.11. Stabilité et Réutilisation	168
VII.12. Etude théoriques.....	169
VII.12.1. Orbitales moléculaires et analyse des orbitales moléculaires frontières.	170
VII.12.2. Potentiel électrostatique moléculaire (MESP).....	171
VII.12.3. Analyse des indices de réactivité chimique globale (GCR)	172
VII.12.4. Analyse des indices de réactivité locale (LR).....	173
VII.13. Conclusion	177

Chapitre VIII. Dégradation photocatalytique du Tenofovir Disoproxil Fumarate par un verre semi-conducteur (ZnOP) : synthèse, caractérisation, optimisation et couplage par un traitement biologique	178
VIII.1. Synthèse du Verre ZnOP	178
VIII.2. Effet du pourcentage de ZnO dans la composition de verre	178
VIII.3. Caractérisation du Verre 5% ZnOP	180
VIII.3.1 Analyses physico-chimique	180
VIII.3.2. UV-VIS-RDS	181
VIII.3.3. FT-IR	182
VIII.3.4. MEB-EDX	182
VIII.3.5. DRX	184
VIII.3.6. Propriétés électriques	184
VIII.4. Optimisation des paramètres pour la dégradation de TDF par le Verre 5% ZnOP ...	185
VIII.4.1. Effet de pH	185
VIII.4.2. Effet de la masse de Verre 5% ZnOP	187
VIII.4.3. Effet de concentration initiale de TDF	187
VIII.5. Etude de la faisabilité de biodégradabilité de TDF	188
VIII.6. Couplage de traitement photocatalytique-traitement biologique	189
VIII.7. Stabilité et Réutilisation	190
VIII.8. Comparaison des deux semi-conducteurs	191
VIII.9. Conclusion	192
Conclusion Générale et perspectives	193
Références bibliographiques	195

Introduction générale

La pollution de l'eau a pris la grande part des préoccupations environnementales, du fait que les ressources en eau sont limitées et que le développement économique engendre des problèmes de pollution. De ce fait, la qualité de l'eau, un paramètre critique, a attiré une attention croissante au cours des dernières décennies suite sa dégradation qui est devenue un problème capital et un souci majeur pour les pouvoirs publics, les instances, les organisations nationales et internationales et les chercheurs. Elle est affectée par de nombreux facteurs, parmi lesquels la surpopulation, le changement climatique, l'industrialisation et l'urbanisation, ainsi que la "chimisation" de l'environnement avec des contaminants industriels, principalement des pesticides, des colorants et des produits pharmaceutiques, qui mettent en péril le bien-être de tous les écosystèmes naturels.

Les produits pharmaceutiques conçues pour prévenir et traiter les maladies chez les humains et les animaux, posent un problème de plus en plus préoccupant en raison de leur nature non-biodégradable et/ou toxique une fois rejetés dans l'environnement. Cependant la surveillance de la présence de ces produits dans les différents rejets étant limitée, ils sont ainsi considérés comme des contaminants émergents nocifs pour la nature et la santé humaine [1].

Pour faire face à cette problématique, le traitement des rejets, compte tenu de leur diversité et de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. L'étape préliminaire consiste d'abord à éliminer la pollution insoluble. Les techniques de dépollution intervenant le plus souvent en deuxième étape. L'important progrès réalisé dans le domaine du traitement des eaux comporte l'adaptation des nouvelles matières, amélioration des techniques et évolution des démarches de gestion.

Dans ce contexte, la demande croissante de matériaux adsorbants et catalyseurs pour des procédés industriels de protection de l'environnement suscite une importance particulière dans de nombreuses techniques pour l'élimination des polluants organiques, y compris les procédés de séparations (adsorption, membrane...), les procédés d'oxydation avancée (photocatalyse, électro-fenton...) et les procédés biologiques.

Le procédé d'adsorption est un procédé très facile dans sa mise en œuvre, très efficace et pourrait être économiquement très rentable si l'adsorbant est bien choisi. L'adsorption consiste à utiliser un matériau adsorbant capable de capter les polluants et donc de les séparer de la solution traitée.

Parmi les matériaux qui peuvent être utilisés, on trouve les charbons actifs, les composites, les zéolithes, les nanotubes de carbone, les boues activées, les matières végétales...etc. Les charbons actifs sont généralement les plus courants en raison de leur surface spécifique et porosité élevées, leur rapport coût-efficacité et de leur grande stabilité. Ils peuvent eux-mêmes être synthétisés sous différentes formes : poudre, grains, fibres.

Afin de valoriser les déchets agricoles et de préserver davantage l'environnement, de nombreux adsorbants issus des biomasses ont été utilisés pour fabriquer du charbon actif en poudre ainsi que des matériaux bio-composites à base du charbon actif et des biopolymères. Parmi ses biomasses, les résidus lignocellulosiques tels que : noix de datte, résidus de tabac, bagasse de canne à sucre, résidus d'eucalyptus, noyaux de jujubes, coquille d'amande et coques d'arachides ont prouvés leur efficacité [2–8].

En général, les bio-composites peuvent être créés en combinant des adsorbants différents ou en encapsulant un adsorbant dans une matrice polymère précurseurs qui présente des sites d'adsorption efficaces et des propriétés de protection. Il existe de nombreux précurseurs qui peuvent être mélangés au charbon actif pour la préparation des nouveaux adsorbants Composite. Les polymères naturels tels que l'alginate, le chitosane, la lignine et la cellulose sont considérés comme intéressants en raison de leur rendement élevé en carbone et de leur faible teneur en cendres [9–13].

L'encapsulation de charbon actif par l'alginate sous forme de billes offre l'avantage de réduire les pertes de matière. Elle présente l'avantage de simplifier sa filtration et de faciliter sa régénération et sa réutilisation. En outre, ces billes présentent des caractéristiques physiques exceptionnelles telles qu'une grande résistance mécanique, une durabilité élevée, une faible teneur en cendres, une bonne fluidité et la possibilité d'ajuster la taille des pores [14].

D'un autre côté, la photocatalyse hétérogène est parmi les procédés d'oxydation avancée (POAs) les plus exploités pour la dégradation et/ou la minéralisation des polluants organiques émergents grâce aux espèces radicalaires à très fort potentiel d'oxydation, très majoritairement les radicaux $\text{OH}^\bullet$, qui oxydent une large gamme de polluants organiques d'une manière rapide et non sélective. La réaction photochimique se produit en présence d'un catalyseur semi-conducteur à base d'oxyde métallique. À ce jour, de nombreux semi-conducteurs ont été étudiés, notamment TiO_2 , Bi_2O_3 , SnO_2 , CeO_2 , ZnO , BiPO_4 et les Verres semi-conducteurs [15–17], le TiO_2 est considéré comme l'un des matériaux les plus prometteurs en raison de sa stabilité, de son activité élevée, de sa nature non toxique et de sa biocompatibilité [18].

Plusieurs stratégies ont été mises en œuvre pour la fabrication de nouveaux semiconducteurs modifiés notamment le dopage des métaux et des non-métaux, le couplage avec des semiconducteurs à bande interdite étroite ou des matériaux carbonés comme sensibilisateurs, la substitution des métaux et non métaux et l'incorporation des métaux et de non métaux [19]. Il convient de noter que les matériaux carbonés dérivés de la biomasse sont largement sollicités pour leurs applications considérables dans de nombreux domaines. Par conséquent, l'introduction de carbone dérivé de la biomasse dans le TiO_2 reflète une stratégie simple, qui peut réduire sa bande interdite et surmonter le problème de la courte durée de vie de l'état excité des points quantiques de carbone, présente un bon effet catalytique sous irradiation lumineuse et participer au développement durable en revalorisant un déchet agricole [15,19,20]. En plus des catalyseurs, les verres semi-conducteurs ont été identifiés comme des matériaux capables d'utiliser la lumière visible de manière plus efficace que les photocatalyseurs conventionnels tels que le TiO_2 et le ZnO purs. Cette approche élargit les possibilités d'utilisation de ces matériaux dans divers domaines, de la purification de l'air à la dégradation de polluants, offrant ainsi des solutions potentielles pour des défis environnementaux et industriels.

Cependant, la photocatalyse ne peut pas être utilisée comme procédé unique de traitement de l'eau. Pour être efficace à l'échelle économique viable, elle doit être combinée par exemple à une technologie qui a déjà montré son efficacité dans le traitement des polluants biodégradables comme le procédé biologique. Un prétraitement par la photocatalyse permettrait de dégrader les polluants initialement réfractaires non biodégradables en produits intermédiaires biodégradables qui seront traités en posttraitement par un procédé biologique.

D'autre part, il est bien connu que les procédés d'adsorption et de photocatalyse prennent en considération l'interaction d'un grand nombre de paramètres fonctionnels en mode non linéaire, cependant, ces interactions peuvent être définies par l'utilisation d'un modèle expérimental statistique tel que la méthodologie de la surface de réponse (RSM) qui est considérée comme un excellent outil mathématique et statistique pour planifier des essais et déterminer des modèles en examinant l'influence de nombreuses variables opérationnelles.

La clé de l'utilisation de la RSM est de trouver les conditions optimales de fonctionnement sur une petite période avec un total contrôlé d'essais. Parmi les différents plans matriciels, le plan de Box-Behnken (BBD) recommande des plans factoriels partiels à trois niveaux. Le nombre d'essais a diminué dans l'ajustement du modèle quadratique pour mettre en œuvre un modèle polynomial de second ordre qui explicite spécifiquement les effets quadratiques et les interactions linéaires.

Afin de compléter les données expérimentales et ainsi améliorer la compréhension des mécanismes d'adsorption et de photocatalyse qui se déroulent au sein de la solution une étude théorique a été proposée. Les progrès et le développement des systèmes de simulation numérique ont rendu la prédiction des propriétés des matériaux accessible malgré leur complexité. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une approche extrêmement efficace pour décrire les propriétés structurales et électroniques des matériaux en vrac standard et des matériaux complexes tels que les biomolécules et les systèmes en interaction.

Objectifs de la recherche

L'objectif globale de cette thèse est de mettre en œuvre deux techniques distinctes, à savoir l'adsorption et la photocatalyse, chacune offrant des avantages particuliers pour la purification des eaux contaminées. En utilisant divers matériaux, biomatériaux et bio-nanomatériaux synthétisés et élaborés à partir des déchets agricoles, tout en cherchant à minimiser la consommation d'énergie et à optimiser l'utilisation des matériaux au cours du traitement.

Les objectifs spécifiques de ce travail consistent à :

Volet Adsorption

- Synthétiser et caractériser un charbon actif en poudre (CA) à partir d'une biomasse des rafles de maïs issue des déchets agricoles.
- Synthétiser et caractériser un bio-composite en billes par encapsulation du charbon actif par un biopolymère d'alginate de sodium (CA-(Na-Alg)) ;
- Étudier l'adsorption de l'antirétroviral *Tenofovir Disoproxil Fumarate* (TDF) par les synthétisés (CA et CA-(Na-Alg)) ;
- Modéliser l'adsorption de TDF dans les pores des matériaux adsorbant par la théorie de la fonctionnelle de la densité, *Density functional theory (DFT)*.

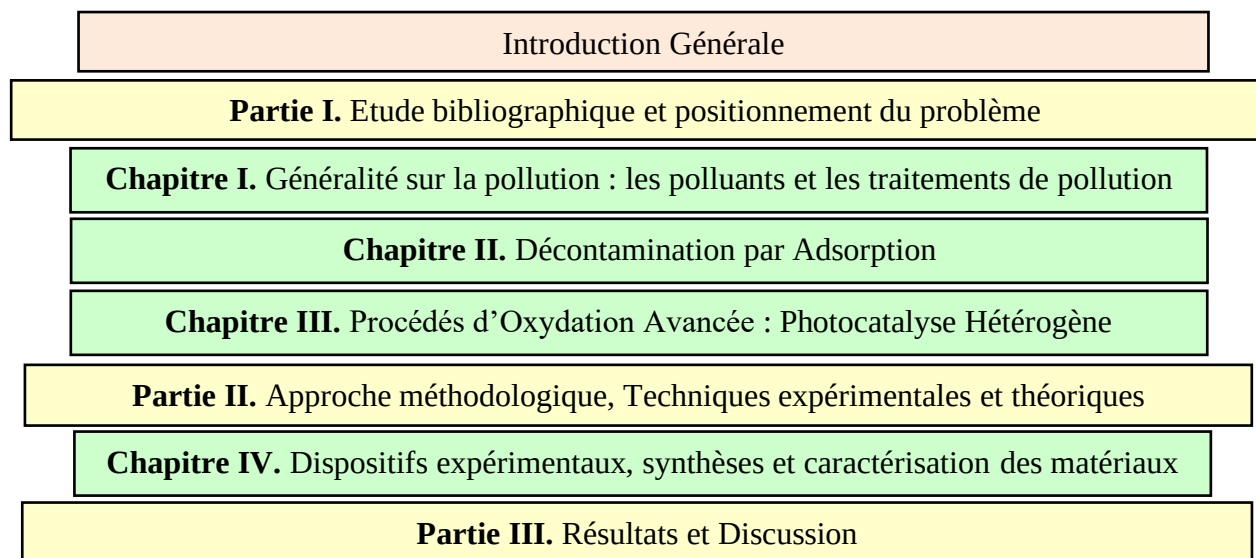
Volet Photocatalyse

- Synthétiser et caractériser le bio-nanocomposite comme catalyseur à partir d'une biomasse (rafles de maïs) et de TiO_2 (Bio- TiO_2) ;
- Synthétiser et caractériser un verre semi-conducteur novateur à base de ZnO et de phosphate ;
- Étudier la dégradation et la minéralisation photocatalytique du TDF par les semi-conducteurs synthétisés (Bio- TiO_2) ;

- Réaliser un couplage entre le procédé photocatalytique (prétraitement) et un procédé biologique (posttraitement) ;
- Réaliser des calculs de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), afin de prédire avec précision le mécanisme de dégradation de la molécule de TDF, en utilisant les indices de Fukui comme un outil précieux dans ce processus.

A noter que la méthodologie des plans d'expériences (**Box-Behnken**) et d'une méthodologie de la surface de réponse (**RSM**) accompagne toutes les études développées, afin de modéliser et d'optimiser les conditions opératoires ainsi que d'évaluer correctement l'efficacité de tous les procédés étudiés. En effet, cette méthodologie permet de sélectionner et d'organiser les différents essais afin de réduire leur nombre à ce qui est strictement nécessaire, avec comme effet direct de minimiser les dépenses et le coût des études. Elle permet aussi d'effectuer une interprétation rapide et sans équivoque des résultats en fournissant un modèle expérimental précis du système étudié.

Structure de la Thèse



Procédé d'Adsorption

Chapitre V. Adsorption du *Tenofovir Disoproxil Fumarate* sur un charbon actif à base des rafles de maïs (CA) : Synthèse, Caractérisation, Modélisation et Optimisation.

Chapitre VI. Adsorption du *Tenofovir Disoproxil Fumarate* sur un bio-composite de charbon actif encapsulé dans l'alginate de sodium sous forme de bille (CA-(Na-Alg)) : Synthèse, Caractérisation, Optimisation, Modélisation, Dynamique moléculaire, Monte Carlo et Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).

Procédé Photocatalyse

Chapitre VII : Dégradation photocatalytique du *Tenofovir Disoproxil Fumarate* par un bio-nanocomposite (biomasse-TiO₂) : synthèse, caractérisation, mécanisme, modélisation, optimisation, étude théorique et couplage par un traitement biologique.

Chapitre VIII. Dégradation photocatalytique du *Tenofovir Disoproxil Fumarate* par un verre semi-conducteur (ZnOP) : synthèse, caractérisation, optimisation et couplage par un traitement biologique.

Conclusion Générale et Perspectives

Partie I. Etude bibliographique et positionnement du problème

Chapitre I. Généralité sur la pollution : Les polluants et les traitements de pollution

Dans le premier chapitre, notre objectif est de fournir un aperçu sur l'eau et les ressources naturelles de l'eau puis une compréhension approfondie de la problématique de la pollution de l'eau, des polluants organiques présents dans l'eau et des principales sources de cette pollution. Nous commencerons par identifier les divers impacts environnementaux, écologiques et économiques de la pollution, tout en mettant en lumière les dispositions de la législation marocaine à ce sujet. Une attention particulière sera accordée aux médicaments antiviraux, en particulier au polluant *Tenofovir Disoproxil Fumarate*, qui constituera le polluant traité dans notre étude. Nous présenterons aussi des généralités autour des déchets agricole et leurs valorisations, notamment les aspects politiques, juridiques, gestion et technologiques. Enfin, nous examinerons en détail deux techniques de dépollution de l'eau, à savoir l'adsorption et la photocatalyse en leur accordant une attention particulière afin d'expliquer leur fonctionnement et leur efficacité pour la lutte contre la pollution de l'eau.

I.1. La pollution de l'eau

I.1.1. Généralités

La pollution de l'eau est définie comme toute altération de la qualité ressources naturelles des eaux superficielles ou souterraines au-delà des normes ou des seuils établis par les autorités compétentes. Cette altération peut être causée par des substances chimiques, des polluants biologiques, des sédiments, des matières en suspension, des polluants thermiques, ou toute autre substance ou facteur qui nuit à l'intégrité et à la qualité des ressources en eau.

A ce titre, la préservation des ressources en eau représente un enjeu essentiel au regard des changements climatiques. C'est une ressource sur laquelle repose en grande partie les activités économiques d'un pays notamment l'agriculture, l'industrie, la pêche, l'élevage et les activités des ménages.

les ressources hydriques renouvelables au Maroc ont diminué, entre 1960 et 2020, pour passer de 2 560 m³ à environ 620 m³ par personne et par an, entraînant le pays dans une situation de « stress hydrique structurel »[21]. Le Maroc atteindra un niveau de stress hydrique extrêmement élevé d'ici 2040 si des mesures de gestion ne sont pas entreprises.

A cet effet, le Maroc a multiplié ses efforts en termes d'exploration de nouveaux gisements d'eau souterraine, de traitement des eaux usées en vue de leur réutilisation, de construction de stations de dessalement de l'eau, ou encore de préservation des nappes phréatiques.

Les principales causes de la dégradation de la qualité naturelle des ressources en eau sont, d'une part, le retard cumulé dans les domaines de l'assainissement, principalement dans le milieu rural et de l'épuration des eaux usées domestiques et industrielles et, d'autre part, le retard dans l'assainissement solide, le développement de l'agriculture intensive (utilisation excessive des engrais chimiques et des pesticides dans les périmètres agricoles), le non-respect du principe de pollueur-payeur des lois sur l'eau et l'avancée des eaux marines dans les nappes côtières, engendrant la salinisation des eaux souterraines, conséquence de leur surexploitation et de l'élévation du niveau marin (effet du changement climatique). Les principales sources de pollution de l'eau peuvent être classées comme étant naturelle, urbaine, industrielle et Agricole :

- **Origine naturelle** (le contact de l'eau avec les gisements minéraux peut, par érosion ou dissolution, générer des concentrations inhabituelles en métaux lourds, Des évacuations volcaniques, des décharges sous-marins d'hydrocarbures) ;
- **Origine urbaine** (les rejets domestiques, les eaux de lavage collectif et de tous les produits dont se dégagent les habitants d'une agglomération...) ;
- **Origine agricole** (aux cultures (pesticides et engrais) et à l'élevage (fumiers et purins) ;
- **Origine industrielle** (Le développement accéléré des techniques industrielles modernes a engendré une pollution très importante, notamment des rejets industriels rejetés par les entreprises en quantités variables...).

Les polluants de l'eau peuvent être classés en deux grandes catégories : les polluants organiques et les polluants inorganiques. Les polluants de l'eau les plus courants sont les nutriments, la matière organique, les métaux lourds, les contaminants microbiens, les composés organiques toxiques (pétrole, pesticides et herbicides, hydrocarbures, certains plastiques, colorants, produits pharmaceutiques et autres produits chimiques industriels), les sels, les acides, les sédiments et les solides en suspension. Parmi les divers contaminants organiques présents dans les eaux usées, les produits pharmaceutiques qui sont devenus un problème alarmant suite à l'augmentation de la consommation de produits pharmaceutiques qui entraînera par la suite une augmentation de leurs rejets dans les eaux, ce qui provoquera une pollution importante.

I.1.2. Impact Sociologique, Environnementale et économique de la pollution de l'eau

La pollution de l'eau a des impacts majeurs sur tous les piliers du développement durable à savoir l'économie, l'environnement et le social. Les principales conséquences de la pollution de l'eau dans ces différents aspects se résument comme suit :

I.1.2.1. Impact sociologique

- **Santé humaine** : Elle peut entraîner des problèmes de santé pour les populations qui dépendent de sources d'eau contaminées. Les pollutions bactériologiques peuvent être à l'origine de maladies (otites, gastro entérites, éruptions cutanées...). Les risques sanitaires liés aux pollutions chimiques sont moins bien connus et donc plus difficile à détecter.
- **Accès à l'eau potable** : Elle peut rendre les sources d'eau potable inutilisables, ce qui entraîne des difficultés d'accès à l'eau potable pour les populations locales. Cela peut entraîner des tensions sociales, des conflits et des inégalités en matière d'accès à cette ressource vitale.

I.1.2.2. Impact environnemental

- **Écosystèmes aquatiques** : Elle peut avoir des effets dévastateurs sur les écosystèmes aquatiques, notamment la destruction des habitats, la diminution de la biodiversité, des poissons et des organismes aquatiques, ainsi que des perturbations des chaînes alimentaires.
- **Écosystèmes terrestres** : Elle peut également affecter les écosystèmes terrestres à travers le ruissellement des polluants dans les sols et les nappes phréatiques, entraînant des effets néfastes sur la végétation, la faune et les sols.
- **Ressources en eau** : La pollution de l'eau réduit la disponibilité des ressources en eau douce de qualité pour les usages humains et agricoles. Cela peut entraîner une diminution des réserves d'eau, une détérioration de la qualité des eaux souterraines et une perturbation des écosystèmes liés aux cours d'eau.

I.1.2.3. Impact économique

- **Coûts de traitement de l'eau** : La pollution de l'eau nécessite des efforts supplémentaires et des investissements importants pour le traitement de l'eau destinée à la consommation humaine, l'irrigation agricole, l'industrie, etc. Ces coûts peuvent être supportés par les gouvernements, les entreprises et les consommateurs.

- **Pertes économiques** : Elle peut avoir un impact négatif sur les secteurs économiques qui dépendent de l'eau, tels que l'agriculture, la pêche, le tourisme, l'industrie et la production d'énergie hydraulique. Les pertes de revenus et d'emplois peuvent être importantes.
- **Dégradation des infrastructures** : Les polluants présents dans l'eau peuvent corroder les infrastructures hydrauliques, telles que les canalisations, les systèmes d'irrigation, les équipements industriels, ce qui nécessite des coûts de réparation et de maintenance supplémentaires.

En résumé, la pollution de l'eau a des conséquences graves sur la santé des populations, l'environnement et l'économie. Il est donc essentiel de mettre en place des politiques de prévention de la pollution, des pratiques durables et des systèmes de traitement de l'eau efficaces pour atténuer ces impacts négatifs. La pollution de l'eau a un impact significatif sur les aspects sociologiques, environnementaux et économiques.

I.1.3. Pollution de l'eau : que dit la réglementation ?

La législation marocaine met en place des normes et des réglementations visant à protéger les ressources en eau du pays et à prévenir la pollution de l'eau, notamment à travers des dispositifs de surveillance, de contrôle et de gestion des rejets polluants dans les eaux. Elle impose également des sanctions en cas de non-respect de ces normes et réglementations pour dissuader les activités polluantes et préserver l'environnement aquatique. Afin de maîtriser les problèmes, le Maroc a mis en place un arsenal législatif et réglementaire composé de :

- La loi-cadre sur l'eau (loi n°10-95) [22] : Cette loi établit le cadre général de la politique de l'eau au Maroc. Elle vise à assurer une gestion intégrée et durable des ressources en eau, à protéger les écosystèmes aquatiques et à prévenir la pollution de l'eau ;
- La loi sur la protection et la mise en valeur de l'environnement (loi n° 99-12) [23]: Cette loi contient des dispositions spécifiques concernant la protection de l'eau contre la pollution. Elle impose des normes de qualité de l'eau et des exigences pour les activités industrielles, agricoles et domestiques afin de prévenir la pollution ;
- La loi relative à l'eau (loi n° 36-15)[24] : Cette loi vise, également, la mise en place des règles et outils de planification de l'eau y compris les eaux usées, les eaux de mer dessalées et autres pour accroître le potentiel hydrique national en tenant compte des changements climatiques afin de s'y adapter ;
- Le décret relatif aux normes de qualité des eaux et à l'inventaire du degré de pollution des eaux (décret n°2-97-787) [25] : Il définit les normes de qualité auxquelles une eau doit satisfaire selon l'utilisation qui en sera faite ;

- Le décret relatif aux déversements, écoulements, rejets, dépôts directs ou indirects dans les eaux superficielles ou souterraines (décret n° 2-04-553) [26]: Ce décret définit les valeurs limites de rejet et les modalités de leur fixation. Il prévoit également que les taux des redevances visées à l'alinéa 3 de l'article 52 de la loi n° 10-95, applicables aux rejets d'eaux usées domestiques et aux rejets d'eaux usées industrielles, sont fixés par arrêté conjoint des autorités gouvernementales chargées de l'intérieur, des finances, de l'eau, de l'industrie, de l'artisanat et des mines.

La loi n° 10-95 sur l'eau et ses textes d'application prévoient certaines dispositions réglementaires pour les rejets liquides afin de préserver les ressources en eau et lutter contre la pollution. Elle a mis en place deux instruments [27] :

- Instrument autorisation de déversement qui fixe les Valeurs Limites de Rejet (VLR) ;
- Instrument financier en application du principe pollueur/ payeur.

Les Valeur Limites de Rejets sont fixées par des arrêtés conjoints des départements (Eau, Environnement, Industrie, Intérieur et tout autre département concerné) (Tableau1). Ces valeurs sont révisées tous les dix ans ou chaque fois que la protection de la qualité de l'eau l'exige ou l'évolution des technologies le permet [28].

Tableau 1 : Valeurs Limites des Rejets Directs et Indirects de quelques activités industrielles.

	Sucrierie			Levurerie		Tannerie		Raffinerie de pétrole		Papeterie						Huilerie d'olive
	Nouvelle Sucrière	Sucrière Existante		Rejets Directs	Rejets Indirects	Rejets Directs	Rejets Indirects	Valeurs limites Sans	Méthodes de référence	Unités existantes				Nouvelles unités		
		1 ^{ère} étape 5 ans	2 ^{ème} étape 5 ans							Patte à papier 5 ans		Papier et carton 5 ans		Patte à papier	Papier et carton	
Débit Spécifique	0,9 m³/T de betterave 0,7 m³/T de canne	0,9 m³/T de betterave 0,7 m³/T de canne	0,9 m³/T de betterave 0,7 m³/T de canne	15 m³/T de mélasse traitée	15 m³/T de mélasse traitée	40 m³/T	40 m³/T	0,8 m³/T ²		50 m³/T du produit fini	40 m³/T du produit fini	50 m³/T du produit fini	25 m³/T du produit fini	40 m³/T du produit fini	25 m³/T du produit fini	0,5 m³/T d'olives traitées
Température				30 °C	35 °C			35 °C ³	Thermométrique	30	30	AT<10	AT<5	30 °C	AT<5	
pH				6,5 – 8,5	6,5 – 8,5	6,5 – 8,5	6,5 – 8,5	5,5 – 8,5	Electrométrique	5,5 – 8,5	6,5 – 8,5	6,5 – 8,5	6,5 – 8,5	6,5 – 8,5	6,5 – 8,5	
DCO (mg/l)				7000	7000 ¹	500	1000	200 ³	Oxydation par un excès de bichromate de potassium en milieu acide	1000	1000	1500	600	1000	600	25000
DBO ₅ (mg/l)	200	400	200	2000	2000 ¹	100	500	60 ³	-Maonométrie - Winkler	200	200	300	150	200	150	8000
DCO/DBO ₅	5	5	5													
MES (mg/l)	300	300	300	50	600			50 ³	Gravimétrique	200	100	600	150	100	150	
Hydr _{sol} (mg/l)								20 ³	Extraction au solvant et absorption dans l'infrarouge							
Phénols (mg/l)								1 ³	Colorimétrie							
SO ₄ ²⁻ (mg/l)				-	600 ¹											
S ²⁻ (mg/l)						1	2			5	1	-	-	1	-	
Cr Total (mg/l)						2	2	0,5 ³	Spectrométrie d'absorption atomique							
Cr ⁶⁺ (mg/l)						0,2	0,2	0,05 ³	Spéctrométrie après réaction avec le diphénylcarbazide							
Pb (mg/l)								0,5 ³	Spectrométrie d'absorption atomique							
Fe (mg/l)										3	3	3	3	3	3	
Zn (mg/l)										-	-	2	2	-	2	
As (mg/l)										-	-	0,1	0,1	-	0,1	
Augmentation de la conductivité																1500 µs/cm (la conductivité totale ne doit toutefois pas dépasser 400 µs/cm)

I.2. Pollution par les résidus médicamenteux

I.2.1. Définition

Un médicament est toute substance ou composition présentée comme ayant des propriétés curatives ou préventives pour une maladie humaine ou animale. Par la suite, un médicament comprend toute substance ou composition qui peut être utilisée ou administrée à l'homme ou à l'animal pour établir un diagnostic médical ou pour restaurer, corriger ou modifier leurs fonctions physiologiques en exerçant une action pharmacologique, immunologique ou métabolique.

L'ensemble de la chaîne du médicament (recherche, production, contrôle de qualité, distribution en gros, délivrance aux patients, pharmacovigilance) est sous la responsabilité de professionnels qualifiés de la pharmacie, ou pharmaciens.

Les médicaments jouent ainsi un rôle majeur dans l'amélioration de la qualité et de l'espérance de vie de la population. Chaque année, des milliers de tonnes de produits pharmaceutiques sont utilisés en médecine humaine et vétérinaire pour traiter les symptômes, les maladies, les infections bactériennes et le stress, ainsi que pour prévenir les grossesses et stimuler la croissance du bétail et de l'aquaculture.



Les eaux usées des ménages et des centres médicaux ainsi que les eaux usées industrielles sont collectées dans des stations d'épuration (STEP), où le taux d'élimination des produits pharmaceutiques dépend des méthodes de traitement. La plupart des STEP conventionnelles ne parviennent pas à éliminer complètement les médicaments et les résidus pharmaceutiques sont donc rejetés avec les effluents dans les eaux de surface. Il a été établi qu'en général, les méthodes conventionnelles de traitement peuvent éliminer environ 60 % des nouveaux contaminants des eaux, ce qui signifie que le reste est rejeté dans les systèmes d'eau [29].

Cependant ces médicaments génèrent les micropolluants qui pénètrent dans l'environnement à partir de diverses sources et aboutissent parfois dans l'eau potable par différentes voies de migration, comme l'illustre la figure 1.

Une fois consommés, les produits pharmaceutiques sont éliminés directement comme déchets solides ou entrent dans les réseaux d'égouts sous une forme vierge ou non complètement métabolisée. Environ 90 % des médicaments administrés par voie orale sont rejetés dans les réseaux d'égouts sous forme de déchets fécaux, soit en l'état, soit sous des formes partiellement métabolisées. Les médicaments non utilisés et les médicaments périmés sont souvent jetés sans discernement et se retrouvent donc dans les systèmes de drainage et atteignent finalement les masses d'eau.

Par conséquent, les résidus de médicaments produits et consommés par l'homme constituent une menace mondiale pour la santé et l'environnement, selon une récente étude multi-agences visant à évaluer l'ampleur de la pollution pharmaceutique dans les rivières du monde entier.

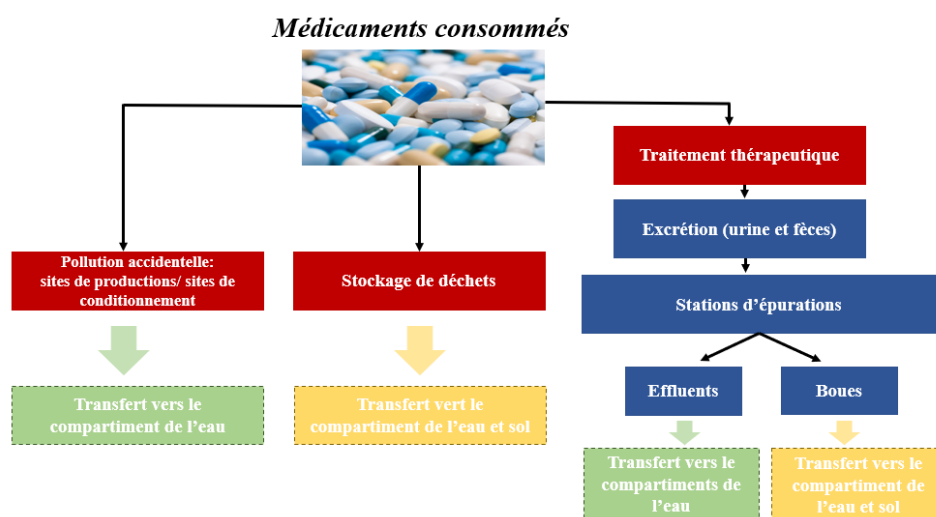


Figure 1 : Voies d'entrée des résidus de médicaments dans l'environnement.

I.2.2. Toxicité sur la flore et la faune

Les produits pharmaceutiques se retrouvent facilement dans l'environnement aquatique naturel car les techniques conventionnelles actuelles de purification de nombreux composés organiques sont inefficaces ou ont des efficacités d'élimination incompatibles avec le traitement de l'eau. Conçus pour être biologiquement et chimiquement actifs, ces composés peuvent entraîner une toxicité potentielle pour les micro-organismes vivant et induire des perturbations sur des organismes exposés dans le milieu touché par la pollution.

Il existe deux types de toxicité en fonction de la concentration et de la durée d'exposition. Tout d'abord, la toxicité aiguë (étude de létalité) qui se caractérise par une exposition unique de l'organisme à une concentration extrêmement élevée entraînant la mort de 50% des espèces exposées. On détermine alors un indicateur appelé DL_{50} qui correspond à la dose létale médiane.

On distingue ensuite la toxicité chronique (études d'observation ou de simulation en milieu naturel) qui est définie par une exposition répétée, cette fois-ci dans le temps mais à des concentrations plus faibles et dont les effets peuvent apparaître à très long terme.

L'une des caractéristiques des micropolluants organiques et en particulier des perturbateurs endocriniens est que l'addition de plusieurs composés pourrait augmenter de façon exponentielle la toxicité, autrement dit $1+1 = 3$ ou $+$. Cet effet a pu être remarqué, en constatant que les faibles concentrations retrouvées dans l'environnement ou utilisées en laboratoire ne pouvaient expliquer à elles seules les perturbations comportementales et/ou hormonales de certains être vivants, sauf à considérer une toxicité conjuguée. Nous comprenons alors que la présence de ces composés actifs dans l'environnement engendrant une toxicité même à faible concentration pour l'ensemble des organismes en contact avec ces substances.

I.2.3. Situation de l'utilisation des médicaments antiviraux

I.2.3.1. Types de médicaments antiviraux

Les médicaments antiviraux jouent un rôle crucial dans la réduction de l'infectiosité, l'atténuation des symptômes et la diminution de la durée des maladies. Ils agissent en entravant différentes étapes du cycle de réplication virale. Parfois, les infections virales peuvent se résoudre d'elles-mêmes grâce à la réponse immunitaire compétente de l'organisme, sans nécessiter de soins médicaux spécifiques. Cependant, les infections virales continuent de causer un nombre croissant de décès. Ainsi, le développement de médicaments antiviraux pour contrôler ces infections est essentiel. Neuf types de maladies infectieuses humaines, tels que le VIH, le virus de l'hépatite B (VHB), le virus de l'hépatite C (VHC), l'herpèsvirus, le virus de la grippe, le cytomégalo virus humain, le virus varicelle-zona, le virus respiratoire syncytial et le papillomavirus humain, peuvent être traités avec une diversité de médicaments antiviraux [30].

La Figure 2 présente les principaux médicaments antiviraux. Ils peuvent être regroupés en 13 catégories fonctionnelles, chacune ayant son propre mécanisme d'action pour limiter la propagation du virus [31].

Ces catégories fonctionnelles jouent un rôle essentiel dans les approches thérapeutiques visant à réduire l'infectiosité, à atténuer les symptômes et à raccourcir la durée des maladies. Avec l'émergence de nouvelles souches virales menaçant la vie humaine, il est impératif de poursuivre la recherche et le développement de nouveaux types d'antiviraux. C'est pourquoi le nombre de médicaments antiviraux continue d'augmenter.

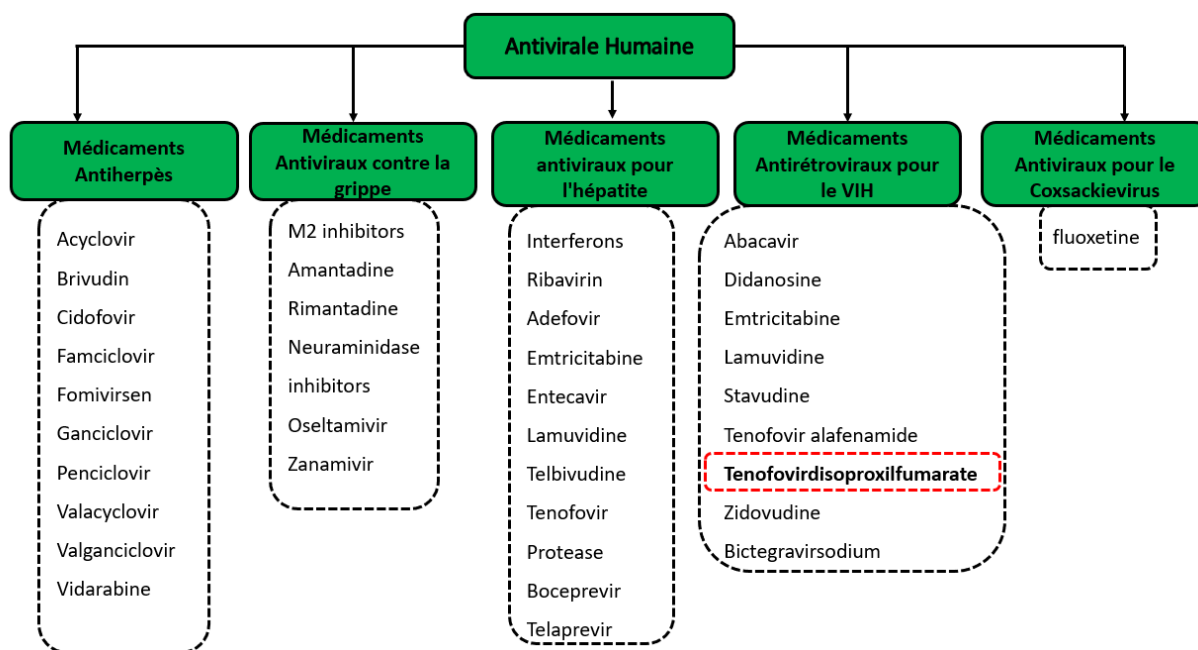


Figure 2 : Principaux types de médicaments antiviraux.

I.2.3.2. Contamination par des médicaments antiviraux

Les antiviraux (ATV) sont métabolisés dans le corps humain et ne peuvent pas être complètement absorbés et, après leur utilisation, sont principalement excrétés dans l'urine ou les fèces sous forme de métabolites actifs, entrant ainsi dans les STEP [32]. Les réservoirs potentiels des (ATV) comprennent les eaux usées, les systèmes d'assainissement autonomes, les lixiviats des décharges, les systèmes d'eaux souterraines et de surface [33]. Par conséquent, ils ont été fréquemment détectés dans les eaux usées et l'environnement aquatique à des ng/L au µg/L [34]. Leur présence et leur transformation peuvent avoir des effets négatifs sur les organismes non ciblés et persister en raison de leur activité biologique, et leur pénétration dans l'eau. La recherche a prouvé que l'écotoxicité des Antiviraux se manifeste principalement par des effets sur les organismes aquatiques (algues, daphnies, poissons...etc.) [35].

En 2021, environ 39 millions de personnes vivaient avec le VIH dans le monde, dont 29,8 millions avaient accès à une thérapie antirétrovirale 1,3 million ont été infectées au VIH 630 000 sont mortes de maladies opportunistes [29,36]. Certains pays disposent de programmes de thérapie antirétrovirale très efficaces. En moyenne, les (ARV) réduisaient la contagiosité du VIH/sida d'environ 92 % une estimation qui tient compte des obstacles réels à la suppression, notamment l'adhésion au traitement et la résistance aux médicaments non détectée. En termes de pourcentage de personnes infectées sous traitement antirétroviral, on trouve l'Asie et Pacifique (65 %), Caraïbes (68 % chacun), Afrique orientale et australe (83%), Europe de l'Est et Asie centrale (51%) , Amérique latine (72%), Moyen-Orient et Afrique du Nord (50%),

Afrique occidentale et centrale (78%), Europe occidentale et centrale et Amérique du Nord (76%) [37] (Figure 3). Les pays d'Afrique comptent le plus grand nombre de personnes vivant avec le VIH et bénéficiant d'un traitement antirétroviral (figure 4) [33].

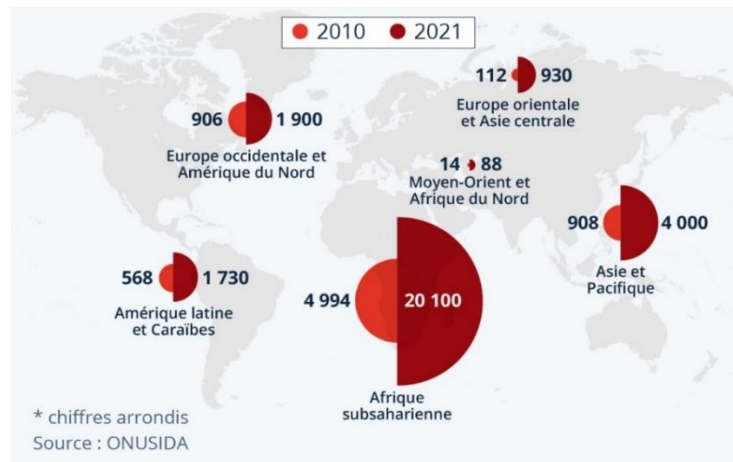


Figure 3 : Nombre de personnes infectées par le VIH sous traitement antirétroviral par région et en milliers.

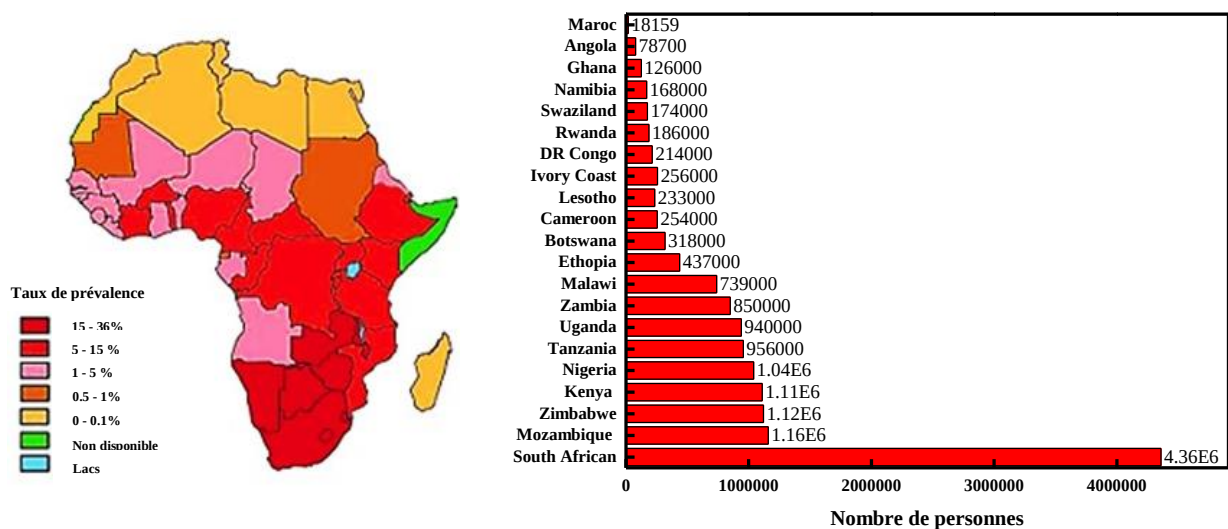


Figure 4 : Pays africains dont le nombre de personnes sous traitement antirétroviral.

Le traitement antirétroviral-VIH au Maroc est administré gratuitement dans les centres de santé et les hôpitaux du pays. Les médicaments antirétroviraux les plus couramment utilisés au Maroc sont ceux recommandés par l'Organisation mondiale de la santé (OMS) pour le traitement du VIH, tels que les inhibiteurs de la transcriptase inverse et de la protéase. Le nombre de Personne vivent en VIH (PV-VIH) au Maroc est de 23 000 en 2021 [38]. Ainsi que le nombre de personne qui recevant un traitement antirétroviral a été multiplié par 1.25, évoluant de 15 049 (70%) à 18 159 (85%) entre 2019 et 2021, soit une augmentation de couverture de 24% à 80% en 2021 [38]. La figure 5 présente l'évolution des PV-VIH sous ARV au cours des dernières années.

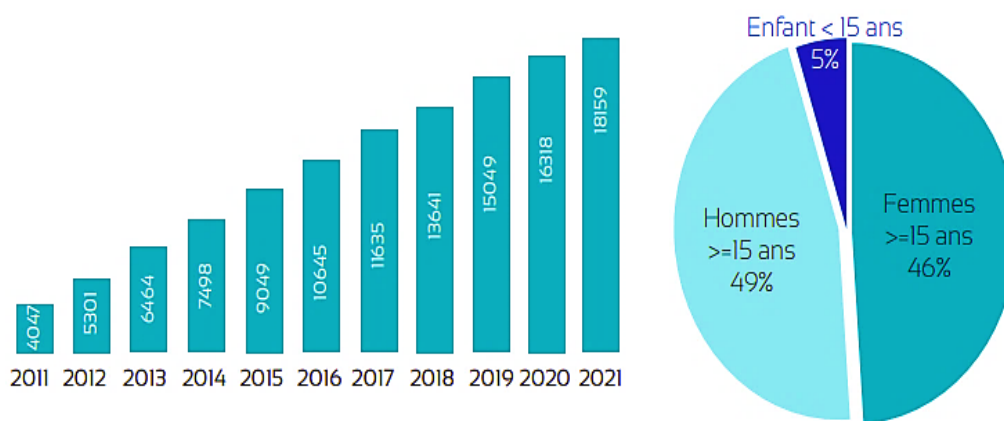


Figure 5 : Evolution du nombre de PV-VIH sous ARV [38].

Dans cette optique, le choix d'un modèle de polluant de type antirétroviral a été fondé sur une statistique pertinente, démontrant de manière incontestable la possibilité de présence de ces médicaments à l'échelle mondiale et au Maroc, dans l'environnement. Cette observation souligne la portée significative des conséquences découlant de la diffusion des médicaments antirétroviraux dans l'environnement, mettant en évidence l'urgence impérieuse de les éliminer afin de protéger la santé humaine et l'équilibre de l'écosystème.

I.2.4. Le polluant modèle "Tenofovir Disoproxil Fumarate"

Le *Tenofovir Disoproxil Fumarate*, analogue nucléotidique du phosphonate acyclique, est utilisé comme agent antirétroviral dans le traitement de l'infection par VIH (figure 6) [39]. La substance active est le Tenofovir qui est un puissant inhibiteur nucléotidique de la transcriptase inverse (INTI) découvert en 1993, Il est efficace dans VIH et les hépatites virales B chroniques, tandis que le TDF est un promédicament qui est utilisé en raison de sa meilleure absorption dans l'intestin. Le Tenofovir doit être déphosphorylé dans la cellule pour devenir actif [40].

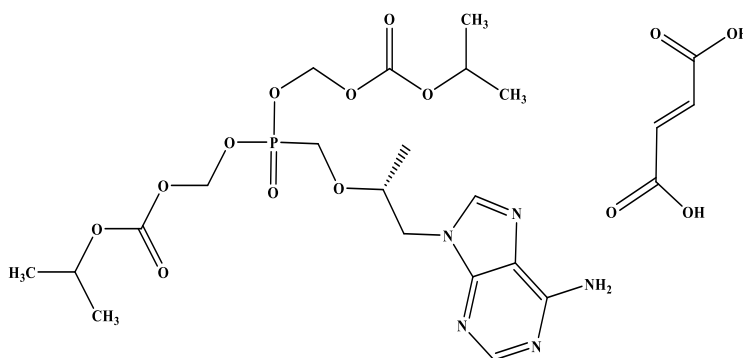


Figure 6 : Structure chimique de *Tenofovir Disoproxil Fumarate*.

Le TDF est commercialisé par Gilead Sciences sous le nom de Viread, approuvé par la FDA américaine en octobre 2001 pour le traitement du VIH et en août 2008 pour le traitement de l'hépatite B chronique.

Il a été inclus dans la liste des médicaments essentiels de l'Organisation Mondiale de la Santé, les médicaments les plus importants nécessaires à un système de santé de base. Le Tableau 2 présente les caractéristiques de TDF.

Tableau 2 : Fiche de *Tenofovir Disoproxil Fumarate*.

Nom de produit	<i>Tenofovir Disoproxil Fumarate</i>
Formule chimique	$C_{23}H_{34}N_5O_{14}P$
Nomenclature	(R)-9-(2-phosphonylmethoxypropyl) adenine
Masse molaire	635.51 g/mol
Description	Poudre cristalline blanche ou presque blanche.
Solubilité	Légèrement soluble dans l'eau, soluble dans le méthanol, très légèrement soluble dans le dichlorométhane.
Catégorie	Antirétroviral (inhibiteur nucléotidique de la transcriptase inverse).
Stockage	<i>Tenofovir Disoproxil Fumarate</i> doit être conservé dans un récipient hermétiquement fermé, à l'abri de la lumière et à une température comprise entre 2 et 8 °C.
pK_a	pK _{a1} = 2.07; pK _{a2} = 3.81; pK _{a3} = 7.4

I.3. Pollution par les déchets solides

I.3.1. Qu'est-ce qu'un déchet

Les déchets ont été définis par la réglementation marocaine comme tout déchet résultant d'un processus d'extraction, d'exploitation, de transformation, de production, de consommation, d'utilisation, de contrôle, de filtration, et en général, toute substance abandonnée ou qui constituera une charge qui doit être éliminée sans nuire à la santé publique et à l'environnement.

I.3.2. Les différents types de déchets

Les principales classifications sont celles qui utilisent les origines et les propriétés physico-chimiques des déchets. Nous présentons ici, les différentes classifications pour tous les types de déchets qui sont résumés en trois grands groupes comme décrit ci-dessous :

- **Les déchets municipaux**, sont des déchets dont la collecte et le traitement incombent aux municipalités. Il se définit comme les déchets ménagers ainsi que les déchets commerciaux, d'entreprise ou autres qui sont de nature ou de composition aux déchets ménagers.

- **Les déchets d'entreprises**, sont des déchets industriels inertes composés essentiellement de minéraux stables (matériaux d'excavation), les déchets industriels banals (DIB) identiques aux déchets ménagers et les déchets industriels spéciaux (DIS) ou déchets dangereux (amiante, plomb, etc.) dont la toxicité nécessite un traitement particulier.
- **Déchets agricoles**, d'élevages et de l'industrie agro-alimentaire : rafles de maïs, cannes, pailles, feuilles, fumiers, lisiers, déchets d'abattoirs, de charcuterie, tanneries (os, sang, peaux, cuire, graisse, saindoux, déchets de transformation, de meunerie...), mais aussi tous les déchets d'emballages liés à ces activités.

I.3.3. Cadre juridique relatif à la gestion des déchets solides

Le cadre réglementaire de la gestion des déchets solides au Maroc a connu une profonde restructuration depuis 2008.

- La loi 28-00 sur la gestion et l'élimination des déchets avec pour objectifs la protection de la santé humaine, le respect de la dignité humaine et la protection de l'écosystème. Cette loi a ensuite été complétée par un décret sur la gestion des déchets. Elle définit :
 - Les différents types de déchets, précise leur mode et le niveau de gestion. Elle introduit le concept de déchets dangereux et leur gestion en les soumettant à un régime d'autorisation préalable à toutes les étapes : collecte, transport, stockage et élimination ;
 - les règles de régulation des décharges existantes et prévoit leur remplacement par des décharges contrôlées classées en trois catégories distinctes selon le type de déchets qu'elles sont autorisées [41] ;
 - Le recyclage pour la valorisation des déchets qui consiste à transformer les déchets après leur récupération afin de les réintroduire en tout ou partie dans un cycle de production.
- Le Décret 2-09-683 fixe les modalités d'élaboration du plan régional de la gestion des déchets industriels, médicaux et pharmaceutiques non dangereux, des déchets ultimes, agricoles et inertes et la procédure d'organisation de l'enquête publique y afférente [42].
- Le Plan National de Gestion des Déchets Solides (PNGDS) : mis en place pour guider les efforts de gestion des déchets à l'échelle nationale. Ce plan vise à promouvoir la réduction à la source, le recyclage, la valorisation, et l'élimination appropriée des déchets.

I.3.4. Gestion et valorisation des déchets

La priorité de la gestion des déchets au Maroc est la réduction à la source : il s'agit de produire le moins possible, voire pas du tout afin de "prévenir et réduire la production et la nocivité des déchets, notamment en travaillant sur la conception, la fabrication et la distribution des matériaux et produits et en favorisant leur réutilisation...". Une fois le déchet produit, une hiérarchie des modes de traitement s'impose, justifiée par l'objectif de valoriser tout ce qui peut l'être afin de réduire le gaspillage des ressources sans nuire à l'environnement et à la santé, c'est-à-dire en réduisant les émissions polluantes. Ainsi plusieurs méthodes sont recommandées :

- **La réutilisation** en l'état des matières et des objets usagés ;
- **Le recyclage** ;
- **La valorisation matière** comme le compostage ;
- **La valorisation organique** comme l'engrais, charbon actif ;
- **La valorisation énergétique** comme la méthanisation ;
- **L'incinération** avec récupération énergétique : cogénération.



Le recyclage et la valorisation des déchets ont deux conséquences écologiques majeures, à savoir la réduction du volume des déchets et donc la limitation de la pollution qu'ils génèrent (certains matériaux mettent des décennies, voire des siècles, à se dégrader) et la préservation des ressources naturelles, car la matière recyclée ou valorisée est utilisée à la place de celle qui aurait dû être extraite. Au stade de la valorisation, on peut distinguer trois catégories en tenant compte des différents modes de traitement possibles :

- La valorisation ou recyclage ou matière concerne les déchets dits recyclables (carton, papier, verre, emballages plastiques, boîtes métalliques...) mais aussi tous les appareils électroménagers, les meubles, ;
- La valorisation énergétique concerne principalement les déchets résiduels. Ce sont les déchets qui restent après le tri des déchets recyclables. Selon l'équipement des communes, ces déchets seront traités soit par un procédé thermique (incinération ou gazéification), soit par stockage. En fonction de la destination finale des déchets résiduels, différentes techniques sont utilisées pour produire de l'énergie ;
- La valorisation organique est utilisée pour les déchets alimentaires, agroalimentaire et autres biodéchets. Cette valorisation consiste à produire des engrais, du charbon actif ou des amendements pour un retour au sol des déchets.

I.4. Techniques de dépollution de l'eau

Les techniques utilisées pour la dépollution des eaux polluées varient selon les substances ciblées (cations métalliques, molécules organiques, particules de taille nanométrique ou micrométrique), le traitement continu ou en batch des effluents et la nature finale des déchets (boue solide, solution très concentrée, particules saturées en polluant...). Les principales techniques d'épuration mises en place peuvent être classées en trois grandes familles :

- Les techniques visant à former une phase concentrée en polluant. Parmi lesquelles, on trouve l'évaporation, la pervaporation par élimination sélective d'un solvant au travers d'une membrane, l'osmose inverse ou la filtration ;
- Les techniques d'extraction du polluant de la phase liquide : électrodéposition, électrolyse, **Adsorption**, Extraction liquide-liquide, échange ionique sur résines ou précipitation ;
- Les techniques de minéralisation des composés organiques par incinération, pyrolyse, **biodégradation** ou **dégradation catalytique**.

I.5. Conclusion

Ces différentes techniques de dépollution de l'eau peuvent être utilisées individuellement ou combinées dans des systèmes de traitement complexes, en fonction de la source de pollution et des besoins spécifiques. L'objectif ultime est de garantir la disponibilité d'eau propre et sûre pour les besoins humains et environnementaux. Parmi les différentes techniques de dépollution des eaux polluées présentées ici, la dégradation photocatalytique, la biodégradation et l'adsorption qui font l'objet de ce travail, et qui seront détaillées par la suite.

Chapitre II. Décontamination par Adsorption

Dans ce chapitre, nous présentons une étude bibliographique approfondie sur l'adsorption en phase aqueuse et les différentes utilisations des adsorbants, en mettant tout particulièrement l'accent sur l'utilisation des charbons actifs poudre et encapsulé pour le traitement des eaux polluées, ainsi que les méthodes de préparation des adsorbants et leurs principales caractéristiques.

II.1. Mécanisme de l'adsorption en phase aqueuse

L'adsorption s'est avérée supérieure aux autres techniques de réutilisation de l'eau en termes de coût initial, de flexibilité et de simplicité de conception, de facilité d'exploitation et d'insensibilité aux polluants toxiques. Elle est utile dans la purification de l'eau, de l'air, des fluides ou pour séparer des substances, où elle peut être utilisée pour éliminer les contaminants tels que les métaux lourds, les polluants organiques et les particules fines [43].

L'adsorption est un processus par lequel des molécules, des ions ou des particules solides ou liquides sont retenus à la surface d'un matériau adsorbant. Cette interaction est régie par des forces d'attraction physiques et/ou chimiques entre l'adsorbant et l'adsorbat. Ce processus dépend de nombreux facteurs, notamment la surface du solide, la nature de la substance adsorbée et les conditions environnementales telles que la température et le pH. La surface du matériau est souvent modifiée pour augmenter sa surface spécifique disponible pour l'adsorption, ce qui améliore l'efficacité du processus. Cependant, l'adsorption peut avoir des effets négatifs, tels que la perte d'efficacité au fil du temps, la saturation et la nécessité de régénérer ou de remplacer le matériau. Il est donc important de comprendre les propriétés de l'adsorption et d'optimiser les conditions pour obtenir des résultats efficaces et durables.

Le transfert et l'adsorption d'un soluté s'effectuent selon une succession d'étapes cinétiques. Les différentes étapes d'un mécanisme d'adsorption sont sur Figure 7 :

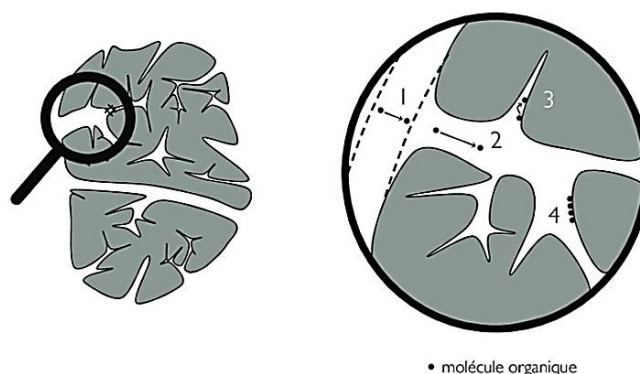


Figure 7 : Différentes étapes de mécanisme d'adsorption [44].

- **Etape 1** : le transfert de matière externe, correspondant à la diffusion de l'adsorbat dans la couche limite entourant le grain d'adsorbant ;
- **Etape 2** : le transfert de matière interne macroporeux, correspondant à la diffusion de l'adsorbat dans les macropores et les mésopores du grain d'adsorbant, généralement de sa surface jusqu'à l'entrée des micropores ;
- **Etape 3** : le transfert de matière interne microporeux, correspondant à la diffusion de l'adsorbat dans les micropores ;
- **Etape 4** : l'adsorption de l'adsorbat, qui peut être induite par des liaisons physiques ou chimiques.

L'adsorption est un phénomène d'interface qui apparaît entre un solide et un liquide, La force qui garde une molécule adsorbée dépend de la structure spatiale de l'interface d'adsorbant comme le montre la figure 8. Ces diverses configurations laissent prévoir que l'équilibre d'adsorption mettra d'autant plus de temps à s'établir, que le mécanisme de mise en contact devra d'avantage faire appel à la diffusion.

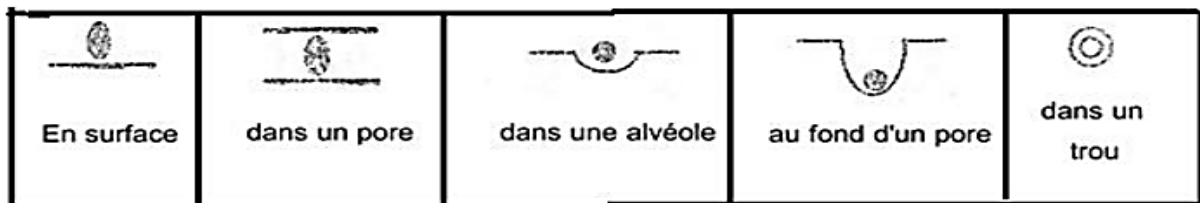


Figure 8 : Configuration possible de l'interface.

La quantité adsorbée par unité de masse et le pourcentage d'élimination peuvent être calculée selon l'équation suivante 1 et 2 :

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{m} \quad (1)$$

$$\% = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \times 100 \quad (2)$$

Où Q_t : Quantité adsorbée exprimée en mg de soluté par gramme d'adsorbant (mg/g) ; C_0 : Concentration initiale de soluté en (mg/l) ; C_t : Concentration du soluté au temps en (mg/l) ;

V : volume du soluté en litre (l) ; m : masse d'adsorbant en gramme (g).

II.2. Les types d'adsorptions

L'adsorption à la surface ou à l'interface est en grande partie le résultat des forces de liaison entre les atomes, les molécules et les ions de l'adsorbat et la surface. Selon la nature des forces impliquées, l'adsorption peut donc être divisée en deux types :

- **Adsorption physique (Physisorption) :** L'adsorption physique est un phénomène réversible qui résulte de l'attraction entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules du soluté de la phase fluide, ces forces attractives sont de nature physique, comprenant les forces dites de Van der Waals ne détruisant pas l'individualité des molécules et lorsqu'elles opèrent, correspondent à des énergies faibles qui sont de l'ordre de quelques Kilocalories par mol. L'adsorption physique peut également être favorisée par d'autres forces telles que des forces ioniques ou par la présence d'interactions électrostatiques de polarisation. Ce phénomène consiste essentiellement dans la condensation de molécules sur la surface du solide et il est favorisé en conséquence par un abaissement de la température.
- **Adsorption chimique (Chimisorption) :** l'adsorption chimique s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées qui conduit à la rupture de liaisons chimiques entre l'adsorbant et l'adsorbat. Celle-ci peut être covalente ou ionique. La liaison de chimisorption qui en résulte est généralement plus forte que celle résultant de l'adsorption physique (plusieurs dizaines de kilocalories par mol) et est donc beaucoup plus forte et plus stable à haute température.

II.3. Modélisation de l'adsorption

II.3.1. Isotherme d'adsorption

Une isotherme d'adsorption est une relation mathématique qui décrit la quantité d'une substance adsorbée sur une surface en fonction de la concentration ou de la pression de cette substance dans la phase liquide ou gazeuse. Les isothermes d'adsorption sont des outils importants pour comprendre et modéliser les processus d'adsorption et sont largement utilisées dans divers domaines tels que la chimie, la science des matériaux, l'environnement, et les procédés de séparation. La relation $Q = f(C)$ est appelée "isotherme de sorption".

Le terme "isotherme" a été spécifiquement choisi en raison de l'influence de la température sur les réactions de sorption ; la température doit être maintenue constante [45]. Les isothermes d'adsorption pour les solutions diluées sont classées en quatre classes principales, basées sur la nature de la pente de la partie initiale de la courbe et ensuite en sous-groupes, basés sur les formes de la partie supérieure de la courbe. Les classes principales sont (Figure 9) :

La courbe en S, la courbe en L (type Langmuir), la courbe en H (haute affinité) et la courbe en C (partage constant) [44].

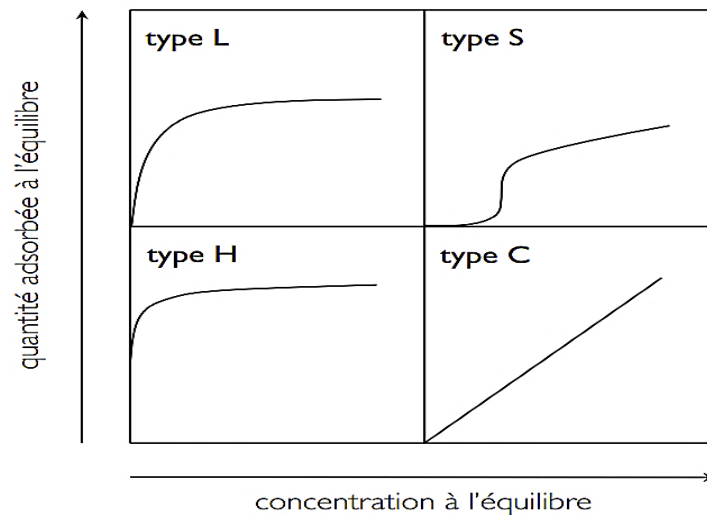


Figure 9 : Les quatre principaux types d'isothermes.

- **L'isotherme "C "** Correspond à un isotherme linéaire, ce qui veut dire que le nombre de nouveaux sites d'adsorption sont créés lors d'adsorption. Il indique une partition constante adsorbat-adsorbant. L'adsorption est proportionnelle à la concentration ;
- **L'isotherme "L"** La courbe est concave correspondant à l'isotherme de Langmuir. Il désigne l'affinité proportionnellement élevée entre l'adsorbat et l'adsorbant ;
- **L'isotherme "H"** Correspond à une forte affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant, ce qui conduit à une adsorption importante même si la concentration CA est faible ;
- **L'isotherme "S"** La courbe est sigmoïdale correspond à une adsorption dans laquelle interviennent les interactions adsorbat-adsorbant, mais aussi adsorbat-adsorbat. On peut observer une adsorption coopérative de molécules ; une croissance de l'adsorption lorsque la concentration de l'adsorbat augmente.

Les isothermes d'adsorption peuvent varier en fonction du système étudié et de la nature des interactions entre les molécules adsorbées et l'adsorbant. Les modèles d'isothermes d'adsorption les plus couramment utilisés comprennent : Freundlich et Langmuir.

II.3.1.1. Modèle de Langmuir

L'adsorption de Langmuir est valable pour une adsorption monocouche (Isotherme L). Il s'agit d'un modèle très courant, basé sur des hypothèses suivantes [46] :

- L'adsorption est totale lorsque tous les sites sont couverts par une monocouche de substance adsorbé ;
- Il n'y a pas d'interactions entre le soluté adsorbé et celui en solution ;
- Chaque site accueille une molécule et les sites d'adsorption ont les mêmes propriétés ;

- L'adsorption d'une molécule sur un site n'est pas influencée par l'occupation des sites environnants.

La forme non linéaire de modèle isotherme de Langmuir est décrite par l'équation (3) :

$$q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

Où q_e (mg/g) : est la quantité de médicament adsorbée à l'équilibre ; C_e (mg/l) : est la concentration à l'équilibre ; Q_m (mg/g) : est la capacité d'adsorption maximale théorique (mg/g); K_L (l/mg) : la constante de Langmuir liée à l'énergie libre d'adsorption ;

II.3.1.2. Modèle de Freundlich

Le modèle est basé sur l'adsorption sur une surface hétérogène et suit une isotherme à large spectre (isothermes "L" ou "H"), avec une distribution énergétique non uniforme des sites d'adsorption sur la surface. La forme non linéaire de ce modèle est exprimée par l'équation (4):

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (4)$$

Où q_e (mg/g) : est la quantité de médicament adsorbée à l'équilibre ; C_e (mg/l) : est la concentration à l'équilibre ; K_f ((mg/g) (l/mg)^{1/n}) : la constante de Freundlich et $1/n$ est un paramètre empirique relatif à l'affinité de surface, qui varie avec l'hétérogénéité de la distribution de l'énergie du site de surface.

II.3.1.3. Modèle de Langmuir-Freundlich

C'est une combinaison entre les équations de Langmuir et de Freundlich, elle est utilisée pour des surfaces hétérogènes :

$$Q_e = Q_{max} (K_{LF} C_e^{1/n}) / (1 + K_{LF} C_e^{1/n}) \quad (5)$$

Où C_e (mg/l) : Concentration du soluté en équilibre avec la phase solide. Q_e (mg/g) : Quantité de soluté adsorbée à l'équilibre par unité de masse d'adsorbant ; Q_{max} (mg/g) : Quantité maximale de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant (elle correspond à la formation d'une monocouche sur la surface). K_{LF} (l/mg) : Constante d'équilibre de Langmuir-Freundlich ; n : Constante sans dimension.

II.3.2. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption permet de déterminer le temps nécessaire à la mise en équilibre entre le soluté et l'adsorbant. Elle permet d'avoir aussi une idée sur le mécanisme d'adsorption et le mode de transfert entre les deux phases liquide et solide.

Plusieurs modèles cinétiques ont été développés pour décrire la cinétique d'adsorption et pour spécifier la nature des interactions à l'interface solide-liquide.

Dans le présent travail, trois modèles cinétiques ont été sélectionnés pour étudier le comportement cinétique des polluants à la surface des adsorbants, à savoir la cinétique pseudo-1^{er}-ordre, la cinétique pseudo-2^{ème}-ordre et le modèle de diffusion intra-particulaire.

II.3.2.1. Modèle cinétique du pseudo-1^{er}-ordre

L'équation du pseudo-1^{er}-ordre est largement utilisée pour l'adsorption d'un adsorbat à partir d'une solution aqueuse. Ce modèle repose sur l'hypothèse que le taux de variation de l'absorption du soluté en fonction du temps est directement proportionnel à la différence entre la concentration de saturation et la quantité de solide absorbée en fonction du temps. Le modèle cinétique du pseudo-1^{er}-ordre est exprimé selon l'équation suivante [47] :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (6)$$

Où q_e et q_t (mg/g) sont les quantités adsorbées de TDF à l'équilibre et au temps t , respectivement, K_1 est la constante de vitesse cinétique de Pseudo-1^{er}-ordre (min^{-1}).

II.3.2.2. Modèle cinétique du pseudo-2^{ème}-ordre

Le modèle cinétique du pseudo-2^{ème}-ordre permet de caractériser la cinétique d'adsorption en admettant une adsorption rapide du soluté sur les sites d'énergie élevée et une adsorption relativement lente sur les sites d'énergie faible. Il est exprimé selon l'équation suivante [47] :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_1 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (7)$$

Où K_2 (g/mg.min) est la constante de vitesse cinétique du pseudo-2^{ème}-ordre.

II.3.2.3. Modèle de diffusion intra-particulaire

L'adsorption est généralement régie par le taux de transport de masse en phase liquide ou le taux de transport de masse intraparticulaire, dans lequel le transfert de masse diffusif est incorporé dans le processus. Le modèle de Weber et Morris [48] propose d'utiliser le modèle de diffusion intraparticulaire pour identifier les mécanismes de diffusion des processus d'adsorption avec l'expression mathématique suivante [47] :

$$q_t = K_i t^{1/2} + C_i \quad (8)$$

Où K_i est la constante de vitesse d'adsorption ($\text{mg/g} \cdot \text{min}^{1/2}$), C_i est une constante (mg/g).

II.4. Etude thermodynamique

La température a un effet significatif sur l'adsorption. La constante d'équilibre K_d du processus d'adsorption, exprimée en l/g, peut être utilisée pour estimer les paramètres thermodynamiques en raison de sa dépendance à la température.

Les variations de l'énergie libre standard (ΔG°), de l'enthalpie (ΔH°) et de l'entropie (ΔS°) du processus d'adsorption ont été déterminées à l'aide des équations 8-11 suivantes :

$$K_d = \frac{Q_e}{C_e} \quad (9)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (10)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S \quad (11)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (12)$$

Où R est la constante des gaz parfait (8,314 J/mol. K), T est la température absolue (K), et K_d est le coefficient de distribution pour l'adsorption.

II.5. Facteurs influençant le processus d'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbat, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont décrits ci-après :

II.5.1. Nature des adsorbats

La règle de Lundelinus dit que la substance est mieux adsorbée lorsque celle-ci est moins soluble dans le solvant. Toutes les substances ne sont pas adsorbables au même titre. La capacité de rétention d'un polluant est fonction de :

- L'énergie de liaison de la substance à adsorber ;
- Sa structure et taille des molécules ; un haut poids moléculaire réduit la diffusion et par conséquent la fixation de l'adsorbat ;
- Sa solubilité ; moins une substance est soluble, mieux elle est adsorbée ;
- Sa concentration.

II.5.2. Nature de l'adsorbant

Un solide adsorbant est caractérisé par des propriétés physicochimiques, mécaniques et géométriques, les plus importantes sont les propriétés géométriques. Tous les solides sont des adsorbants potentiels. L'adsorption d'une substance croît avec la diminution de la taille des particules et les dimensions des pores de l'adsorbant.

Mais si le diamètre des pores est inférieur au diamètre des molécules, l'adsorption de ce composé sera négative, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour le composé. La distribution des tailles des pores joue un rôle important dans la cinétique globale du processus d'adsorption.

II.5.3. Influence de pH

L'adsorption qui est un phénomène de surface, dépend des caractéristiques de la surface de l'adsorbant qui sont liées à la morphologie et à la charge. La charge de surface nette est conditionnée par la nature des groupements fonctionnels présents sur cette dernière qui sont généralement une combinaison de groupements chargés positivement et d'autres groupements chargés négativement. Ces groupements qui sont en interaction permanente avec les ions présents en solution voient leur charge nette déterminée par le pH de la solution. En effet quand le pH est faible la prévalence en solution des H^+ favorise la neutralisation des charges négatives de surface et la charge nette de surface sera positive. Cependant dans le cas contraire (OH^- élevés) la charge nette de surface sera négative. Le suivi de l'évolution de la charge de surface permet de constater qu'elle passe par un état de neutralité de cette charge de surface, le pH correspondant à cet état est appelé pH_{pzc} (pH du point de charge nulle).

II.5.4. Influence de Température

L'adsorption est un processus global résultant de plusieurs processus à l'interface solide-liquide. Elle peut être exothermique, endothermique ou athermique. Elle est donc conditionnée par la température. Ainsi, l'augmentation de la température favorise les processus de chimisorption alors que son abaissement favorise l'adsorption physique.

II.5.5. La vitesse d'adsorption

Alors que l'adsorption physique des gaz ou des vapeurs par les adsorbants solides est extrêmement rapide, l'adsorption en phase liquide est beaucoup moins rapide. La viscosité de la solution doit être un facteur agissant sur la vitesse d'adsorption, et il est vraisemblable qu'en diminuant la viscosité par chauffage, on accroît la vitesse. C'est des raisons pour lesquelles on effectue à température élevée la dépollution de solution par les adsorbants solides.

II.6. Matériaux adsorbants

Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques. Les adsorbants utilisés dans la pratique sont, soit de nature organique (végétale ou animale), soit de nature minérale.

Ils sont employés tels quels ou après un traitement d'activation ayant pour but d'augmenter leur porosité et leur surface spécifique. Les adsorbants les plus utilisés dans les applications de traitement des eaux sont les suivants (Figure 10) :



Les zéolithes : sont des adsorbants de squelette cristallin aluminosilicate tridimensionnel de formule $(AlO_2M, nSiO_2)$. Ils sont sous forme de poudre, granulés ou extradés.



Les argiles activées : sont des aluminosilicates, ce sont des produits naturels qui sont activées pour avoir de meilleures propriétés adsorbantes.



Les aluminés : sont des adsorbants amorphes, moyennement polaires et hydrophiles, se sont des oxydes d'aluminiums de formule Al_2O_3 , ils sont représentés par des dolides blancs inodores insolubles dans l'eau. ils ont une surface spécifique de $300 \text{ m}^2/\text{g}$.



Les gels de silice : sont des hydroxydes de silicium $Si(OH)_4$ polymère d'acide silicique préparé à partir de silicate de sodium. il existe deux type de gels de silice: les microporeux, assez hydrophiles, et macroporeux, versatiles, qui diffèrent par la taille des pores



Les charbons actifs : sont des matériaux constitués essentiellement de matière carbonée à structure poreuse. Leur pouvoir d'adsorption est attribué à la porosité, la surface spécifique, et les groupements fonctionnels de surface.

Figure 10 : Les principaux adsorbants utilisés dans les traitements des eaux.

II.6.1. Charbon actif

II.6.1.1. Définition

La définition la plus concise d'un charbon actif, qui comprend une large gamme de matériaux à base d'amorphe, c'est-à-dire "un matériau préparé pour présenter un haut degré de porosité et une surface interparticulaire étendue" [49].

Les charbons actifs (CAs) sont connus pour être des adsorbants très efficaces grâce à leur porosité très développée, leur grande surface spécifique, leur chimie de surface variable et leur grande capacité de stockage. Ces caractéristiques uniques font des CAs des matériaux très polyvalents, qui ont été étudiés non seulement comme adsorbants, mais aussi comme catalyseurs et supports de catalyseurs. Ils peuvent être produit à partir d'un matériau carboné pour lui conférer des propriétés adsorbantes.

II.6.1.2. Structure poreuse

Un pore peut être décrit comme une cavité profonde et étroite présente à l'intérieur d'un grain de matière. Pour qualifier un solide comme poreux, on se réfère au volume de substance liquide adsorbée nécessaire pour saturer tous les pores ouverts d'un gramme de ce solide. Un pore ouvert se trouve nécessairement à la surface du grain et est accessible au fluide.

Il est important de noter que le volume poreux, exprimé en cm^3/g , n'inclut pas les pores fermés, c'est-à-dire ceux qui sont obstrués par de la matière aux deux extrémités.

Conformément aux directives de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC), les pores sont classés en trois groupes, comme illustré dans la figure 11.

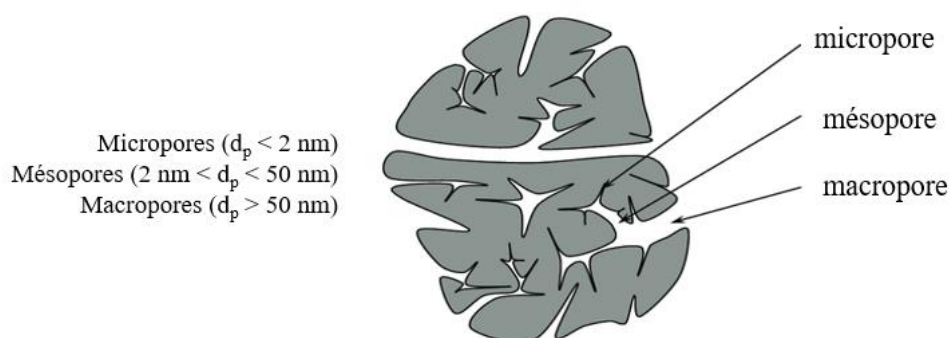


Figure 11 : Structure schématique d'un charbon actif [44].

Les macropores permettent au fluide d'accéder à l'intérieur du grain, les mésopores favorisent le transport de ce fluide et les micropores regroupent la majorité des sites d'adsorption. Dans le cas des charbons actifs, le degré d'activation (ou burn-off) est un facteur important, car au-dessous de 50%, la formation de micropores et mésopores est privilégiée tandis qu'un degré d'activation supérieur favorise la formation de macropores.

II.6.1.3. Préparation des charbons actifs

Les caractéristiques des charbons actifs dépendent des propriétés physiques et chimiques du précurseur ainsi que de la méthode d'activation. Les charbons actifs peuvent être produits par activation physique ou chimique [50].

II.6.1.3.1. Pyrolyse

La pyrolyse est le processus dans lequel la biomasse lignocellulosique (déchets agricole) est soumise à des températures élevées (entre 500 et 1000°C) sous vide ou sous un courant continu de gaz inerte, de manière à obtenir un produit carboné solide, ainsi que des composés volatils. Elle fournit des matériaux (les carbonisats) ayant une structure poreuse limitée qui pourra ensuite être développée dans le processus d'activation [50]. Ces espèces peuvent entraîner la formation du charbon actif (réactions secondaires) mais dépendent fortement de la température et du temps de séjour. Au cours de cette étape différents phénomènes peuvent être observés :

- Pour des températures proches de 500°C, il y a peu de réactions secondaires et les composés obtenus sont principalement composés de produits primaires stabilisés tels que des hydrocarbures aromatiques polycycliques ou des oléfines ;

- Pour des températures proches de 1000°C, les réactions secondaires de type condensation Diels-Alder sont favorisées. Elles forment le charbon actif par enrichissement en carbone et augmentation du caractère aromatique par rapport au précurseur.

Les atomes de carbone restant après pyrolyse ont une structure poreuse limitée (surface spécifique d'environ 10 m²/g) et qui n'ont donc pas une forte capacité d'adsorption. La structure poreuse est ensuite étendue durant le processus d'activation. Le but secondaire de cette étape est de transférer de nouvelles propriétés aux CA : stabilité thermique, résistance chimique, une meilleure conductivité et une stabilité dimensionnelle [51].

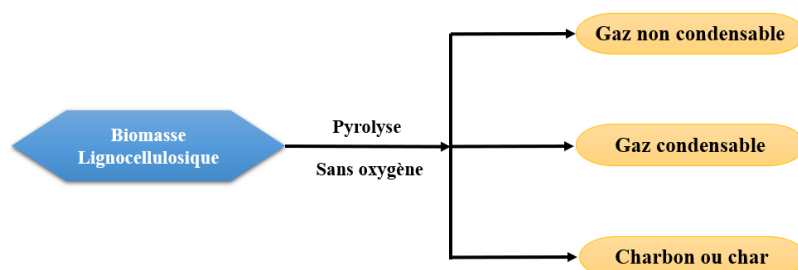


Figure 12 : Schéma simplifié de la conversion thermochimique de la biomasse lignocellulosique pendant la pyrolyse.

II.6.1.3.2. Activation physique

Le processus d'activation physique se déroule généralement en deux étapes. La première étape est celle de la carbonisation suivie d'une étape d'activation [52]. L'étape de carbonisation est réalisée en atmosphère inerte (pyrolyse) pendant 5-8 heures à une température allant de 400 à 850 °C et peut parfois atteindre 1000 °C. L'objectif de cette étape est d'éliminer les composés organiques (CO, H₂, CH₄ et autres hydrocarbures) pour produire un résidu solide à haute teneur en carbone, mais ce dernier ne possédant qu'une porosité rudimentaire appelée porosité primaire ; les pores sont petits ou en nombre restreint avec une surface spécifique d'environ 5-10 m² g⁻¹ est créée. Enfin, pour développer d'avantage la porosité, une étape d'activation à 800-1000 °C est réalisée en présence de vapeur, de dioxyde de carbone, d'air ou de leurs mélanges [52] pendant 24 à 72 heures. À la suite de l'étape d'activation, une certaine masse du matériau carbonisé est perdue en raison de la formation d'oxydes de carbone gazeux.

II.6.1.3.3. Activation chimique

Le procédé chimique regroupe la carbonisation et l'activation en une seule étape en chauffant le matériau brut entre 400 et 600°C en présence d'un agent oxydant comme l'acide phosphorique, l'acide sulfurique, le sulfure de potassium, le chlorure de zinc, les sels de cuivre ...etc. Ces agents chimiques favorisent la déshydratation permettant le développement d'une microporosité et d'une mésoporosité par élargissement du diamètre des pores.

En général, les charbons actifs produits par cette méthode présentent une structure poreuse débouchant à la surface du grain ce qui facilite l'adsorption de grosses molécules.

Quelle que soit la méthode d'activation, les post traitements des charbons actifs obtenus sont toujours les mêmes : le broyage pour atteindre la taille de particules souhaitée, le lavage pour prévenir la lixiviation et rétablir un pH neutre lors de la mise en contact du charbon actif avec l'eau, suivi de l'abrasion pour éliminer les arêtes vives des granulés. Pour le charbon actif en poudre qui est un matériau pulvérulent, l'humidification préalable permet une manipulation plus propre.

II.6.1.3.4. Traitements supplémentaires

La phase d'activation peut éventuellement être suivie d'une troisième phase consistant à modifier la surface du charbon via des réactions acido-basiques. Il s'agit le plus souvent de créer des sites acides ou basiques supplémentaires pour favoriser des interactions électrostatiques ou des liaisons hydrogène avec l'adsorbat. Néanmoins, la fonctionnalisation de surface peut aussi être réalisée avant le processus de carbonisation par modification chimique de la matière première. En effet, Burg et coll. ont déjà montré que des traitements à l'urée ou des processus de déminéralisation puis d'ammonoxidation (oxydation par l'air en présence d'ammoniac) de lignites entraînaient un enrichissement du charbon actif final en fonctions basiques azotées.

Ces auteurs ont montré que ces modifications de surface induisaient des changements des propriétés d'adsorption des charbons actifs. Ce comportement a été attribué, par exemple, à une augmentation de la basicité de surface qui a induit une meilleure affinité pour les composés faiblement acides comme le dichlorométhane.

Finalement, dans certains cas les charbons actifs bénéficient d'une dernière étape de préparation appelée la mise en forme. Celle-ci consiste à agglomérer les charbons actifs pour obtenir des grains de dimensions contrôlées (par exemple de l'ordre du millimètre) et de résistance mécanique suffisante. Ces grains peuvent être cylindriques (obtenus par extrusion) ou sphériques (obtenus par granulation).

II.6.1.4. Morphologie du charbon actif

Les charbons actifs existent sous plusieurs formes. Le classement en général se fait à partir de la taille et de la forme des particules de charbon.

Dans le cas le plus commun, la particule peut se présenter sous forme de poudre ou de grain. Les carbones activés peuvent aussi se présenter sous forme de fibres (précurseur à base de fibres végétales ou synthétiques) ou de tissu.

- **Les charbons actifs en poudre**



Il se compose de particules fines de 1 à 200 μm de granulométrie, avec une grande surface externe et une faible profondeur de diffusion, ce qui entraîne une adsorption très rapide. Il est utilisé pour le traitement des effluents liquides. Cependant, il peut être difficile à manipuler et à récupérer, ce qui engendre des problèmes de régénération.

- **Les charbons actifs en grains**



Le charbon actif sous forme de grains de plus de 1 mm de taille, avec une grande surface interne mais une surface externe relativement faible. Les phénomènes de diffusion dans les pores ont donc une grande importance pour l'adsorption, ce qui rend la cinétique d'adsorption plus lente que pour le charbon actif en poudre. Ce type de charbon est utilisé pour les applications en phase liquide et gazeuse.

- **Les charbons actifs en tissus**



Les tissus de carbone activé sont fabriqués à partir de tissus synthétiques ou de fibre végétales (comme la rayonne tissée), qui sont ensuite carbonisés à haute température puis activés. Ils possèdent des structures microporeuses très développées, une surface spécifique très élevée pouvant atteindre $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ et sont facilement manipulables.

II.6.1.5. Charbons actifs issus des déchets agricoles valorisés

Les charbons actifs (CAs) disponibles dans le commerce sont généralement dérivés de matériaux naturels (le bois), mais presque tous les matériaux carbonés peuvent être utilisés comme précurseurs pour la préparation d'adsorbants à base de carbone [53]. Les sous-produits de l'agriculture abondants, peuvent également constituer une source supplémentaire peu coûteuse et renouvelable de charbon actif.

Ces matériaux ont peu ou pas de valeur économique et présentent souvent un problème d'élimination. Il est donc nécessaire de valoriser ces sous-produits peu coûteux. Ainsi, leur conversion en charbon actif ajouterait une valeur économique, aiderait à réduire le coût de l'élimination des déchets et, surtout, fournirait une alternative potentiellement peu coûteuse aux charbons actifs commerciaux existants. Une grande variété de charbons a été préparée à partir de déchets agricoles, tels que la balle de riz, rafles de maïs, coques de palmier, marc de café, coques d'arganier, et coque de noix de coco [54–59]... etc.

II.6.2. Matériaux composites

Différents matériaux adsorbants ont leurs propres avantages et inconvénients, ce qui a conduit à l'étude de matériaux composites pour combiner les avantages de plusieurs adsorbants. Les composites peuvent être créés en combinant des adsorbants différents ou en encapsulant un adsorbant dans une matrice polymère.

Les polymères naturels et synthétiques peuvent être utilisés pour créer une matrice polymère qui présente des sites d'adsorption efficaces et des propriétés de protection. Ces différents polymères présentent la capacité de former des gels organisés en réseaux tridimensionnels. Le choix du polymère et de la méthode de formation des liaisons entre chaînes influence directement les propriétés finales du gel (porosité, biodégradabilité, capacité de gonflement...). L'utilisation de matrices polymères pour encapsuler des objets est courante en médecine pour contrôler la libération des principes actifs encapsulé, en particulier des médicaments. Dans le cas des composites adsorbant/polymère, l'efficacité pour fixer les polluants dépend non seulement de l'adsorbant encapsulé, mais aussi des sites actifs de la matrice polymère.

II.6.2.1. Biopolymère

Les biopolymères sont des polymères issus de ressources biologiques telles que les micro-organismes, les animaux, les bactéries et les plantes. Ils sont abondants, peu coûteux, non toxiques et biocompatibles, ce qui les rend faciles à utiliser à grande échelle. De plus, étant obtenus à partir de ressources renouvelables, ils ont un profil de biodégradabilité élevé, ce qui en fait des matériaux écologiques. Il existe de nombreux types de biopolymères à savoir alginate, chitosane, cellulose..., etc.

II.6.2.1.1. Chitosane

Le chitosane est un type de biopolymère composé d'une distribution aléatoire de D-glucosamine liée en β -(1-4) (unité désacétylée) et de N-acétyl-D-glucosamine (unité acétylée).

Il est produit par la désacétylation chimique ou enzymatique de la chitine, qui est le composant principal de l'exosquelette des arthropodes (crustacés) et de l'endosquelette des céphalopodes (calamars...), ainsi que de la paroi des champignons. La chitine est d'abord déminéralisée, puis déprotéinée en présence de soude ou de potasse et enfin décolorée. Le chitosane est soluble en milieu acide contrairement à la chitine qui est insoluble. Le degré d'acétylation (DA) est le pourcentage d'unités acétylées par rapport au nombre d'unités totales, il peut être mesuré par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF) ou par titrage par une base forte. Le chitosane est distingué de la chitine par un DA inférieur à 50%.

Il est important de noter que le degré d'acétylation (DA) est inversement proportionnel au degré de déacétylation (DD), ce qui signifie qu'un chitosane ayant un DD de 85% possède 15% de groupements acétyles et 85% de groupements amines sur ses chaînes [60].

II.6.2.1.2. Alginate

Le biopolymère alginate est un polysaccharide anionique bien connu qui trouve sa source dans les espèces d'algues, en particulier dans les algues brunes telles que *Laminaria*, *Ascophyllum*, *Ecklonia*, *Durvillia*, *Macrocystis*, *Fucus*, ainsi que *Nereocytis* et *Turbinaria* [61]. L'acide alginique a été découvert, extrait et fait breveter la première fois par Stanford (1881). Le polysaccharide a été identifié comme composant structural des algues brunes marines, où il constitue jusqu'à 40% de la matière sèche et se produit dans le mucilage intercellulaire. L'extraction de l'alginate des algues repose sur la solubilité dans l'eau de ce polymère : l'acide alginique est insoluble dans l'eau, mais il est soluble dans les sels de cations monovalents tels que le sodium Na^+ ou le potassium K^+ . Ainsi, des changements de pH permettent sa purification et sa séparation des autres composants. L'alginate peut s'utiliser dans diverses applications, notamment le traitement de l'eau, le secteur alimentaire, l'agriculture, la biomédecine, et la médecine [9,62–66].

- Structure de l'Alginate :

Les alginates appartiennent aux exopolysaccharides. Les alginates sont des copolymères binaires linéaires dont les monomères l'acide β -D-mannuronique (noté M) et l'acide α -L-guluronique (noté G), sont liés par des liaisons glycosidiques β -(1-4) et α -(1-4).

Les motifs M et G sont organisés en blocs, formant ainsi des séquences répétitives donnant leurs propriétés aux chaînes d'alginate. Comme présenté sur la figure 13.

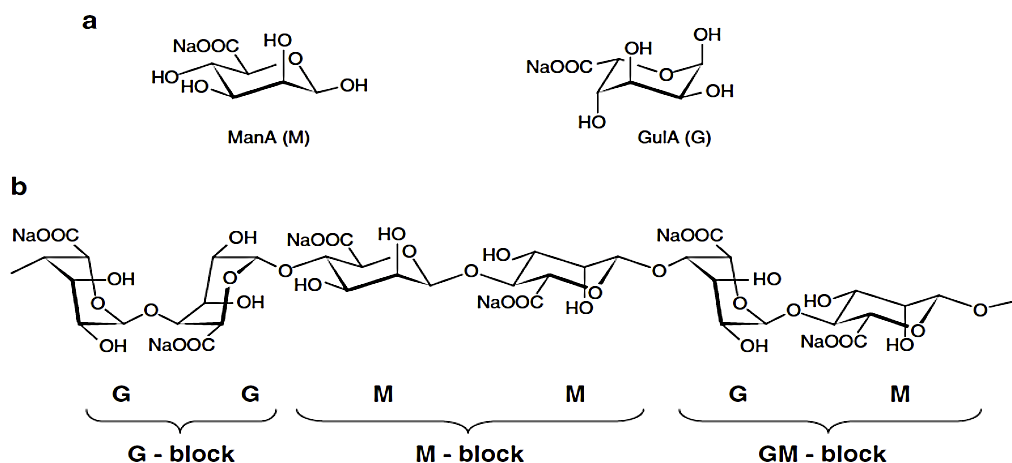


Figure 13 : (a) structure de l'alginate La conformation de β -D mannuronique acide (M) et la conformation de α -L-guluronique acide (G). (b) la composition.

Ces blocs forment des régions homopolymériques de motifs M (appelés blocs M), de motifs G (appelés blocs G) ou des régions de structure alternée (blocs MG). Une hydrolyse partielle suivie d'un fractionnement peut permettre de séparer ces blocs [67].

- Solubilité de l'Alginate

Elle se présente sous forme de poudre jaunâtre sans odeur. Il n'est pas soluble dans les solvants organiques, mais il peut se dissoudre dans l'eau à température ambiante et des pH définis. Les acides carboxyliques présents dans les unités (G) et (M) ont des constantes de dissociation pK_a de 3,7 et 3,4, respectivement. Si le pH est inférieur à ces valeurs, l'alginate est sous forme acide avec des fonctions carboxyliques protonées et donc insoluble dans l'eau. En revanche, si le pH est supérieur à ces pK_a , l'alginate devient soluble et peut se dissoudre facilement pour donner des solutions visqueuses. Le pH est le facteur critique qui détermine sa solubilité dans l'eau.

- Propriétés gélifiantes de l'Alginate

Afin de mieux comprendre la capacité de l'alginate à former un gel lorsqu'il est en contact avec divers cations divalents ou trivalents tels que Ca^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} et Zn^{2+} , il est important de comprendre le processus de gélification. Ce processus est déterminé par les interactions entre les cations et les fonctions carboxylates portées par les unités M et G de l'alginate. Plusieurs études ont été menées pour étudier la nature des interactions entre les ions calcium et les chaînes d'alginate. Les résultats ont montré que les ions calcium ont une préférence pour réagir avec les blocs G guluroniques avant les blocs M mannuroniques (Figure 13).

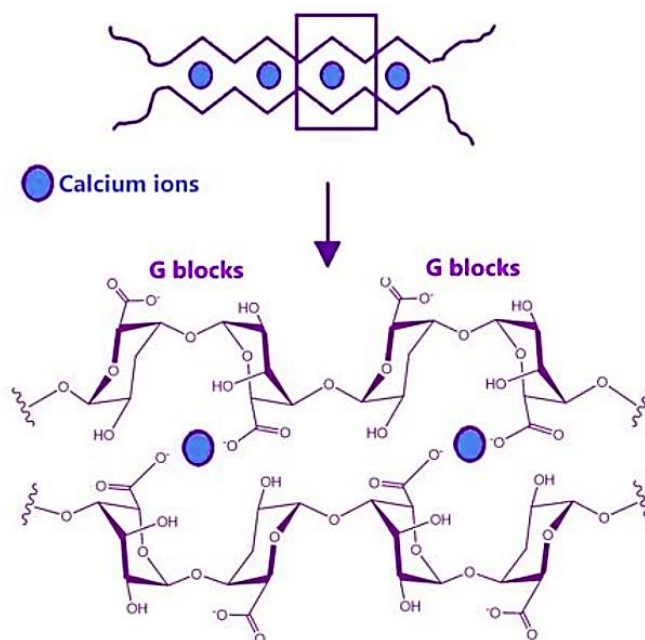


Figure 14 : Dessin schématique et coordination calcique du mode "egg-box".

Ainsi, les blocs G forment des liaisons ioniques intermoléculaires avec les ions calcium et deux groupes carboxyles libres voisins pour former une structure en boîte à œufs. Les ions calcium s'insèrent dans le bloc G, formant une boîte à œufs, ce qui entraîne la formation de zones de jonction entre les blocs d'alginate et conduit à la gélification de l'alginate et la formation d'un réseau tridimensionnel, appelé un hydrogel physique [68]. En revanche, les blocs M-G ou G-M ne participent pas au processus de gélification et servent simplement de liens entre les blocs M et G [61].

II.6.2.3. Encapsulation du charbon actif par l'alginate

L'encapsulation est une technologie qui consiste à piéger un composé ou un système dans un matériau dispersé, dans le but de l'immobiliser, le protéger, contrôler son transfert, structurer et le fonctionnaliser (voir figure 15). Cette technique est en réalité une imitation de la nature, que l'homme a développée pour répondre à divers besoins.

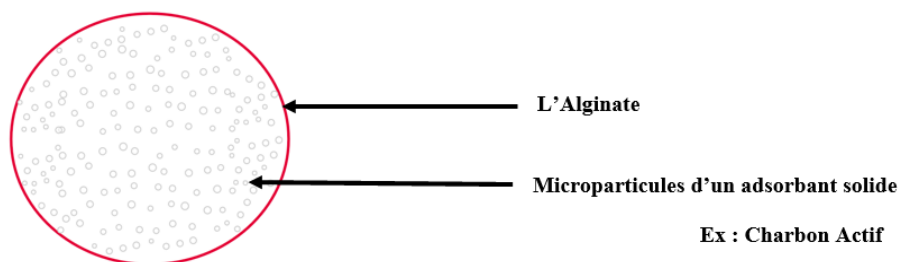


Figure 15 : Schéma de principe de l'encapsulation des particules solide.

L'encapsulation implique la formation de structures solides par séchage, agglomération ou enrobage de particules solides. Cependant, la classification des méthodes d'encapsulation est souvent difficile et peut prêter à confusion, car plusieurs termes peuvent désigner la même méthode. Pour simplifier cette classification, une approche basée sur les différentes étapes de l'encapsulation plutôt que sur les méthodes a été proposée :

Etape 1 : Incorporation de l'ingrédient bioactif ou des particules solides dans la matrice,

Etape 2 : Encapsulation, proprement dite par des procédés mécaniques,

Etape 3 : Stabilisation du système par des procédés chimiques ou physico-chimiques.

Pour encapsuler des adsorbants solides, il est important d'utiliser des méthodes douces et non agressives, ainsi que des matériaux non toxiques et biocompatibles. Plusieurs méthodes de préparation de billes ou de capsules d'alginate ont été décrites dans la littérature, notamment l'extrusion et l'émulsion (figure 16).

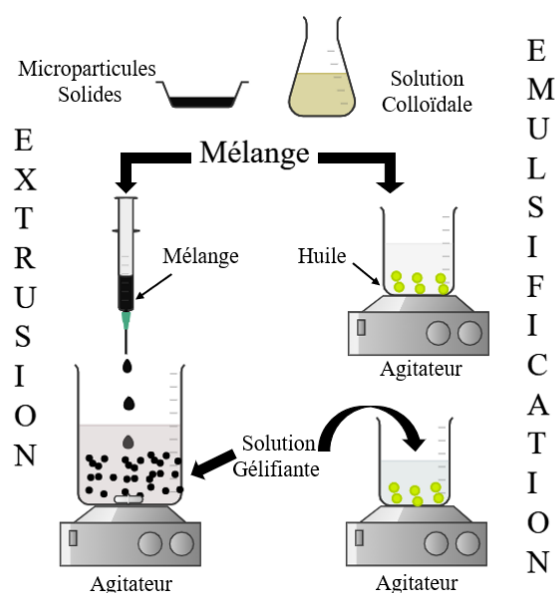


Figure 16 : Procédés d'encapsulation des microparticules solides par les techniques d'extrusion et d'émulsion.

Dans l'extrusion, la solution colloïdale (à base de biopolymère) est mélangée à la suspension contenant le matériau à encapsulé. Le mélange obtenu est introduit dans un dispositif d'extrusion, à l'aide d'une seringue ou d'une pointe de pipette par l'intermédiaire d'une pompe péristaltique. Une pression exercée sur le piston de la seringue laisse tomber goutte à goutte le contenu de la seringue dans une solution gélifiante, sous une faible agitation. La taille et la forme des gouttes dépendent du diamètre de l'aiguille et de la distance séparant l'aiguille de la solution gélifiante.

L'extrusion est une méthode simple, de réalisation aisée, permettant l'encapsulation d'une quantité bien déterminée de microparticules solides. Des procédés automatisés exploitant ce principe ont été développées et sont disponibles de nos jours.

Dans le processus d'émulsification, le mélange, composé de la suspension du matériau encapsulé et de la solution colloïdale, constitue la phase discontinue. Cette phase est dispersée en petites fractions dans un volume plus important d'huile végétale, qui agit comme phase continue. Pendant la formation de l'émulsion eau-dans-huile, l'agitation constante assure son homogénéité. Cette étape est cruciale, et la vitesse d'agitation joue un rôle essentiel car elle détermine la taille et la forme des gouttelettes formées.

Une fois obtenues, ces gouttelettes peuvent être récupérées par filtration ou décantation, puis elles subissent un processus de gélification suite à l'ajout de la solution gélifiante, comme illustré dans la figure 15.

La différence entre les deux techniques se situe à plusieurs niveaux. L'extrusion génère des gouttes gélifiées appelées communément billes, alors que l'émulsification donne des gouttelettes huileuses ou aqueuses, appelées capsules. Le cœur de la capsule est un liquide alors que celui de la bille est un réseau poreux. Les capsules ont des tailles qui sont au moins cent fois inférieures à celles des billes.

Enfin, l'extrusion est beaucoup plus simple à réaliser que l'émulsification. En termes de coût, l'émulsification est plus onéreuse car elle nécessite des matières premières supplémentaires, comme l'huile végétale, ou les tensioactifs utilisés pour stabiliser l'émulsion. Quelle que soit la technique envisagée, le choix des matériaux d'encapsulation reste une étape décisive.

II.7. Régénération des adsorbants

Les matériaux d'adsorption utilisés peuvent être régénérés par différentes méthodes (figure 17), notamment la régénération physique (thermique) [69], la régénération chimique [70], et la régénération microbiologique [71].

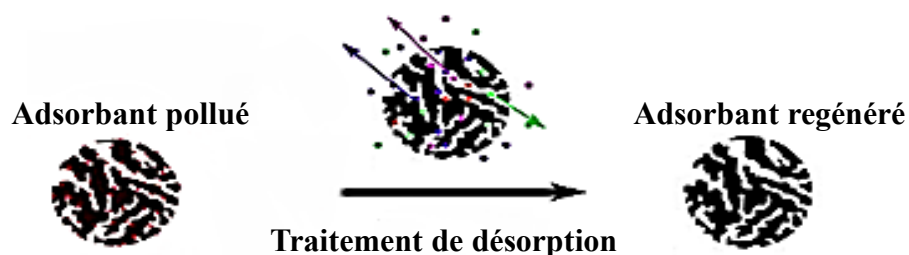


Figure 17 : Schéma de régénération.

La régénération physique (thermique) consiste à chauffer l'adsorbant utilisé. La régénération chimique utilise une grande variété de réactifs pour éliminer les adsorbats. Dans la régénération microbiologique, les micro-organismes sont utilisés comme agents de régénération. La régénération physique (thermique) et la régénération chimique sont les types les plus importants pour régénérer les adsorbants carbonés.

La figure 18 présentes les différentes voies de régénération des adsorbants.

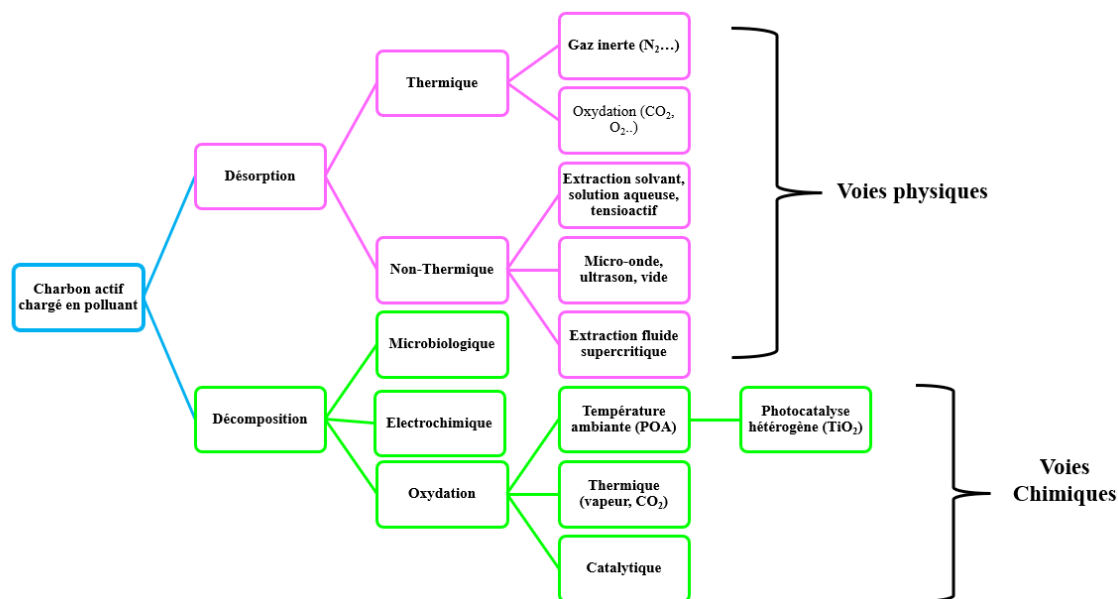


Figure 18 : Les voies de régénération des adsorbants.

La régénération thermique consiste à chauffer l'adsorbant saturé pour fournir la quantité d'énergie nécessaire à l'élimination de l'adsorbat retenu à la surface de l'adsorbant en rompant les interactions adsorbant-adsorbat sur tous les sites d'adsorption. Les coûts de régénération thermique sont principalement déterminés par l'évolution des isothermes d'adsorption et la différence de température entre l'adsorption et la désorption. Trois techniques peuvent être distinguées parmi les méthodes de désorption thermique, en fonction de la source de chaleur :

(1) le processus d'oscillation de la température (TSA), (2) la vapeur à basse température (Steaming), et (3) l'application d'un courant électrique (ESA) [72].

La régénération chimique peut être effectuée à l'aide de diverses méthodes telles que l'extraction par solvant, la modification du pH, la régénération par oxydation thermique et par oxydation de l'air humide, la régénération électrochimique et photocatalytique [71].

Le déplacement est l'une des méthodes de régénération chimique, et l'adsorbat est éliminé de l'adsorbant en déplaçant les sites actifs par l'adsorption d'un troisième matériau (l'agent de déplacement).

Un exemple connu est l'élimination des substances organiques du charbon actif par la vapeur. Le choix de l'agent de déplacement approprié dépend à la fois de l'équilibre du système et de la cinétique d'adsorption et de désorption.

Lors de la régénération par extraction, un agent d'extraction (solvant) est mis en contact avec l'adsorbant chargé, et l'adsorbat est retiré de l'adsorbant dans le solvant. Par exemple, un adsorbant chargé d'acide sulfurique peut être régénéré par extraction avec l'eau, l'ammoniac ou un solvant basique.

La régénération d'adsorbant par photocatalyse hétérogène se distingue des autres techniques par voie chimique car aucune substance chimique n'est nécessaire. Greffer du TiO_2 sur l'adsorbant permet d'obtenir un matériau capable de photodégrader le polluant adsorbé. Des études montrent qu'un couplage optimal des propriétés photocatalytiques du TiO_2 sans dégradation de la capacité d'adsorption d'adsorbant permettrait de mettre sur pied des systèmes de régénération performants. Les possibilités de traitement par voie solaire renforcent d'avantage l'attractivité de cette voie de régénération [73].

La régénération microbiologique Elle est adaptée aux adsorbants saturés par des molécules biodégradables et exige des conditions opératoires bien maîtrisées pour assurer une cinétique rapide des réactions de catalyse enzymatique. La technique a recours aux microorganismes pour dégrader les molécules adsorbées. Les microorganismes peuvent soit être incorporés aux adsorbants sous forme de film biologique, avant le traitement d'adsorption, soit intervenir après que l'adsorbant ait été saturé par le polluant. La première approche est utilisée dans les boues activées avec pour inconvénient que le film détériore les propriétés d'adsorption du CA. La seconde approche, le mécanisme de biodégradation est celui où le polluant est d'abord désorbé et relâché dans la solution, puis dégradé par le microorganisme en phase liquide. La longue durée des réactions de biodégradation du polluant représente un inconvénient majeur de la régénération par voie microbiologique.

II.8. Conclusion

L'adsorption, en tant que technique de traitement des eaux, se distingue par son efficacité avérée et sa rentabilité, offrant une solution prometteuse pour éliminer divers contaminants. Dans ce contexte, le charbon actif issu de déchets agricoles, émerge comme un adsorbant particulièrement efficace et respectueux de l'environnement.

La modification de la forme du charbon actif par des biopolymère nommé un bio-composite représente une avancée significative dans l'amélioration de sa praticité d'utilisation, de sa récupération et de sa régénération.

En générale, l'adsorption par des adsorbants synthétisé à partir de déchets agricoles, associée à des techniques innovantes d'encapsulation, se positionne comme une solution robuste et respectueuse de l'environnement pour traiter la pollution de l'eau de manière efficace et économiquement viable.

Chapitre III. Procédés d'Oxydation Avancée : Photocatalyse Hétérogène

Dans le troisième chapitre, nous présentons une revue bibliographique approfondie sur les procédés d'oxydation avancés, en mettant particulièrement l'accent sur la photocatalyse hétérogène et l'utilisation de catalyseurs tels que le TiO_2 et le ZnO . Une attention particulière est accordée aux propriétés du TiO_2 , qu'il soit pur ou modifié selon différentes méthodes, ainsi qu'aux caractéristiques des verres en tant que semi-conducteurs. De plus, nous explorons le couplage de procédé photocatalytique avec un procédé biologique dans le but d'optimiser la consommation énergétique.

III.1. Généralités sur les Procédés d'Oxydation Avancée

Les procédés d'oxydation avancée (POAs) sont un groupe de procédés physicochimiques utilisés pour le traitement d'effluents gazeux et aqueux, car ils produisent des transformations profondes dans la structure chimique des polluants organiques.

Les POAs peuvent transformer aussi des polluants toxiques qui contiennent des ions métalliques, des matières organiques ou peuvent être utilisés pour la récupération de métaux nobles. Les procédés d'oxydations avancées permettent même la désinfection, à travers la destruction de bactéries et de virus. Ils peuvent être utilisés seuls ou combinés (entre-eux ou avec des méthodes conventionnelles) pour traiter des effluents gazeux ou aqueux.

Les POAs peuvent être regroupés en quatre grandes catégories (figure 19) :

- Les procédés d'oxydation homogène : Les radicaux sont générés par une réaction chimique ; Fenton, ozone à pH élevé ou $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$.
- La photocatalyse hétérogène : Une source lumineuse induit des réactions photoélectrochimiques à la surface d'un photocatalyseur semi-conducteur tel que TiO_2 , ZnO ..., etc.
- Les procédés électrochimiques d'oxydation : les radicaux sont générés dans le milieu à partir de réactifs formés par électrochimie (Electro-Fenton), à partir du solvant aqueux (oxydation anodique de l'eau).
- Procédés électriques et sonochimiques : ce sont des procédés basés sur une alimentation électrique en forte différence de potentielle, les radicaux sont formés à partir d'une décharge électrique (plasma) ou une irradiation ultrasonique.

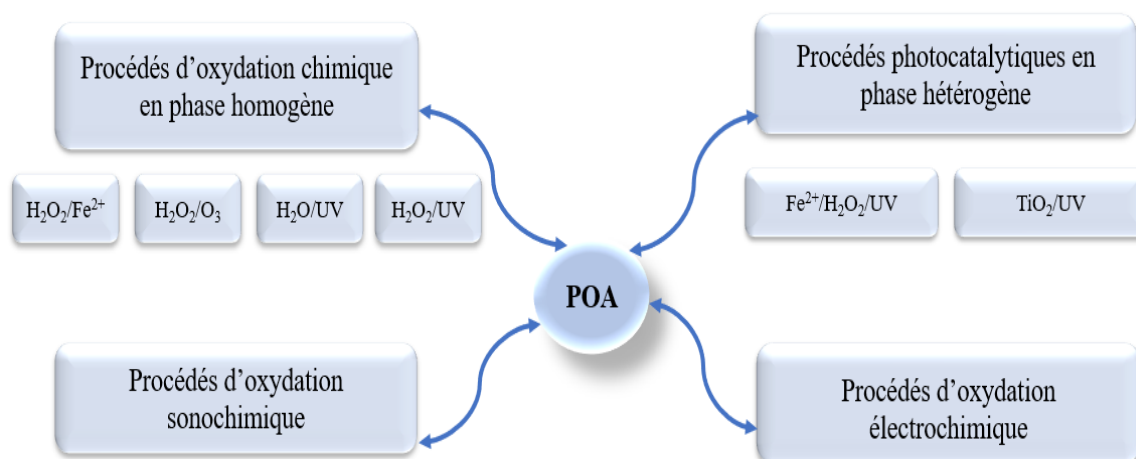


Figure 19 : Les quatre catégories de Procédés d'oxydation avancée.

Ces technologies sont toutes basées sur la production d'entités radicalaires, notamment, les radicaux hydroxyles ($\text{OH}^\bullet$) qui sont des espèces oxydantes puissantes, les radicaux libres $\text{HO}_2^\bullet$ et leur base conjuguée $\text{O}_2^{\bullet-}$ qui sont également utilisés dans les procédés de dégradation, mais ces radicaux possèdent un pouvoir oxydant bien plus faibles que les radicaux hydroxyles ($\text{OH}^\bullet$) (Tableau 3). Le radical $\text{OH}^\bullet$ est un oxydant fort, extrêmement réactif et très peu diffusant, ce qui le conduit à réagir avec les polluants présents en solution sur leur lieu de production.

Tableau 3 : Potentiels d'oxydation des oxydants les plus utilisés.

Oxydant	Formule	Potentiel d'oxydation (V/ENH)
Ion fluorure	F^-	3.03
Radical hydroxyle	$\text{OH}^\bullet$	2.80
Oxygène atomique	$\text{O}(^1\text{D})$	2.40
Ozone	O_3	2.07
Peroxyde d'hydrogène	H_2O_2	1.77
Radical peroxyde	$\text{HO}_2^\bullet$	1.70
Permanganate	MnO_4^-	1.67
Dioxyde de chlore	ClO_2	1.50
Dichlore	Cl_2	1.36
Dioxygène	O_2	1.23
Dibrome	Br_2	1.09

Les radicaux hydroxyles sont caractérisés par une durée de vie très courte (de l'ordre de nanosecondes) et une faible sélectivité, dans la mesure où ils s'attaquent à toutes liaisons organiques. Ces atouts sont importants pour le traitement des eaux résiduaires.

Par ailleurs, l'adaptation des procédés d'oxydation avancée au traitement des eaux est favorisée par la diversité des moyens de production des radicaux $\text{OH}^\bullet$. Ceci permet une meilleure conformité aux conditions spécifiques de traitement.

Les techniques de production des espèces radicalaires peuvent être produites par des procédés photochimiques et non photochimiques qui sont déjà présentés dans la figure 19.

Les radicaux hydroxyles ont été choisis parmi l'ensemble des oxydants les plus puissants susceptibles d'être appliqués à la dépollution des eaux, car ils répondent à un ensemble de critères d'exigence :

- N'induisent pas de pollution secondaire ;
- Ne sont pas toxiques ;
- Ne sont pas corrosifs pour les équipements ;
- Sont le plus rentables possible ;
- Sont relativement simple à manipuler.

Sur la Figure 20 suivante, nous illustrons les principales caractéristiques des radicaux hydroxyles libres $\text{OH}^\bullet$:

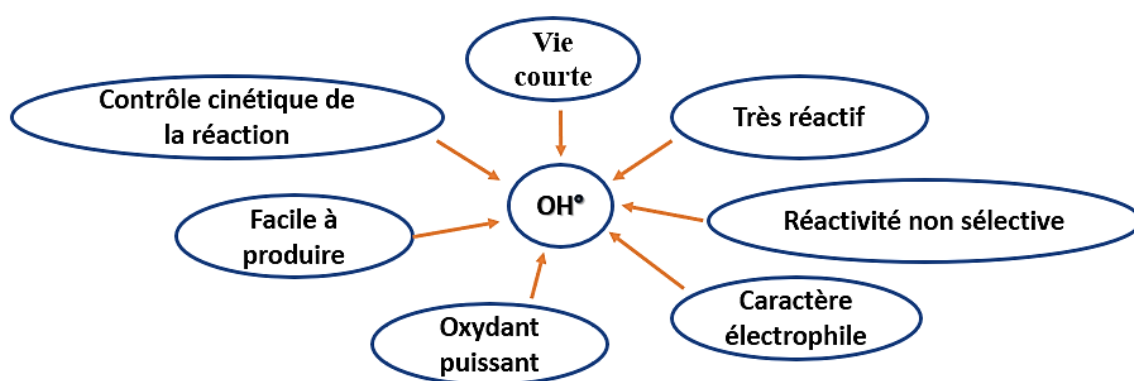


Figure 20 : Caractéristiques du radical $\text{OH}^\bullet$.

III.2. Réactivité des radicaux hydroxyles

Les POAs sont principalement basés sur la chimie des radicaux hydroxyle. Le radical hydroxyle $\text{OH}^\bullet$ est le plus important réactif intermédiaire responsable de l'oxydation des composés organiques, comme mentionné précédemment. Ces radicaux sont susceptibles de réagir sur les composés organiques et organométalliques, essentiellement par trois types de réaction [74].

- **Par arrachement d'un atome d'hydrogène (déshydrogénation) :**

Les radicaux hydroxyles peuvent oxyder les composés organiques par abstraction d'atomes d'hydrogène sur des chaînes hydrocarbonées saturées, sur lesquelles des sites radicalaires sont créés et où l'oxygène pourra ensuite attaquer. Ce processus mène à la rupture homolytique d'une liaison C-H :

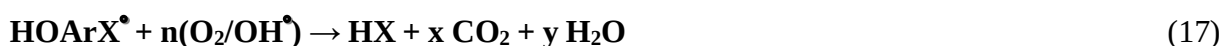


Le radical $R^\bullet$ ainsi formé réagit ensuite avec l'oxygène moléculaire pour donner le radical peroxyde $ROO^\bullet$, initiant une séquence de réaction de dégradation oxydante conduisant à la minéralisation du composé RH.



- **Par addition électrophile sur une liaison non saturée (hydroxylation)**

Les radicaux hydroxyle attaquent les régions de forte densité électronique et s'additionnent sur les liaisons insaturées des composés aromatiques, des alcènes et des alcynes :



- **Transfert d'électron (oxydoréduction)**

Ce phénomène d'oxydation conduit à l'ionisation de la molécule. Ce mécanisme n'a pas d'intérêt que lorsque l'abstraction d'hydrogène et l'addition électrophile sont inhibées par de multiple substitution d'halogène ou un encombrement stérique. Ces réactions génèrent des radicaux organiques, qui par addition de dioxygène donneront des radicaux peroxydes, initiant en retour des réactions en chaîne de dégradation oxydative pour conduire à la minéralisation :



III.3. Photocatalyse Hétérogène (TiO_2 /UV) : Principe et Mécanisme

Cette technique compte parmi les procédés étudiés ces trente dernières années. Le terme photocatalyse désigne l'accélération de la vitesse d'une réaction photo-induite en présence d'un catalyseur. La photocatalyse hétérogène désigne l'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement, donne lieu à des modifications électroniques au niveau de sa structure, engendrant la formation de radicaux responsables de réactions d'oxydoréduction avec différents composés adsorbés à sa surface.

Le photocatalyseur est un semiconducteur présentant une conductivité électrique intermédiaire entre les isolants et les conducteurs (Figure 21). Un semi-conducteur serait isolant à une température de zéro kelvin (zéro absolu), contrairement à un métal. Plusieurs semi-conducteurs tel que : TiO_2 , ZnO , Bi_2O_3 , CeO_2 , $BaTiO_3$, CdS , ZnS ...etc, ont été testés pour la dégradation photochimique des substances chimiques organiques [15,16].

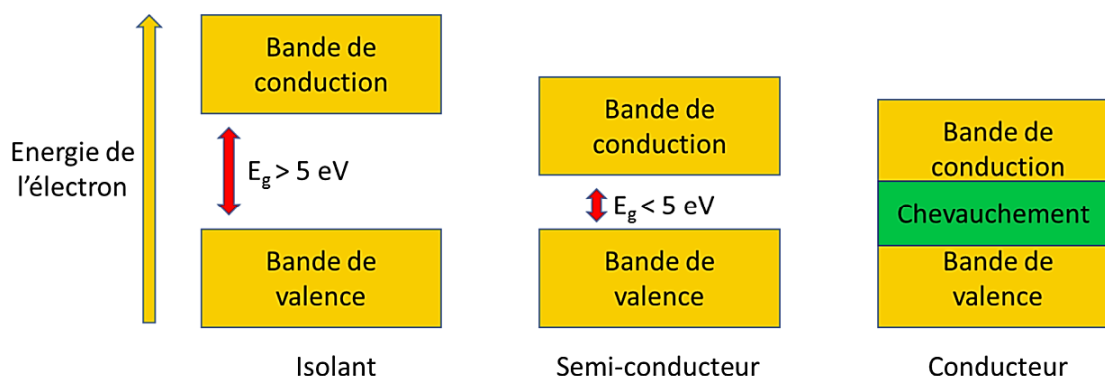


Figure 21 : Diagramme des bandes d'énergie pour un matériau isolant, un matériau semi-conducteur, et un conducteur [75].

La photocatalyse hétérogène est fondée sur l'absorption, par un semi-conducteur, de photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de la bande interdite ($E_c - E_v$), permettant de faire passer des électrons de la bande de valence (E_v), à la bande de conduction (E_c).

Des lacunes électroniques, communément appelées trous (ou « holes », h^+) sont ainsi générées dans la bande de valence, et un système oxydoréducteur est créé. Si leur durée de vie le permet, les électrons peuvent être transférés à des accepteurs d'électron, tandis que les trous peuvent être comblés par des donneurs d'électron. Si les espèces chimiques qui en résultent, réagissent avant que les transferts électroniques inverses aient lieu, des transformations chimiques dites photocatalytiques peuvent ainsi être engendrées (Figure 22).

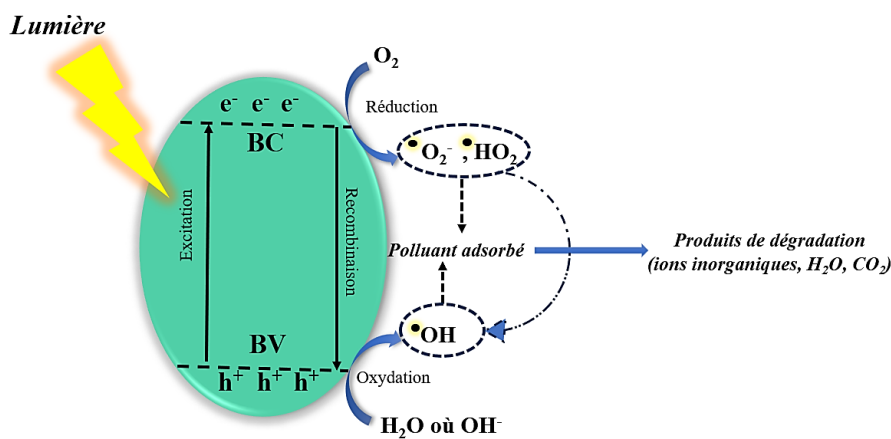
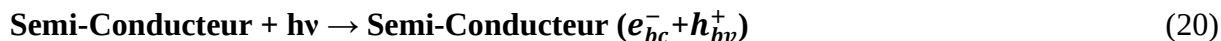


Figure 22 : Schéma du mécanisme de dégradation photocatalytique.

L'accepteur d'électrons le plus probable est la molécule de dioxygène réduite en radical superoxyde ($O_2^{\bullet-}$). L'eau adsorbée à la surface du catalyseur est oxydée en radical $OH^{\bullet}$. Le mécanisme général de la photocatalyse proposé dans la littérature est basé sur la formation des espèces radicalaires très réactives $OH^{\bullet}$ à la surface du catalyseur.

Il y a création d'un trou positif (h^+) au niveau de la bande de valence, due à l'éjection d'un électron (e^-) vers la bande de conduction. Cette étape est très rapide (quelques femtosecondes).



La durée de vie des paires électron-trou (e^-/h^+) est très courte et leur recombinaison est exothermique. Pour que la photocatalyse soit efficace, il faut limiter la recombinaison (h^+/e^-). Ceci est rendu possible par le transfert et le piégeage des charges libres vers des niveaux d'énergie intermédiaires. Ainsi, le piégeage des électrons peut s'effectuer au niveau des sites défectueux du titane ou, des molécules d'oxygène adsorbées dans l'exemple de TiO_2 [76]. Les charges créées migrent donc en surface.

Leur transfert vers des substances adsorbées susceptibles d'accepter ou de donner des électrons. Ce sont ces réactions d'oxydation ou de réduction qui sont intéressantes pour la dépollution de l'eau. Les électrons sont ainsi captés par les atomes de catalyseur de surface, ou par des molécules électrophiles adsorbées. En général, il s'agit du dioxygène, qui forme le radical superoxyde, selon l'équation suivante :



En présence de protons adsorbés, le radical superoxyde peut amener à la formation de peroxyde d'hydrogène [77]. Celui-ci peut réagir en tant qu'oxydant où être décomposé à la surface du catalyseur en radical hydroxyle par scission homolytique :



Les trous (h^+) oxydent certaines espèces susceptibles de donner des électrons comme les molécules d'eau, les ions hydroxydes ou les composés organiques [78] :



A leur tour, les espèces générées ($\text{HO}^{\bullet}, \text{O}_2^{\bullet -}, \text{R}^{\bullet}$) sont très réactives et peuvent oxyder et minéraliser des composés adsorbés à la surface ou proche de la surface du semi-conducteur.

III.4. Les principaux facteurs influençant la photocatalyse

III.4.1. La température

Le système photocatalytique ne nécessite pas l'apport de chaleur du fait qu'il s'agit d'un processus d'activation photonique. La majorité des photo-réactions sont non sensibles aux petites variations de température [79]. Pour des températures comprises entre -40 à 0°C (la désorption des produits est limitante), les espèces ayant réagi restent à la surface du catalyseur, empêchant les réactifs de s'adsorber, ce qui limite les cinétiques. La diminution de la température favorise l'adsorption qui est un phénomène spontanément exothermique. De même pour des températures supérieures à 80°C, l'activité catalytique diminue également car l'adsorption exothermique des produits est défavorisée, par conséquent, la température optimale est généralement comprise entre 20 et 80 °C [80]. De plus il ne faut pas oublier que la dissolution de l'oxygène diminue avec l'augmentation de la température.

III.4.2. Le pH

Selon le pH de la solution la surface du catalyseur peut être chargée positivement, négativement ou neutre. En effet, Le pH pour lequel la charge de surface d'un catalyseur est nulle s'appelle Point de Charge nulle (pH_{pzc}) ou point isoélectrique (PIE). Pour TiO_2 Degussa P25 ce pH_{pzc} est compris approximativement entre 6 et 6,5. En milieu aqueux et à pH acide, la surface de TiO_2 est chargée positivement (TiOH_2^+) ce qui favorise l'adsorption des anions par attraction électrostatique. Alors qu'en milieu basique, la surface est chargée négativement (TiO^-) et attire les cations. Lorsque le pH est proche du pH_{pzc} , TiO_2 possède autant de charge positive que négative et le phénomène d'agrégation et de formation de clusters de TiO_2 est favorisé [81].

III.4.3. Intensité et source de l'irradiation

Il a été démontré que la vitesse des réactions photocatalytiques est proportionnelle au flux lumineux [82]. A de faibles intensités lumineuses, la vitesse initiale augmente linéairement avec le flux photonique (premier ordre). En revanche, au-delà d'une certaine valeur, la vitesse évolue selon une loi d'ordre compris entre 0 et 1, et en général évolue en fonction de la racine carrée du flux Φ . L'augmentation du flux photonique n'induit plus une augmentation dans la vitesse de dégradation mais ceci va favoriser la recombinaison des paires électrons-trous. Il existe deux types de sources lumineuses : naturelles (radiation solaire) ou artificielle (lampe). En général, toutes les études menées sur la photocatalyse utilisent une source lumineuse artificielle, car il est possible de contrôler l'intensité du flux lumineux reçu par les sites réactifs et par le photocatalyseur.

Il n'est pas nécessaire de travailler avec une source lumineuse très puissante car le processus est limité par le transfert de matière à la surface du catalyseur. La Figure 23 montre que la vitesse de réaction (r) varie en fonction de l'intensité de la lumière (I) d'excitation. En effet à faibles valeurs de I , la loi est linéaire, alors qu'à moyennes valeurs, r est en fonction de $I^{0,5}$. Par contre à des intensités importantes, la vitesse de réaction est indépendante de I .

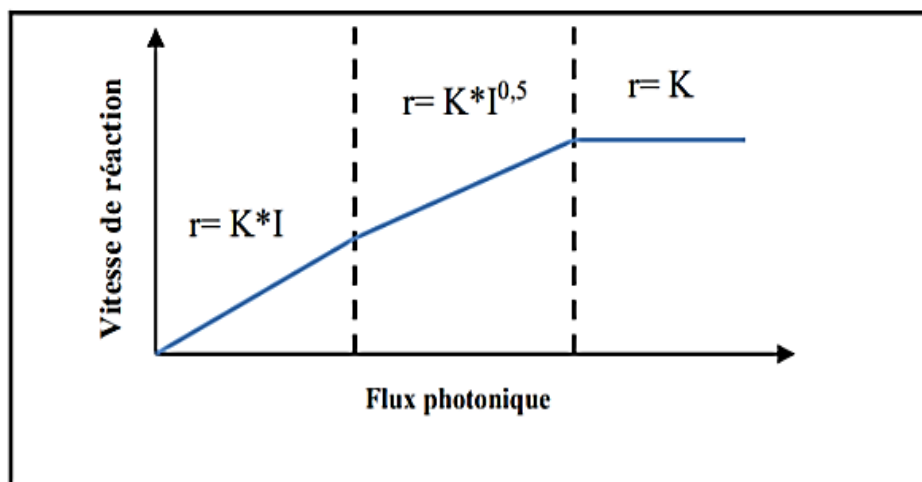


Figure 23 : La vitesse de réaction (r).

III.4.4. Effet de la concentration initiale du polluant

Des investigations ont reporté la dépendance de la vitesse de réaction photocatalytique avec la concentration des contaminants présents dans l'eau.

En appliquant la loi de L-H, la vitesse de dégradation est proportionnelle à la concentration des polluants $r = k_{app} \times C$ (cinétique d'ordre 1) jusqu'à une certaine valeur puis en devient indépendante et constante $r = k$ (cinétique d'ordre 0). Cet effet s'explique par le fait que l'augmentation de la concentration initiale des polluants va entraîner une saturation de la surface de catalyseur.

III.5. Aspect cinétique

Le mécanisme réactionnel de la photocatalyse en milieu liquide est caractérisé par deux processus : l'un physique et l'autre chimique. Le processus physique comporte le transport jusqu'à l'interface solide/liquide où la transformation aura lieu. Les 5 étapes décrivant la cinétique [83] :

- 1- Diffusion de la matière polluante du liquide jusqu'à l'interface du catalyseur (Adsorption sur le catalyseur) ;
- 2- Absorption de la lumière, Séparation de la paire électron-trou (migration vers la surface du matériau) ;

- 3- Réactions d'oxydoréductions en surface ;
- 4- Désorption du produit de la réaction ;
- 5- Diffusion du produit vers le milieu liquide (dans la phase homogène).

Les étapes de la dégradation photocatalytique d'un polluant organique peuvent donc être représentées de manière globale par la figure 24.

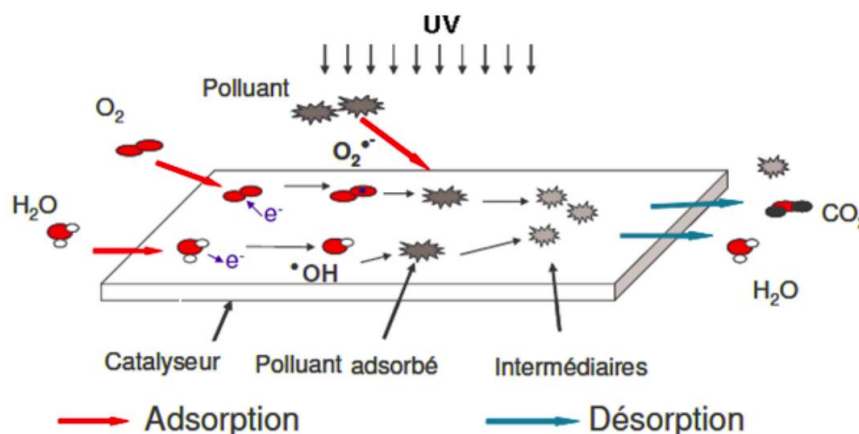


Figure 24 : Schéma global représentant les étapes de la dégradation photocatalytique.

L'adsorption est une étape très importante durant la dégradation photocatalytique, le polluant doit s'adsorber sur le semi-conducteur pour se dégrader. Il existe deux types d'adsorption physique et chimique qui sont déjà détaillés dans le chapitre II (section II.2). Globalement une réaction photocatalytique peut être décrite comme une réaction d'oxydoréduction catalysée par un matériau semi-conducteur excité, à la surface duquel sont adsorbés les réactifs.

III.6. Les catalyseurs utilisés

Plusieurs oxydes ou sulfures semi-conducteurs ont une large bande interdite (E_g) suffisante pour permettre le processus photocatalytique comme TiO_2 , ZnO , CdS , ZnS , WO_3 , SrTiO_3 , Fe_2O_3 , BiPO_4 , Bi_2O_3 , SnO_2 , et CeO_2 [15,16].

La Figure 25 présente la position des bandes interdites de quelques semi-conducteurs par rapport aux potentiels redox des couples $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ et $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ responsables de la formation des espèces radicalaires oxydantes. Pour mieux choisir le matériau le plus convenable pour la photocatalyse, il faut bien situer le couple accepteur/donneur d'électron par rapport à la bande de valence/conduction du semi-conducteur.

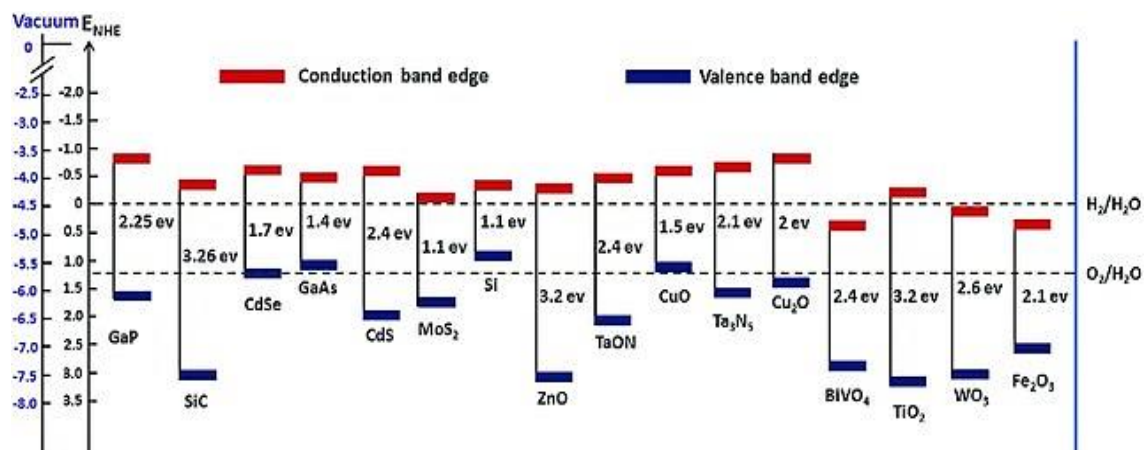


Figure 25 : Positions des bandes de valence et de conduction pour différents semi-conducteurs en redox.

La capacité d'un semi-conducteur à subir le transfert d'un électron photoinduit vers un substrat adsorbé est gouvernée par la position des bandes d'énergie du semi-conducteur et du potentiel redox de l'adsorbat. Afin de réduire une espèce chimique, la bande de conduction (CB) du semi-conducteur doit être plus négative que le potentiel redox de l'espèce chimique. A l'inverse, pour oxyder une espèce adsorbée, le potentiel de la bande de valence (BV) du semi-conducteur doit être plus positif que le potentiel redox de l'adsorbat [72].

III.6.1. Le semi-conducteur dioxyde de titane (TiO₂)

Le dioxyde de titane est le semi-conducteur le plus intéressant : il est le plus inerte, non toxique, bon marché et peu sensible aux phénomènes de corrosion photochimique. Il est souvent utilisé pour des applications environnementales d'autres domaines tels que la production de dihydrogène, les médicaments, la peinture industrielle, l'élimination de microorganismes, les produits alimentaires. Ceci est grâce à son abondance, sa stabilité chimique qui le rend faiblement toxique ainsi que ses propriétés physico-chimiques, son inertie chimique et biologique et sa photostabilité dans l'air et dans l'eau [82].

D'un point de vue cristallographique, le TiO₂ est disponible sous 3 formes différentes : anatase, brookite et rutile. Les deux premières formes cristallographiques sont métastables et peuvent se transformer en rutile par échauffement à 400-1200 °C [84], dont les principales phases utilisées en photocatalyse sont l'anatase et le rutile (figure 26), la première (anatase) étant la plus active photocatalytiquement. Pour la forme anatase, le potentiel redox élevé de la bande de valence ($+ 3,2 \text{ V/NHE} > E_{(\text{OH}^\bullet/\text{OH}_2)} > E_{(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2)}$) favorise les transferts d'électrons des substances adsorbées vers le semi-conducteur (oxydation) et le potentiel de la bande de conduction légèrement négatif ($- 0,1 \text{ V/NHE} < E_{(\text{H}^+/\text{H}_2)} < E_{(\text{O}_2/\text{HO}_2^\bullet)}$) permet de réduire les protons ou l'oxygène.

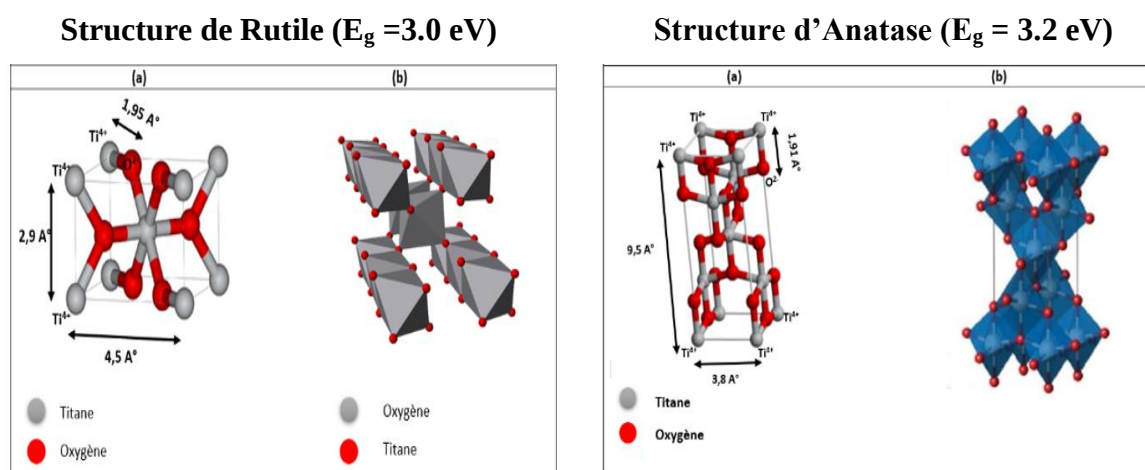


Figure 26 : Schéma de tailles de TiO_2 sous ses formes anatase et rutile.

La structure cristalline du TiO_2 se compose d'une unité de base qui est un octaèdre de formule TiO_6^{2-} avec un atome de titane en son centre. Sous sa forme anatase, il est activé par le rayonnement UV ($\lambda = 388$ nm). Le rutile et l'anatase sont deux formes cristallines du dioxyde de titane (TiO_2) qui appartiennent au même système cristallin, à savoir le système quadratique (groupe d'espace $P42/mnm$). Dans ce système, les axes de cristallographie sont perpendiculaires les uns aux autres et les angles entre eux sont égaux à 90 degrés. Cela signifie que les cristaux de rutile et d'anatase ont des propriétés structurales similaires, mais ils diffèrent dans leur arrangement atomique et symétrie interne, ce qui entraîne des variations dans leurs propriétés physiques et chimiques, ce qui influence leurs structures électroniques. En effet, la largeur de la bande interdite du rutile est de 3.0 eV et celle de l'anatase est de 3.2 eV (Tableau 4).

Tableau 4 : Caractéristiques de TiO_2 .

Nom	Dioxyde de Titane	
Formule Chimique	TiO_2	
Masse molaire g/mol	79,890	
Phase cristalline	Rutile	Anatase
Couleurs	Moins blanc	Plus blanc
Texture	Plus rêche	Plus lisse
Système cristallin	Quadratique	Quadratique
Forme cristallin	Tétragonal	Tétragonal
Bande interdite	3.0	3.2
Densité (g/cm^3)	4.27	3.83
Volume d'espace par unité TiO_2 ($\text{\AA}^3$)	31,0	34,1
Opacité	Plus opacifiant	Moins opacifiant
Stabilité	Photos table	Réactif à la lumière

*conditions standard (1 bar, 0°C)

Il est alors possible, à partir de ces valeurs, de calculer la longueur d'onde maximale d'excitation du semiconducteur via la relation de Planck (Equation 28).

$$E_{g, \text{Photon}} (J) = h \nu = h C / \lambda \quad (28)$$

Où, h est la constante de planck ($6,626 \cdot 10^{-34}$ J.s), C est la vitesse de la lumière ($2,998 \cdot 10^8$ m.s $^{-1}$), et λ (m) est la longueur d'onde maximale d'excitation. Soit $\lambda = 388$ nm pour l'anatase et $\lambda = 413$ nm pour le rutile et ν (s $^{-1}$) la fréquence de la radiation.

L'inconvénient principal du dioxyde de titane pour les applications photocatalytiques est l'énergie assez large de son gap. En effet, cela nécessite un rayonnement ultraviolet (UV) pour exciter les électrons de la bande de valence (VB) à la bande de conduction (CB). Cependant, la lumière solaire n'est composée que d'environ 8% de lumière UV. Ainsi, la plupart des efforts récents sont consacrés à améliorer sa performance photocatalytique en augmentant l'absorption de la lumière visible par la modification de surface du catalyseur.

III.6.2. Le semi-conducteur oxyde de zinc (ZnO)

L'Oxyde de Zinc (ZnO), connu sous le nom de Zincite à l'état naturel, est un semiconducteur du groupe *II – VI*. On le trouve sous forme de cristaux hexagonaux blancs ou de poudres blanches. Il offre plusieurs avantages tels que son faible coût, sa non-toxicité, sa biocompatibilité et la relative abondance du zinc. C'est un semi-conducteur dégénéré de *type n* avec une bande interdite de gap direct de 3,3 eV. Sa masse moléculaire est 81,389 g/mol, sa masse volumique est 5.606 g/cm 3 à 20 C° et son point de fusion est 1975 C°[85]. Il se cristallise en trois phases cristallographiques différentes [86]: la phase (a) (Wurtzite), la phase (b) (Zinc blende), et la phase (c) (Rock Salt), ces structures sont représentées sur la Figure 27.

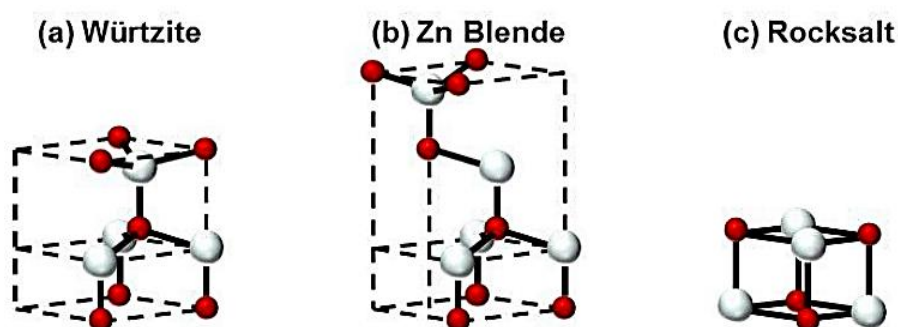


Figure 27 : Schéma de tailles de ZnO sous ses formes [86].

La structure hexagonale wurtzite est thermodynamiquement stable à température ambiante par rapport au rock salt et zinc blende. La structure zinc blende (cubique) est observée lorsque ZnO est déposé sur certains substrats de symétrie cubique.

Alors que la structure rock salt (*type NaCl*) est obtenue lorsqu'une pression hydrostatique très élevée (10 – 15 GPa) est appliquée sur la structure wurtzite [87].

La conductivité de type n de ce matériau est causée par ses défauts intrinsèques (les interstitiels du zinc ou les lacunes d'oxygène). Cependant, la nature intrinsèque de cette conductivité fait l'objet de controverses, des calculs théoriques ayant montré que les lacunes d'oxygène dans ZnO constituent des donneurs profonds et non pas des donneurs superficiels [88,89].

Les propriétés optiques de ZnO dépendent des conditions de son élaboration. En règle générale, il est caractérisé par une forte transparence dans le visible et proche infrarouge due à sa large bande interdite. Le bord d'absorption de ZnO est dans le proche ultraviolet à une énergie d'environ 3,37 eV (soit une longueur d'onde de 368 nm).

Des études sont effectuées sur ZnO montrent que son efficacité photocatalytique dépend de la technique et des conditions de sa préparation [90]. Elle dépend essentiellement de la forme du matériau (poudre ou couche mince), de ses propriétés optoélectroniques et de ses défauts. Les principaux défauts dans ZnO sont des lacunes d'oxygène ou des atomes de zinc en position interstitielle, des dislocations du réseau cristallin ou des joints de grains. Une mobilité électronique de 200 à 300 cm²/(V.s) et une durée de vie supérieur à 10 ns à basse température [30], favorisent l'efficacité du transfert des charges à la surface de ZnO et par conséquent son efficacité photocatalytique qui peut, dans certains cas, dépasser celle de TiO₂ [91]. Cependant, comme pour tous les matériaux photocatalyseurs, l'efficacité de ZnO restera toujours limitée par la recombinaison des porteurs de charge. Son renfort par des nanoparticules métalliques s'avère être la solution afin d'améliorer ses performances photocatalytiques.

Cependant, comme pour tous les matériaux photocatalyseurs, l'efficacité de ZnO restera toujours limitée par la recombinaison des porteurs de charge. Son renfort par des nanoparticules métalliques s'avère être la solution afin d'améliorer ses performances photocatalytiques.

III.6.3. Les verres semi-conducteurs

Les verres synthétisés sont des verres produits artificiellement à partir de matières premières sélectionnées, dans des conditions contrôlées, pour obtenir des propriétés spécifiques. Contrairement aux verres naturels, qui sont formés par des processus géologiques. Ils peuvent être fabriqués à partir de différentes matières premières telles que le silicium, l'aluminium, le bore, le phosphore, le germanium, le lithium, ...etc.

Les matières premières sont généralement combinées dans des proportions spécifiques pour produire des verres avec des propriétés spécifiques telles que la transparence, la résistance aux chocs, la résistance à la corrosion, la conductivité thermique ou électrique, ...etc.

La synthèse des verres implique généralement un processus de fusion, dans lequel les matières premières sont fondues à des températures élevées, puis refroidies rapidement pour former un solide amorphe. Le processus de refroidissement rapide est crucial pour éviter la cristallisation, qui altérerait les propriétés amorphes du matériau.

Les verres semi-conducteurs, quant à eux, sont des matériaux qui possèdent des propriétés électriques intermédiaires entre les conducteurs et les isolants, et qui contiennent des impuretés qui leur confèrent des niveaux d'énergie spécifiques. Ces niveaux d'énergie peuvent être utilisés pour absorber la lumière et produire des électrons/trous. Les verres sont très utiles en photocatalyse, où ils sont dopés avec des éléments tels que le TiO_2 et le ZnO pour créer des matériaux semi-conducteurs. Le TiO_2 et le ZnO sont des éléments couramment utilisés pour le dopage en raison de ses capacités à absorber la lumière et à catalyser des réactions chimiques, et qui sont largement utilisés en photocatalyse pour décomposer les polluants organiques en utilisant la lumière du soleil ou une source lumineuse artificielle.

En résumé, les verres semi-conducteurs sont des matériaux importants dans la photocatalyse en raison de leur capacité à absorber la lumière et à produire des électrons/trous, ce qui peut être utilisé pour catalyser des réactions chimiques.

III.7. Améliorations des propriétés photocatalytique

Beaucoup de travaux visent à comprendre et à modifier les propriétés optiques du TiO_2 , en particulier pour améliorer l'absorption de la lumière visible. Cependant, les propriétés d'absorption optique peuvent ainsi être influencées par les surfaces du catalyseur.

III.7.1. Utilisation d'un sensibilisateur

L'utilisation d'un sensibilisateur exploite les propriétés d'absorption optique de molécules (colorants organiques, complexes métalliques) adsorbés à la surface de catalyseur. Ces molécules passent dans un état excité par absorption de la lumière visible et il en résulte un transfert de charge vers le catalyseur. Ces charges agissent ensuite comme des charges propres au catalyseur et participent aux réactions de surface. La régénération du sensibilisateur est assurée par des donneurs d'électrons dans le milieu, comme l'isopropanol.

Cette méthode présente cependant l'inconvénient d'être sensible à la compétition d'adsorption en surface entre le sensibilisateur et les molécules à dégrader. Le sensibilisateur peut également être affecté par le processus photocatalytique.

III.7.2. Dopage

Le dopage implique l'inclusion ou la substitution d'un atome étranger dans le réseau d'un semi-conducteur par exemple (TiO_2) de manière à induire de nouveaux états électroniques et de nouvelles transitions optiques non observées dans le TiO_2 pur dans le but d'élargir sa gamme spectrale d'absorption vers le domaine du visible. Il existe beaucoup d'ambiguïté dans la littérature en ce qui concerne les détails au niveau atomique du dopage (par exemple, substitutif ou interstitiel). Le dopage non métallique et le co-dopage de l'azote, des halogènes, du soufre, du bore ou du carbone sont également des méthodes efficaces pour modifier la bande interdite.

III.7.2.1. Dopage par les anions et les cations non métalliques

De nombreux travaux portent sur le dopage par anion et cation non métalliques en utilisant des éléments tels que S, C, N, F, Cl, Br. dans le cas de dopage cationique les ions O^{2-} sont remplacés par des atomes non métalliques, tandis que dans le cas de dopage anionique l'ion Ti^{4+} se remplace par des atomes non métalliques. En effet, si les ions insérés dans la maille sont à l'origine d'une absorption accrue dans le visible, ils pourront également jouer le rôle de centre de recombinaison des paires électron-trou, ce que confirment les résultats de la littérature. Plusieurs travaux indiquent que le dopage de TiO_2 par les non métaux, tel que N, S, C, I, Br et Cl diminue l'énergie de la bande interdite et permet encore un déplacement de la bande d'absorption vers la gamme spectrale du visible [92–98].

III.7.2.2. Dopage par le carbone dérivé de la biomasse : Bio-Nanocomposite

Le carbone dérivé de la biomasse est un matériau de support attractif en raison de sa durabilité et de son faible coût. Les nanoparticules à base de biomasse possèdent également des groupes fonctionnels accordables, une grande stabilité chimique et thermique, et une conductivité électrique élevée, ce qui peut améliorer la performance des photocatalyseurs.

Le TiO_2 dopé par la biomasse peut être développé en utilisant diverses méthodes physiques, chimiques et thermiques [99]. Par conséquent, l'incorporation de carbone dérivé de la biomasse est une approche simple qui réduit efficacement la bande interdite du TiO_2 . Cette approche permet également de relever le défi de la courte durée de vie de l'état excité des points quantiques de carbone et démontre d'excellentes performances catalytiques sous exposition à la lumière [15,19,20].

L'incorporation de carbone dérivé de la biomasse facilite le transfert de charges de la structure du TiO_2 à la surface de la réaction d'oxydation, améliorant ainsi la conductivité du semi-conducteur [100,101].

Ce qui est remarquable, c'est que le carbone, comparé à d'autres matériaux hybrides, peut être dérivé de sources respectueuses de l'environnement telles que les déchets agricoles. Il présente les avantages de la stabilité et de la rentabilité, s'alignant parfaitement sur les principes du recyclage des déchets et du développement durable. En outre, le carbone a une capacité remarquable à adsorber les polluants organiques, ce qui en fait une condition préalable essentielle à une décomposition efficace des polluants.

À ce jour, plusieurs matériaux carbonés, notamment le charbon de bois, le biochar et la biomasse [18,102], ont été exploités pour le développement de matériaux hybrides à base de carbone-TiO₂. Ceci a permis d'améliorer leurs performances et efficacité photocatalytique grâce à leurs surfaces spécifiques étendues et leurs conductivités accrues [103,104].

Les bio-nanocomposites Biomasse-TiO₂ ont été utilisés pour la photodégradation de plusieurs polluants difficiles à dégrader à la fois en phase gaz et en phase aqueuse principalement pour les colorants et les composés phénoliques ou pharmaceutique.

Ils peuvent aussi être utilisés dans le domaine biologique pour l'inactivation des micro-organismes ou dans le domaine de l'énergie pour la production d'hydrogène ou bien la conversion de CO₂.

La figure 28 regroupe les principaux domaines d'application de cette famille de nanocomposite.

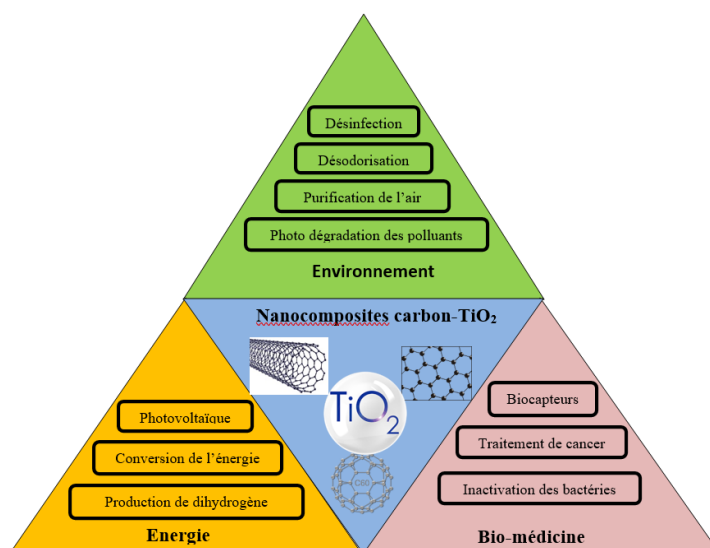


Figure 28 : Domaines d'applications des nanocomposites Carbone-TiO₂.

III.8. Les Sources lumineuses

Il existe différents types de sources lumineuses dont le spectre d'émission, la puissance et la géométrie sont variables. Ceci permet de choisir la source la mieux adaptée à la réaction considérée. Les sources lumineuses les plus utilisées en photocatalyse sont :

- La lumière solaire (naturelle) ;
- La lumière créée par des lampes (artificielles).

III.8.1. Lumière solaire

La Terre reçoit une quantité d'énergie solaire d'environ $1,7 \times 10^{14}$ kilowatts, équivalant à $1,5 \times 10^{18}$ kilowattheures par an. Les radiations extraterrestres, avec une intensité de 1367 W/m^2 et une plage de longueurs d'onde de 200 nm à 50000 nm, subissent des modifications entre 280 nm et 4000 nm lorsqu'elles atteignent la surface terrestre en raison de l'absorption par divers composants atmosphériques tels que l'ozone, l'oxygène, le dioxyde de carbone, les aérosols, les nuages, et d'autres flux. Le rayonnement solaire parvenant au sol sans être absorbé ou dispersé est désigné comme le faisceau de radiation directe, tandis que celui qui atteint le sol après dispersion est un rayonnement diffus. La somme de ces deux est désignée comme le rayonnement global.

La lumière solaire est en effet composée de toutes sortes de rayonnements de couleurs différentes, caractérisées par leur gamme de longueur d'onde. Les photons, grains de lumière qui composent ce rayonnement électromagnétique, sont porteurs d'une énergie qui est reliée à leur longueur d'onde par la relation (Figure 29) :

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (29)$$

Où h est la constante de Planck, ν la fréquence, C la vitesse de la lumière et λ la longueur d'onde.

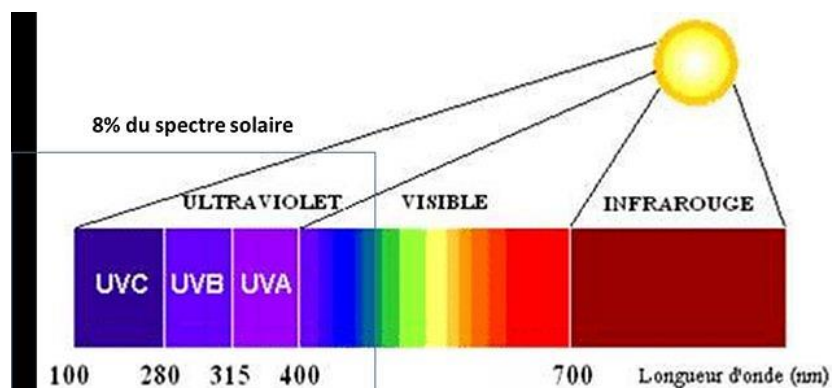


Figure 29 : Spectre solaire.

III.8.2. La lumière artificielle

La source de lumière est un facteur très important dans le fonctionnement du réacteur photochimique. Les lampes permettent la génération de radiations dans des domaines de longueur d'onde différentes.

Le choix d'une lampe se fait suivant l'énergie de réaction requise dans le processus. Il existe plusieurs types de source de radiation :

- Les lampes à vapeur de mercure haute pression dont le spectre d'émission présente un maximum à 365,5 nm. La double enveloppe centrale qui maintient la lampe, ne laisse passer que les longueurs d'onde supérieures à 290 nm.
- Lampes à arc au xénon : Elles émettent une lumière blanche continue qui couvre une gamme étendue de longueurs d'onde, y compris les UV et la lumière visible. Elles sont souvent utilisées quand la distribution spectrale de la lumière est cruciale pour la réaction.
- LEDs (diodes électroluminescentes) : Les LEDs peuvent être adaptées pour émettre une lumière spécifique à une longueur d'onde, ce qui les rend idéales pour des réactions nécessitant une activation précise. Elles sont également écoénergétiques et ont une durée de vie plus longue que certaines autres sources lumineuses.
- Lampes LED UV : Des lampes LED spécifiques émettant dans l'ultraviolet peuvent être utilisées pour des réactions photochimiques nécessitant une énergie UV élevée.
- Lampes à halogénures métalliques : Ces lampes produisent une lumière intense dans le spectre visible et parfois dans l'UV. Elles sont utilisées dans diverses applications, y compris les réacteurs photochimiques.
- Les lampes à incandescence composée d'un mince filament d'alliage de tungstène qui est à l'intérieur d'une ampoule de verre, contenant un gaz chimiquement inerte sous une basse pression (azote, argon, krypton).

III.9. Couplage de procédé photocatalytique-traitement biologique

III.9.1. Intérêt du couplage

Les procédés d'oxydation avancée (POAs) sont considérés comme des méthodes très prometteuses pour l'assainissement des eaux de surface et des eaux usées contenant des polluants organiques non biodégradables. Même en utilisant la lumière naturelle du soleil, les coûts d'exploitation de ces procédés pour l'oxydation totale des composés organiques dangereux ou non biodégradables restent relativement élevés par rapport à ceux des traitements biologiques, qui sont actuellement les moins chers et les plus respectueux de l'environnement. La vitesse et l'efficacité d'une réaction photocatalytique dépendent d'un certain nombre de facteurs régissant sa cinétique, qui ont déjà été mentionnés et détaillés au chapitre III (section III.4).

En fait, les rejets se classe en 3 catégories : biodégradable, difficilement ou non biodégradable.

- **Les rejets biodégradables** : se composent de molécules non toxiques présentant une formule chimique peu complexe, ce qui les rend aptes à être traités directement par des processus biologiques. Cette approche revêt un intérêt économique notable, étant donné que les coûts opérationnels des processus biologiques sont considérablement plus bas.

- **Les rejets difficilement ou non biodégradables** : deux alternatives sont envisageables, chacune étant choisie en fonction des caractéristiques spécifiques des eaux contaminées. Pour les eaux présentant un niveau élevé de matière organique, il est possible de les orienter d'abord vers un pré-traitement biologique afin d'éliminer tous les composés biodégradables, avant de passer éventuellement à un procédé d'oxydation.

Au cours de cette deuxième étape, les rejets bio-récalcitrants peuvent être entièrement minéralisés ou oxydés en sous-produits plus petits, rendant ces derniers plus facilement biodégradables et permettant leur recyclage dans un processus biologique pour finaliser le traitement.

Dans la deuxième alternative, l'utilisation des POAs comme prétraitement pourrait conduire à la formation de sous-produits probablement moins toxiques et plus biodégradables que le polluant initial permettant un post-traitement biologique.

Ainsi, afin de coupler efficacement le processus photocatalytique en amont avec un processus biologique en aval, il est crucial de déterminer l'évolution de la biodégradabilité en fonction de la réaction de dégradation. Ce couplage émerge comme une alternative prometteuse, fréquemment évoquée au cours des dernières années.

III.9.2. Traitement biologique

Le traitement biologique est l'une des méthodes de traitement les plus économiques par rapport aux autres procédés physiques et chimiques. Il présente l'avantage de réduire les coûts de traitement sans pollution secondaire. Il comprend la biosorption et la biodégradation en traitement aérobie ou anaérobie, à l'aide de micro-organismes tels que les bactéries, les champignons, les levures, les boues activées, les algues ou les enzymes.

Le traitement biologique des eaux usées, des eaux souterraines et des déchets dangereux est souvent l'alternative la plus économique aux autres options de traitement. La capacité d'un composé à subir une dégradation biologique dépend de divers facteurs, tels que la concentration, la structure chimique, le pH ou la présence de composés inhibiteurs.

III.9.2.1. Traitement aérobie

Le processus biologique aérobie implique l'utilisation de l'oxygène libre ou dissous par les micro-organismes (aérobies) dans la conversion des déchets organiques en H₂O et en CO₂. Lorsqu'une culture de micro-organismes hétérotrophes aérobies est placée dans un environnement contenant une source de matière organique, les micro-organismes dégradent et éliminent cette matière. Une fraction de la matière organique éliminée est utilisée pour la synthèse de nouveaux micro-organismes, ce qui entraîne une augmentation de la biomasse. La matière restante est oxydée en dioxyde de carbone, en eau et en matières inertes solubles, fournissant l'énergie nécessaire à la synthèse, au métabolisme et au maintien des fonctions vitales des micro-organismes.

Une fois que la source externe de matière organique est épuisée, les micro-organismes entament une respiration endogène, au cours de laquelle la matière cellulaire est oxydée pour satisfaire les besoins énergétiques nécessaires au maintien de la vie. Si ces conditions sont maintenues pendant une période prolongée, la quantité totale de biomasse sera considérablement réduite, et la matière restante existera dans un état de faible énergie et pourra être considérée comme biologiquement stable et apte à être éliminée dans l'environnement. Le processus aérobie, comme mentionné, consiste en deux étapes : l'oxydation directe de la matière biodégradable et la respiration endogène, au cours de laquelle la matière cellulaire est oxydée. Ces processus peuvent être illustrés par les réactions suivantes :



La réaction 30 décrit l'oxydation de la matière organique en matière cellulaire, qui est la réaction prédominante dans les systèmes aérobie. Le processus décrit dans la réaction 31 est un processus typique de respiration endogène dans lequel la matière cellulaire est ensuite oxydée, produisant des boues digérées. Le principal inconvénient du traitement aérobie est la production de boues. Celles-ci contribuent fortement à la contamination de l'environnement et constituent un point important à résoudre dans les processus de traitement aérobie.

III.9.2.2. Traitement anaérobie

Le traitement anaérobie est un processus biologique par lequel la matière organique est dégradée en l'absence d'oxygène et en présence de micro-organismes anaérobies. Le biogaz, principalement composé de méthane (CH₄) et de dioxyde de carbone (CO₂), est produit à la suite de la digestion de la matière organique, et ce biogaz produit peut être utilisé pour la production d'électricité.

Le traitement anaérobie présente l'avantage de nécessiter moins d'énergie (pas d'aération expansive) et de produire moins de boues que le traitement aérobie. Les boues obtenues sont également assez bien stabilisées et conviennent généralement à la mise en décharge directe ou à l'épandage sur les terres agricoles. En outre, le méthane obtenu est combustible et peut être exploité en le convertissant en énergie thermique ou mécanique.

III.10. Régénération de photocatalyseurs

La recherche d'une méthode de régénération appropriée pour récupérer l'activité photocatalytique initiale d'une application spécifique est un défi majeur à relever. Il existe différentes méthodes de régénération pour les photocatalyseurs, et quelques-unes d'entre elles sont mentionnées ci-dessous :

- La régénération thermique est obtenue en chauffant à des températures suffisamment élevées pour décomposer les intermédiaires [72].
- Régénération photocatalytique par illumination UV simultanée et exposition à l'air humidifié [105].
- L'exposition à l'air humidifié. Cependant, étant donné que les intermédiaires de surface conduisant la perte d'activité sont probablement récalcitrants à la régénération photocatalytique, elle nécessite des temps plus longs que la régénération thermique [106].
- L'écoulement d'air humide sur le catalyseur [106].
- Lavage avec des solutions alcalines, par exemple NaOH ou NH_4OH [107].
- Méthode d'échange d'ions par voie mécanique et chimique douce : L'activité du photocatalyseur nano-ZnO en suspension peut être régénérée et aucun polluant n'est produit au cours du processus [108].
- Oxydation avec H_2O_2 combinée ou non à une irradiation UV [108].
- Lavage par l'eau bidistillée plusieurs fois (S.Ajebli et,al).

III.11. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons mis en relief l'intérêt des procédés d'oxydations avancées, en particulier la photocatalyse hétérogène en tant que technologie prometteuse pour éliminer les polluants organiques persistants. La photocatalyse hétérogène, exploitant efficacement les radicaux hydroxyles générés par des catalyseurs purs, modifiés ou dopés, offre une solution robuste et polyvalente. En raison des coûts élevés associés au de traitement photocatalytique, l'idée d'une combinaison avec un traitement biologique a été suggérée. Cette approche constitue une stratégie équilibrée visant à maximiser l'efficacité tout en minimisant les coûts.

Partie II. Approche méthodologique, **Techniques expérimentales et théoriques**

Chapitre IV. Dispositifs expérimentaux, synthèses et caractérisation des matériaux élaborés

Le chapitre IV, a pour objectif de fournir un aperçu détaillé sur les méthodes de synthèse des matériaux tels que le charbon activé chimiquement par l'acide phosphorique (CA), le bio-composite de charbon actif encapsulées dans l'alginate de sodium sous forme de billes (CA-(Na-Alg)), le Bio-nanocomposite synthétisé à partir des rafles de maïs et le TiO₂ (Bio-TiO₂) et le verre semi-conducteur de composition ZnOP, Ainsi que les montages expérimentaux utilisées pour l'adsorption, la photocatalyse et le traitement biologique. Il décrit également les techniques de caractérisation des matériaux préparés, les différentes méthodes analytiques et leurs applications et leur méthode de réutilisation.

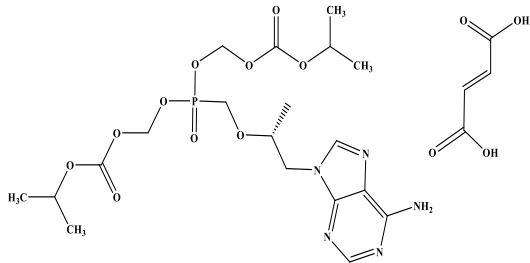
IV.1. Matériels et dispositif expérimentales

IV.1.1. Polluant étudié

Au cours de ce travail, l'élimination, la dégradation et la minéralisation de *Tenofovir Disoproxil Fumarate* (TDF) a été suivie. Le TDF est un médicament antirétroviral appartenant à la classe des analogues nucléotidiques. Il est largement consommé partout dans le monde pour le traitement de VIH. Ceci augmente le risque de le retrouver dans les rejets. Il présente une grande masse molaire de 635,51g/mol avec différents hétéroatomes, P, O, N. Il est aussi un phosphonate, comportant un phosphore au degré III, capable de réduire divers oxydants. Sa formule chimique est C₂₃H₃₄N₅O₁₄P.

Le Tableau 5 présente la structure et certaines de ces caractéristiques physico-chimiques.

Tableau 5 : Polluant étudié, sa structure et ses caractéristiques physico-chimiques.

Polluant	Structure	Caractéristiques
<i>Tenofovir Disoproxil Fumarate</i> (TDF)		Masse molaire : 635.51 g/mol pKa₁ = 2.07; pKa₂ = 3.81; pKa₃ = 7.47 à 25 °C Solubilité dans l'eau : 13.4 mg/ml λ_{Max}: 260 nm

IV.1.2. Réactifs, étalons et solvants

Le Tableau 6 présentes les différents réactifs employés lors de ce travail.

Tableau 6 : Les différents produits employés dans ce travail.

Réactifs	Masse molaire (g/mol)	Propriétés
Synthèse de charbon actif sous forme poudre/Billes		
H ₃ PO ₄	97,994	85 % en poids
HCl	36,46	37 % en poids
NaOH	39,997	99,0 % en poids
Alginate de sodium	-	Poudre colorée de couleur crème à brun jaunâtre pâle
CaCl ₂	110,98	Cristaux très hygroscopiques
NaNO ₃	84,994	Cristaux incolores
Synthèse de Bio-TiO₂		
TiO ₂ - P25	79,866	Poudre cristalline incolore à blanche.
Ethanol	46,068	Liquide incolore
Synthèse de verre		
Bi ₂ O ₃	465,959	Cristaux jaunes poudre
NbO ₅	265,809	Poudre cristalline
Zn (NO ₃), 6 H ₂ O	297.497	Cristaux incolores inodores
(NH ₄) ₂ HPO ₄	132,056	Cristaux incolores à l'état pur, blanc à gris
Traitement Biologique		
Boues activées	Les boues activées provenant d'une station d'épuration (Ain el Ouda) ont été utilisées telles quelles.	
FeCl ₃	162,2	Hexa-hydrate : solide jaune / en solution : marron
MgSO ₄ - 7H ₂ O	246.5	Cristaux blancs ou poudre, de goût amer et salé
CaCl ₂	110,984	Cristaux très hygroscopiques, incolores
NH ₄ Cl	53,491	Solide blanc
Na ₂ HPO ₄	41,958	Cristaux blancs
KH ₂ PO ₄	136,085	Cristaux blancs

IV.1.3. Support utilisé à base de déchet agricole

Les rafles de maïs étudiés ont été collectés à Sefrou, une région située dans le Moyen Atlas du Maroc en octobre 2019 (Figure 31). Après avoir consommé les grains de maïs, la population jette les épis dans les poubelles et leurs présence engendrant une pollution (Figure 30).

**Figure 30** : Les rafles de maïs.

Les rafles de maïs est le rachis (axe) de l'épi de maïs, inflorescence femelle du maïs sur lequel sont implantés les épillets femelles qui se transforment en grains lors de la maturation de la plante. Ils se composent de trois parties : la périphérie et la moelle, qui forment la partie légère et la ceinture ligneuse qui est la partie dure de la rafle.

Une structure moyenne standard des rafles de maïs est composée de 40-45% de cellulose, 31-39 % d'hémicellulose et 14-18 % de lignine [109,110].

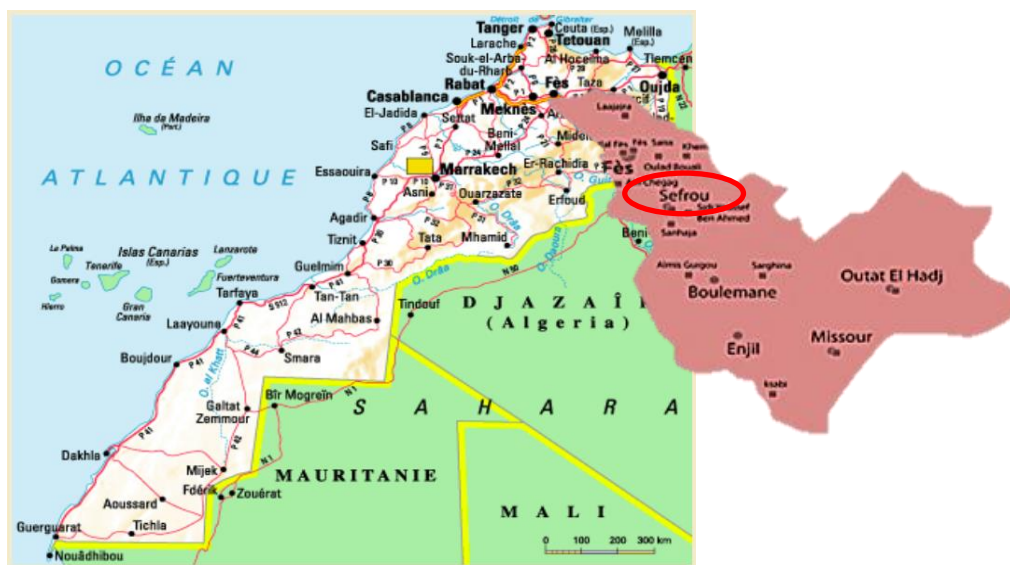


Figure 31 : Carte du Maroc - Moyen d'atlas - SEFROU.

IV.2. Synthèse des matériaux

IV.2.1. Synthèse du Charbon actif poudre (CA)

Les rafles de maïs collectés sont d'abord prétraitées avant la préparation du charbon actif. Ils ont été rincés à l'eau distillée plusieurs fois jusqu'à l'obtention d'une eau de lavage assez claire (Figure 32).

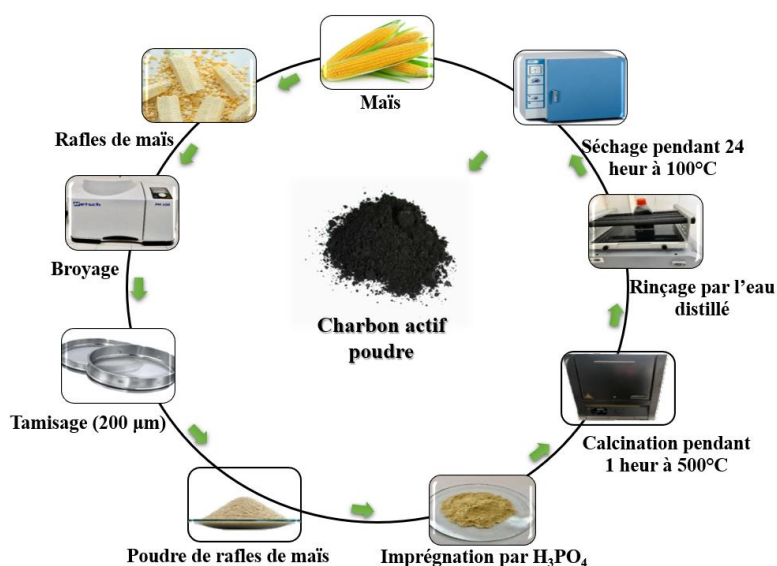


Figure 32 : Processus de synthèse de charbon actif (CA).

Ensuite, ils ont été séchés dans une étuve à 100 °C pendant 24 h avant d'être broyés dans un broyeur à billes type Retsch et tamisés pour avoir une granulométrie de 200 µm.

Le produit obtenu a été activé chimiquement en étant imprégné pendant une heure dans une solution de H_3PO_4 (85%) avec un rapport massique de 1 : 1. Le mélange est ensuite soumis à une activation thermique à différentes températures de 300, 400, 500, 600 et 700 °C dans un four Nabertherm pendant une heure. Après refroidissement, le matériau est lavé plusieurs fois par l'eau distillée et NaOH afin d'éliminer l'agent activant jusqu'à l'obtention d'un pH neutre puis séché à l'étuve à 100°C durant 24 heures, et stocké. Le charbon actif préparé est codé CA.

IV.2.2. Synthèse du Charbon actif encapsulé par l'alginate sous forme de bille (CA-(Na-Alg) : bio-composite

Le protocole de la préparation du bio-composite CA-(Na-Alg) a été présenté dans la figure 33.

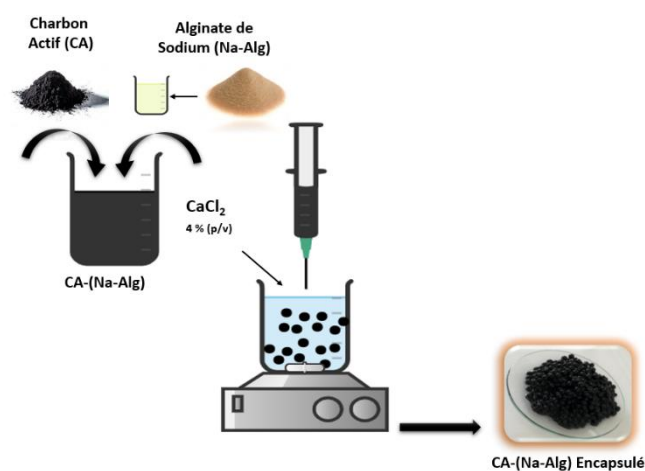


Figure 33 : Processus de synthèse de bio-composite de charbon actif encapsulé par l'alginate sous forme de bille (CA-(Na-Alg)).

Pour préparer une solution d'alginate à 2 % (p/v), environ 2 g de poudre de biopolymère alginate de sodium ont été mélangés avec l'eau bidistillée à 25 °C sous agitation jusqu'à l'obtention d'une solution visqueuse homogène. Dans un deuxième temps, différentes masses de charbon actif synthétisé à partir des rafles de maïs [8] de 0.5 g, 1g, 2g, ont été ajoutés lentement à la solution d'alginate de sodium sous agitation vigoureuse et continue, puis homogénéisés à l'aide d'un sonicateur. La solution préparée a ensuite été versée lentement dans une solution de chlorure de calcium à 4% (p/v) à l'aide d'une seringue à aiguille.

Les billes résultantes ont été réticulées en solution pendant 24 h. Ensuite, les billes ont été soumises à un lavage pour éliminer le Ca^{+} non lié. Après, ces billes ont été stockées dans de l'eau bidistillée jusqu'à leur utilisation. Les billes de charbon actif et d'alginate de sodium imprégnées à $CaCl_2$ ont été codées comme CA-(Na-Alg).

IV.2.3. Synthèse du Semi-conducteur Biomasse-TiO₂ (Bio-TiO₂) : Bio-Nanocomposite

Le bio-nanocomposite biomasse-TiO₂ a été préparé par la méthode de coprécipitation (Figure 34) [111].

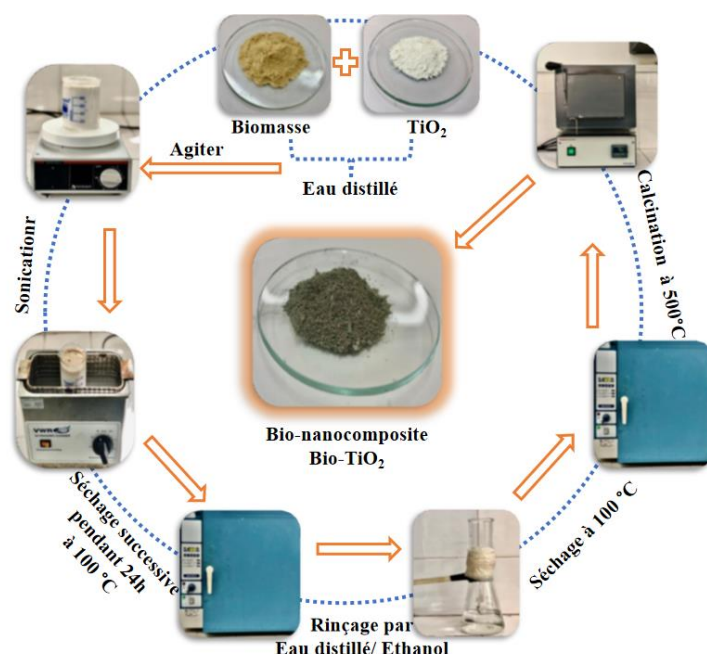
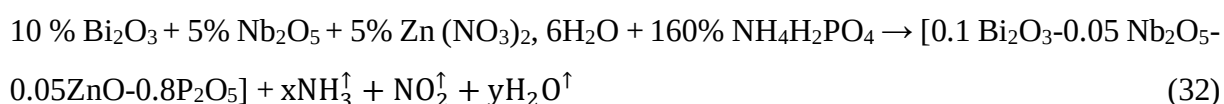


Figure 34 : Processus de synthèse de bio-nanocomposite Bio-TiO₂.

En bref, 3 g de TiO₂ et une masse de poudre de rafle de maïs de 1 g, 3 g, 6 g et 9 g ont été ajoutés à un volume de 100 ml d'eau distillée, dénommés 1-Bio-TiO₂, 3-Bio-TiO₂, 6-Bio-TiO₂ et 9-Bio-TiO₂, respectivement. Le mélange a ensuite été agité et soumis à des ultrasons à 45 kHz pendant 1 heure. Les bio-nanocomposites Bio-TiO₂ ont été lavés avec de l'eau distillée/éthanol (1:1), puis filtrés et séchés pendant 1 heure à 100 °C pour éliminer les impuretés en excès. Au préalable, les bio-nanocomposites Bio-TiO₂ ont été calcinés à 500°C pendant 1 heure. Il est important de noter que les rafles de maïs perdent 50% de leur poids lors de la calcination [54]. A titre de comparaison, le carbone a été obtenu directement à partir de la calcination des épis de maïs.

IV.2.4. Synthèse du Verre semi-conducteur ZnOP

La préparation du verre a été effectuée à partir des mélanges d'oxyde de bismuth Bi₂O₃, d'oxyde de niobium Nb₂O₅, Zn (NO₃)₂·6H₂O et de dihydrogénophosphate d'ammonium NH₄H₂PO₄ selon le schéma réactionnel suivant (Eq. 32), le verre produit nommé ZnOP :



Ou x et y sont les coefficients stœchiométriques.

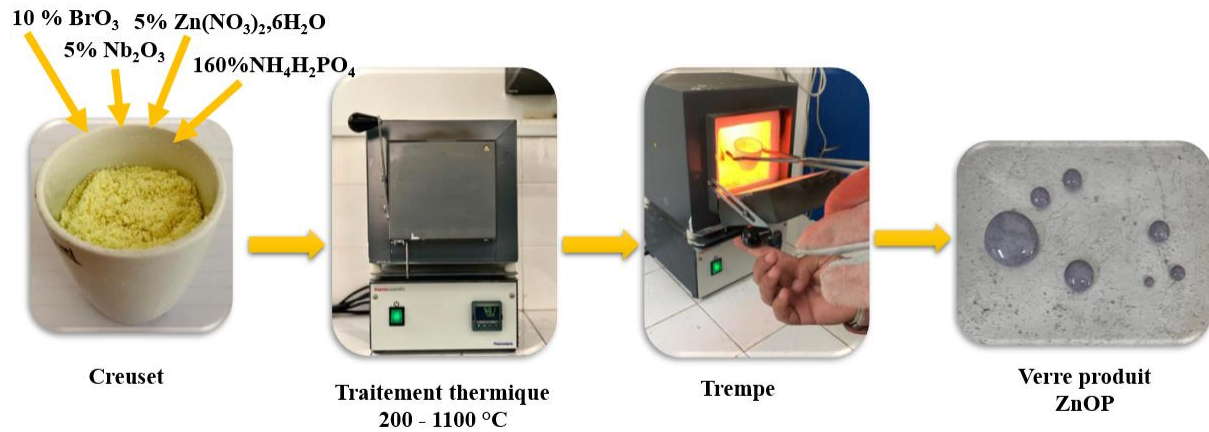


Figure 35 : Processus de synthèse de verre ZnOP.

Le mélange de départ est soigneusement broyé dans un mortier en quartz, afin d'obtenir un mélange homogène, puis introduit dans un creuset en alumine et chauffés suivant un cycle de traitement thermique (Figure 36) initialement allant de 200 à 450 °C afin d'assurer la décomposition des réactifs et le dégagement de H_2O et NH_3 . Ensuite la température est augmentée progressivement jusqu'à 1100 °C pendant 15 min. Le liquide obtenu est trempé à l'air libre. Les verres préparés sont de couleur gris (Figure 35).

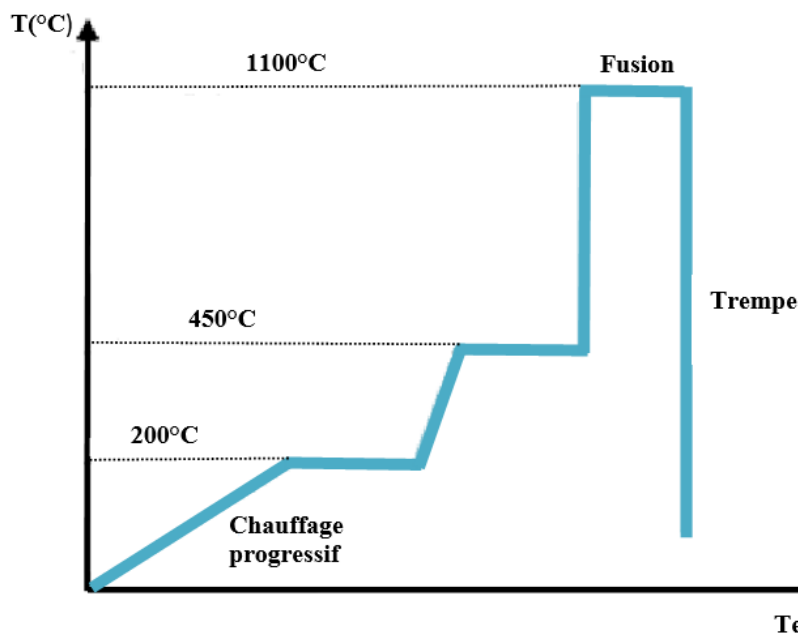


Figure 36 : Cycle de traitement thermique adopté pour l'élaboration des verres.

IV.3. Caractérisation des matériaux

Les analyses ont été effectuées au sein des plateformes de la Faculté des Sciences Rabat et des Unités d'Appui à la Recherche Scientifique (UATRS) du Centre National pour la Recherche Scientifique et Technique Rabat (CNRST).

IV.3.1. Analyse de la phase solide

IV.3.1.1. Charge du point zéro pH_{pzc}

Le pH au point de charge nulle (pH_{pzc}) est un pH auquel l'adsorbant est électriquement neutre en solution. À ce point, la somme des charges sur la surface est égale à zéro. La méthode de détermination du pH_{pzc} consiste à préparer une série de flacons, où 300 mg d'adsorbants produit sont mélangés à 50 mL de $NaNO_3$ (0,1 M). Le pH de chaque solution a été contrôlé pour être compris entre 2 et 12, en utilisant soit HCl (0,01 M) soit NaOH (0,01 M) avec un pH-mètre de type orion 2 (thermo fisherscientific Co., sangapore). Les solutions ont été agitées pendant 24 heures, puis leur pH a été mesuré. Le pH_{pzc} a été déduit du point de croisement de la courbe ΔpH ($\Delta pH = pH_f - pH_i$) avec l'axe des abscisses et le pH_i [112]. Le pH pour lequel il n'y a pas de changement après contact avec les matériaux correspond au pH au point de charges nulles.

IV.3.1.2. Taux d'humidité et la matière volatile

Les creusets en alumine ont été portés à 1000 °C pendant 3 h, puis refroidis dans un dessiccateur. Le poids P de ces creusets a été pesé à l'aide d'une balance de précision (aeADAM, d = 1/10000). Pour évaluer le taux d'humidité, 2 g de biomasse ont été ajoutés à des creusets séchés dans un four à 1000 °C et refroidis et pesés (P_1). Ensuite, ils ont été placés dans un étuve à 105 °C pendant 24 heures. Après refroidissement, ils ont été pesés (P_2) et placés dans un four à moufle à 1000 °C pendant 3 heures (P_3) [113]. La relation entre l'humidité et les matières volatiles sont données respectivement dans les équations (33) et (34) :

$$H\% = \frac{(P_1 - P_2)}{(P_1 - P)} \times 100 \quad (33)$$

$$PF\% = \frac{(P_2 - P_3)}{(P_1 - P)} \times 100 \quad (34)$$

IV.3.1.3. Taux de cendre

Dans un creuset sec, on a placé 1 g des rafles de maïs. Le creuset est ensuite mis dans un four à 800°C jusqu'à obtention de cendres. Après refroidissement, le creuset est pesé et la quantité de cendres est déterminée par la formule (35) [114]:

$$C\% = \frac{(m_3 - m_1)}{(m_2 - m_1)} \times 100 \quad (35)$$

Où, m_1 est la masse sèche du creuset, m_2 est le poids du creuset et des rafles de maïs, et m_3 est le poids du creuset et de la cendre.

IV.3.1.4. Indice d'iode

La détermination de l'indice d'iode permet de mesurer le contenu des micropores dans les adsorbants synthétisés. Cet indice correspond à la quantité en milligrammes (mg) d'iode adsorbé par un gramme (1g) d'adsorbant. Dans ce test, 20 ml de solution d'iode (0,02 N) ont été ajoutés à environ 0,5 g d'adsorbant préalablement séché dans un étuve à 110 °C pendant 24 h (m). Le mélange est agité pendant 5 min dans un bécher, puis filtré sur un papier filtre. Ensuite, 10 ml du filtrat sont placés dans un erlenmeyer et du thiosulfate de sodium (0,1 mol/l) en burette est ajouté jusqu'à ce que la solution devienne complètement décolorée [114]. L'indice d'iode est donné par la relation suivante (36) :

$$\text{Indice d'iode (mg/g)} = 25,4 \times (20 - V_{\text{thio}}) / m \quad (36)$$

Où, V_{thio} est le volume en ml de thiosulfate de sodium nécessaire.

IV.3.1.5. Diffraction des rayons X (DRX)

- Principe

La diffraction des rayons X ou radiocristallographie est une méthode non destructive utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. L'analyse des matériaux synthétiques est effectuée principalement par la méthode des poudres (Powder X-ray Diffraction PXRD). C'est une technique utile pour les mélanges de matières différentes. Elle est utilisée essentiellement pour caractériser les structures cristallographiques grâce à la position des pics présents sur le diffractogramme, ce qui permet d'identifier les différentes phases cristallines présentes dans les matériaux analysés, évaluer les paramètres de maille, les empilements des atomes, les changements de structure lors des traitements thermiques ainsi que la taille des cristallites en utilisant la relation de Scherrer [115].

Suite à l'interaction entre les rayons X et le matériau cristallin, les intensités de photons diffractés en fonction de l'angle 2θ apparaissent sur les diffractogrammes. À partir de l'intensité, la largeur et l'angle de diffraction des raies observées plusieurs paramètres peuvent être déterminés (Figure 37). La distance inter-réticulaire d pour une famille de plans (hkl) est déterminée en utilisant la loi de Bragg :

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (37)$$

Où n : l'ordre de la diffraction ; d : la distance entre les plans inter-réticulaires (hkl) ; θ : l'angle entre la surface de la poudre et le faisceau incident des rayons X ; λ : la longueur d'onde du faisceau incident des rayons X.

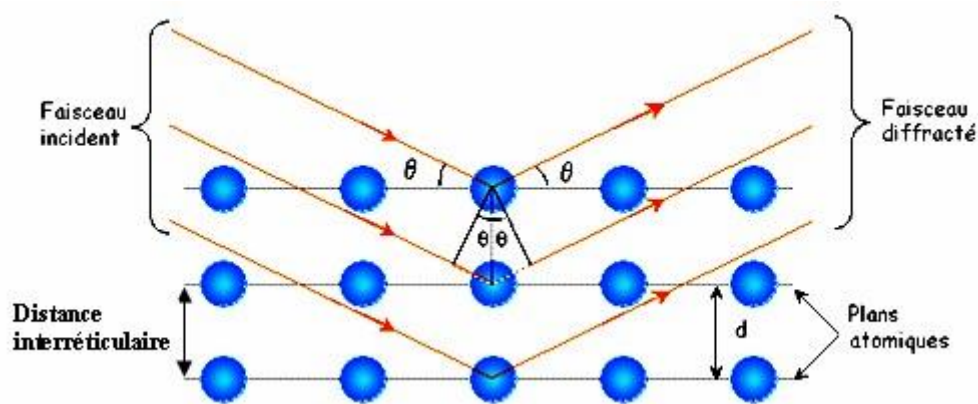


Figure 37 : Schéma de principe de la diffraction de rayons X.

Chaque phase cristallisée est caractérisée par un diffractogramme spécifique. En effet, les positions des pics dépendent de l'arrangement des atomes dans le cristal. Les phases obtenues sont identifiées en comparant les pics du diffractogramme à ceux de la banque de données ICDD (International Center for Diffraction Data).

La taille moyenne des cristallites peut être estimée à partir de l'équation de DebyeScherrer :

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (38)$$

Où D : la taille moyenne des particules en nm; K : un facteur géométrique, égal à 0.94 pour TiO_2 ; λ : la longueur d'onde de la radiation des rayons X; β : la largeur à mi-hauteur des principaux pics; θ : l'angle de Bragg.

- Conditions expérimentales

Le constituant minéralogique du composite a été déterminé par diffraction des rayons X (DRX) (LabxXRD-6100 : JASCO), avec une vitesse d'acquisition de 0,05-25°/min (θ). Les spectres de diffraction sont collectés dans une gamme angulaire de 20° à 80° en 2 θ à température ambiante.

IV.3.1.6. La microscopie électronique à balayage (MEB)

- Principe

Le principal intérêt de l'utilisation d'un microscope électronique à balayage est d'observer la structure des matériaux (morphologie, hétérogénéités, etc.) à l'échelle micrométrique et connaître la composition élémentaire de la surface.

C'est une technique utilisée pour produire des images à haute résolution de la surface d'un échantillon par principe des interactions électron-matière. Ces images nous permettent d'obtenir des informations sur la texture des grains et la forme et la taille des matériaux synthétiques.

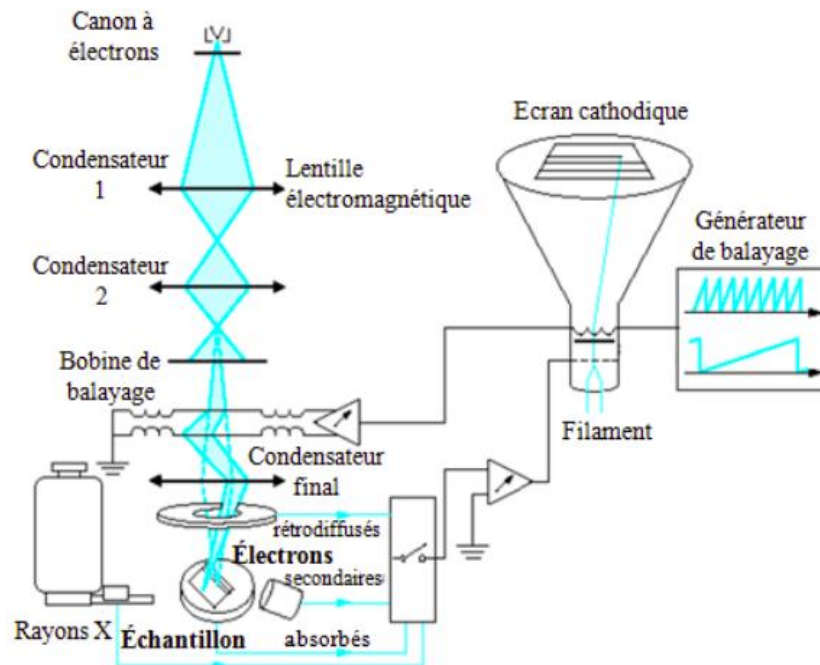


Figure 38 : Schéma du principe d'un microscope électronique à balayage

Le principe la technique est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon (Figure 37). Ces électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume appelé "poire d'interaction". Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents. Dans ce volume d'interaction, les électrons du faisceau vont perdre leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau. Un microscope électronique à balayage se compose :

- d'une colonne optique électronique montée sur la chambre échantillon ;
- d'un circuit de pompage pour l'obtention d'un vide secondaire ;
- de détecteurs permettant de capter les différents signaux émis par l'échantillon ;
- d'un écran vidéo pour l'observation des images ;
- d'une électronique pour gérer l'ensemble des fonctions.

- Conditions expérimentales

Les études morphologiques des matériaux synthétisés ont été réalisées au microscope électronique à balayage (MEB) (JEOL JSM-IT100) associé à un microanalyseur EDX à une tension d'accélération de 20 kV.

IV.3.1.7. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FT-IR)

- Principe

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est une méthode spectrale très puissante qui utilise le rayonnement électromagnétique dans la région infrarouge pour la détermination et l'identification de la structure moléculaire, et des différents groupes fonctionnels présents dans le matériau. Le résultat de l'analyse est donné sous forme d'un spectre composé de bandes caractéristiques définies par une longueur d'onde appropriée aux groupements fonctionnels. Le faisceau infrarouge provenant de la source est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui module chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente (figure 39).

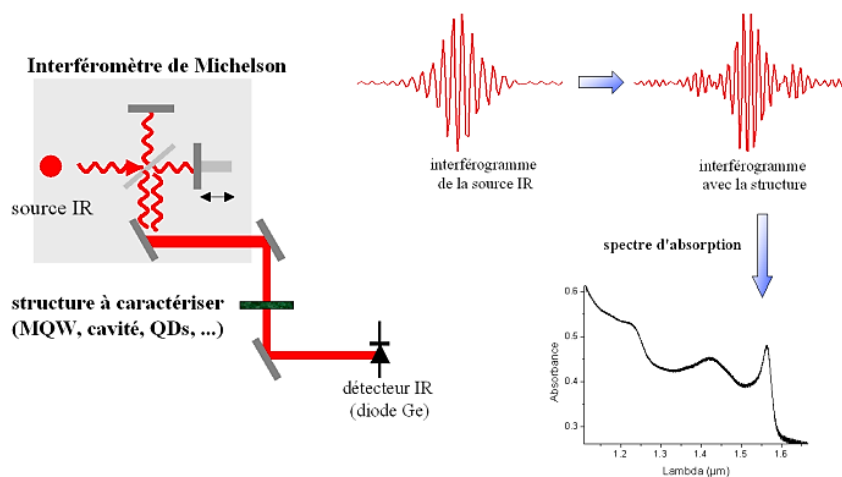


Figure 39 : Schéma du Principe de FT-IR.

Dans l'interféromètre, le faisceau arrive sur la séparatrice. La radiation de la source est divisée en 2 faisceaux par un séparateur de faisceaux (Beamsplitter en quartz). L'un parcourt un chemin optique fixe, l'autre un chemin de longueur variable à cause d'un miroir mobile, avant d'être recombinés, de traverser l'échantillon et frapper le détecteur. Quand la différence du chemin optique entre les faisceaux correspond à un multiple entier de la longueur d'onde d'une bande, on obtient une interférence constructive. Une interférence négative est obtenue lorsque la différence correspond à un multiple entier impair du quart de la longueur d'onde. L'ensemble des interférences positives et négatives transmises à travers un signal complexe produit un interférogramme permettant le calcul du spectre par transformée de Fourier.

- Conditions expérimentales

Les structures chimiques des matériaux synthétisés ont été examinées par spectromètre infrarouge à transformée de Fourier FTIR (FT/IR-4600 : JASCO) équipé d'accessoires ATR, avec une fréquence comprise entre 400 et 4000 cm^{-1} .

IV.3.1.8. Analyse thermogravimétrique (ATG)-Analyse thermique différentielle (ATD)

- Principe

Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique permet d'évaluer les pertes de masse engendrées par un traitement thermique sous flux de gaz en fonction de la température. Elle consiste à suivre le comportement d'un échantillon donné en fonction de la température et à déterminer les quantités de constituants volatils adsorbés ou combinés dans la matière (évaporation de l'eau, la décomposition des hydrates, carbonates, etc.). Il est donc possible de suivre l'influence de la température sur les pertes de masse de la matière étudiée sur une gamme de températures précise. Cela implique que l'échantillon soit un solide.

Cette technique permet de mesurer, d'une part, la stabilité thermique de l'échantillon, d'autre part la sensibilité de l'analyse permet de déterminer la quantité de produits et de résidus accumulée ou adsorbée à la surface après test. Elle examine les variations de masse d'un matériau soumis soit à une loi de chauffe définie par des paliers de température en fonction du temps (mode isotherme), soit à une loi déterminée par élévation constante de la vitesse de chauffe.

Analyse Thermique Différentielle (ATD)

Souvent couplée à l'ATG afin d'effectuer les deux analyses sur un même échantillon, cette mesure est basée sur l'étude de la chaleur dégagée ou absorbée par la matière pendant les transformations physiques ou chimiques (figure 40).

On enregistre la différence de températures entre la température du creuset à vide (référence) et la température du creuset contenant l'échantillon, dans des conditions de mesure identiques. Tous changements de phase, cristallisations ou réactions chimiques qui consomment ou libèrent de la chaleur transformations endo ou exothermiques au sein de l'échantillon font naître une différence de températures entre celui-ci et son environnement. Un pic endothermique est observé quand ΔT est négatif, et à l'inverse, un pic exothermique apparaît quand ΔT est positif.

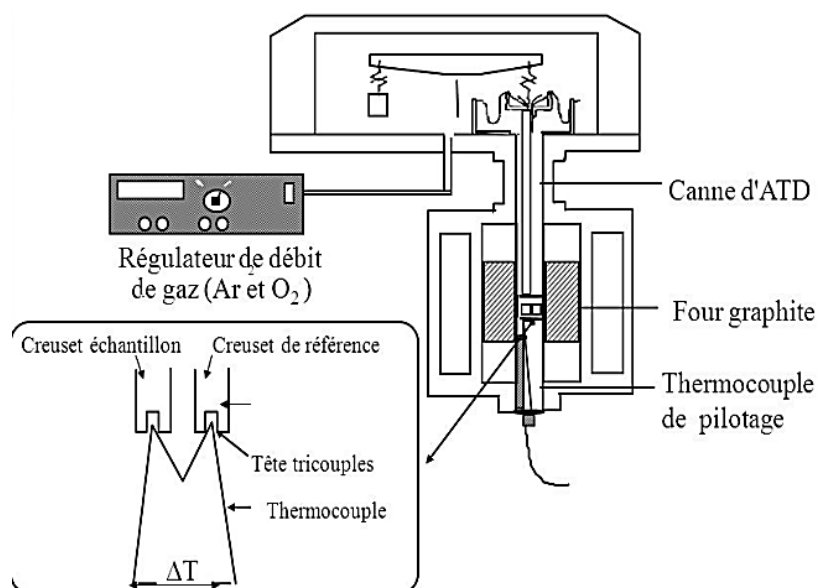


Figure 40 : Principe du Schéma d'analyse thermique ATG-ATD Couplées.

- Conditions expérimentales

Le comportement de décomposition thermique a été déterminé à l'aide d'un analyseur thermo gravimétrique TG/DTG (Labsys Evo1F) Setaram). Un échantillon de 5 ± 1 g a été chauffé de 100 °C à 1000 °C à une vitesse de 10 °C/min sous atmosphère d'azote. Les thermogrammes TG et DTG ont été enregistrés simultanément à l'augmentation de la température.

IV.3.1.9. Spectroscopie UV-Vis-SRD

- Principe

La méthode de spectroscopie en réflectance diffuse (DRS en anglais) vise de quantifier les photons réfléchis diffusés à la surface d'un solide. Elle mesure l'absorption des photons du solide et de connaître le domaine d'absorbance des matériaux afin de calculer leur bande interdite dans une gamme spectrale allant de 0 à 900 nm . Les valeurs de réflectance sont liées à l'absorbance du solide et sont données par la méthode de Kubelka-Munk. La connaissance du type de transitions optiques qui se produisent dans le réseau vitreux est très importante pour renforcer et améliorer l'image de la structure des bandes dans les matériaux vitreux.

Afin de déterminer la bande interdite optique, le coefficient d'absorption α en dessous et près du bord d'absorption doit d'abord être calculé selon l'expression suivante (Eq. 39) [116] :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{I_0}{I} \right) = 2.303 \times A/d \quad (39)$$

Où A est l'absorbance et d l'épaisseur du verre en centimètres.

On pense donc que dans les matériaux amorphes et vitreux, l'absorption optique au-dessus de la queue exponentielle peut être décrite par l'équation 38 [116]:

$$\alpha h\nu = B (h\nu - E_g)^n \quad (40)$$

Où B est une constante de paramètre de queue de bande, E_g est l'énergie de la bande interdite optique, $h\nu$ est l'énergie du photon incident et n est un indice et a deux valeurs : 2, et $\frac{1}{2}$ pour les transitions autorisées indirectes et les transitions autorisées directes.

- Conditions expérimentales

La spectroscopie de réflectance diffuse UV-Vis des échantillons, couvrant des longueurs d'onde de 200 à 800 nm, a été analysée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible/NIR V-770, une conception optique unique avec un monochromateur unique et des détecteurs doubles. Les échantillons sont mis sous forme de pastille avant de passer à l'analyse.

IV.3.1.10. Conductivité électrique

Parmi les propriétés électriques des verres, nous citons les propriétés de conduction. La conductivité des verres dépend essentiellement de leur nature (composition) et de la température. La conduction ionique au sein des composés solides cristallins ou vitreux s'explique par l'existence d'espace vide où peuvent migrer des porteurs de charges, afin d'assurer le passage du courant électrique. La conductivité ionique est favorisée par :

- Le nombre des sites vides assurant la migration ionique ;
- Le nombre de porteurs de charges (anions, cations) ;
- La mobilité des porteurs de charge (faible charge, faible taille).

Lorsque l'espèce mobile est un cation, sa mobilité est favorisée par un réseau anionique covalent. Et si ce dernier présente un caractère ionique, la mobilité anionique est plus favorisée.

L'expression générale de la conductivité σ est :

$$\sigma = n Z_e \mu \quad (41)$$

Où n est le nombre de porteurs mobiles de charge Z_e et de mobilité μ . μ est reliée au coefficient de diffusion D par la relation de Nernst-Einstein :

$$\mu = \frac{Z_e D}{K T} \quad (42)$$

Où K : la constante de Boltzman ; T : la température.

Le coefficient de diffusion D est proportionnel à l'énergie d'activation du mouvement des espèces mobiles E_m :

$$D = D_0 \exp \frac{-E_m}{KT} \quad (43)$$

Où D_0 est une constante.

Expérimentalement, la conductivité σ est liée à la température absolue par la relation :

$$\sigma = \sigma_0 \exp \frac{-E_a}{KT} \quad (44)$$

Où σ_0 est une constante.

Le verre a été préparé en utilisant du Bi_2O_3 , du Nb_2O_5 , du $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ et du $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ de qualité analytique. Des lots de 4 ou 6 g ont été pesés pour préparer des compositions de verre de 10% Bi_2O_3 + 5% Nb_2O_5 + 5% $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 160% $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Les lots ont été introduits dans un creuset en alumine et fondus à 1100°C pendant 30 min. Les détails de la procédure adoptée dans la préparation de ces verres ont été décrits au-dessus (Figure 27). L'état amorphe de l'échantillon trempé a été confirmé par diffractométrie des rayons X sur poudre (DRX). Des mesures électriques ont été effectuées sur des échantillons en forme de disques à deux faces parallèles. Les disques ont été cuits à 100°C pendant 1 h et les surfaces ont été peintes avec de la pâte d'argent. Chaque disque était placé entre des électrodes d'argent ; une légère pression a été appliquée pour établir un bon contact électrique.

La constante diélectrique (ϵ') et la conductivité ionique (σ) ont été déduites des mesures de la capacité C et du facteur de dissipation $\tan\delta$ à 100 kHz à température ambiante jusqu'à 540 °C à l'aide d'un compteur LCR à commande automatique de type HP 4284A. La constante diélectrique (ϵ') et la conductivité ionique (σ) ont été exprimées comme suit :

$$\epsilon' = Cd / \epsilon_0 A \quad (45)$$

$$\sigma = \omega \epsilon_0 \epsilon' \tan\delta \quad (46)$$

Où ϵ_0 est la permittivité de l'espace libre, ω est la fréquence appliquée multipliée par 2π , d est l'épaisseur de l'échantillon de verre et A est la section transversale de l'échantillon.

IV.3.2. Analyse de la phase liquide

IV.3.2.1. Spectrophotométrie UV-visible

- Principe

La spectrophotométrie UV-visible est utilisée pour doser les molécules présentes en solution lorsque celles-ci sont capables d'absorber des photons dans la gamme de longueurs d'onde 200nm-800nm.

Cette technique sera utilisée pour suivre les concentrations de médicament *Tenofovir Disoproxil Fumarate* lors de l'étude de son adsorption sur les matériaux élaborés.

C'est un spectrophotomètre à double faisceaux : une source de lumière polychromatique émet un rayon lumineux ; celui-ci passe dans un monochromateur permettant de sélectionner une longueur d'onde, puis est séparé en deux faisceaux. L'un est dirigé vers la cuve de référence contenant seulement du solvant, l'autre traverse l'échantillon à analyser. Deux photorécepteurs permettent de mesurer l'intensité lumineuse de chaque faisceau (figure 41). L'absorbance A de la solution est ensuite calculée à partir de l'équation 47.

$$A = -\ln_{10} \frac{I_0}{I} \quad (47)$$

Où I_0 est l'intensité du faisceau de référence et I l'intensité transmise du faisceau traversant l'échantillon.

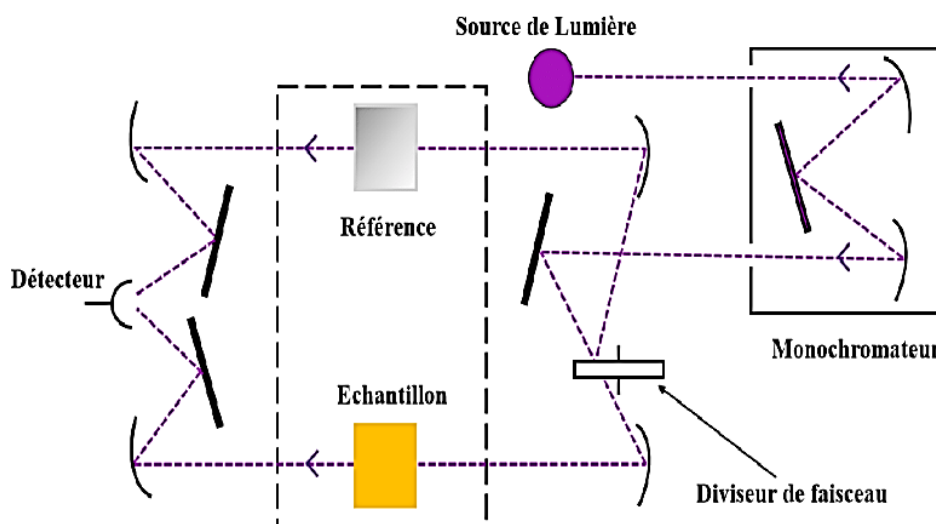


Figure 41 : Schéma général d'un spectrophotomètre UV-Visible.

- Conditions expérimentales

L'absorbance du filtrat a été mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible Jasco V-730 (Japon) à la longueur d'onde ($\lambda = 260$ nm) où l'absorbance du médicament est maximale. La concentration résiduelle a été déterminée à l'aide de la courbe d'étalonnage réalisée avec une série de concentrations de médicament (Figure 42).

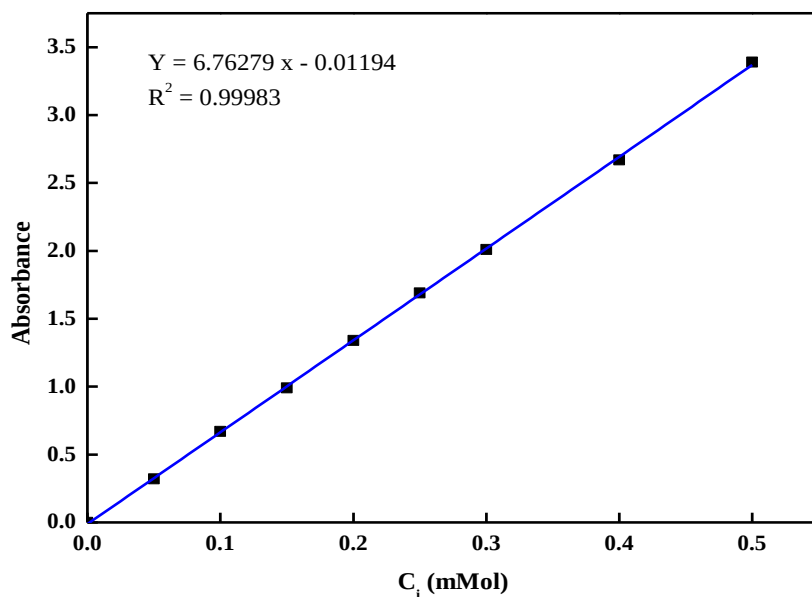


Figure 42 : Courbe d'étalonnage de TDF par absorbance.

IV.3.2.2. Chromatographie Liquide Haute Performance (HPLC)

- Principe

Cette technique permet d'analyser quantitativement et qualitativement des composés organiques d'une phase liquide. Cette technique sera utilisée pour le suivi de la déformation du TDF par la photocatalyse. Son principe repose sur les équilibres de concentration des composés présents entre deux phases non miscibles dont l'une est dite stationnaire emprisonnée dans une colonne et l'autre, dite mobile, qui se déplace dans la colonne. Selon les caractéristiques des composés à analyser telles que la polarité des composés d'un mélange et en fonction de leur affinité avec la phase stationnaire. Son principe est schématisé sur la figure 43.

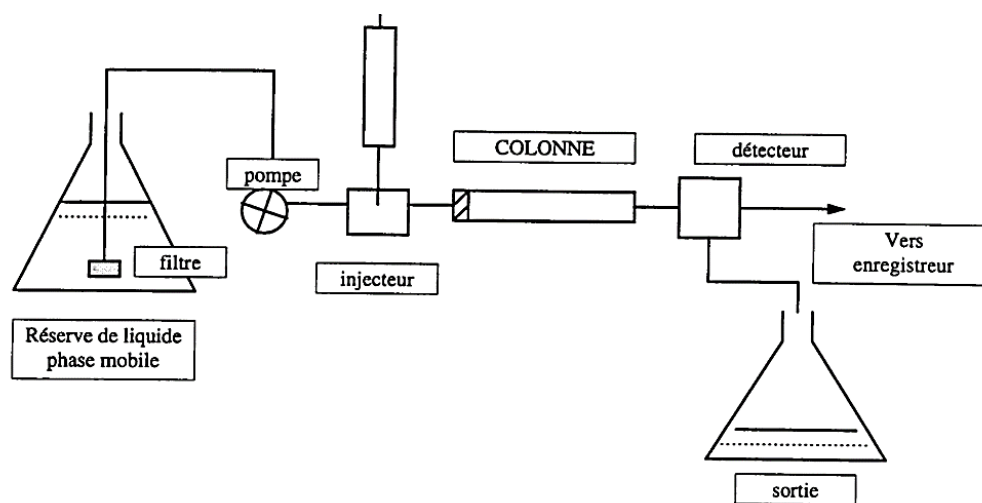


Figure 43 : Principe d'une analyse HPLC.

On injecte l'échantillon à analyser dans l'injecteur, il est alors envoyé par la phase mobile (un mélange d'acétonitrile/eau en proportion volumique 60/40) dans une colonne. Cette colonne contient la phase stationnaire, c'est-à-dire des grains de petites tailles (ce qui permet d'augmenter la surface d'échange), pour séparer les composants suivant leur affinité avec la phase stationnaire. On impose un débit élevé à la phase mobile, afin d'augmenter la pression du système et séparer plus rapidement les composés.

Chaque composé possède un temps de rétention spécifique, défini par le temps mis par ce composé pour traverser la colonne. De plus, l'aire du pic du chromatographe est directement proportionnelle à la concentration du composé analysé.

- Conditions expérimentales

Les analyses HPLC ont été réalisées sur un système DIONEX UltiMate 3000 équipé d'un détecteur PDA (Photodiode Array Detection). Une colonne inertesil C18 ,150/4,6 mm a été utilisée.

La phase mobile était un rapport 60 : 40 de (tampon pH =3,5 : acétonitrile) à température ambiante (25°C). La préparation du tampon consistait en 20 mMol/l de KH_2PO_4 (2,72 g de KH_2PO_4 dans 1 litre ajusté par du H_3PO_4 dilué). Le volume d'injection était de 20 μL et la longueur d'onde de détection était de 260 nm. La technique HPLC a été appliquée pour l'identification des produits de réaction par rapport aux étalons correspondants.

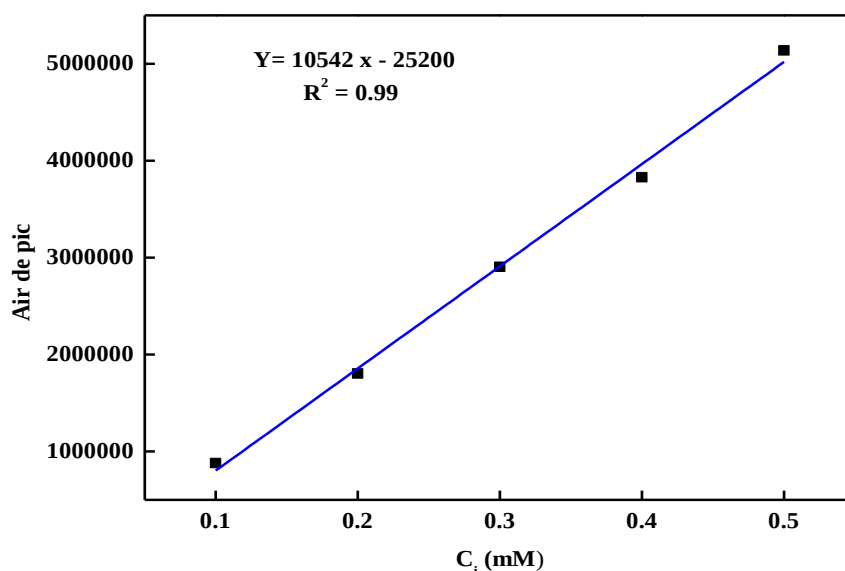


Figure 44 : Courbe d'étalonnage de TDF par air de pic.

La concentration résiduelle a été déterminée à l'aide de la courbe d'étalonnage réalisée avec une série de concentrations de médicament (Figure 44).

IV.3.2.3. La spectrométrie de masse par chromatographie en phase liquide (LC-MS) pour l'identification et optimisation des intermédiaires

- Principe

LC-MS est une méthode d'analyse qui combine les performances de la chromatographie en phase liquide et de la spectrométrie de masse afin d'identifier et/ou de quantifier précisément de nombreuses substances. Une fois l'échantillon séparé par chromatographie liquide, chaque composant entre tour à tour dans le détecteur du spectromètre de masse, et chaque composant est ionisé à la source d'ions, produisant des ions avec une certaine charge et des nombres de masse différents. Les ions sont ionisés à la source d'ions pour produire des ions avec des charges et des nombres de masse différents. Les ions sont séparés par l'analyseur de masse selon différents rapports masse sur charge (m/z), et les spectres de masse sont obtenus dans l'ordre des rapports masse sur charge. Les résultats qualitatifs et quantitatifs de l'échantillon peuvent être obtenus par traitement analytique des spectres de masse.

- Conditions expérimentales

Le système LC-MS était composé d'un HPLC ultimate 3000 (DIONEX) couplé à un MS : Exactive Plus (Thermo Scientific). La colonne utilisée était une colonne DBS Hypercil C18 (150×4,6) mm × 5 µm. L'analyse a été réalisée avec un gradient (Tableau 7) des phases mobiles A (eau de qualité HPLC + 0,05 % d'acide formique) et B (acétonitrile de qualité HPLC + 0,05 % d'acide formique) pendant 11,5 minutes. Le détecteur utilisé était un détecteur à barrettes de diodes DAD avec un volume d'injection de 20 µl. Type d'ionisation : ESI (electrospray) en modes négatif et positif. La LC-MS a été utilisée pour identifier les intermédiaires.

Tableau 7 : Gradient chromatographique des éluant A et B.

Temps (min)	% Eluent A	% Eluent B	Flux (ml/min)
0.0	100	0	1.0
0.2	95	5	1.0
1.0	92	8	1.0
2.0	90	10	1.0
4.0	88	12	1.0
4.1	30	70	1.0
6.5	30	70	1.0
6.6	100	0	1.0
11.5	100	0	1.0

IV.3.2.4. Chromatographie Ionique pour l'analyse des ions inorganiques

- Principe

Son principe est basé sur les propriétés des résines échangeuses d'ions qui permettent une fixation sélective des anions ou des cations présents dans une solution. Sur la résine échangeuse d'ions conditionnée sous forme d'une colonne chromatographie circule en permanence un éluant. La solution à analyser est injectée et les ions sont fixés sélectivement sur la colonne. Les ions sont ensuite progressivement décrochés en fonction de leur taille, leur charge et leur degré d'hydratation. Chaque espèce ionique est séparée et est détectée par conductimétrie à la sortie de la colonne. La concentration de l'espèce dans la solution est directement proportionnelle à la conductivité. Des colonnes différentes sont utilisées pour analyser les anions et cations.

- Conditions expérimentales

L'instrument utilisé pour la détermination des anions et des cations était le Dionex ICS 3000 de Thermo Fisher Scientific. Les colonnes utilisées étaient CS16 et AS9-HC. Les éluants étaient de l'acide méthane sulfonique (30 mM) pour la ligne cation et Na_2CO_3 (9 mM) pour la ligne anion, avec un débit de 1 ml/min pour les deux lignes. Le volume d'injection était de 25 μl .

IV.3.2.5. Demande Chimique en Oxygène (DCO)

La valeur de la demande chimique en oxygène (DCO) caractérise la quantité de substances chimiquement oxydables présentes dans l'eau. Il s'agit de la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder principalement les composés organiques présents dans l'eau. Elle a été utilisée pour le suivi de la minéralisation des solutions pendant l'étude de la photocatalyse et le traitement biologique. La (DCO) a été déterminée par la méthode de dichromate. La quantité appropriée de l'échantillon a été introduite dans la solution de digestion contenant du dichromate de potassium, l'acide sulfurique et de sulfate de mercure (Hach Lange Europe, Belgique) et le mélange a ensuite été incubé pendant 120 minutes à 150°C. La valeur de DCO a ensuite été mesurée par colorimétrie en utilisant un spectrophotomètre DR /125 (Hach Company, USA).

IV.3.2.6. Biological Oxygen Demand (BOD₅)

La mesure de la demande biologique en oxygène (DBO) permet de suivre la progression de la biodégradabilité de la solution. La valeur de la DBO a été calculée en utilisant un système OxiDirect (WTW, Alès, France). Elle a été initialement déterminée par la valeur de la DCO où $\text{DBO}_5 = \text{DCO}/1.46$ [117]. Les boues activées ont été collectées de la station d'épuration des eaux usées de Ain Aouda. Le milieu de culture de base contenait les suppléments minéraux

suivantes en (mg/l) : KH_2PO_4 , 85 ; K_2HPO_4 , 208 ; $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 334 ; NH_4Cl , 5 ; CaCl_2 , 27,5 ; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 22,5 ; $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,25 [118].

Ainsi le pH a été ajusté à 7 par NaOH (0.1 N) avant l'ajout des solutions d'inoculum. Puis les mélanges ont été aérés pour obtenir une saturation en oxygène. Ensuite, toutes les bouteilles étaient munies d'un manchon en caoutchouc recouvrant des pastilles d'hydroxyde de sodium (NaOH) pour absorber le dioxyde de carbone (CO_2) produit lors de la respiration. Aussi 10 mg L^{-1} de solution de N-allylthiourea à ajouter dans le flacon secoueur de l'instrument Oxidirect. Les bouteilles continuellement remuées ont été incubées dans un endroit sombre à une température de $20 (\pm 1)^\circ\text{C}$ pour déterminer la DBO dans 5 jours (DBO_5). Un protocole similaire a été appliqué à une solution témoin, où l'échantillon a été remplacé par de l'eau afin de déterminer la DBO liée à la respiration endogène des bactéries (valeur négligeable de la DBO_5). En outre, l'échantillon témoin a été remplacé par une solution de composés facilement biodégradables, à savoir l'acide glutamique (150 mg/l) et le glucose (150 mg/l). Le choix de la bonne gamme qui convient à la présente étude, a été réalisé en calculant le DBO_5 théorique où $\text{DBO}_5 = \text{DCO}/1.46$. Dans notre cas $\text{DBO}_5 = 119/1.46 = 81.50 \text{ mg O}_2/\text{l}$. Alors la bonne gamme choisie pour la présente étude se trouve dans **0-200 (mg O_2/l)** (Tableau 8).

La DBO des différents flacons pourra être calculé suivant l'équation (46) :

$$\text{DBO}_5 = \text{valeur DBO} \times \text{facteur (mg O}_2/\text{l)} \quad (48)$$

Tableau 8 : Correspondance entre DBO et le volume de la solution.

Volume de la solution	Domaine de mesure (mg O_2/l)	Facteur
432	0-40	1
365	0-80	2
250	0-200	5
164	0-400	10
97	0-800	20
43.5	0-2000	50

IV.4. Dispositifs et protocoles expérimentaux

IV.4.1. Dispositif de l'adsorption

Après avoir préparé une solution de TDF avec une concentration variant entre 0,5 et 1,5 mM, et après avoir pesé les matériaux à l'aide d'une balance de type METTLER TOLEDO, nous avons procédé à mélanger le matériau avec la solution de TDF.

Ensuite, nous avons placé ce mélange dans un agitateur mécanique à mouvement alternatif type DLAB (SK-L330-PRO), suivi d'une filtration à l'aide d'un verre fritté de porosité $0.45 \mu\text{m}$.

Enfin, nous avons mesuré l'absorbance du filtrat avec un spectrophotomètre UV-visible Jasco V-730 à 260 nm, où l'absorbance du médicament est maximale (figure 45).

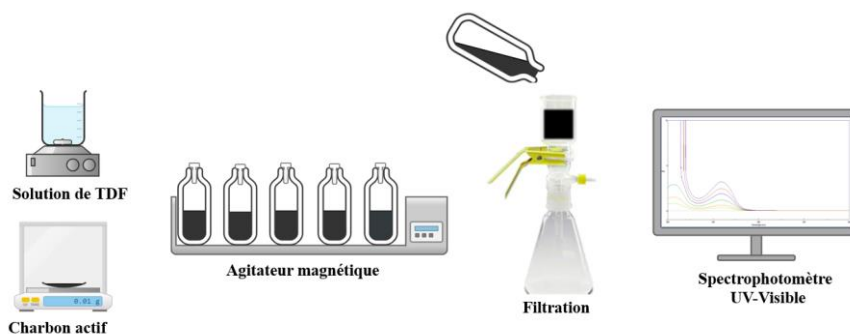


Figure 45 : Dispositif d'adsorption.

IV.4.2. Dispositif de la photocatalyse

La dégradation photocatalytique de médicament a été réalisée dans un réacteur photochimique à immersion en pyrex de capacité 200 ml avec des ouvertures destinées pour faire des prélèvements et d'autre qui servent la circulation d'eau permettant le refroidissement tout en éliminant les radiations infrarouges émises par la lumière.

Le réacteur est ensuite chargé avec 150 ml de la solution de concentration déterminée en médicament (entre 0.1 et 0.3 mM) et une masse de catalyseur déterminée (entre 1 et 4 g/l).

L'ensemble a été placé sur un agitateur magnétique afin de disperser uniformément le catalyseur dans la solution à une vitesse de 150 rpm. La source d'irradiation est une lampe mercure (125 W - 230V- E27) (Figure 46). Le suivi de la dégradation a été effectué à l'aide de la chromatographie liquide à haute performance (HPLC) et de la demande chimique en oxygène (DCO) pour confirmer la minéralisation du TDF et de ses intermédiaires générés. Les expériences photocatalytiques ont été menées en trois exemplaires pour confirmer la cohérence et la reproductibilité des résultats expérimentaux.

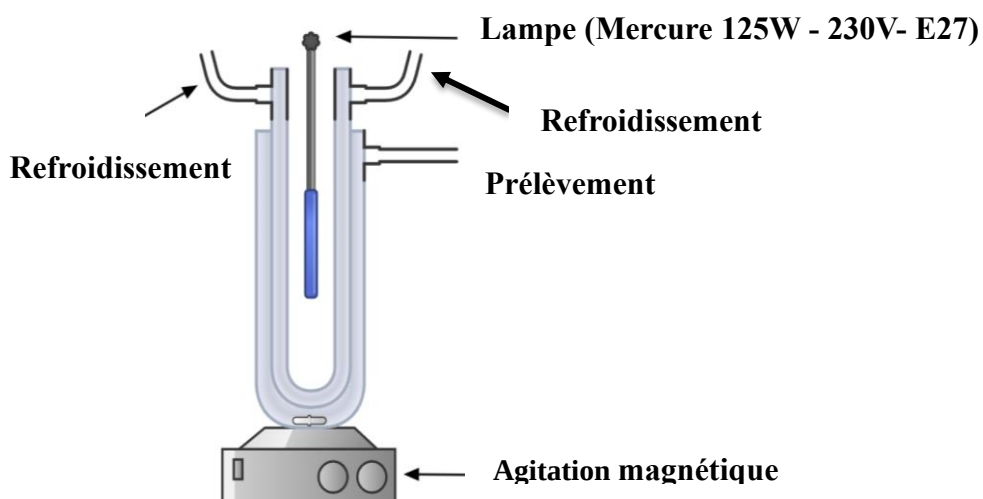


Figure 46. Dispositif de photocatalyse.

IV.4.3. Dispositif du traitement Biologique

Pour la dégradation biologique, elle a été réalisée dans un erlenmeyer de 250 ml, rempli avec 200 ml de la solution déjà prétraitée par photocatalyse.

Ensuite, les nutriments alimentaires nécessaires ont été ajoutés, le pH ajusté à 7, et finalement, les boues activées (1g/l) ont été introduits. Le mélange est laissé à se mélanger pendant 21 jours dans un agitateur mécanique aller-retour en aération. Un prélèvement chaque jour pour suivre la minéralisation de TDF par la DCO a été effectués (Figure 47).

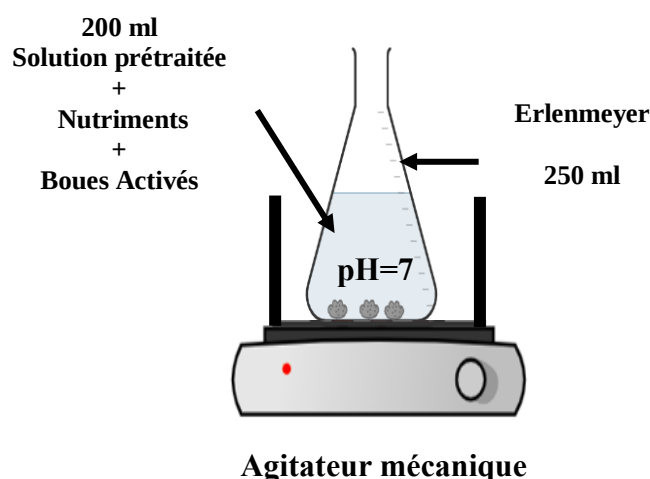


Figure 47 : Dispositif du traitement biologique.

IV.5. Expériences d'application

IV.5.1. Charbon actif poudre (CA)

Les tests d'adsorption ont été réalisés pour étudier l'influence des principaux paramètres sur la capacité d'adsorption tels que la masse de l'adsorbant, le pH de la solution, le temps de contact et la concentration initiale du médicament.

Les tests de charbon actif ont été réalisés en agitant (à 350 rpm) dans un agitateur mécanique de type DLAB (SK-L330-PRO), une masse de CA (entre 0.5 et 1.5 g/l) mélangé à une solution de TDF de concentration (entre 0.05 et 0,15 mM) à température ambiante (25 °C) pendant des intervalles de temps définis allant de 0,00 à 60 min. L'influence du pH sur l'adsorption du TDF a été étudiée entre 4 et 9. Il a été régulé en utilisant des solutions de NaOH (0,1 M) et de HCl (0,1 M). L'effet de la masse d'adsorbant CA a varié de 0,5 à 1,5 g/l et celui de la concentration initiale de l'adsorbat de TDF 0,05 à 0,15 mM. En outre, un système de filtration basé sur un verre fritté ayant une porosité de 0.45 μm a été utilisé pour séparer le filtrat de CA. L'absorbance a été déterminée en utilisant la spectroscopie UV-Vis ($\lambda=260\text{ nm}$).

IV.5.2. Bio-composite en billes CA-(Na-Alg)

Les expériences d'adsorption des billes ont été réalisées également dans des flacons en plastique contenant 10 ml de solution de TDF de concentration connue à laquelle on a ajouté un poids approprié de billes humides. Les flacons ont été agités à une vitesse constante de 350 rpm dans un agitateur de type aller-retour pendant différents intervalles de temps allant de 10 à 300 min.

Les paramètres indépendants de fonctionnement tels que le pH (entre 4 et 10), la concentration initiale de TDF (entre 0.1 mM et 0.3 mM) et la masse d'adsorbant (entre 50 et 150 g/l) ont été étudiés et optimisés pour une élimination maximale du TDF en se basant sur la méthodologie RSM-BBD. L'absorbance du filtrat des expériences a été mesurée en utilisant un spectrophotomètre UV visible ($\lambda=260$ nm). La concentration résiduelle a été déterminée à l'aide de la courbe d'étalonnage réalisée avec une série de concentrations de médicament.

IV.5.3. Bio-nanocomposite (Bio-TiO₂)

Les expériences de dégradation ont été réalisées dans un réacteur photochimique à immersion en Pyrex de 200 ml, équipé par une lampe à mercure haute pression HML (125W - 230V - E27). Pour établir la cinétique photocatalytique, 3 g/l de chaque catalyseur (TiO₂ et 6-Bio-TiO₂) ont été ajoutés à 150 ml de solution de TDF à des concentrations allant de 0,1 mM à 0,3 mM.

La photodégradation du TDF a été réalisée après 30 minutes d'agitation dans l'obscurité pour permettre à l'équilibre adsorption/désorption d'être atteint. Le temps d'irradiation (0-360 min) a été varié pendant que la solution était constamment agitée. À chaque intervalle de 30 minutes, des échantillons de surnageant ont été prélevés à l'aide d'une seringue et filtrés à travers un microfiltre à pores de 0,45 μ m. Le suivi de la dégradation a été effectué à l'aide de la chromatographie liquide à haute performance (CLHP) et de la minéralisation par la mesure de la demande chimique en oxygène (DCO). Les expériences photocatalytiques ont été menées en trois exemplaires pour confirmer la cohérence et la reproductibilité des résultats expérimentaux.

IV.5.4. Verre semi-conducteur ZnOP

La dégradation photocatalytique a été réalisée dans le même réacteur photochimique décrit au-dessus sous exposition continue aux lumières par une lampe à vapeur de mercure Philips de 125 W ($\lambda = 254$ nm). Pour ce faire, 150 ml de solution aqueuse contenant différentes concentrations de TDF (entre 0.1 et 0.3 mM) ont été suspendus avec une masse de chaque poudre des échantillons de verre comme photocatalyseurs (entre 1 et 3 g/l). Avant l'illumination, la solution a été maintenue dans l'obscurité et sous agitation pendant 20 minutes pour établir l'adsorption/désorption.

Ensuite, la solution a été irradiée pour démarrer la réaction de photocatalyse. Aux moments indiqués, des échantillons de la solution ont été prélevés et filtré par des micro filtre. Le suivi de la dégradation et de la minéralisation de TDF a été effectué à l'aide d'HPLC et de DCO, respectivement.

IV.6. Modélisation et optimisation

Les paramètres qui influencent l'efficacité de l'élimination ont été étudiés avec un plan RSM basé sur la matrice de Box-Behnken (BBD)[119]. Cette méthode est appropriée pour l'ajustement par la RSM qui est une collection de techniques mathématiques et statistiques qui sont bénéfiques pour la modélisation et l'analyse de problèmes dans lesquels une réponse d'intérêt est affectée par plusieurs variables [120].

En général, le BBD se compose de 15 expériences au total. (Eq.47).

$$N = 2k \times (k-1) + C_0 = 2 \times 3 \times (3-1) + 3 = 15 \quad (49)$$

Où N est le nombre total d'essais, k est le nombre de variables utilisées dans l'étude, et C_0 est le nombre de points centraux. Les points centraux (0) ont été utilisés pour établir l'erreur expérimentale et la duplicabilité des données.

Les variables indépendantes sont codées dans l'intervalle (-1,1) où les niveaux faibles et élevés sont codés comme -1 et + 1 respectivement.

Les réponses étaient le rendement d'élimination et/ou de minéralisation du TDF par les matériaux préparés (Y). Les Tableaux (9-11) indiquent les niveaux des variables d'entrée pour chaque expérience. Pour éviter les erreurs systématiques, l'expérience a été réalisée de manière aléatoire avec trois variables, trois niveaux et trois points centraux, pour un total de 15 expériences. La réponse a été utilisée pour obtenir un modèle empirique qui associe la réponse aux variables des principales paramètres qui influence l'élimination et/ou la minéralisation à l'aide d'une équation poly-nominale du 2^{ème} degré, comme indiqué par l'équation suivante (48):

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^n b_{ii}X_i + \left(\sum_{i=1}^n b_{ii}X_i\right)^2 + \sum_{j=i+1}^{n-1} \sum_{i=1}^n b_{ij}X_iX_j + \varepsilon \quad (50)$$

Tableau 9 : Tableau de matrice de Box-Behnken pour le CA.

Symbol	Nom de facteur	Unité	Niveau		
			Faible (-1)	Centre (0)	Élevé (+1)
pH	pH de la solution	-	4	7	10
m	Masse d'adsorbant	g/l	0.5	1	1.5
C	Concentration de TDF	mM	0.05	0.1	0.15

Tableau 10 : Tableau de matrice de BBD pour le bio-composite CA-(Na-Alg).

Symbol	Nom de facteur	Unité	Niveau		
			Faible (-1)	Centre (0)	Élevé (+1)
pH	pH de la solution	-	4	7	10
m	Masse d'adsorbant	g	0.5	1	1.5
C	Concentration de TDF	mM	0.1	0.3	0.5

Tableau 11 : Tableau de matrice de Box-Behnken pour le Bio-nanocomposite Bio-TiO₂.

Symbol	Nom de facteur	Unité	Niveau		
			Faible (-1)	Centre (0)	Élevé (+1)
pH	pH de la solution	-	4	7	10
m	Masse de catalyseur	g/l	2	3	4
C	Concentration de TDF	mM	0.1	0.2	0.3

IV.7. Réutilisation des matériaux

IV.7.1. Charbon actif poudre (CA)

L'une des caractéristiques les plus remarquables et les plus utiles pour l'élimination des contaminants pharmaceutiques est la récupération et la réutilisation de l'adsorbant solide. Un mode Batch de quatre cycles a été utilisé pour étudier l'adsorption/désorption du TDF.

Ainsi, 50 mg de CA ont été agités dans 50 ml de solution aqueuse de TDF (0,1 mM) pendant une heure, après avoir été équilibrés. La libération de la solution de TDF préparée a été réalisée en introduisant 50 mg de CA saturé dans 50 ml de NaOH (0.1M) comme agent de désorption à pH = 12 ; le mélange a été agité dans un agitateur (va-et-vient). L'adsorbant récupéré a ensuite été filtré et lavé soigneusement avec de l'eau bidistillée et finalement conservé dans de l'eau bidistillée jusqu'à son utilisation. L'efficacité de la régénération a été calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$\text{Efficacité de régénération} = \frac{\text{Capacité totale d'adsorption dans la deuxième série}}{\text{Capacité totale d'adsorption en première phase}} \times 100 \quad (51)$$

IV.7.2. Bio-composite en billes CA-(Na-Alg)

Le processus de désorption et la réutilisabilité des billes ont été étudiés en utilisant 1 g de billes et en le mélange avec 10 ml d'une solution de TDF à une concentration initiale de 0,1 mM, à un pH de 4 et à une température de 298 K, le mélange a été agité pendant 2 heures.

Ensuite, on a procédé à une filtration, et la concentration de TDF dans la solution a été mesurée à l'aide de la spectrophotométrie UV-Vis.

Après la phase d'adsorption, les billes chargées en TDF ont été collectées et utilisées pour l'expérience de désorption. Les billes récupérées ont été ajoutées à une solution de 10 ml de NaOH (0.1M) et agitées à température ambiante. Ensuite, le mélange a été filtrée, et la concentration de TDF a été à nouveau mesurée [121]. Cinq cycles consécutifs d'adsorption-désorption ont été réalisés pour vérifier la réutilisabilité des billes CA-(Na-Alg) régénérées.

IV.7.3. Bio-nanocomposite (Bio-TiO₂)

Après photodégradation du TDF, le catalyseur a été filtré et lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée, puis séché naturellement pour être utilisé dans l'évaluation de la réutilisation catalytique dans les mêmes conditions optimales.

IV.8. Couplage par un traitement biologique

Après avoir fixé le temps de prétraitement photocatalytique en se basant sur les résultats de rapport DBO₅/DCO des expériences de traitement biologique ont été réalisées dans des Erlenmeyers en verre Schott Duran de 250 ml rempli avec 200 ml de solution irradié, contenant des nutriments minéraux avec la composition suivante (mg/l) : KH₂PO₄, 85 ; K₂HPO₄, 208 ; NaH₂PO₄.H₂O, 334 ; NH₄Cl, 5 ; CaCl₂, 27,5 ; MgSO₄ 7H₂O, 22,5 ; FeCl₃ 6H₂O, 0,25. Le pH a été ajusté à 7,0 par NaOH (0.1M). Ensuite, on ajoute les boues activées avec une concentration de 1g/l, le mélange est laissé sous aération et sous agitation de type DLAB (SK-L330-PRO) (250 rpm) durant toute l'expérience. Aux moments prévus, des flacons sont échantillonnés pour une analyse ultérieure, du début d'expérience jusqu'à 21 jours. Après chaque prélèvement on utilise des micro filtres à seringue avec 45 µm de porosité pour la filtration. Le suivies de la minéralisation a été effectuées par la mesure de la demande chimique d'oxygène (DCO).

IV.7.4. Verre semi-conducteur ZnOP

Pour réutiliser le verre déjà utilisée un lavage a été faite par l'eau distillé plusieurs fois, puis le séché à l'air libre. Les verres ont ensuite été introduits dans un photo-réacteur pour être réutilisés dans une autre solution de TDF, où ils ont subi le même processus de photodégradation dans des conditions optimisées.

IV.9. Etude Théorique

- **Principe La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité ou DFT (pour Density Functional Theory)**

Le but des méthodes de DFT est de déterminer des fonctionnelles qui permettent de donner une relation entre la densité électronique et l'énergie.

La DFT a véritablement débuté avec les théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohn en 1964 [122], qui établissent une relation fonctionnelle entre l'énergie de l'état fondamental et sa densité électronique. Les deux théorèmes montrent l'existence d'une fonctionnelle de la densité qui permet de calculer l'énergie de l'état fondamental d'un système [123]. Cette méthode de simulation est l'une des méthodes les plus largement utilisées pour étudier les phénomènes physiques et chimiques des matériaux et nanomatériaux et leurs structures, états énergétiques et électroniques. Pour une description plus complète du formalisme utilisé dans la DFT, le lecteur est encouragé à consulter en particulier la référence.

- **Principe de la méthode Monte Carlo (MC)**

Cette méthode est une manière stochastique d'explorer l'espace des configurations du système étudié. La méthode MC suggérée par Gibbs [92] vient remplacer la moyenne de temps par la moyenne d'ensemble, ce qui permet ensuite de déterminer les observables macroscopiques du système. Elle a été utilisée pour réaliser la première simulation informatique d'un système moléculaire. Elle génère de manière aléatoire un grand nombre d'échantillons d'un système moléculaire (et donc de son énergie) afin d'en explorer la surface d'énergie potentielle.

- **Principe de la dynamique moléculaire**

Cette méthode consiste à suivre l'évolution temporelle des particules d'un système pour lequel les quantités macroscopiques sont calculées à partir des moyennes temporelles effectuées sur l'ensemble de la trajectoire. Cette technique a pour but de calculer les mouvements des molécules, le plus souvent à partir des énergies de la mécanique moléculaire, en appliquant les lois de la mécanique classique. Elle permet de simuler l'évolution des systèmes dans le temps.

IV.9.1 Méthode de calcul pour adsorption par le bio-composite en billes CA-(Na-Alg)

IV.9.1.1. Calculs DFT

L'optimisation par la théorie de la fonctionnelle de la densité a été effectuée en utilisant le modèle B3LYP [124–127] qui est disponible dans Gaussian09 [128] et l'ensemble de base Def2SVP dans une solution aqueuse. Le modèle de continuum polarisé (PCM) [129] qui est considéré comme une méthode efficace pour étudier les effets des interactions soluté-solvant en utilisant la méthode du champ de réaction autoconsistant (SCRF) a été appliqué [129–131].

Les calculs de fréquence harmonique ont également été effectués dans le modèle pour s'assurer que les structures optimisées sont des minima de la surface d'énergie potentielle sans aucune fréquence imaginaire.

Le programme Gauss View 6.0 [132] a été utilisé pour construire et visualiser les orbitales moléculaires frontières (FMO) ainsi que les cartes de potentiel électrostatique (ESP). Sur la base des énergies de l'orbitale moléculaire la plus occupée (E_{HOMO}) et de l'orbitale moléculaire la moins occupée (E_{LUMO}), plusieurs descripteurs de réactivité globale (GRD) tels que le potentiel d'ionisation ($I = -E_{\text{H}}$), l'affinité électronique ($A = -E_{\text{L}}$), l'écart d'énergie ($\Delta E = I - A$), le potentiel chimique (μ), l'électronégativité (χ), la dureté globale (ω), la douceur globale (S), l'électrophilie (ω) et l'étendue maximale de la charge électronique que le système électrophile peut recevoir (ΔN) à l'aide des équations suivantes (Eqs 51-52) [133–138]:

$$\mu = -\approx -\frac{I+A}{2}, \eta = \frac{I-A}{2} \text{ and } S = \frac{1}{\eta}, \omega = \frac{x^2}{2\eta} \text{ and } \mu = -X \approx \underline{-I \pm} \quad (52)$$

$$\Delta N = -\frac{CP}{\eta} \text{ (CP is chemical potential } = -X) \quad (53)$$

Pour vérifier les interactions de réactivité locale des centres nucléophiles et électrophiles de la molécule d'inhibiteur TGET, les fonctions de Fukui ont été évaluées et définies comme la dérivée première de la densité électronique du système $\rho(r)$ par rapport au nombre d'électrons (N) à une tension externe constante $v(r)$, comme indiqué par l'Eq. 53 [138,139] :

$$f(r) = \left(\frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right)_{v(r)} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial v(r)} \right)_{v(r)} \quad (54)$$

En utilisant l'approximation de la différence finie, les fonctions de Fukui nucléophiles et électrophiles condensées (f_A^+) et (f_A^-) ont été calculées par des algorithmes (Eq. 54) [137,138]:

$$(f_A^+) = (q_{N+1}^A) - (q_N^A) \text{ et } (f_A^-) = (q_N^A) - (q_{N-1}^A) \quad (55)$$

Où (q_N^A), (q_{N-1}^A) et (q_{N+1}^A) sont les charges de Hirshfeld de l'atome A pour un système avec N (neutre), N-1 (cation) et N+1 (anion) électrons, respectivement. Les fonctions de Fukui ont été calculées à l'aide du logiciel Multiwfn du programme [138]. En outre, des descripteurs locaux plus précis et plus utiles, connus sous le nom de fonctions de Fukui duales scalaires $\Delta f(r)$, de douceur duale scalaire (ΔS_A) et de philicité duale scalaire ($\Delta \omega$) [138] ont été évalués comme suit (Eq. 55) [140] :

$$(f_A^2) = \Delta f_A = (f_A^+) - (f_A^-), \Delta S_A = (S_A^+) - (S_A^-) \text{ et } \Delta \omega = (\omega_A^+) - (\omega_A^-) \quad (56)$$

Où ($S_A^\pm$) = ($S f_A^\pm$) et ($\omega_A^\pm$) = ($\omega f_A^\pm$) sont la douceur locale et l'électrophilie locale (Remarque : S et ω sont la douceur globale et l'électrophilie locale).

IV.9.1.2. Détails de Monte Carlo et de la dynamique moléculaire

Les simulations de Monte Carlo (MC) sont utilisées pour étudier l'interaction entre le TDF et la surface de charbon encapsulé par Na-Alg dans l'environnement d'adsorption simulé. La taille du modèle utilisé était de 26,216 Å x 26,715 Å x 1 atome de C d'épaisseur (figure 6). Les calculs MC ont été effectués dans la boîte de simulation remplie avec : a) trois chaînes courtes Na-Alg + la surface AC et b) trois chaînes courtes Na-Alg adsorbées + 1 molécule de TDF et 2500 molécules d'eau. Le champ de force COMPASSII, très souvent employé, a été utilisé pour les calculs MC (Monte Carlo) [141–150].

IV.9.2. Calculs théoriques pour la photocatalyse par le bio-nanocomposite 6-Bio-TiO₂

Gauss View 6.0.16 a été utilisé pour créer les géométries d'entrée de la molécule de TDF et de toutes les espèces intermédiaires dans leurs structures moléculaires pour les calculs DFT.

Des optimisations complètes de la géométrie ont été effectuées dans le logiciel Gaussian 09 en utilisant la fonction B3LYP [124,151,152] en conjonction avec l'ensemble de base 6-31+g(d,p) pour les atomes C, H, O et N et aug-cc-pvqz+d pour l'atome P. Cette approche s'est avérée donner des résultats fiables pour la géométrie du TDF. Il a été démontré que cette approche permettait d'obtenir des géométries fiables pour une grande variété de systèmes [9,153,154]. Le calcul de la fréquence harmonique a ensuite été utilisé pour vérifier que toutes les géométries de sortie étaient de véritables minima de la surface d'énergie potentielle.

Les indices de réactivité chimique quantique (QCR) les plus pertinents, tels que le potentiel chimique (μ), l'électronégativité (χ), la dureté (η), la douceur (σ) et l'électrophilie (ω) pour toutes les espèces ont été calculés en termes de potentiel d'ionisation ($I = -E_{\text{HOMO}}$) et d'affinité électronique ($A = -E_{\text{LUMO}}$) pour le TDF et les intermédiaires ont été calculés à l'aide de l'ensemble de l'équation (56) [9,126,135,139,155].

$$\chi = -\mu = \frac{I + E}{2}, \eta = \frac{VIP - VEA}{2}, \sigma = \frac{1}{\eta} \text{ and } \omega = \frac{\chi^2}{2\eta} \quad (57)$$

Les indices de Fukui condensés pour les attaques nucléophiles (f_k^+ , électrophiles f_k^-) et radicales f_k^0 , ainsi que l'indice de Fukui doublement condensé Δf_k et la barrière de l'indice de Fukui (Δf_k^0) ont été calculés à l'aide de l'analyse de la population de Hirshfeld à l'aide de la série d'Eqs. (54) et (55) [156–158] :

$$f_k^+ = q_k(N) - q_k(N + 1), \quad f_k^- = q_k(N - 1) - q_k(N) \quad (58)$$

$$f_k^0 = \frac{q_k(N-1) - q_k(N+1)}{2}, \quad \Delta f_k = f_k^+ - f_k^-, \quad \Delta f_k^0 = f_k^0(\text{max}) - f_k^0(\text{min}) \quad (59)$$

Dans les équations ci-dessus, $q_k(N)$, $q_k(N + 1)$ et $q_k(N - 1)$ représentent les charges naturelles sur l'atome k pour les systèmes avec N , $N+1$ et $N-1$ électrons, respectivement, qui sont calculées par l'analyse de la population naturelle à l'aide de l'approche NBO.

IV.10. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les méthodes, les protocoles et les conditions de préparation de divers matériaux synthétisés qui seront examinés dans la suite du travail, ainsi que divers outils de caractérisation ont été présentés en détail, à savoir DRX, MEB-EDX, FTIR, ATG-ATD, UV-Vis-DRS, la conductivité électrique, et des analyses physicochimiques. L'objectif était d'étudier la structure, la morphologie, la stabilité, les propriétés physicochimiques, et de bien comprendre le comportement des matériaux synthétisés.

De plus, divers outils analytiques tels que l'UV-vis, HPLC, DCO, DBO, LC-MS, et la chromatographie ionique ont été présentés dans le but de suivre l'évolution de la concentration de TDF, leur minéralisation, et la libération éventuelle des ions lors des essais de photocatalyse.

Pour les différentes parties de ce travail, trois dispositifs expérimentaux ont été utilisés. Le premier dispositif permet l'étude de l'adsorption de TDF sur les deux adsorbants synthétisés (CA et CA-(Na-Alg)). Le deuxième dispositif permet l'étude de la dégradation photocatalytique par les deux semi-conducteurs synthétisés (Bio-TiO₂ et ZnOP). Enfin, le troisième dispositif permet le couplage du traitement photocatalytique avec le traitement biologique.

Partie III. Résultats et discussions

Chapitre V. Adsorption du TDF sur un charbon actif à base des rafles de maïs : Synthèse, caractérisation, optimisation et modélisation

Le chapitre V vise l'étude de l'efficacité d'adsorption du TDF, par un charbon actif en poudre synthétisé à partir d'une biomasse lignocellulosique, à savoir les rafles de maïs. Le charbon actif (CA) obtenu est soumis à diverses techniques d'analyse afin d'acquérir une compréhension approfondie de sa structure, de sa morphologie, de son comportement thermique, ainsi que de sa stabilité.

V.1. Synthèse de charbon actif (CA) en poudre

Les rafles de maïs ont été soigneusement lavés à l'eau distillée, en effectuant plusieurs rinçages jusqu'à ce que l'eau de lavage soit suffisamment claire. Ensuite, ils ont été séchés avant d'être réduits en poudre à l'aide d'un broyeur, puis tamisés pour obtenir une consistance homogène. Le produit résultant a été soumis à une activation chimique en étant immergé dans une solution d'acide phosphorique. Ensuite, ce mélange a été soumis à une activation thermique à différentes températures, à savoir 300, 400, 500, 600 et 700 °C. Par la suite, le matériau a été soigneusement lavé pour éliminer l'agent activateur et obtenir un pH neutre. Enfin, il a été séché et stocké.

Le charbon actif ainsi préparé est désigné sous le code "CA" (Figure. 48).

Le détail de la synthèse a été décrit dans le chapitre IV (Section IV.2.1).

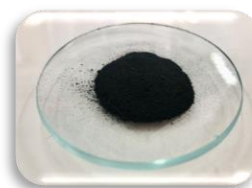


Figure 48 : Charbon actif en poudre (CA).

V.2. Effet de la température de calcination

La figure 49 montre l'influence de la température de calcination sur l'efficacité d'adsorption du TDF sur le CA. Comme on peut le voir, une influence significative de la température de calcination (de 300 à 700 °C) sur l'efficacité d'adsorption pourrait être expliquée par l'énorme perte de matière volatile sous l'effet de la température en présence d'acide phosphorique [159]. De manière générale, on peut observer que pour toutes les températures, le charbon actif étudié a une bonne capacité d'élimination du médicament qui varie de 91,56% à 97,44%. Cependant, à 700 °C le CA a le meilleur rendement d'élimination avec une valeur de 97% alors qu'il est de 95% aux températures 500 et 600 °C. Par ailleurs, à 300 °C et 400 °C, le CA présente une efficacité d'adsorption de 91% et 93% respectivement.

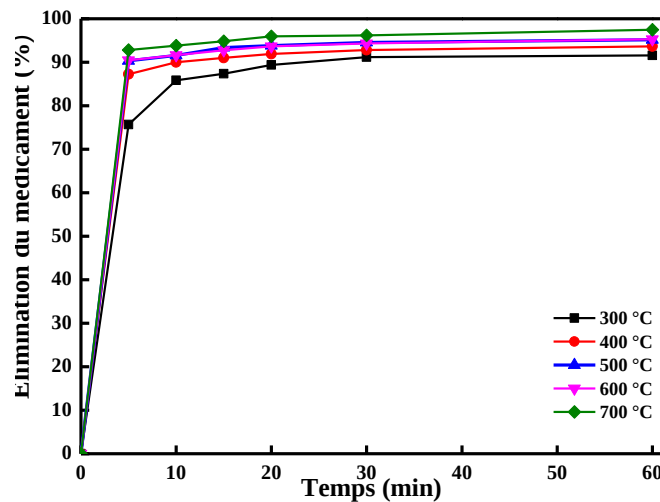


Figure 49 : L'effet de différentes températures de calcination sur l'efficacité du CA.

En outre, le choix de la température de 500 °C pour la suite de nos travaux est basé sur l'objectif de produire un CA avec un rendement d'adsorption élevé et une consommation d'énergie minimal, ce qui est très intéressant du point de vue économique.

V.3. Caractérisation du charbon actif (CA)

V.3.1. Propriétés physico-chimiques des Rafles de maïs en poudre

Les propriétés physico-chimiques des rafles de maïs et de CA synthétisé sont résumées dans le Tableau 12.

Tableau 12 : Résultats d'analyse immédiats.

Taux d'humidité (Rafles de maïs)	Taux de cendres (Rafles de maïs)	Matière volatile (Rafles de maïs)	Valeur d'indice d'iode de CA (mg g^{-1})	pH_{CA}	CE_{CA} ($\mu\text{s/cm}$)
7 %	6.67 %	50 %	1013.46	6.71	106.4

Les résultats montrent que la teneur en humidité des rafles de maïs est d'environ 7%, ce qui présente un grand avantage pour l'obtention de CA à haut pouvoir calorifique [160]. En outre, la teneur en cendres est relativement faible (6,67%). Ce paramètre a une influence importante sur la qualité de CA. Cependant, une quantité élevée de cendres réduit la surface spécifique [114]. En effet, la nature inorganique des cendres rend le processus d'activation difficile car elles bloquent les pores de la structure du carbone [114].

La valeur obtenue de la perte au feu ou de la matière volatile est élevée, elle est de 50% en poids, ce qui démontre que le matériau contient une forte teneur en matière organique et peut être approprié pour la production élevée de charbon actif [161]. De plus, la détermination de l'indice d'iode est un essai facile et rapide qui donne une indication sur la microporosité des CA.

En général, un charbon actif a la capacité d'adsorber de petites molécules lorsque l'indice d'iode est compris entre 600 et 1100 mg/g [162,163]. La valeur de l'indice d'iode obtenue au cours de cette étude est de 1013.46 mg/g. Impliquant que le CA synthétisé serait capable d'éliminer les grosses, les moyennes et les petites molécules contaminant l'eau [57].

La figure 50 montre la stabilité de pH de charbon actif avec une valeur de 6.71, cela confirme que le charbon actif est bien rincé, ainsi que la stabilité de sa conductivité avec une valeur de 106.4 $\mu\text{S}/\text{cm}$ qui est relativement moyenne.

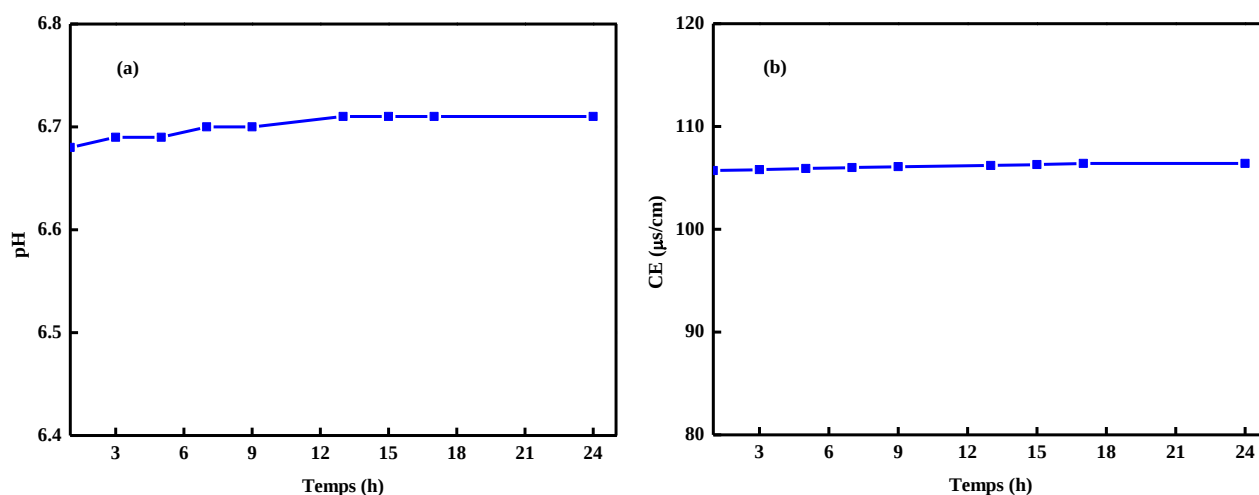


Figure 50 : (a) pH, et (b) Conductivité de charbon actif.

V.3.2. ATG-ATD

Les analyses ATG et ATD de la matière première (rafles de maïs) sont présentées dans la figure 51.

Les résultats montrent que la pyrolyse des rafles de maïs effectue trois étapes de décomposition thermique. La première perte de masse de 6% autour de 70 °C est liée à l'élimination de l'humidité librement liée, tandis que la deuxième perte de 8% est autour de 250 °C concerne l'élimination de l'eau immobile [164]. Cette perte de poids conduit à l'apparition d'un pic ATD endothermique à environ 83 °C.

La troisième perte de masse entre 250 et 500 °C est corrélée à la vaporisation des substances organiques volatiles telles que la dégradation de la cellulose et de l'hémicellulose et d'une partie de la lignine [165]. Cette perte est suivie d'un pic ATD endothermique environ 232 °C.

Dans ce contexte, les rafles de maïs se révèlent être un précurseur parfait pour la production de charbons actifs, puisque 60% de leur masse est une combinaison de cellulose, d'hémicellulose et de lignine.

En raison de la faible perte de masse après 450 °C, les températures supérieures à cette valeur sont désignées pour la carbonisation des rafles de maïs [166]. Cette dernière perte a été suivi de pics endothermiques avec un maximum à 340 °C, Ces pics sont liés à l'énergie libérée par la combustion des composés organiques résultant de la dégradation thermique de la cellulose et de l'hémicellulose et de la lignine.

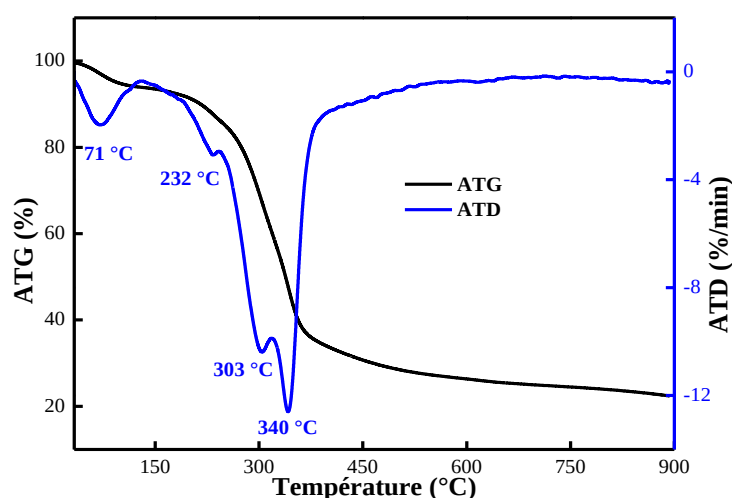


Figure 51 : ATG/ATD des rafles de maïs.

Par conséquent, des études expérimentales ont été menées à différentes températures dans la plage de 300 à 700 °C, comme illustré dans la Figure 49. Ces résultats concordent avec les données obtenues à partir des analyses thermogravimétriques (ATG-ATD) et confirment ainsi le choix de la température de 500 °C pour la calcination du matériau.

V.3.3. FT-IR

Pour caractériser la structure des rafles de maïs, du carbone et de CA synthétisé, des spectres FT-IR ont été enregistrés (Figure 52).

Avant la calcination, le spectre des rafles de maïs montre des bandes à 1635, 1037, 897 cm^{-1} caractéristiques d'adsorption de la cellulose et de l'hémicellulose. Une structure moyenne standard des rafles de maïs est composée de 40-45% de cellulose, 31-39 % d'hémicellulose et 14-18 % de lignine [110]. De plus, les bandes à 1508 cm^{-1} , 1419 cm^{-1} , 825 cm^{-1} sont liées au squelette aromatique des macromolécules de lignine telles que les unités p-coumaryl, coniferyl, et sinapyl, ce qui est typique de la lignine de graminées HGS [164].

La zone entre 900 et 1300 cm^{-1} contient diverses bandes liées aux groupes de surface carbone-oxygène C-O-C et/ou C-O dans les groupes acides, phénols, alcools, éthers et/ou esters [167].

Le pic à 1419 cm^{-1} est en corrélation avec les vibrations du squelette aromatique impliquant la déformation axiale des liaisons C-C [161]. En outre, les bandes à 1579 et 1635 cm^{-1} indiquent les vibrations d'étirement du groupe C=C et C=O respectivement [168], tandis que la bande entre 2779 cm^{-1} et 2998 cm^{-1} correspond aux vibrations d'étirement asymétriques et symétriques C-H des chaînes alkyle littérales. Les larges bandes entre 3670 cm^{-1} et 3000 cm^{-1} correspondent à l'étirement des hydroxyles liés à l'hydrogène, ou des alcools, ou de l'eau liée à la surface [169].

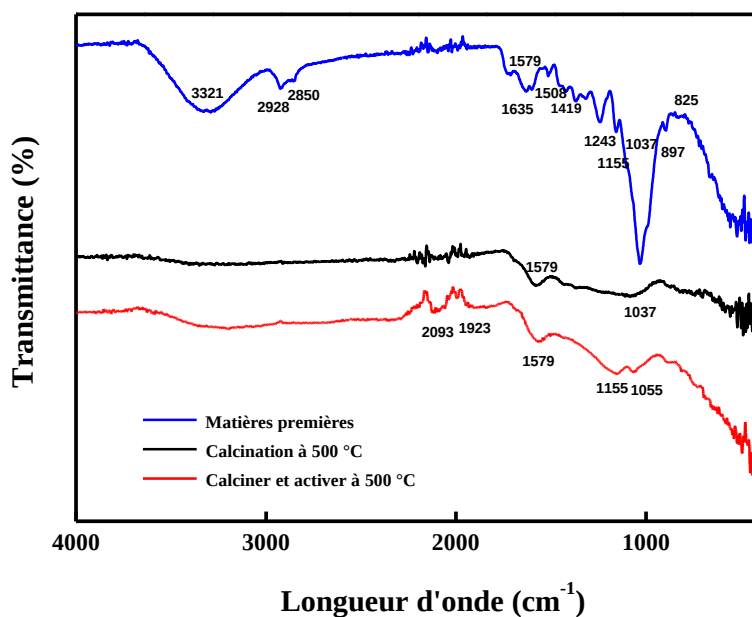


Figure 52 : Spectres IR des rafles de maïs, de carbone et de charbon actif.

Après calcination, l'intensité de certaines bandes diminue, et d'autres disparaissent [170]. Ces résultats sont dus à la pyrolyse des rafles de maïs pendant le processus de calcination et aussi à l'activation. On peut également observer l'apparition de nouvelles bandes pendant l'activation du carbone. Par exemple, la bande à 1055 cm^{-1} qui correspond à C-O-C, la bande à 1155 cm^{-1} liée à la surface par des anhydrides qui contiennent des vibrations d'étirement C-O. La bande à 1577 cm^{-1} correspond aux vibrations d'étirement des liaisons C=C du cycle aromatique existant en plus de celles des cycles aromatiques ou de l'absorption d'eau. A 1923 cm^{-1} , il a été observé la présence d'une bande caractéristique à la vibration d'étirement des déformations harmoniques C-H du cycle aromatique, tandis que la bande à 2093 cm^{-1} est attribuée à l'étirement des liaisons $\text{C}\equiv\text{C}$ [161]. Le résultat de la spectroscopie FT-IR indique que le charbon actif produit à partir des rafles de maïs est riche en groupes fonctionnels de surface.

V.3.4. MEB-EDX

La structure poreuse et la teneur en carbone jouent un rôle important dans l'efficacité de l'adsorption de CA. La morphologie de la surface des rafles de maïs, du carbone et de CA avant et après adsorption a été évaluée par analyse MEB-EDX (Figure 53).

Les images MEB montrent que la surface des rafles de maïs (Figure 53 (a)) est plane, contient des fibres, et a une structure compacte sans aucune porosité visible. Cependant, la surface carbonée se présente sous la forme de plusieurs feuilles et montre plus de dommages dus à la libération de composés volatils pendant le processus de calcination (Figure 53 (b)).

D'autre part, la surface de CA produit montre de nombreux pores et micropores (Figure 53 (c)). Ce phénomène est également observé à la surface externe des particules de CA après l'adsorption de TDF. De plus, une observation importante révèle la présence d'une forte porosité interne avec des tailles de pores de l'ordre du micromètre μm (Figure 53 (d)). Cette porosité interne contribue à augmenter la surface spécifique et la capacité d'adsorption.

Les données EDX de CA (Tableaux de la Figure (53)) démontrent la présence d'éléments majeurs tels que C et O, ce qui prouve clairement l'évolution du carbone et de l'oxygène pendant le processus de calcination et d'activation pour favoriser la production de CA de haute qualité.

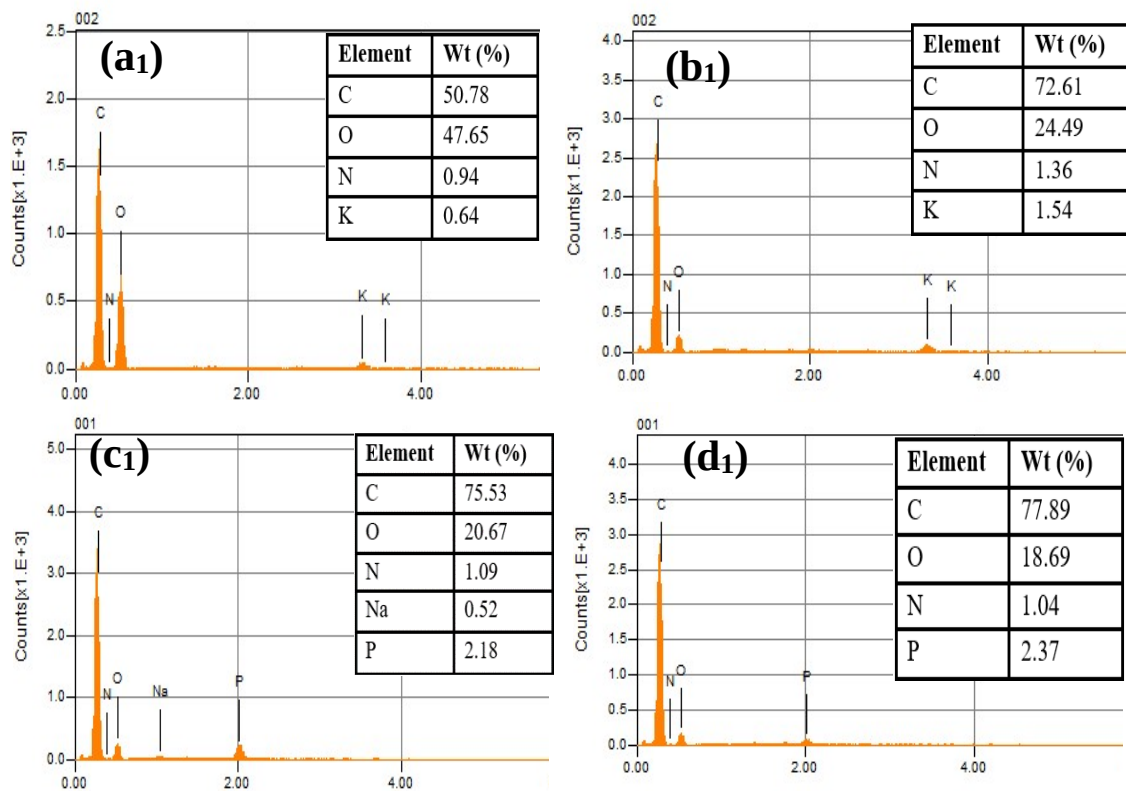
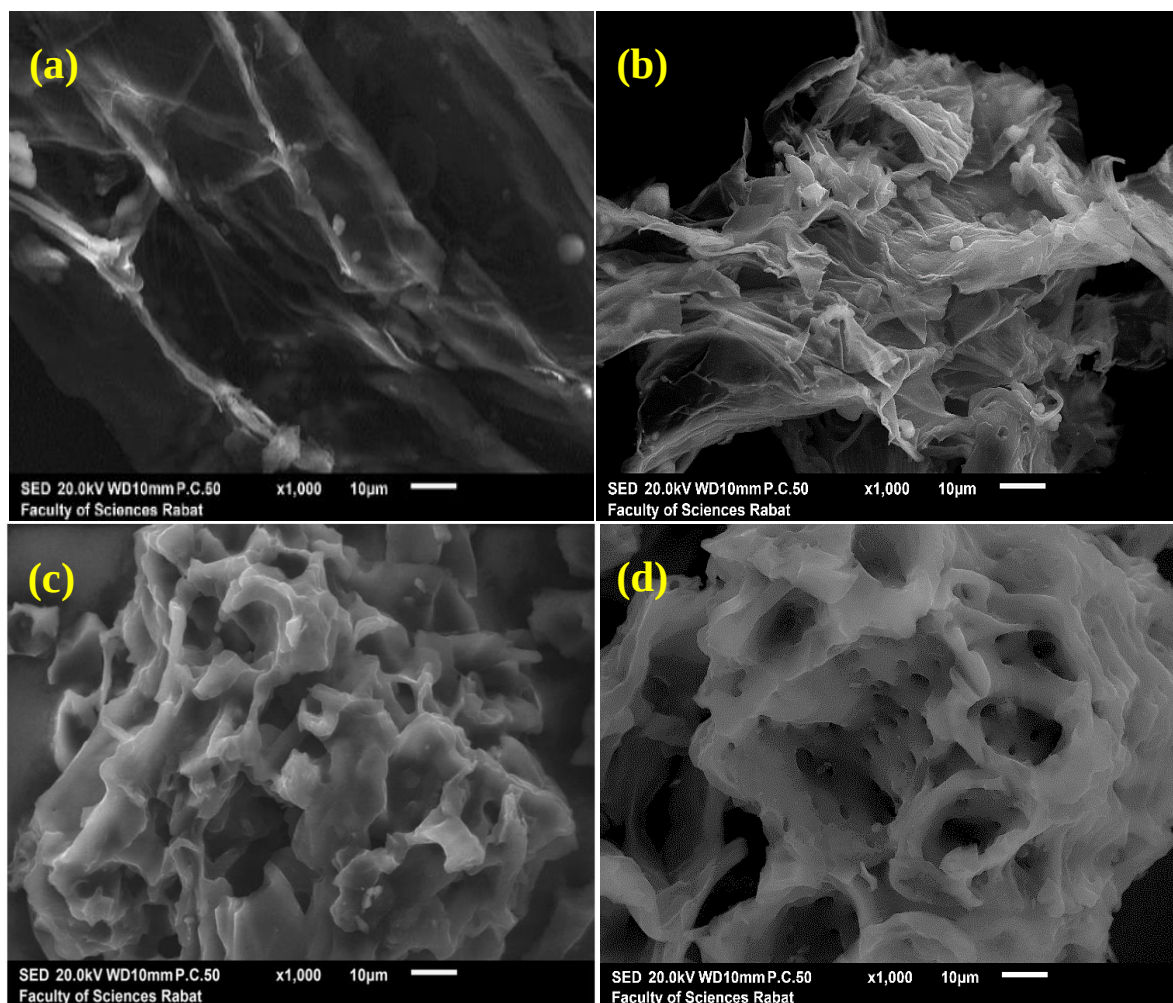


Figure 53 : Images de MEB et leurs EDX de matière première (a, a₁), Charbon (b, b₁), CA avant adsorption (c, c₁) et CA après adsorption (d, d₁).

V.3.5. DRX

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) a été réalisée pour déterminer la nature amorphe ou cristalline de CA. Le DRX du CA synthétisé est illustré dans la Figure 54.

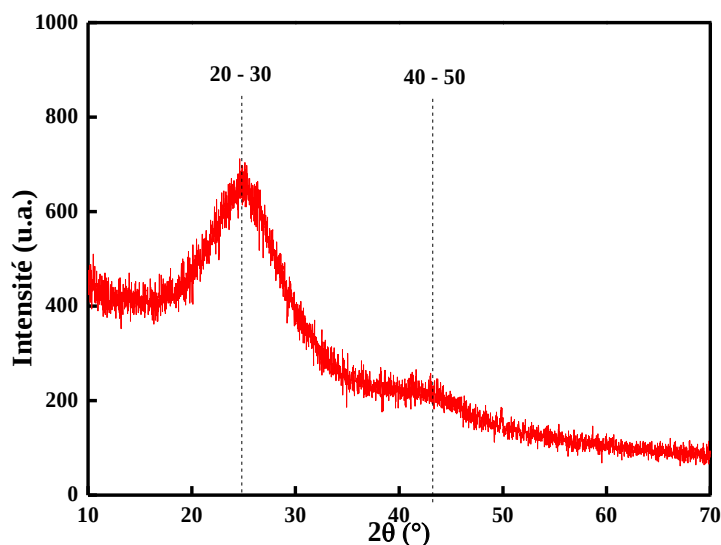


Figure 54 : DRX de CA.

L'existence d'une large bosse indique que le CA produit a une structure amorphe formée par des fragments de carbone microcristallins. En général, il y a trois parties dans le charbon actif : le carbone non organisé, le carbone à plan réticulaire unique et le carbone microcristallin de type graphite. Les grands pics dans la gamme de $2\theta = 20-30^\circ$ et $2\theta = 40-50^\circ$ étaient dus respectivement à la réflexion des plans (0 0 2) et (1 0 0) [168]. Le grand pic entre 20 et 30° peut être lié à la réflexion de type graphite, montrant l'apparition de certains ordres de type graphite dans les plans moléculaires [171].

V.4. Optimisation des paramètres pour l'élimination de TDF par le CA

Après avoir réalisé la synthèse du charbon actif et caractérisé ses propriétés, nous avons examiné sa capacité à adsorber le TDF.

Dans cette optique, nous avons évalué plusieurs paramètres expérimentaux, dont le pH, la concentration de CA et la concentration initiale du TDF.

V.4.1. Effet du pH

Le pH de la solution est un facteur important dans les études d'adsorption car il influence le mécanisme d'adsorption. La figure 55 (a) présente les variations de la quantité de TDF adsorbée sur le CA en fonction du pH du milieu.

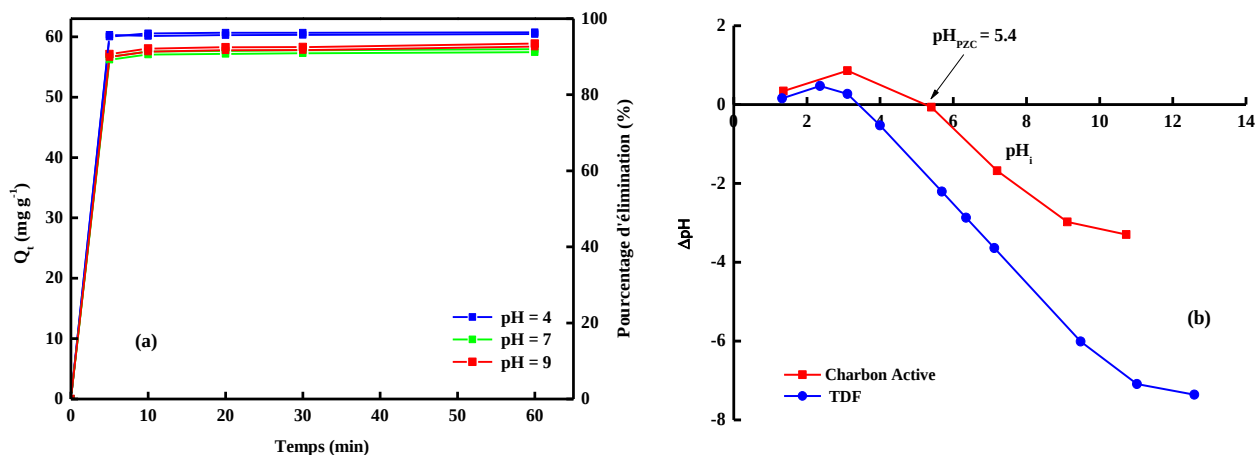


Figure 55 : a) L'effet du pH sur l'élimination du TDF sur le CA. b) Point de charges nulles (pH_{pzc}) du TDF et de CA.

Il a été montré que l'adsorption du TDF est très rapide et atteint l'équilibre vers 5 min. La capacité d'adsorption du CA est très élevée à différents pH où le taux d'adsorption varie de 95.97, 93.24 à 91.52 % à pH 4.33, 7, et 9 respectivement. D'autre part, l'effet du pH peut également être expliqué par la détermination du pH_{pzc} de CA qui est égal à 5,4. La Figure 55 (b) montre que la surface de CA est chargée positivement lorsque le pH de la solution est inférieur à 5,4 et chargée négativement pour des valeurs de pH supérieures à 5,4.

Par conséquent, lorsque le pH de la solution est inférieur à pH_{pzc} , les groupes fonctionnels de surface du carbone seront protonés par un excès de protons H^+ de la solution, l'adsorbant est un attracteur de l'adsorbat chargé négativement qui était le cas de notre étude. Au contraire, lorsque le pH de la solution est supérieur à pH_{pzc} , les groupes fonctionnels de surface de CA seront déprotonés par la présence d'ions OH^- de la solution, le CA est donc un attracteur de l'adsorbat chargé positivement ce qui n'était pas le cas dans notre étude.

A pH acide (non ajusté), la quantité de TDF adsorbée est relativement plus élevée qu'à pH neutre et basique, elle est à son maximum, ce qui peut être attribué à la surface de CA chargée positivement et à la surface de TDF chargée négativement dans un environnement acide où la force attractive entre les ions cationiques de CA et les ions anionique de TDF.

V.4.2. Effet de la masse de CA

L'effet de la masse de CA sur l'élimination du TDF est présenté dans la Figure 56.

La quantité d'adsorption du TDF augmente avec la diminution de la masse de CA d'adsorbant. Au contraire, le pourcentage d'adsorption augmente avec l'augmentation de la masse de CA,

ce qui signifie que l'augmentation de la masse de l'adsorbant augmente la surface d'élimination et donc le nombre de sites d'adsorption accessibles.

La quantité d'adsorption et le pourcentage d'adsorption sont différentes, la première est intensive et la seconde extensive [172].

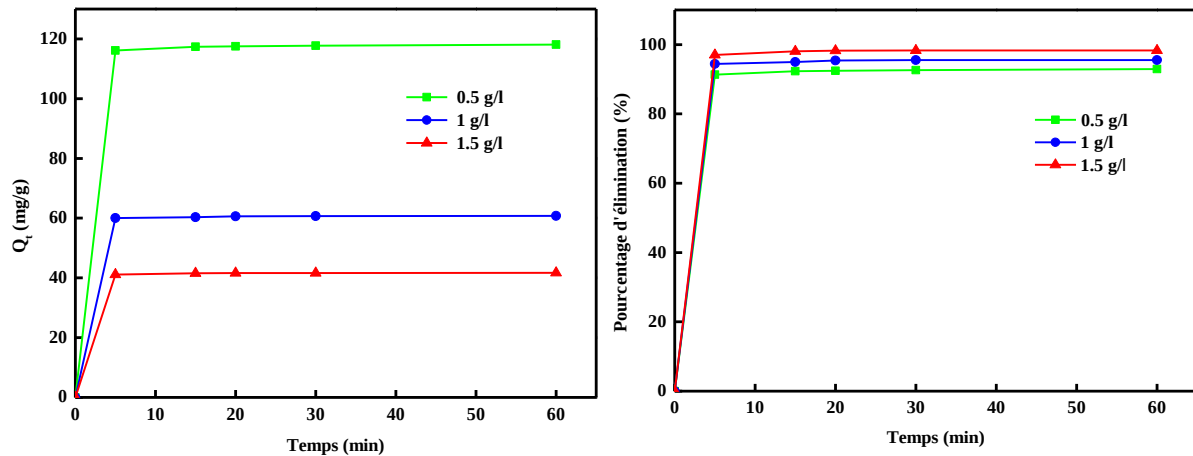


Figure 56 : L'effet de la masse de CA sur l'élimination de TDF.

Ainsi, en augmentant la masse d'adsorbant, une création d'agglomération des particules apparaîtra, d'où une diminution de la surface totale d'adsorption, et par conséquent une diminution de la quantité d'adsorbat de 118.101 mg/g (92.91 %) à 41.66 mg/g (98.38 %) par unité de masse d'adsorbant.

V.4.3. Effet de la concentration initiale du TDF

La figure 57 montre l'effet de la concentration initiale de TDF sur l'efficacité d'adsorption.

D'après les résultats de la Figure 56, on peut montrer que la quantité a augmenté de 22,34 à 91,78 mg/g lorsque la concentration initiale de TDF augmente de 0.0375 à 0.15 mM.

Cela signifie que le charbon actif a une capacité accrue à retenir et à fixer les polluants présents dans la solution. De plus, on peut noter qu'il y a un équilibre dans la gamme des concentrations étudiées, ainsi que le taux de saturation, est atteint rapidement dans les 5 premières minutes. Ceci peut être expliqué par l'épuisement de tous les sites actifs qui existent à la surface de charbon actif synthétisé [173].

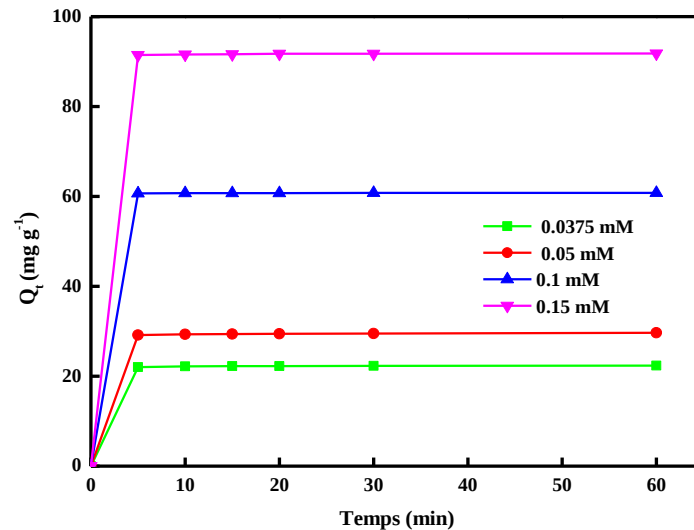


Figure 57 : L'influence de la concentration initiale de TDF sur la quantité adsorbée par le CA (masse de CA = 1 g/l, pH = 4,33, T = 25 °C).

V.5. Modélisation des paramètres par plan d'expérience pour l'élimination de TDF par le CA

Un total de 15 expériences a été réalisé pour trois paramètres et leurs effets d'interaction sur le pourcentage d'élimination du TDF, les valeurs observées et prédites sont regroupées dans le Tableau 13.

Tableau 13 : Matrice de conception expérimentale pour le rendement de l'élimination du TDF par le charbon actif.

N°	Niveau de codage			Niveaux réels des variations			Y Observé (%)	Y Prévu (%)
	X ₁	X ₂	X ₃	pH	Masse (g)	Concentration (mM)		
1	-1	-1	0	4.33	0.5	0.1	93.076	93.231
2	-1	+1	0	4.33	1.5	0.1	94.842	93.580
3	-1	0	-1	4.33	1	0.05	93.042	92.646
4	-1	0	+1	4.33	1	0.15	93.083	94.587
5	0	0	0	6.66	1	0.1	91.261	90.773
6	0	+1	-1	6.66	1.5	0.05	84.452	85.111
7	0	+1	+1	6.66	1.5	0.15	91.856	91.615
8	0	0	0	6.66	1	0.1	90.466	90.773
9	0	-1	+1	6.66	0.5	0.15	86 ;825	85.167
10	0	0	0	6.66	1	0.1	90.593	90.773
11	0	-1	-1	6.66	0.5	0.05	86.965	87.206
12	+1	0	+1	9	1	0.15	88.186	88.582
13	+1	-1	0	9	0.5	0.1	85.844	84.107
14	+1	+1	0	9	1.5	0.1	88.266	88.111
15	+1	0	-1	9	1	0.05	84.561	86.058

Une relation empirique entre le pourcentage d'élimination et les trois variables du test d'entrée de l'unité codée peut être exprimée par une équation polynomiale du second ordre qui a été développée et qui présente les réponses en fonction de X_1 , X_2 et X_3 (pH, masse de CA et concentration initiale de TDF) :

$$Y (\%) = 90,773 - 3,398 X_1 + 0,838 X_2 + 1,366 X_3 + 0,895 X_1 X_3 + 1,886 X_2 X_3 + 0,963 X_1^2 - 1,229 X_2^2 - 2,018 X_3^2 \quad (60)$$

Dans l'équation ci-dessus (Eq. 56) X_1 , X_2 , X_3 sont les facteurs linéaires indépendants, et X_1^2 , X_2^2 , X_3^2 sont les facteurs quadratiques, tandis que $X_1 X_2$, $X_1 X_3$, $X_2 X_3$ sont les interactions des facteurs, L'équation 57 peut être utilisée pour obtenir des pronostics concernant la réponse pour certains niveaux de chaque facteur. Chaque paramètre qui a une valeur de coefficient positive indique un effet synergique des variables en favorisant la procédure d'adsorption, tandis que le signe négatif des paramètres a montré l'association inverse entre la réponse et le paramètre, et révèle que les variables ont un effet antagoniste sur la capacité d'adsorption et défavorable à l'adsorption.

Les données expérimentales ont été analysées en utilisant l'analyse de la variance (ANOVA) et les résultats sont présentés dans le Tableau 14. Les valeurs F et p ont été utilisées pour démontrer la signification de chaque variable, cependant, pour les valeurs p inférieures à 0,05 et les valeurs F élevées ont été identifiées comme significatives, et pour les valeurs p supérieures à 0,05 et les valeurs F faibles ont été considérées comme non significatives. Les données présentées dans le Tableau 14 montrent que tous les termes sont significatifs, sauf le terme d'interaction $X_1 X_2$ (pH*D) qui n'est pas significatif avec une valeur de p supérieur à 0.05 et une faible valeur de F de 0.22.

Tableau 14 : Résultats de l'ANOVA pour l'élimination du TDF par le charbon actif.

Source	Degré de liberté	Somme des carrés	F-valeur	P-Valeur	
pH	1	92.387	196.1338	< 0.0001	Significatif
D	1	5.622	11.9356	0.0181	Significatif
C	1	14.931	31.6978	0.0024	Significatif
pH*D	1	0.107	0.2285	0.6528	Non significatif
pH*C	1	3.210	6.8148	0.0476	Significatif
D*C	1	14.228	30.2064	0.0027	Significatif
pH*pH	1	5.336	11.3297	0.0200	Significatif
D*D	1	4.288	9.1032	0.0295	Significatif
C*C	1	15.050	31.9515	0.0024	Significatif

La valeur p du modèle final était de 0,0005 ce qui suggère la précision du modèle quadratique choisi. De plus, Le R^2 , dans cette étude, est de 0,99 ce qui valide l'excellent ajustement des données et indique la précision des modèles conçus. Plus la valeur R^2 est proche de l'unité et plus l'écart-type est faible, plus le modèle est performant car il donne une valeur prédite plus proche de la valeur réelle de la réponse. D'après la figure 58 il a été révélé que les résultats prédits et observés sont en grande concordance.

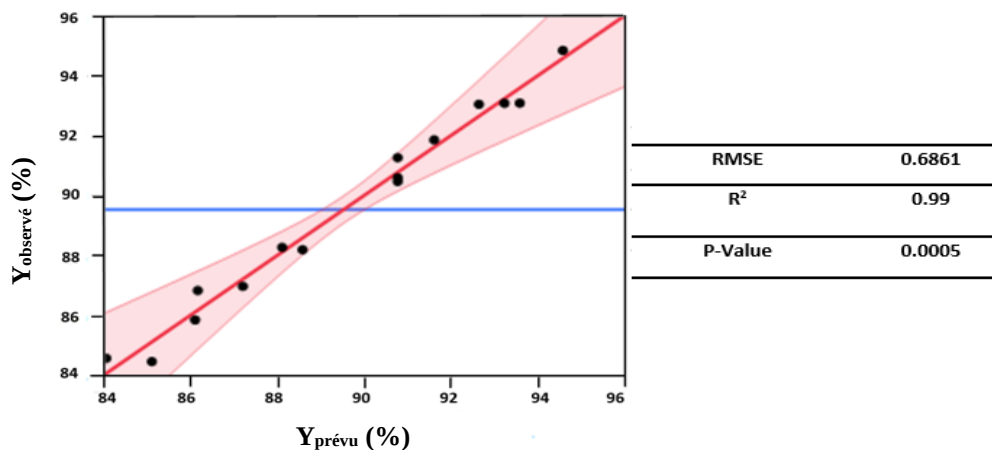


Figure 58 : Corrélation des valeurs observées et prédites de la réponse Y (%).

La figure 59 montre les surfaces de réponse tridimensionnelles qui ont été réalisées pour démontrer les effets des variables et l'interaction entre eux (pH de la solution, masse de CA et concentration initiale de TDF) sur la capacité d'adsorption du TDF. Les réponses ont été tracées en fonction de deux paramètres variables, le troisième paramètre étant la réponse Y (%).

Les résultats ont montré que l'interaction entre le pH et la concentration initiale du TDF avait un effet sur l'adsorption (Figure 59 (b,c)). Il est montré que la valeur d'adsorption a été augmentée en augmentant la concentration initiale de TDF.

Lorsque le pH de la solution est constant (figure 59 (b)), les sites de surface d'adsorption sur le CA augmentent avec l'augmentation de la concentration de TDF, ce qui améliore la valeur d'adsorption.

De même, l'effet du pH de la solution sur l'adsorption est illustré dans la Figure 59 (a,c) qui montre que lorsque le pH varie de 4,33 à 9, l'efficacité de l'adsorption est réduite, ce qui montre que l'adsorption est favorable dans un environnement acide.

La Figure 59 (a,b) montre l'influence de la masse de CA (g/l) sur l'efficacité d'adsorption du TDF. Comme on peut le voir, l'adsorption du TDF augmente avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant en raison de l'amélioration de l'accessibilité de la surface de CA qui a créé de grandes quantités de sites d'adsorption accessibles pour les molécules de TDF.

La figure 59 (b) montre l'effet combiné de la concentration initiale de TDF et de la masse de CA (le pH de la solution a été fixé à 4,33) Il a été constaté que l'efficacité de l'adsorption augmentait avec l'augmentation de la concentration initiale de TDF et de la masse d'adsorbant.

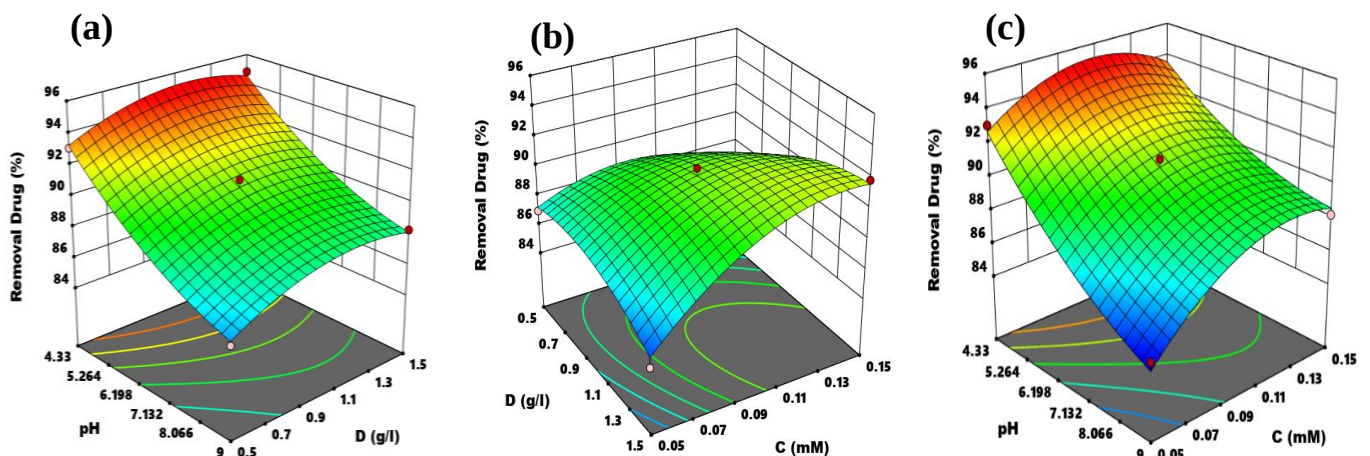


Figure 59. Surface 3D et courbes de niveau de la réponse (%) pour l'élimination du TDF Par le CA.

L'objectif principal de l'étude actuelle est de trouver les conditions optimales pour une efficacité maximale d'élimination du TDF par le CA. L'efficacité maximale d'élimination a été définie à partir de l'optimisation numérique du logiciel JMP pour obtenir la fonction de désirabilité maximale.

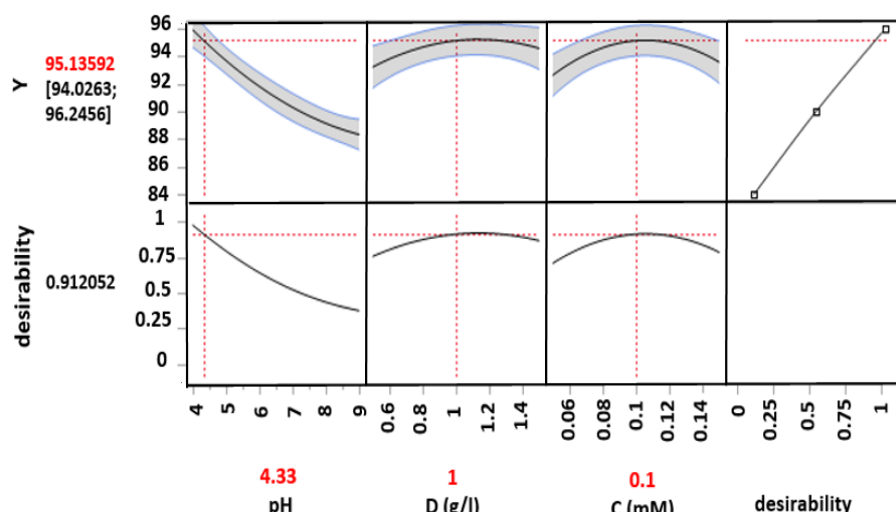


Figure 60. La valeur optimale de chaque variable et la désirabilité.

La valeur optimale de chaque variable et la désirabilité sont présentées dans la Figure 60. Les conditions optimales sont un pH de 4,33, une masse de CA de 1 g/l et une concentration initiale de TDF de 0,1 mM, pour une efficacité d'élimination de 95,13 %.

Le pH, la masse de CA et la concentration de TDF dans cette étude sont tous en bon accord avec l'étude conventionnelle précédente. La fonction de désirabilité de 0,91 a démontré des conditions appropriées pour l'élimination du TDF par le CA et a confirmé que la capacité d'adsorption de CA était de 95,13 %, équivalent à 60,70 mg/g.

V.6. Etudes thermodynamiques

La courbe de $\ln K$ en fonction de $1/T$ est présentée dans la figure 61, et les valeurs de la variation thermodynamique sont regroupées dans le Tableau 15.

Les valeurs des paramètres ΔH° , ΔG° et ΔS° sont négatives, montrant que le processus d'adsorption du TDF sur le CA nécessite une faible énergie d'adsorption, indiquant aussi que la réaction est spontanée et exothermique et que l'ordre de distribution des molécules du TDF sur l'adsorbant est important par rapport à celui dans la solution [174–178]. Par conséquent, la valeur de ΔG° pour l'adsorption physique s'est avérée être de -20 à 0 kJ/mol, et pour l'adsorption chimique s'est avérée être de -80 à -400 kJ/mol[179]. Dans cette étude, les valeurs obtenues pour le ΔG° ont été approuvées comme adsorption physiques.

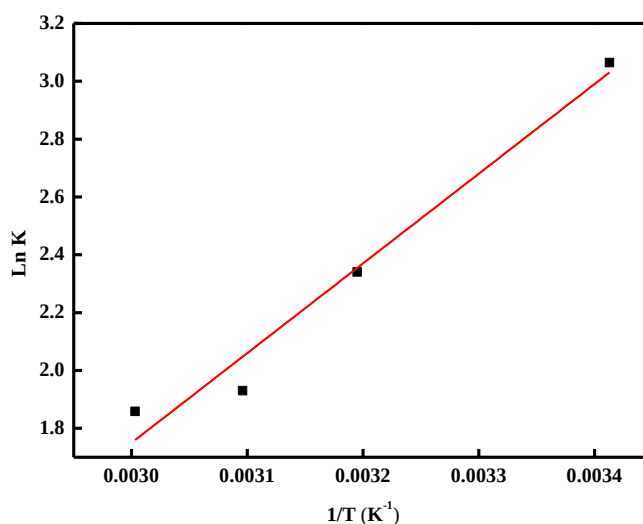


Figure 61 : $\ln K$ en fonction de $1/T$ (pH = 4,33 ; $C_{i \text{ (TDF)}}$ = 0,1 mM ; C_{CA} = 1 g/l ; V_{solution} = 10 ml ; t = 20 min)

De même, il a été remarqué que ΔG° augmente avec la température de la solution, ce qui peut être décrit par la raison que l'adsorption est trouvée pour être défavorable à des températures élevées.

Tableau 15 : Les paramètres thermodynamiques pour l'adsorption du TDF par CA.

Paramètres	ΔS° (J/mol)	ΔH° (J/mol)	R^2	ΔG° (J/mol)			
				298 K	313 K	323 K	333 K
TDF	-62.7707	-25774.9	0.95	-7460.19	-6086.56	-5179.53	-5142.61

V.7. Isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption à l'équilibre est essentiel pour expliquer l'interaction entre les adsorbants et les solutés. La distribution des molécules de TDF sur la surface de CA dans le milieu liquide à l'équilibre est expliquée par les modèles de l'isotherme d'adsorption (Langmuir et Freundlich). La figure 56 représente le tracé non linéaire des concentrations de TDF (C_e) en fonction de la capacité d'adsorption (q_e) pour les deux modèles isothermes.

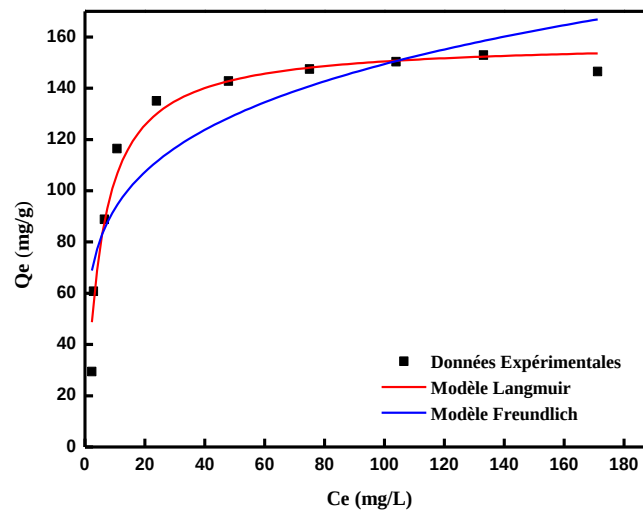


Figure 62 : Formes non linéaires des modèles isothermes de Langmuir et de Freundlich pour l'élimination du TDF par le CA (pH= 4,33 ; C_{CA} =1 g/l ; t = 20 min).

Les valeurs calculées de l'isotherme non linéaire telles que la capacité maximale d'adsorption (Q_{max}) et le coefficient de corrélation (R^2) sont résumées dans le Tableau 16. Ces données indiquent que la valeur du coefficient de corrélation pour l'équation de Langmuir était (0,99) plus élevée que celle de Freundlich (0,95). Le modèle de Langmuir révèle que le système d'adsorption suit un mécanisme d'adsorption monocouche sur une surface homogène [180]. La capacité maximale d'adsorption monocouche (Q_{max}) s'est avérée être de 158,043 mg/g.

Tableau 16 : Paramètres isothermes pour l'adsorption du TDF sur le charbon actif.

Isotherme	Valeurs des paramètres de la forme non linéaire (25°C)	
Langmuir	$Q_{\max}$ (mg/g)	158.043
	K_L (l/mg)	0.181
	R^2	0.96
Freundlich	K_f (mg/g)	57.168
	n	4.795
	R^2	0.76

La valeur de $n = 4.795$ indique les propriétés d'adsorption, ce qui suggère que l'adsorption du TDF sur le CA était favorable. Plus n est proche de l'unité, plus la surface est homogène, par contre, lorsqu'il tend vers zéro, la surface devient hétérogène. Le $1/n = 0,1$ à $0,5$ indique que le processus d'adsorption du TDF est significatif, $1/n = 0,5$ à 1 indique que le TDF est facile à adsorber, et $1/n > 1$ révèle que le TDF est difficilement adsorbé [5, 81]. D'après le Tableau 16, la valeur $1/n$ égale $0,2$ révèle que le processus d'adsorption est favorable à l'élimination du TDF dans les conditions étudiées.

V.8. Cinétique d'adsorption

Les trois paramètres cinétiques d'adsorption (pseudo-1^{er}-ordre, pseudo-2^{ème}-ordre et diffusion intraparticulaire (Figure 63) ont été appliqués pour analyser plus en détail le mécanisme d'adsorption du TDF par le CA. La comparaison des paramètres cinétiques est regroupée dans le Tableau 17.

Tableau 17 : Paramètres et coefficients des modèles du pseudo-1^{er}-ordre, du pseudo-2^{ème} - ordre et de la diffusion intra-particulaire.

Pseudo-1^{er}-ordre	K_1 (min ⁻¹)	0.003
	R^2	0.62
	Q_e calculer (mg/g)	0.96
	Q_e expérimentale (mg/g)	60.71
Pseudo-2^{ème}-ordre	K_2 (g/mg.min)	0.00005
	R^2	1
	Q_e calculer (mg/g)	62.5
	Q_e expérimentale (mg/g)	60.71
Diffusion intra-particulaire	K_{id}	0.045
	R^2	0.76
	C	60.46

Les résultats montrent que la comparaison des coefficients de corrélation (R^2), la quantité adsorbée expérimentale (Q_{ex}) et la quantité adsorbée calculée (Q_{cal}) de l'adsorption du TDF sur le CA correspondent bien au modèle du pseudo-2^{ème}-ordre. De même, la relation entre Q_t et $t^{1/2}$ pour le modèle de diffusion intraparticulaire montre un ralentissement dû à la faible valeur de la constante de vitesse K_p , à la faible concentration résiduelle de TDF encore en solution, et à l'existence de quelques sites libres [181]. Lorsque les tracés ne passent pas par l'origine (figure 63 (c)), cela indique un certain degré de contrôle de la couche limite et cela montre également que la diffusion intraparticulaire n'est pas la seule étape limitant la vitesse, mais que d'autres modèles cinétiques peuvent contrôler la vitesse d'adsorption et que tous ces modèles peuvent fonctionner simultanément [182,183]. La figure 63 (c) présente une seule étape de processus d'adsorption, C'est la diffusion externe, ce qui justifierait le taux d'adsorption plus élevé sur le CA [184].

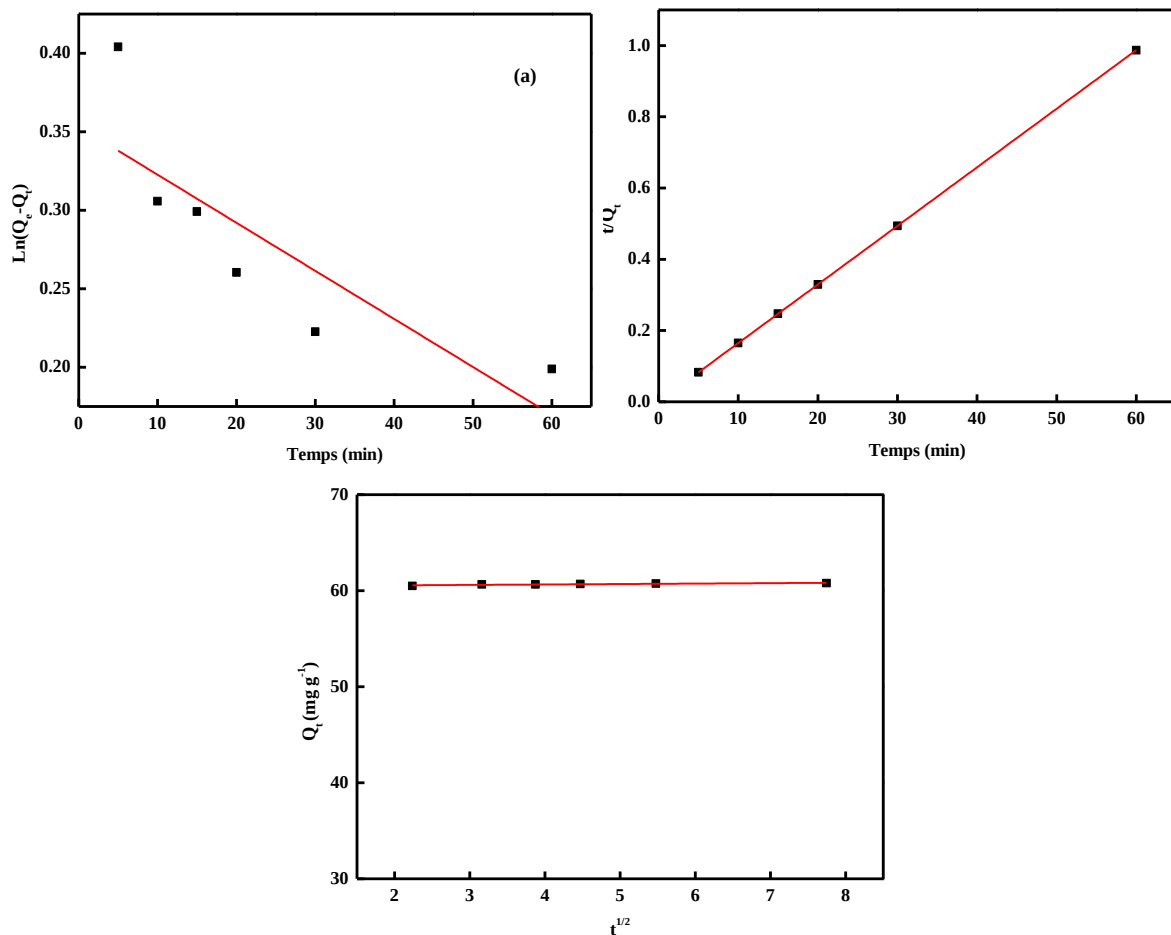


Figure 63 : (a) Pseudo-1^{er}-ordre (b) Pseudo-2^{ème}-ordre (c) Modèle cinétique de diffusion intraparticulaire pour l'adsorption TDF sur le CA (pH = 4,33 ; $C_{i(TDF)} = 0,1$ mM ; $C_{CA} = 1$ g/l).

V.9. Stabilité, Désorption et réutilisation

Selon le plan d'expérience, la capacité d'adsorption maximale de TDF par le CA était de 95,13%, soit 60.70 mg/g. La figure 64 (a) montre les effets du pH sur la désorption du TDF.

La désorption a pH acide est faible alors qu'à pH basique spécifiquement à $\text{pH} \geq 12$ est efficace, ce qui suggère l'effet d'une combinaison de la physisorption et de la chimisorption, car la liaison physique a une propension supérieure à être réversible, comme cela a été vérifié à $\text{pH} = 12$. Inversement, la chimisorption a une meilleure propension à être irréversible, comme il a été vérifié à $\text{pH} = 4$ [176]. Cependant, environ 96 % du TDF a été libéré par le CA dans la solution régénératrice d'hydroxyde de sodium (NaOH). À ce pH, les liaisons entre les molécules de TDF et le CA sont devenues très faibles.

L'adsorption du TDF sur le CA était plus efficace dans les conditions acides ($\text{pH}=4$), alors que la désorption est efficace dans les conditions de pH basique, ce qui suggère l'inverse de l'adsorption. Cependant, des essais de désorption ont été réalisés pour compléter les résultats de l'adsorption.

Il est important de savoir que l'étude du phénomène de désorption est aussi essentielle que celle de l'adsorption car l'irréversibilité de la procédure est généralement associée à l'absence des conditions parfaites de libération.

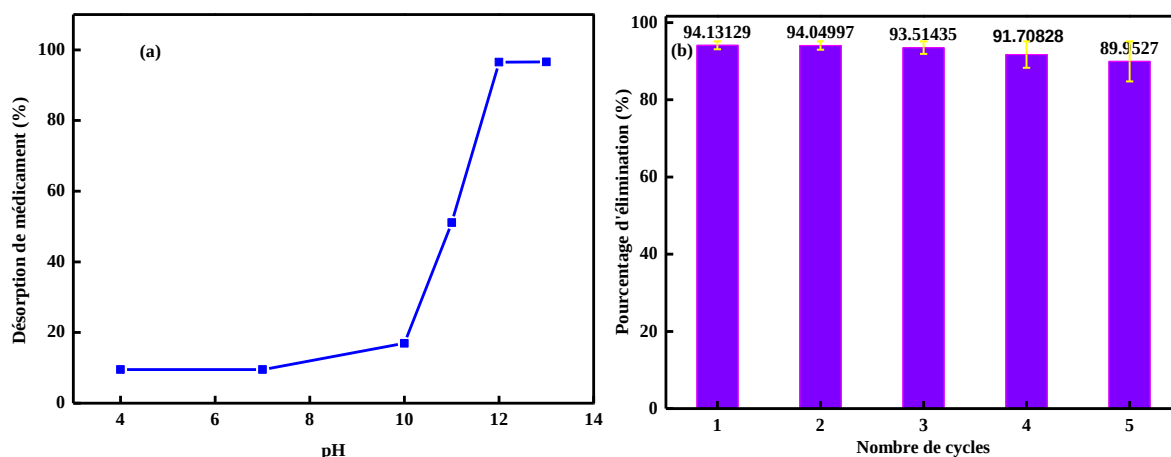


Figure 64 : (a) Effet du pH sur la désorption du TDF. **(b)** Efficacité de l'élimination du TDF sur le CA en quatre cycles.

La Figure 64 (b) présente le potentiel de réutilisation de CA via cinq cycles d'adsorption-désorptions consécutives. Dans le 1^{er} cycle, la capacité d'adsorption était de 94,13%, soit 59.82 mg/g, tandis que dans le 2^{ème} cycle, la capacité d'adsorption était d'environ 94,04%, soit 59.76 mg/g.

Pour le 3^{ème} cycle, la capacité d'adsorption était d'environ 93,51%, soit 59.42 mg/g, pour le 4^{ème} cycle, la capacité d'adsorption était de 91,7% équivalente à 58.28 mg/g, et enfin, pour le 5^{ème} cycle, la capacité d'adsorption était de 89.95 % équivalente à 57.16 mg/g de TDF adsorbé par le CA.

Les résultats obtenus ont révélé que le CA préparé est recyclable/réutilisable sans perte significative de leur capacité d'adsorption, puisque l'efficacité d'élimination est restée élevée même après le cinquième cycle successif d'adsorption-désorption.

V.10. Conclusion

En tant qu'adsorbant abordable et respectueux de l'environnement, le charbon actif (CA) a été fabriqué à partir de déchets agricoles (rafles de maïs) en utilisant un processus d'activation chimique et thermique. Les études caractéristiques ont confirmé la réussite de la synthèse du CA, mettant en évidence sa structure poreuse et amorphe. Le CA ainsi obtenu a été employé comme adsorbant pour éliminer le TDF dans des solutions aqueuses, et la méthode de conception RSM-BBD a été appliquée pour optimiser le processus d'adsorption. Les conditions optimales d'adsorption ont été déterminées comme un pH de 4,33, une C_{CA} de 1 g/l et une $C_{i(TDF)}$ de 0,1 mM. Dans ces conditions, l'efficacité d'élimination a atteint 95,13%, avec une fonction de désirabilité de 0,91%. Les modèles d'isotherme d'adsorption et de cinétique ont confirmé que les modèles de Langmuir et du pseudo-2^{ème}-ordre décrivaient le comportement d'adsorption. De plus, les propriétés thermodynamiques d'adsorption ont révélé que l'élimination du TDF par le CA était spontanée et exothermique. Les études de désorption et de réutilisation du CA dans des conditions optimales ont démontré la possibilité de recyclage l'adsorbant pour cinq cycles consécutifs d'adsorption-désorption. Ainsi, le CA préparé se présente comme un adsorbant stable, écologiquement efficace, respectueux de l'environnement et réutilisable pour le traitement des eaux polluées.

Chapitre VI. Adsorption du Tenofovir Disoproxil Fumarate sur un bio-composite de charbon actif encapsulé dans l'alginate de sodium sous forme de bille (CA-(Na-Alg)) : Synthèse, Caractérisation, Optimisation, Modélisation, Dynamique moléculaire, Monte Carlo et Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).

Le chapitre VI se focalise sur la synthèse d'un bio-composite de charbon actif encapsulé par l'alginate de sodium sous forme de billes, ainsi que son application pour l'élimination du TDF afin d'évaluer son efficacité. L'objectif principal de cette démarche est de simplifier l'utilisation, la réutilisation et la récupération de l'adsorbant. L'étude est complétée par une caractérisation approfondie du bio-composite, visant à bien comprendre ses propriétés physicochimiques. Parallèlement, une étude théorique a été faite pour confirmer le processus d'adsorption du TDF à la surface du CA-(Na-Alg). Ces investigations conjointes contribueront à enrichir notre compréhension de l'efficacité de CA-(Na-Alg) dans le contexte spécifique de l'adsorption du médicament antirétroviral (TDF).

VI.1. Synthèse du bio-composite de CA encapsulé par Na-Alg en Billes CA-(Na-Alg)

Pour la préparation des billes, le pourcentage d'alginate a été fixé à 2% (p/v), tandis que les pourcentages de charbon actif ont été variés entre 0,5%, 1% et 2% (p/v). Le mélange a été homogénéisé sous agitation. Ensuite, la solution ainsi préparée a été versée lentement dans une solution de chlorure de calcium à 4% (p/v) à l'aide d'une seringue à aiguille. Les billes formées ont ensuite été soumises à un processus de lavage. Les billes obtenues ont été stockées dans l'eau bidistillée en attendant leur utilisation ultérieure (voir Figure 65).

Les détails complets de cette synthèse sont présentés dans le chapitre IV (section IV.2.2). Le bio-composite résultant, de charbon actif et d'alginate de sodium sous forme de bille a été identifié sous le code "CA-(Na-Alg)".



Figure 65 : Les billes synthétisés CA-(Na-Alg).

VI.2. Effet de pourcentage de charbon actif ajouté

La figure 66 présente l'évolution de taux d'élimination de TDF par les différents rapports de charbon actif ajouté à la matrice de biopolymère pour la formation des billes.

Les résultats indiquent une efficacité d'élimination élevée pour tous les rapports (0.5/2 ; 1/2 ; 2/2), mais le rapport 2/2 se distingue en atteignant son rendement maximal à 94%. Par conséquent, la poursuite des travaux sera effectuée en utilisant les billes ayant un rapport de 2/2.

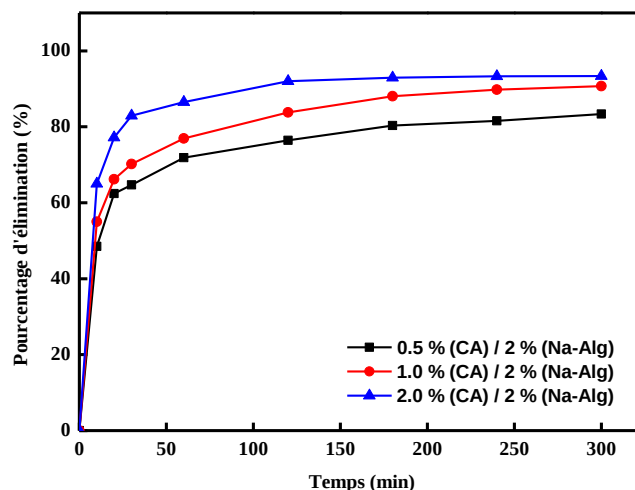


Figure 66 : Les différents rapports de charbon actif ajouté pour la synthèse des billes.

VI.3. Caractérisation de CA-(Na-Alg) rapport 2/2

VI.3.1. Propriétés physico-chimiques

La figure 67 montre les images numériques des billes CA-(Na-Alg) avant et après séchage. Les billes humides CA-(Na-Alg) étaient molles, rondes et sphériques, qui sont devenues dures après séchage mais ont conservé leur forme dans une certaine mesure. Les diamètres des billes AC-(Na-Alg) humides et sèches étaient de 7,5 et 1,5 mm, respectivement. Une perte de poids de près de 93 % s'est produite après le séchage. (1,00 gramme humide équivaut à 0,078 gramme sec).

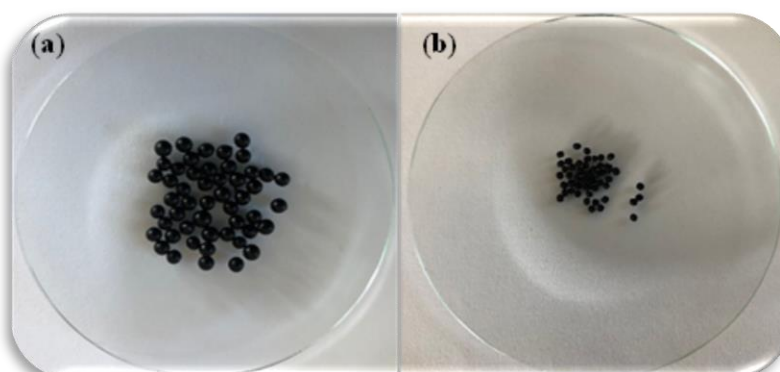
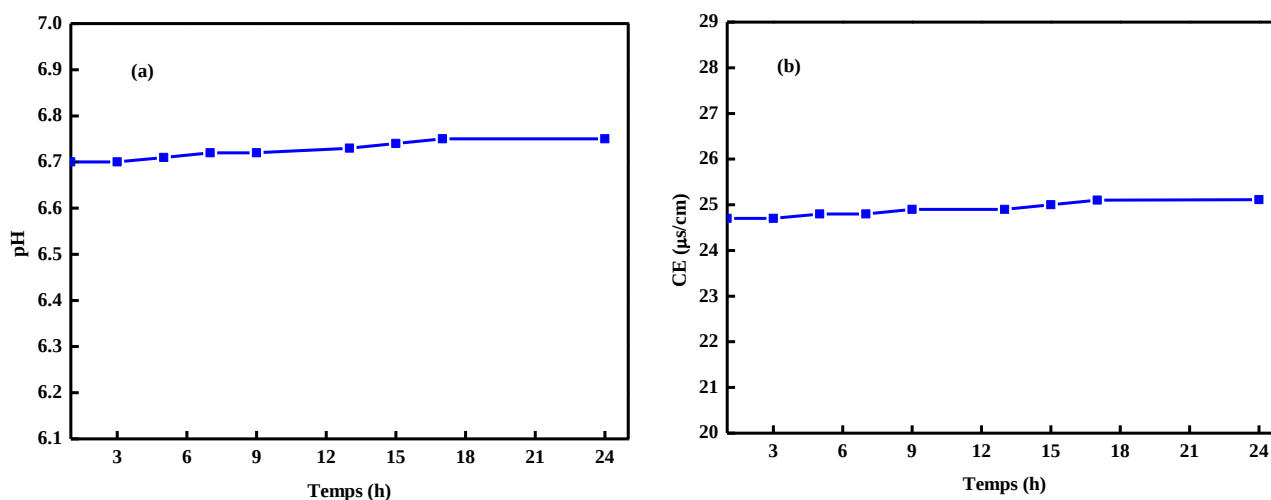


Figure 67 : (a) Billes CA-(Na-Alg) humides (b) Billes CA-(Na-Alg) sèches.

Tableau 18 : Résultats immédiats de l'analyse.

Taux d'humidité	Valeur d'indice d'iode (mg/g)	pH (CA-Na-Alg)	CE _(CA-Na-Alg) (μS/cm)
93,26 %	990.6	6.75	25.9

**Figure 68** : (a) pH (b) Conductivité du bio-composite en bille CA-(Na-Alg).

En outre, la détermination de l'indice d'iode est un test facile et rapide qui indique la microporosité des matériaux. La valeur de l'indice d'iode obtenue dans cette étude est de 990,6 mg/g (Tableau 18). Cela montre que les billes CA-(Na-Alg) synthétisées seraient capables d'éliminer les petites, moyennes et grosses molécules contaminant l'eau [163]. La stabilité de pH des billes est remarquable, il est de 6.75 et la conductivité est de 25.9 μS/cm (Figure 68).

VI.3.5. ATG-ATD

L'analyse thermogravimétrique (ATG) a été réalisée pour les billes CA-(Na-Alg) dans une gamme de température allant de 50 °C à 1000 °C. La dégradation thermique de CA-(Na-Alg) est montrée dans la Figure 69.

La perte de poids en dessous de 150 °C est attribuée à l'humidité attachée à la surface des billes de CA-(Na-Alg). La perte de poids des perles CA-(Na-Alg) à des températures envers 200 °C pourrait être due à la vaporisation de l'eau piégée à l'intérieur [185]. La perte de poids au-dessus de 200 °C est due à la dégradation thermique d'alginate [186].

Le thermogramme DTA de bio-composite démontre les réactions possibles entre les différents constituants de ce matériau. Le 1^{er} pic endothermique situé à 100 °C est principalement due à l'évaporation de l'eau physisorbée et de l'humidité retenue.

Le 2^{ème} et 3^{ème} pics endothermique, à 218 et 274 °C respectivement, sont dus principalement à l'eau immobile piégé à l'intérieur de bio-composite.

Le 4^{ème} et le 5^{ème} pics endothermique, à 510 °C et 710°C respectivement, correspondent à la décomposition thermique des groupes fonctionnels contenant de l'oxygène et à la dépolymérisation du mélange CA-(Na-Alg) aussi attribuée à la rupture des chaînes de biopolymères et au clivage des liaisons C-C [112].

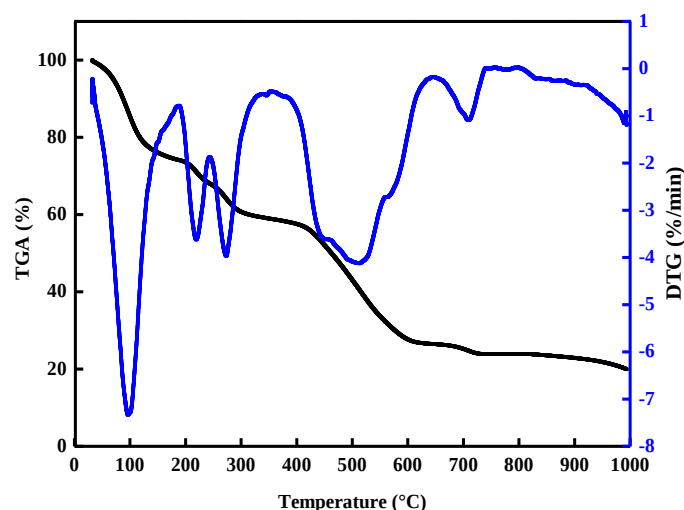


Figure 69 : Courbe ATG-ATD de CA-(Na-Alg).

VI.3.4. FT-IR

L'analyse FT-IR a été réalisée pour déterminer les groupes fonctionnels présents dans les deux adsorbants et établir l'interaction du charbon actif avec l'alginate de sodium. La figure 70 montre les spectres FT-IR de CA-(Na-Alg) et CA.

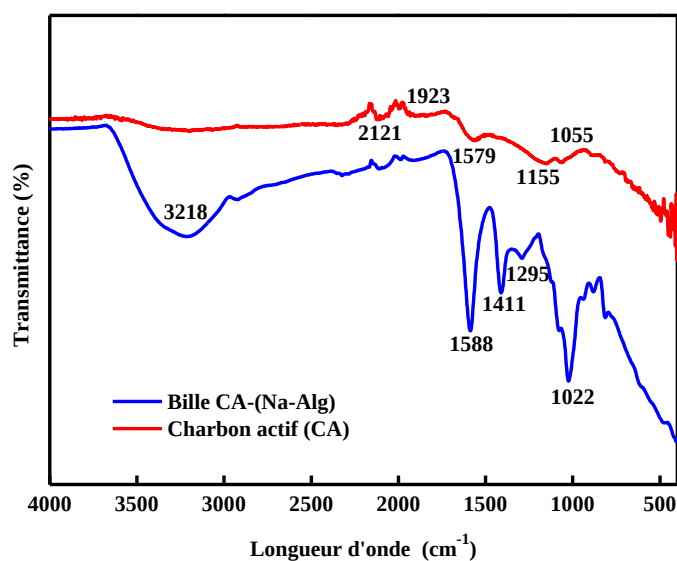


Figure 70 : Spectres FT-IR de CA et de CA-(Na-Alg).

Le spectre de CA montre l'existence des bandes à 1055, 1155, 1577, et 2121 cm^{-1} correspondant à la vibration d'étirement C-O-C, aux vibrations d'étirement C-O, à la vibration d'étirement de la liaison C=C, et à la vibration d'étirement C $\equiv$ C, respectivement [54]. Lors de l'encapsulation du charbon actif par l'alginate, nous remarquons l'apparition de nouvelles bandes. Une forte bande à 3332 cm^{-1} et 1040 cm^{-1} due aux vibrations d'étirement O-H et C-O-C de l'alcool et des éthers, respectivement.

Le pic à 1419 cm^{-1} correspond aux vibrations d'étirement COO^- symétriques et asymétriques des groupes carboxylates libres. En outre, le pic à 1579 cm^{-1} indique les vibrations d'étirement du groupe C=C, le pic à 1230 cm^{-1} est attribué à l'ester (R-CO-OR) ou à l'éther (R-O-R), et le pic à 1055 cm^{-1} correspond à C-O-C.

VI.3.2. MEB-EDX

Pour examiner la morphologie des billes CA-(Na-Alg) et déterminer les éléments dominants, une analyse MEB-EDX a été réalisée. Les figures 71 (a, b) et (a₁, b₁) montrent les images de MEB de CA-(Na-Alg) avant et après l'adsorption du TDF et leurs EDX.

Dans la figure 71 (a), les billes CA-(Na-Alg) ont une structure rigide. Cependant, la figure 71 (a₁) montre que la surface des billes de CA-(Na-Alg) avant l'adsorption est ridée et pliée, ce qui favorise l'accumulation d'un plus grand nombre de molécules de TDF.

Cependant, après l'adsorption de TDF, la surface des billes devient lisse et de nombreuses rides et plis sont absents en raison de l'adhésion des molécules de TDF à leur surface [187]. Cela montre que les plis et les rides non remplis ont été occupés par des molécules de TDF et que l'adsorption est favorisée. Le spectre EDX de CA-(Na-Alg) avant et après l'adsorption de TDF est présenté dans la Figure 71 (a₂, b₂).

Le spectre EDX de CA-(Na-Alg) avant et après l'adsorption de TDF est présenté dans la Figure 71 (a₂, b₂). Les pics du spectre EDX de CA-(Na-Alg) montrent clairement que le carbone (66,15 % en poids), l'oxygène (31,47 % en poids) et le calcium (2,14 % en poids) existent en grandes quantités dans CA-(Na-Alg). De même, des pics supplémentaires pour le phosphore (1,43 % en poids) et l'azote (1,04 % en poids) ont été observés après l'adsorption, confirmant la fixation du TDF sur la surface de CA-(Na-Alg).

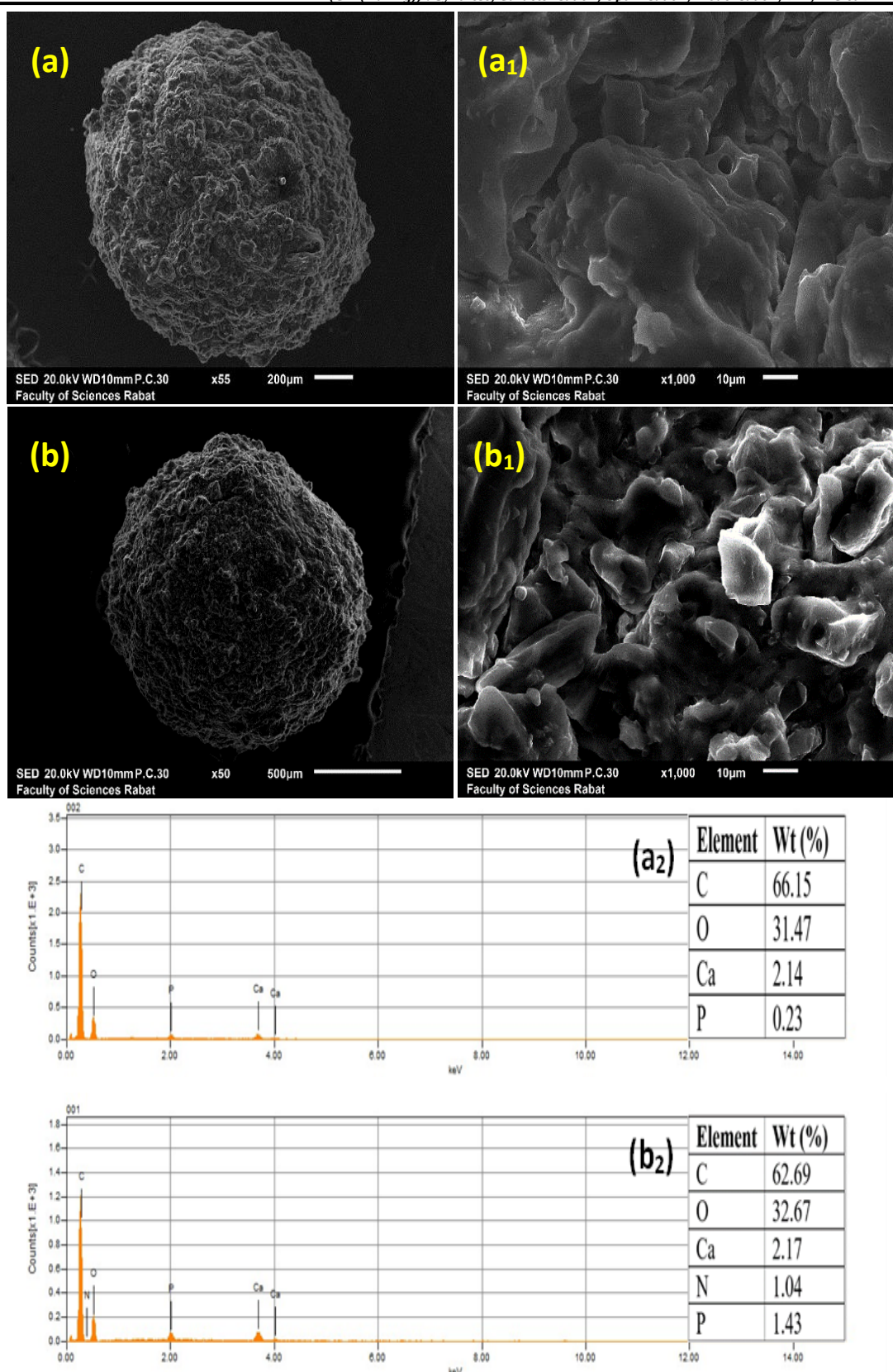


Figure 71 : Images MEB des billes CA-(Na-Alg) **(a, a₁)**, CA-(Na-Alg) après adsorption **(b, b₁)**. Et leurs Analyse EDX des billes CA-(Na-Alg) avant **(a₂)**, et après adsorption **(b₂)**.

VI.3.3. DRX

Afin d'explorer la structure de CA-(Na-Alg), une analyse par diffraction des rayons X (DRX) a été réalisée. Le résultat de l'analyse est montré dans la Figure 72.

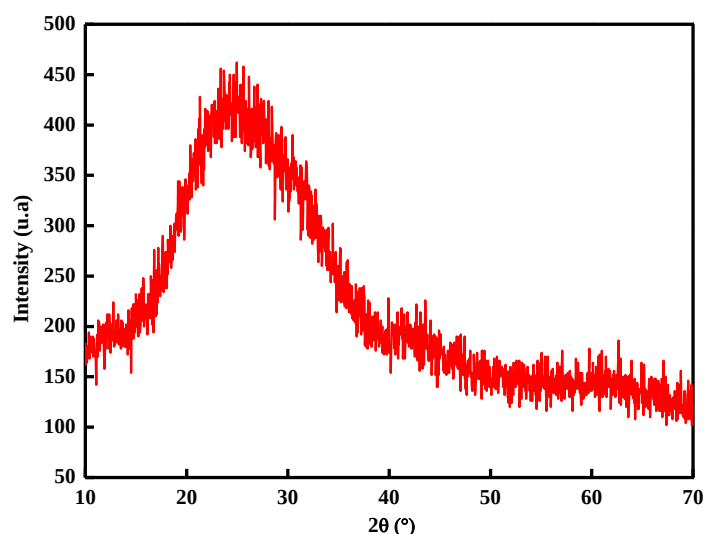


Figure 72 : DRX de CA-(Na-Alg).

L'échantillon de CA-(Na-Alg) contient un pic large situé à environ 15-35° correspondant aux plans (0 0 2) dans les structures de carbone graphique [188]. Cependant, comme le pic n'est pas net, la nature cristalline est moindre et la nature amorphe est plus prééminente [189].

Des résultats similaires ont été obtenus avec des billes composites de biochar à base de rafles de maïs activées par de l'alginate de sodium et du H_3PO_4 , indiquant que le SA-BP avait une faible cristallinité et un certain degré de structure graphite [190].

VI.3.6 Point de charge nulle (pH_{pzc})

L'étude du point de charge nulle (pH_{pzc}) est cruciale, car elle nous renseigne sur la charge de surface de l'adsorbant et nous indique si elle est positive ou négative. La figure 73 montre le pH_{pzc} de TDF et de CA-(Na-Alg).

D'après la figure 73, Le pH_{pzc} de CA-(Na-Alg) était de 5,02, ce qui signifie que la surfaces des billes étaient chargées positivement à des valeurs de pH inférieures à pH_{pzc} où les groupes fonctionnels de surface des billes seront protonés par un excès de protons H^+ de la solution, l'adsorbant est un attracteur de l'adsorbat chargé négativement. Au contraire, lorsque le pH de la solution est supérieur à pH_{pzc} , les groupes fonctionnels de surface seront déprotonés par la présence d'ions OH^- de la solution, l'adsorbant est donc un attracteur de l'adsorbat chargé positivement.

Dans ce cas, les interactions électrostatiques entre le TDF chargé négativement et la surface de l'adsorbant chargée positivement sont responsables de l'adsorption du TDF (déprotonation des groupes hydroxyle et carboxyle). Ce qui est estimé pour une élimination maximale du TDF dans la plage de pH comprise entre 3 et 5.

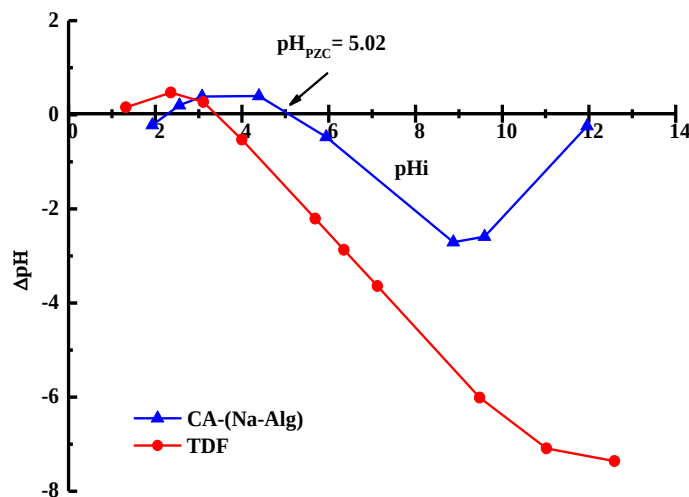


Figure 73 : pH_{pzc} du CA-(Na-Alg) et du TDF.

De toute évidence, la force électrostatique a un effet significatif sur le processus d'adsorption. Dans des conditions fortement basique ($\text{pH} > 7$) ou neutre, les surfaces des billes et la forme principale de TDF ont les mêmes propriétés électriques, ce qui entraîne une répulsion électrostatique et une diminution de la capacité d'adsorption de CA-(Na-Alg).

VI.4. Modélisation des paramètres par plan d'expérience pour l'élimination de TDF par CA-(Na-Alg)

Pour corrélérer les variables de l'élimination du TDF par CA-(Na-Alg) et la réponse (pourcentage d'adsorption (%)), un plan de BBD a été utilisé. La matrice de conception complète et les résultats expérimentaux obtenus pour les réponses sont présentés dans le Tableau 19.

Un modèle quadratique a été sélectionné pour la réponse étudiée, comme suggéré par le logiciel JMP. Le modèle mathématique polynomial quadratique qui corrèle la réponse aux trois variables sélectionnées impliquées dans le processus d'adsorption réel suggéré par le logiciel peut être écrit comme suit (Eq.61) :

$$Y = 89,513 - 0.835 X_1 + 4.214 X_2 - 0.994 X_3 - 5.651 X_1 X_2 - 0.626 X_1 X_3 + 0.985 X_2 X_3 + 0.655 X_1^2 - 5.38 X_2^2 + 1.315 X_2^3 \quad (61)$$

Tableau 19 : Le plan d'action expérimental et le pourcentage de réponse observé et prévu.

N°	Niveau de codage			Niveau réel des variables			Y _{Observé} (%)	Y _{Prévu} (%)
	X ₁	X ₂	X ₃	pH	D (g)	C _i (mM)		
1	-1	0	-1	4	1	0.1	93.98210059	93.06539201
2	+1	0	-1	10	1	0.1	90.48431953	92.26962894
3	-1	0	+1	4	1	0.5	93.73671598	91.95140656
4	0	0	0	7	1	0.3	89.46079882	89.51359303
5	+1	+1	0	10	1.5	0.3	84.42322485	84.47932569
6	+1	0	+1	10	1	0.5	87.73497041	89.02969550
7	0	0	0	7	1	0.3	89.53999014	89.51359303
8	0	-1	+1	7	0.5	0.5	79.37710059	79.25618466
9	0	+1	+1	7	1.5	0.5	89.04183432	89.65333456
10	+1	-1	0	10	0.5	0.3	86.5647929	85.39098372
11	-1	-1	0	4	0.5	0.3	73.85261341	75.75883875
12	0	0	0	7	1	0.3	89.53999014	89.51359303
13	-1	+1	0	4	1.5	0.3	94.3147929	95.48860207
14	0	-1	-1	7	0.5	0.1	83.82489645	83.21339620
15	0	+1	-1	7	1.5	0.1	89.55110947	89.67202539

L'équation ci-dessus (Eq.58) montre comment les termes du modèle quadratique ou interactif ont affecté l'élimination du TDF dans une solution aqueuse en utilisant le CA-(Na-Alg) comme adsorbants. L'adéquation du modèle mathématique établi pour prédire l'efficacité de l'élimination du TDF a été vérifiée en calculant des paramètres statistiques tels que le coefficient de détermination (R^2) et l'analyse de la variance (ANOVA).

A partir des données du Tableau 19, on peut clairement voir que la valeur R^2 (1.000) est en accord idéal avec le modèle quadratique. Cela suggère que le modèle polynomial quadratique fournit une excellente explication de la relation entre les variables du processus et la réponse. La valeur R^2 de 1.000 implique que 100% de la variation totale des données d'adsorption du TDF peut être décrite par le modèle mathématique proposé. Selon les résultats de l'ANOVA (Tableau 20), la valeur F du modèle est de 3273.253, et la valeur p de 0.0003 implique que le modèle est statistiquement significatif. En outre, la signification de chacun des termes linéaires (X_1 , X_2 et X_3), des termes d'interaction (X_1X_2 , X_1X_3 et X_2X_3) et des termes quadratiques (X_1^2 , X_2^2 et X_3^2) sur la réponse a été évaluée par la valeur p.

Les termes dont la valeur p était inférieure à 5 % ont été considérés comme significatifs. La valeur du pH (X_1), la concentration initiale du médicament (X_3) et leurs termes quadratiques (X_1^2 , X_3^2) auxquels ont été ajoutés les termes d'interaction (X_2X_3 , X_1X_3) ont une p-value supérieure à 5% et sont donc retenus comme termes du modèle excessivement non significatifs. Seule la valeur de la masse de billes (X_2), leurs termes quadratiques (X_2^2) et le terme d'interaction (X_1X_2) qui ont une p-value inférieure à 5% et sont donc sélectionnés comme termes significatifs du modèle.

Tableau 20 : Résumé de l'ANOVA.

Source	D _f	Somme des carrés	Carré moyen	F-Valeur
Régression	3	20.527438	6.84248	3273.253
Erreur pure	2	0.004181	0.00202	Prob.> F
Erreur totale	5	20.531619		0.0003*
				R ² max
				1.0000

Source	Coefficient	SE coefficient	T-valeur	F-valeur	P-valeur	
Constante	89.513	1.169	79.51	--	<.0001*	
pH	-0.8348	0.716	-1.17	1.3579	0.2965	Non significatif
D	4.2139	0.716	5.88	34.5951	0.0020*	Significatif
C	-0.9939	0.716	-1.39	1.9248	0.2240	Non significatif
pH*D	-5.651	1.013	-5.58	31.1063	0.0026*	Significatif
pH* C	-0.626	1.013	-0.62	0.3817	0.5637	Non significatif
D*C	0.985	1.013	0.97	0.9444	0.3758	Non significatif
pH*pH	0.655	1.054	0.62	0.3864	0.5614	Non significatif
D*D	-5.380	1.054	-5.10	26.0287	0.0038*	Significatif
C*C	1.315	1.054	1.25	1.5558	0.2675	Non significatif

Le signe précédent des termes d'interaction simples, quadratiques ou doubles présentés dans l'Eq.58 a été utilisé pour déterminer si chaque terme du modèle affecte positivement ou négativement le processus d'adsorption du TDF.

D'après les données du Tableau 20, les facteurs les plus significatifs affectant positivement l'adsorption du TDF sur CA-(Na-Alg) étaient les termes linéaires X_2 (masse de billes), les termes quadratiques X_1^2 , X_3^2 (pH^2 , C_0^2), et le terme d'interaction X_2X_3 ($pH*C_0$), indiquant un effet synergique et une relation linéaire entre les facteurs [191].

D'autre part, les valeurs négatives des coefficients du terme linéaire X_1 , X_3 (pH , C_0), du terme quadratique X_2^2 (D^2) et des termes d'interaction X_1X_2 , X_1X_3 ($(pH*D)$, $(pH*C_0)$) signifient que ces facteurs affectent négativement la réponse (c'est-à-dire que le pourcentage d'adsorption diminue), c'est-à-dire que les termes avec des signes négatifs révèlent un effet antagoniste [192].

Le graphique des valeurs expérimentales (réelles) et prédites de l'élimination du TDF est présenté dans la Figure 74. Dans cette figure, on peut clairement voir que les valeurs prédites et expérimentales sont très proches les unes des autres, ce qui indique que la plupart des variations dans les données ont été expliquées par le modèle de régression. En outre, le coefficient de détermination R^2 indique la précision des modèles conçus. Dans cette étude, le R^2 est de 0,95, ce qui valide l'excellent ajustement des données. Plus la valeur R^2 est proche de l'unité et plus l'écart-type est faible, plus le modèle est performant car il donne une valeur prédite plus proche de la valeur réelle de la réponse. Sur la base de ces résultats, nous pouvons raisonnablement conclure que le modèle mathématique proposé était approprié et efficace pour l'analyse et l'optimisation de l'adsorption du TDF par CA-(Na-Alg).

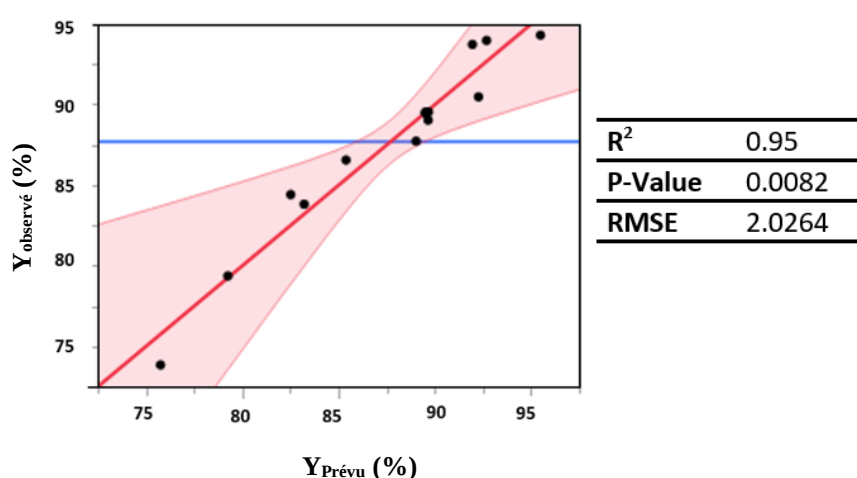


Figure 74 : Corrélation entre les valeurs observées et prédites de la réponse Y (%).

La fonction de désirabilité est très importante pour calculer l'optimisation de l'objectif souhaité pour chaque facteur et la réponse. Les objectifs possibles pour la présente expérience sont les suivants : maximiser, minimiser, cibler, se situer dans la fourchette et définir une valeur exacte (facteur uniquement).

Enfin, la fonction de désirabilité globale peut être obtenue en combinant les objectifs souhaités. L'optimisation de l'adsorption du TDF a été déterminée à une concentration initiale de TDF de 0,1 mM, une masse d'adsorbant de 1,0 g, et un pH de 4,00 avec un temps de contact de 120 min.

Dans ces conditions optimisées, l'adsorption maximale de TDF a été enregistrée à 92.68 % avec une désirabilité de 0.88 qui montre que la fonction estimée peut représenter le modèle expérimental (Figure 75).

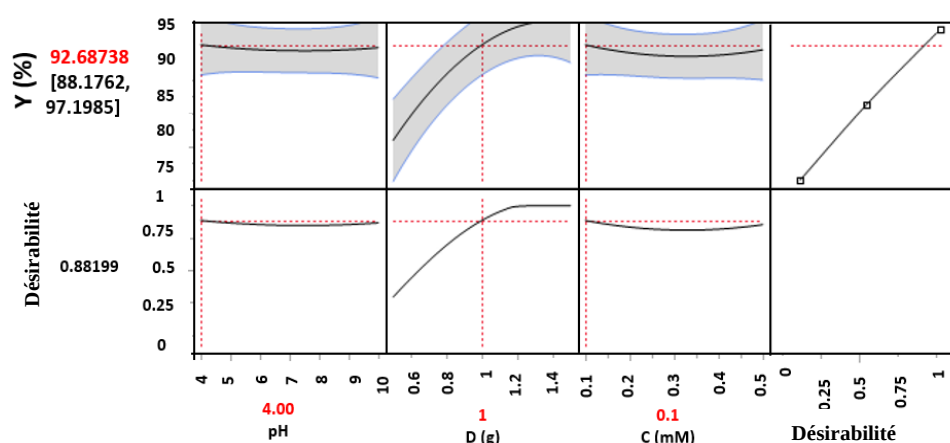


Figure 75 : La valeur optimale de chaque variable et la désirabilité.

Pour montrer l'interaction entre les trois variables indépendantes et la réponse de l'efficacité de l'adsorption des graphiques en 3D ont été utilisés. La figure 76 (a) montre l'effet interactif du pH de la solution et de la masse d'adsorbant, les résultats démontrent que malgré une augmentation de la masse CA-(Na-Alg), l'efficacité d'élimination du TDF reste faible à un pH basique. En revanche, une augmentation de la masse à un pH acide conduit à une efficacité maximale, mettant ainsi en évidence l'impact significatif du pH sur l'efficacité d'élimination du TDF. La figure 76 (b) montre l'effet interactif du pH de la solution et de la concentration de TDF. Les résultats ont révélé qu'en augmentant le pH initial de la solution, l'adsorption du TDF par CA-(Na-Alg) commence à diminuer. L'efficacité d'adsorption la plus élevée a été obtenue au pH initial de la solution de 4,00. L'efficacité d'élimination a diminué de 95,49 à 76,07 % en variant le pH de 4,00 à 10,00. Ce résultat peut être associé à la production d'une force électrostatique répulsive de la surface de l'adsorbant avec les molécules de TDF dans les conditions basiques de la solution et d'une force électrostatique attractive dans les conditions acides. Ainsi en augmentant la concentration de TDF à un pH acide le pourcentage d'élimination reste constant en atteignant son équilibre. Ainsi, l'efficacité de la masse d'adsorbant est clair dans la Figure 76 (c). Il est vérifié que l'efficacité de l'adsorbant est plus élevée quand la masse d'adsorbant élevée. En augmentant la masse d'adsorbant de 0,5 à 1,5 g l'efficacité d'élimination augmente de 75.74 à 97.19 % respectivement. Ceci est dû à une surface plus active disponible pour l'adsorption.

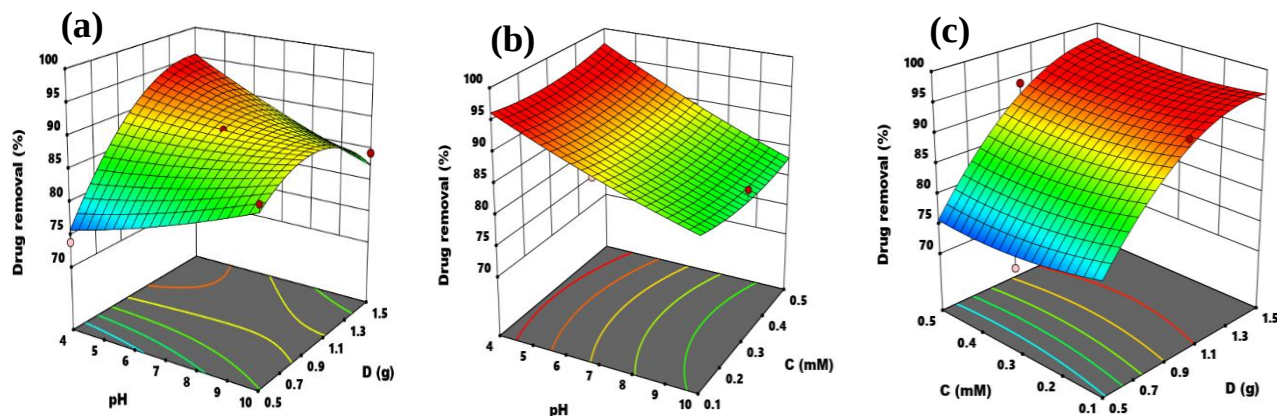


Figure 76 : Tracés de surface 3D de l'interaction entre les trois variables indépendant (pH de la solution, masse d'adsorbant et concentration de TDF).

VI.5. Etude thermodynamique

L'étude thermodynamique est importante pour la prédiction correcte du mécanisme d'adsorption. L'adsorption est un phénomène qui peut être endothermique ou exothermique selon le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées. L'effet de la température sur l'élimination du TDF par CA-(Na-Alg) a été exploré dans la gamme de 25 à 65 °C dans des conditions optimisées (Figure 77).

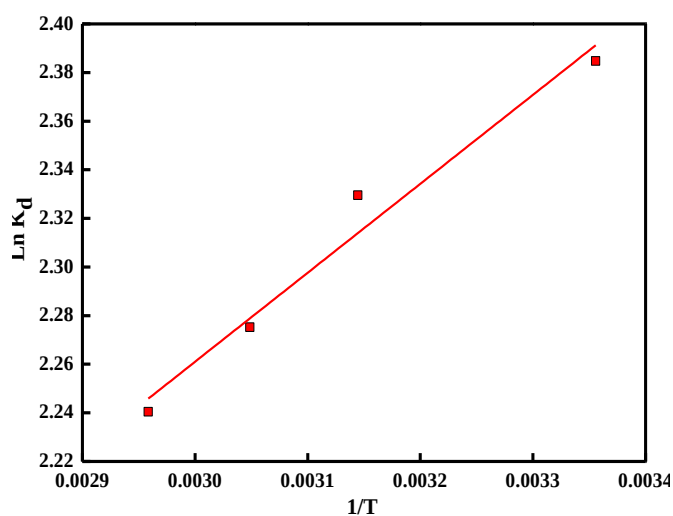


Figure 77 : Tracé de Van't Hoff pour l'adsorption du TDF par le CA-(Na-Alg).

Le tracé de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ est présenté sur la figure 77, et les valeurs des différents paramètres thermodynamiques sont listées dans le Tableau 21. D'après les données de ce Tableau, ΔG° présente des valeurs négatives à une température donnée : -5,905 (298 K), -6,156 (318 K), -6,201 (328 K) et -6,292 (338 K), indiquant que le processus d'adsorption du TDF sur les billes nécessite une faible énergie d'adsorption et que l'absorption du TDF s'est produite favorablement et spontanément.

Tableau 21 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du TDF sur des billes de CA-(Na-Alg) (pH = 4, $C_{i(TDF)} = 0,1$ mM, et $C_{CA-(Na-Alg)} = 100$ g/l).

Paramètres	ΔS° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	R^2	ΔG° (kJ/mol)			
TDF	0.00967	-3.042	0.96	298 K	318 K	328 K	338 K
				-5.905	-6.156	-6.201	-6.292

D'un point de vue énergétique, la favorabilité d'un processus d'adsorption est bien établie lorsque le ΔG° devient plus négatif. En d'autres termes, plus le ΔG° est négatif, plus le processus d'adsorption est favorable, démontrant que l'adsorption est en faveur d'une température plus élevée [193]. La valeur négative de ΔH° (-3.042 kJ/mol) indique que le processus d'adsorption est exothermique. De plus, la valeur positive de ΔS° (9.67 J/mol.K) prouve une bonne affinité entre les molécules de TDF et la surface de CA-(Na-Alg). La variation de l'énergie libre pour la physisorption est comprise entre -20 et 0 kJ/mol, mais la chimisorption est comprise entre -80 et -400 kJ/mol [194]. Les valeurs de ΔG° obtenues dans cette étude sont comprises entre -20 et 0 kJ/mol, indiquant que la physisorption est le mécanisme dominant [195].

VI.6. Isotherme d'adsorption

Pour mieux comprendre les schémas d'adsorption, des expériences d'adsorption ont été réalisées en faisant varier la concentration initiale de TDF de 0,05 à 0,5 mM. La figure 78 (a) montre l'effet de la concentration initiale de TDF sur l'efficacité du processus d'adsorption.

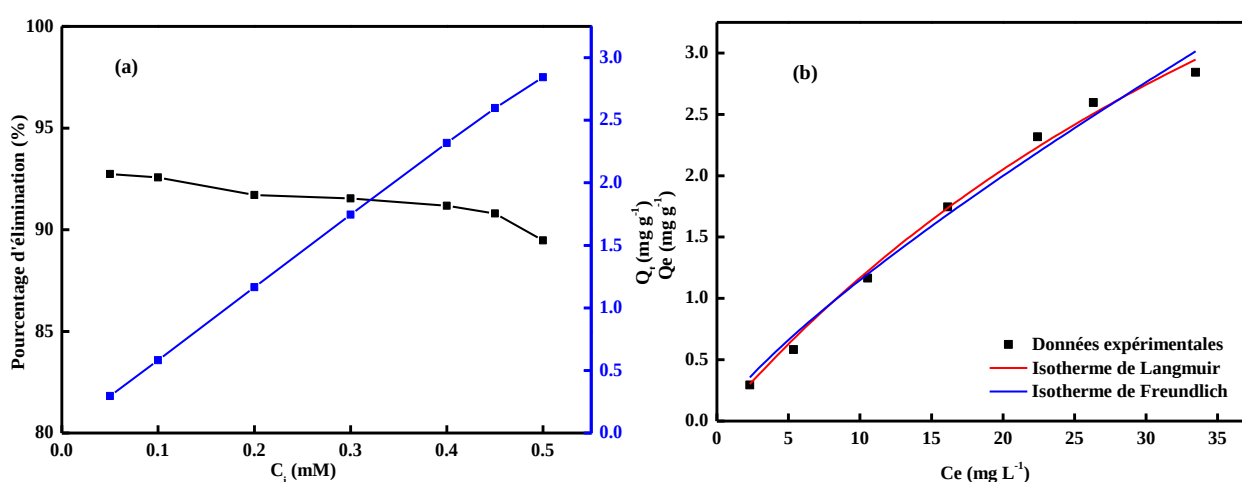


Figure 78 : (a) Effet de la concentration de TDF sur le taux d'élimination et la quantité adsorbée ; (b) formes non linéaires des deux isothermes d'adsorption les plus courantes : Langmuir et Freundlich.

Dans ces expériences, la concentration de CA-(Na-Alg) humide, le pH de la solution et le temps de contact ont été maintenus à 100 g/l, pH=4 et 120 min, respectivement.

L'effet de la concentration de TDF sur l'efficacité d'élimination (%) et la capacité d'adsorption (mg/g) dans les conditions opératoires ci-dessus est présenté dans la Figure 78 (a). Il est observé que la capacité d'adsorption augmente, tandis que le pourcentage d'élimination du TDF reste presque constant évidemment avec l'augmentation de la concentration de TDF de 0,05 à 0,5 mM, ce qui entraîne une adsorption plus rapide et une capacité d'adsorption plus élevée.

En outre, lorsque la concentration de TDF augmente, davantage de sites d'adsorption sont occupés, ce qui entraîne une efficacité d'élimination stable, comme le montre la figure 78 (a). Différents modèles, à savoir les isothermes de Langmuir et de Freundlich, ont été utilisés pour ajuster nos données expérimentales afin de décrire correctement la nature de l'interaction entre le TDF et CA-(Na-Alg) à l'équilibre. Ces modèles aident également à comprendre le mécanisme d'adsorption et donnent un aperçu de la distribution des sites d'adsorption disponibles sur la surface de CA-(Na-Alg).

Tableau 22 : Paramètres des isothermes d'adsorption.

Isotherme	Valeurs des paramètres de la forme non linéaire (25°C)	
Langmuir	$Q_{\max}$ (mg/g)	8.402
	K_L (l/mg)	0.016
	R^2	0.99
Freundlich	K_f (mg/g)	0.182
	n	1.25
	R^2	0.98

L'ajustement non linéaire des modèles de Langmuir et de Freundlich aux données d'équilibre est illustré à la figure 78 (b). Le Tableau 22 résume les constantes expérimentales de Langmuir et de Freundlich. D'après l'évaluation visuelle des graphiques de la figure 78 (b) et le coefficient de corrélation (R^2), nous pouvons raisonnablement conclure que les données isothermes sont mieux décrites par le modèle de Langmuir lorsque le CA-(Na-Alg) humides est utilisée comme adsorbant. Cela confirme que l'adsorption du TDF sur CA-(Na-Alg) est une adsorption monocouche avec des sites actifs homogènes [61], et une capacité d'adsorption maximale (Q_m) de 8,402 mg/g. Langmuir a également déclaré que les molécules adsorbées seraient liées à la surface de l'adsorbant dans un nombre fini de sites actifs et qu'il n'y aurait aucune interaction entre eux [196]. La valeur de $1/n$, qui est de 0.8, se situe entre 0.5 et 1. Cela suggère que le TDF est facilement adsorbé sur CA-(Na-Alg) [54].

VI.7. Cinétique d'adsorption

Pour étudier l'effet du temps de contact sur l'efficacité du processus d'adsorption, des expériences d'adsorption par lots ont été menées à une concentration fixe de CA-(Na-Alg) humides de 100 g/l, pH=4, et une concentration initiale de TDF de 0,1 mM tout en faisant varier le temps de contact de 10 à 300 min. Des échantillons ont été prélevés à des intervalles de temps prédéterminés pour analyser la concentration résiduelle de TDF dans la solution.

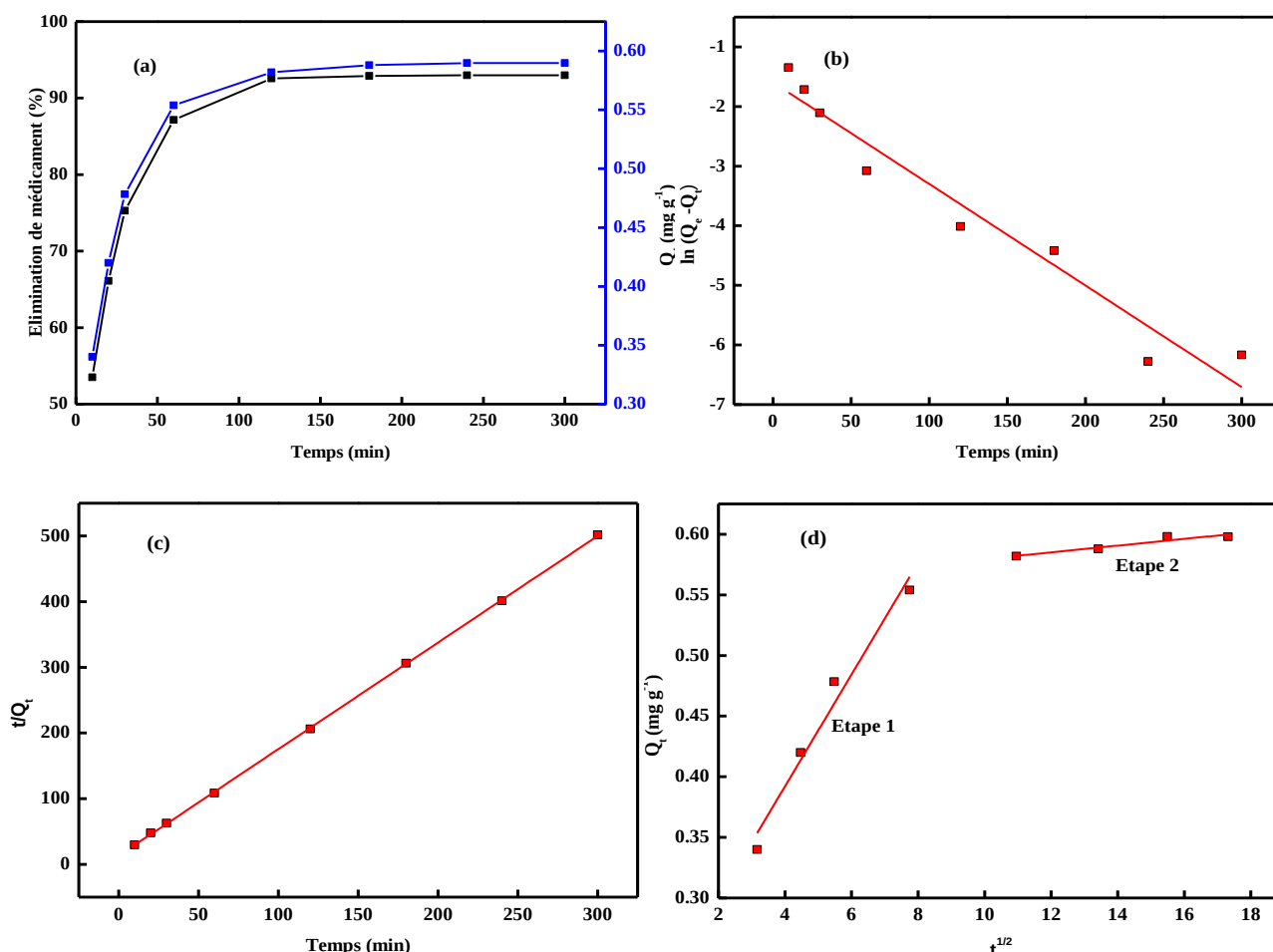


Figure 79 : (a) l'influence du temps de contact sur le pourcentage d'adsorption (%) et la quantité adsorbée (mg/g), (b) modèles cinétiques de pseudo-1^{er}- ordre, (c) pseudo-2^{ème}-ordre, et (d) diffusion intra-particulaire.

La figure 79 (a) montre l'effet du temps de contact sur l'adsorption du TDF par CA-(Na-Alg). Il est clair que l'élimination du TDF augmente rapidement pendant les 10 premières minutes, suivie d'une adsorption plus lente du TDF jusqu'à 60 minutes car les sites d'adsorption sont occupés. L'équilibre a été atteint presque en 120 minutes avec une efficacité d'élimination maximale de 92%.

Le tracé linéaire de $\ln(q_e - q_t)$ en fonction de $t(\text{min})$ est illustré à la figure 79 (b), et le Tableau 23 montre les valeurs de la constante de vitesse k_1 , la valeur prédite de q_e , et le coefficient de corrélation R^2 .

Habituellement, le meilleur ajustement peut être sélectionné sur la base de la valeur du coefficient de corrélation (R^2) et de la valeur prédite de q_e . Dans notre cas, les données du Tableau 23 montrent un coefficient de régression supérieur à 0,81, mais la valeur calculée de q_e ne s'est pas écartée raisonnablement de la valeur expérimentale.

Ces résultats suggèrent que nos données expérimentales ne correspondent pas bien au modèle de pseudo-1^{er}-ordre et donc que le processus d'adsorption du TDF sur les billes n'obéit pas au modèle de pseudo-1^{er}-ordre.

Le graphique linéaire de la figure 79 (c) a été utilisé pour estimer les paramètres cinétiques d'adsorption du modèle de pseudo-2^{ème}- ordre. Sur la base des données du Tableau 23, on observe que le coefficient de corrélation R^2 pour le modèle cinétique de pseudo-2^{ème}- ordre obtenu est plus élevé que pour le modèle cinétique de pseudo-1^{er}-ordre. En outre, la valeur prédite de q_e ($q_{e,\text{calc}} = 0,615 \text{ mg/g}$) s'est raisonnablement écartée de la valeur expérimentale ($q_{e,\text{exp}} = 0,597 \text{ mg/g}$) pour le modèle de pseudo-2^{ème}-ordre. Donc, les données cinétiques expérimentales pour l'adsorption du TDF peuvent être plus probablement décrites par le modèle de pseudo-2^{ème}-ordre dans lequel l'efficacité de l'adsorption du TDF dépend fortement du nombre de sites actifs disponibles de CA-(Na-Alg).

La figure 79 (d) montre le tracé de q_t en fonction de $t^{1/2}$ pour la concentration initiale de TDF de 0,1 mM. Il semble que les tracés soient non linéaires, mais une observation attentive suggère que les points de données peuvent être mieux représentés par un double linéaire avec une différence de pente (k_i) et d'interception (C).

La première linéarité indique une courbe généralement attribuée aux effets de diffusion de la couche limite ou aux effets de transfert de masse externe. La seconde linéarité correspond à la période d'adsorption progressive avec contrôle de la diffusion intraparticulaire [197]. L'écart des lignes droites par rapport à l'origine peut être dû à la différence de taux de transfert de masse dans les phases initiale et finale de l'adsorption. En outre, l'écart de la ligne droite par rapport à l'origine montre que la diffusion dans les pores n'était pas la seule étape de contrôle du taux pour le processus d'adsorption du TDF [165,197]. Le tableau 23 présente les constantes de diffusion intraparticulaires (K_{i1} , K_{i2}).

Comme prévu, la constante de vitesse de diffusion (K_{i1}) dans la première étape est plus élevée que dans la seconde étape (K_{i2}). Le TDF est d'abord adsorbé par la surface externe de sorte que la vitesse d'adsorption est très élevée.

Une fois que la surface externe est complètement saturée, la molécule de TDF diffuse dans les pores internes au sein des particules, et est finalement adsorbée par la surface interne de l'adsorbant. Lorsque les molécules de TDF diffusent à travers les pores internes ou le long de la paroi de surface des pores dans les particules, la résistance à la diffusion augmente, ce qui entraîne une diminution de la vitesse de diffusion [198,199].

Tableau 23 : Paramètres des modèles de cinétique d'adsorption.

Pseudo-1^{er}-ordre	K_1 (min⁻¹)	0.017	
	R^2	0.94	
	Q_e (calculer) (mg/g)	0.202	
	Q_e (experimentale) (mg/g)	0.597	
Pseudo-2^{ème}- ordre	K_2 (g/mg.min)	0.201	
	R^2	0.999	
	Q_e (calculer) (mg/g)	0.615	
	Q_e (experimentale) (mg/g)	0.597	
Intra-particule diffusion		Etape 1	Etape 2
	K_i (mg/g.min^{1/2})	0.046	0.0027
	R^2	0.959	0.871
	C (mg/g)	0.207	0.551

VI.8. Stabilité, Désorption et réutilisation

La Figure 80 montre les expériences de désorption et de réutilisation de CA-(Na-Alg), qui est un indicateur de la performance et de la stabilité d'un adsorbant.

Le NaOH a été capable de désorber le TDF des billes avec la plus grande efficacité. Selon les résultats ci-dessus, la capacité maximale d'adsorption de TDF par CA-(Na-Alg) est de 94.13%. Le pourcentage de désorption a été trouvé comme étant de 89%. La réutilisabilité des billes CA-(Na-Alg) a été examinée pendant cinq cycles consécutifs.

Des efficacités d'adsorption de près de 90%, 89%, 87%, 85%, et 78% ont été obtenues dans la premier, deuxième, troisième, quatrième, et cinquième cycle, respectivement. On peut affirmer sans risque qu'il y a une petite différence significative qui est apparue dans la capacité d'adsorption des billes après le cinquième cycle.

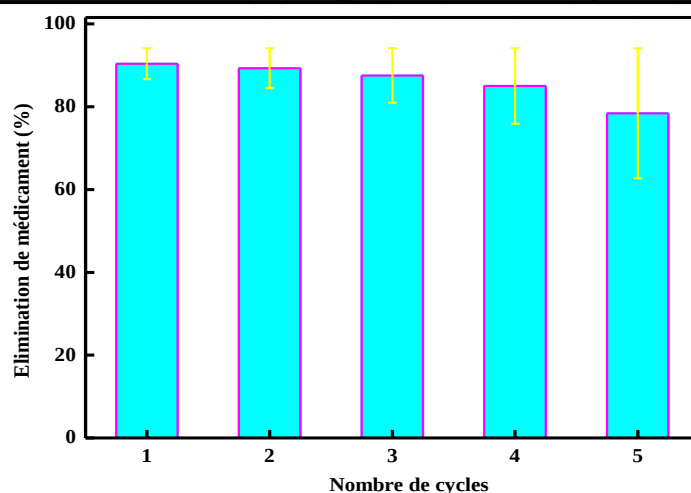


Figure 80 : Cinq cycles d'adsorption-désorption du TDF par les billes CA-(Na-Alg).

VI.9. Etude théorique

Afin d'étudier la structure électronique de la molécule de TDF et les principaux sites actifs qui la contiennent, un calcul DFT systématique utilisant le niveau de théorie B3LYP/Def2SVP en milieu aqueux avec le modèle de solvation PCM.

La figure 81 montre les structures géométriques optimisées, les cartes de potentiel électrostatique moléculaire (ESP), le schéma des surfaces HOMO et LUMO, et les diagrammes d'écart énergétique ΔE de la molécule de TDF, obtenus en utilisant le modèle B3LYP/Def2SVP/H₂O/PCM. La surface de l'ESP a été analysée comme le montre la figure 81. Un ESP négatif est indiqué par la région rouge, ce qui signifie qu'il est plus susceptible de donner des électrons à la surface d'adsorbant ou qu'il est plus nucléophile que les autres régions. D'autre part, la région bleue à un ESP positif, ce qui signifie qu'elle est plus susceptible d'accepter des électrons de la surface d'adsorbant et qu'elle est plus électrophile que les autres parties de la molécule de TDF.

Ces résultats sont également confirmés par la visualisation de la configuration de l'HOMO et du LUMO. La figure 81 montre que l'HOMO couvre la partie purine du TDF, ce qui indique que cette partie de la molécule, qui est riche en atomes N sp^2 et en π -électrons délocalisés, est responsable de la cession d'électrons à la surface de l'adsorbat.

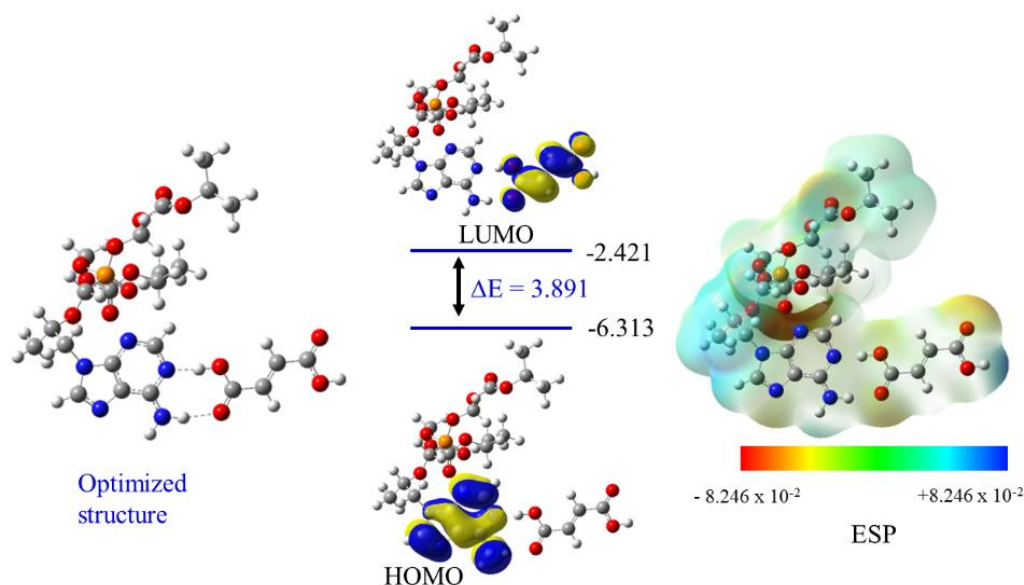


Figure 81 : Structures géométriques optimisées, représentation tridimensionnelle des cartes de potentiel électrostatique moléculaire (ESP), schéma des surfaces HOMO et LUMO et diagrammes d'écart énergétique de la molécule de TDF.

En revanche, le LUMO, qui est principalement distribué sur la partie fumarate isolée de la molécule, qui est reliée à la partie purine par deux liaisons hydrogène (1,589 et 1,867 Å), est responsable de l'acceptation des électrons de la surface de l'adsorbat. Les GRD quantiques de la molécule de TDF sont énumérées dans le Tableau 24.

Tableau 24 : Les GRD quantiques de la molécule de TDF.

E_{tot} (Hartree)	μ (Dipole moment)	E_H	E_L	ΔE	χ	η	S (eV ⁻¹)	ω		ΔN
-2563.6324	8.7	-6.313	-2.42	3.892	4.367	1.946	0.514	4.96		2.244

Les faibles valeurs des énergies HOMO et LUMO ($E_H = -6,313$ eV et $E_L = -2,420$ eV) indiquent que la molécule de TDF est un accepteur d'électrons ou un électrophile. La faible valeur de ΔE calculée (3,891) indique que la molécule de TDF est très réactive, ce qui indique la capacité de la molécule de TDF à être adsorbée sur la surface de CA-(Na-Alg). La valeur élevée de l'électrophilie suggère fortement que le TDF est suffisamment électrophile. Les résultats montrent que la molécule de TDF a une faible valeur de dureté et une valeur de douceur élevée, ce qui implique que la molécule est très réactive. Comme on le sait, les molécules de faible dureté réagissent par interférence entre les fonctions d'onde de leurs orbitales HOMO et LUMO.

En revanche, les molécules présentant des valeurs de dureté élevées ont tendance à réagir par des forces électrostatiques [200]. Sur la base des GRD quantiques, nous pourrions suggérer que le TDF a la capacité d'être adsorbé sur la surface CA-(Na-Alg).

Afin d'identifier et d'explorer les sites les plus réactifs de la molécule de TDF qui interviennent au cours du processus d'adsorption, les fonctions de Fukui nucléophiles et électrophiles et leurs fonctions de condensation ont été estimées. Les isosurfaces des fonctions de Fukui nucléophiles et électrophiles ($f^+(r)$ et $f^-(r)$) et leur descripteur dual $\Delta f(r)$ sont illustrés à la figure 82 (a-c). Les fonctions scalaires (condensées) nucléophiles et électrophiles de Fukui et leurs doubles descripteurs ont été calculés en utilisant les charges de Hirshfeld et les équations (47) et (48), respectivement. L'ensemble des résultats est présenté dans le Tableau 25. Les fonctions scalaires nucléophiles et électrophiles de Fukui pour les sites actifs les plus représentatifs (atomes) sont présentées dans la figure 82 (d) et les trois descripteurs doubles sont représentés graphiquement dans la figure 82 (e).

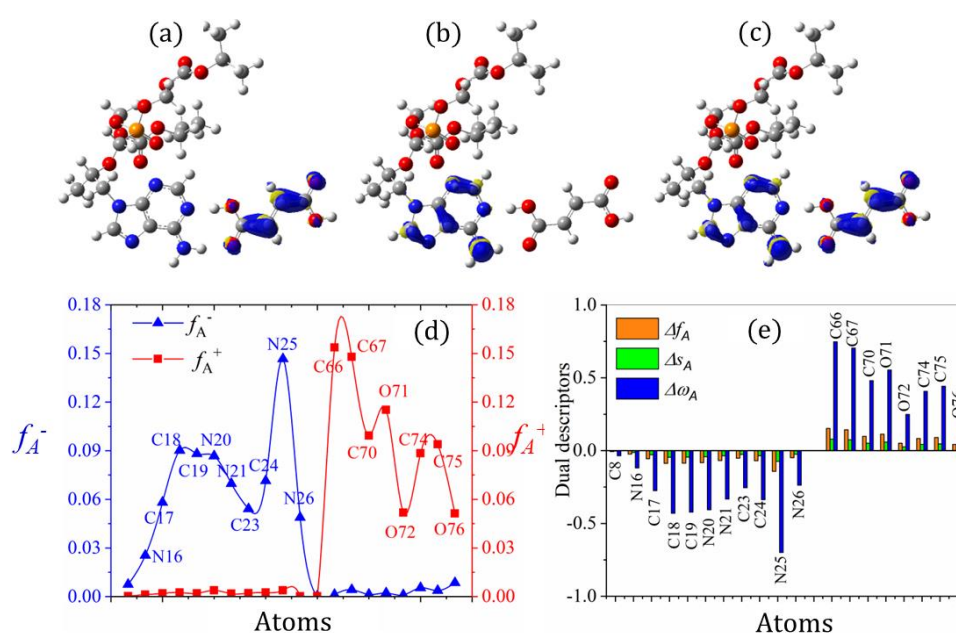


Figure 82 : (a) Les fonctions de Fukui nucléophiles ($f^-(r) = \rho^{N+1}(r) - \rho^N(r)$), (b) les fonctions de Fukui électrophiles ($f^+(r) = \rho^N(r) - \rho^{N-1}(r)$), et (c) le double descripteur de Fukui $\Delta f(r) = f^+(r) - f^-(r)$ ont été générés par les deux différences finies (FDA) pour la molécule de TDF. (d) La fonction de Fukui nucléophile et électrophile condensée (f_A^+ et f_A^-) et (e) Représentation graphique des descripteurs doubles condensés de Fukui (Δf_A), de douceur (Δs_A) et de philicité ($\Delta \omega_A$).

Les résultats montrent que les centres d'attaques nucléophiles les plus actifs suivent la tendance suivante : $N25 > C18 > C19 > N20 > C24 > N21 > C17$. En revanche, les centres d'attaques électrophiles les plus actifs sont disposés comme suit : $C66 > C67 > O71 > C70 > O75$. Remarque : pour la numérotation des atomes, voir la figure 83.

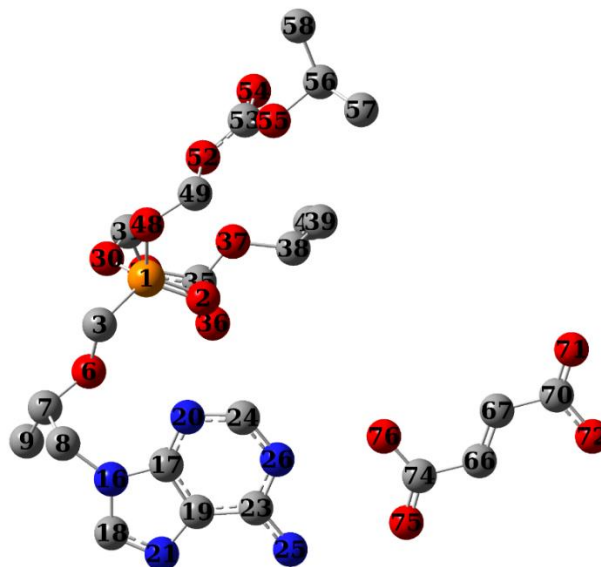


Figure 83 : La structure optimisée de la molécule TDF chiffrée. Les atomes d'hydrogène sont exclus.

VI.10. Monte Carlo simulation

Afin de clarifier le mécanisme d'interaction entre le TDF et la surface de CA-(Na-Alg), une étude systématique de l'adsorption du TDF sur la surface de CA-(Na-Alg) a été réalisée. Le calcul des différents rendements énergétiques nécessite l'identification du meilleur arrangement d'adsorption des molécules d'adsorbat sur la surface de l'adsorbant. L'interaction des molécules d'adsorbat avec la surface de l'adsorbant permet de calculer les énergies d'adsorption à l'aide de cette méthode.

D'un point de vue quantitatif, il s'agit de trouver l'énergie d'adsorption à l'aide de l'équation 64 (E_{ads}) [147–149,201] :

$$E_{ads} = E_{CA-(Na-Alg)/TDF} - (E_{CA-(Na-Alg)} + E_{TDF}) \quad (64)$$

Où $E_{CA-(Na-Alg)/TDF}$ est l'énergie totale du système d'adsorption simulé (TDF) et l'énergie totale des molécules d'adsorbat et de l'adsorbant.

L'adsorption du TDF sur la surface de CA-(Na-Alg) est réalisée par des calculs MC. Dans la première étape (Partie A, Figure 84), trois courtes chaînes de Na-Alg ont été adsorbées sur le modèle de graphène 10 x 10 (choisi pour simuler la surface de CA) [54].

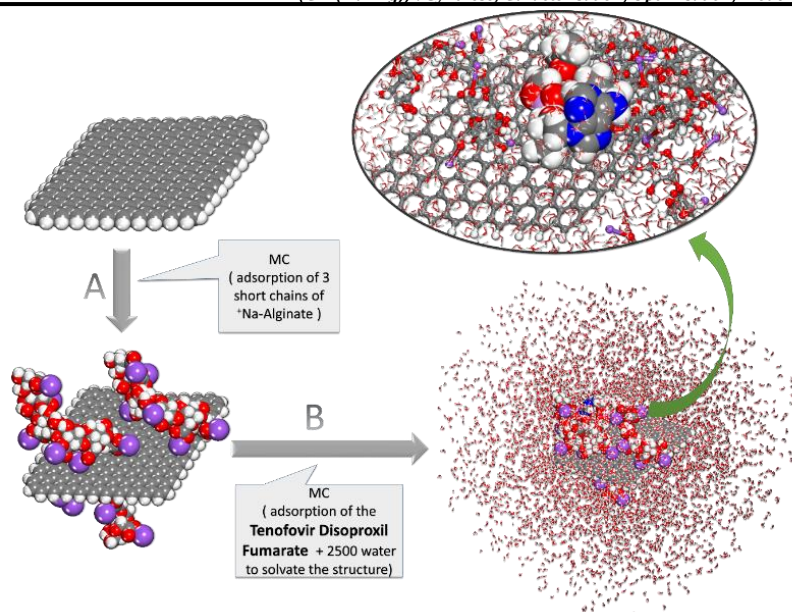


Figure 84 : Représentation de l'adsorption du TDF sur la surface de CA-(Na-Alg).

Cette technique de calcul de la complexité moléculaire est basée sur la création aléatoire d'un grand nombre de combinaisons des espèces (molécules, ions) employées dans la boîte de simulation. La figure 85 montre l'évolution de l'énergie des sites d'adsorption les plus favorables ou à faible énergie des adsorbats près de la surface de l'adsorbant, telle qu'elle a été déterminée par un grand nombre de simulations Monte Carlo construites au hasard.

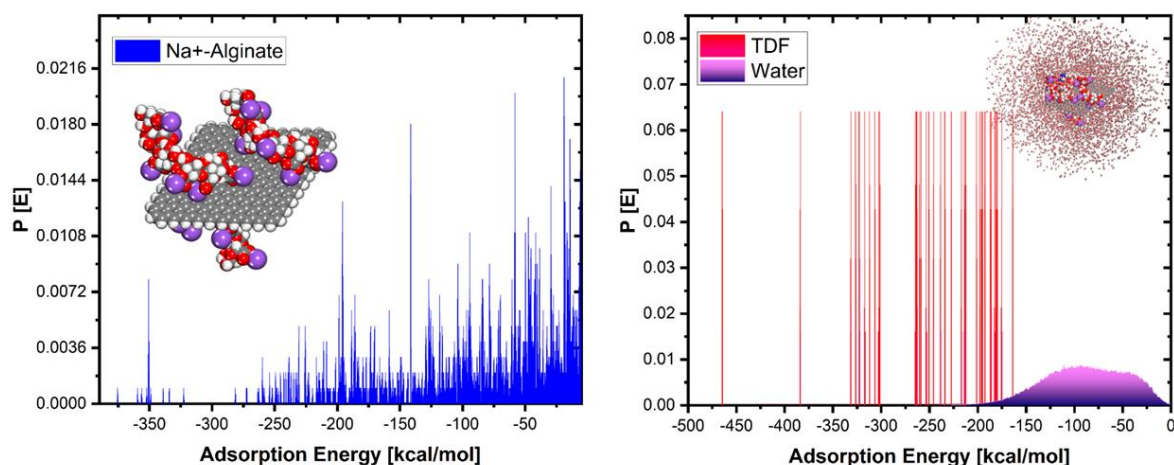


Figure 85 : Probabilité des distributions d'énergie d'adsorption pendant la MC pour le TDF sur la surface de CA-(Na-Alg).

Les géométries d'adsorption des molécules d'adsorbant sont illustrées à la figure 84. Les résultats expérimentaux sont corroborés par une valeur négative nettement plus importante de E_{ads} des molécules d'adsorbant sur la surface de l'adsorbant.

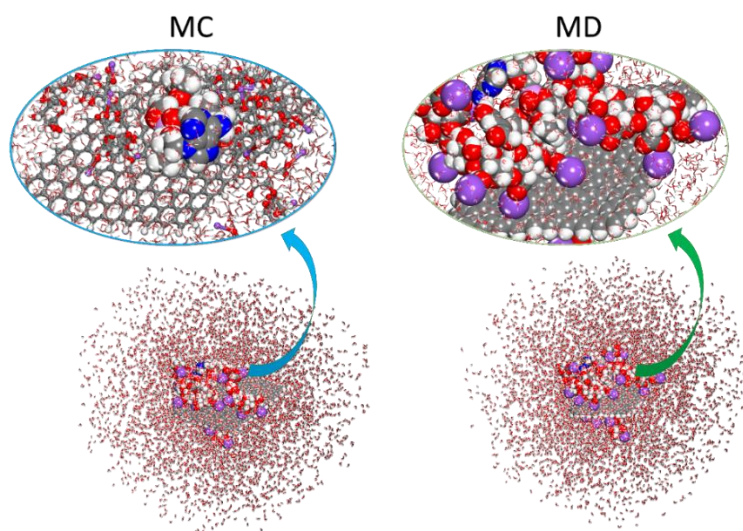


Figure 86 : Les poses les moins énergétiques ont été obtenues après MC et MD pour le TDF sur la surface de CA-(Na-Alg).

La méthode de calcul et de capture de la dynamique de l'adsorbat sur la surface du matériau est utilisée dans les simulations MD [147,148,201]. La figure 86 montre la structure finale de la molécule d'adsorbat sur la surface d'adsorbant au cours de la simulation MD. Pour s'assurer que les molécules contiennent le moins d'énergie possible, une stratégie consiste à surveiller les changements de température qui se produisent tout au long de la simulation MD [202]. Comme le montre la figure 87, les variations de température sont négligeables, ce qui prouve que la MD de notre système a été efficace [203–205].

Comme le montrent leur énergie négative d'adsorption comparativement élevée et leur proximité avec la surface, les molécules de TDF semblent interagir fortement avec la surface de cet adsorbant (voir les géométries d'adsorption dans la Figure 84) [148,201,206–208].

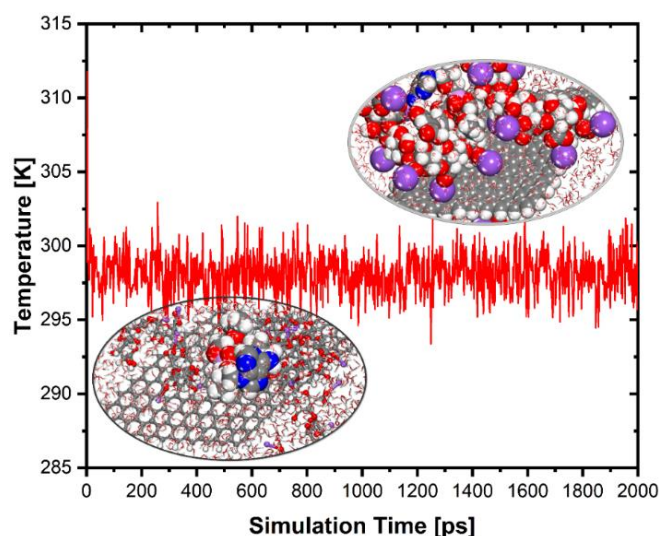


Figure 87 : Changement de température au cours de la simulation MD.

Tableau 25 : Charges de Hirshfeld ($q_N, q_{(N+1)}$ et $q_{(N-1)}$) pour les systèmes à N (électrons neutre), N+1 (électrons anions) et N-1 (électrons cations). Les fonctions de Fukui nucléophiles condensées (scalaires), les fonctions de Fukui électrophiles, les fonctions de Fukui doubles, la douceur double et les descripteurs de philicité doubles.

Atom	q_N	q_{N+1}	q_{N-1}	f_A^+	f_A^-	Δf_A	s_A^+	s_A^-	Δs_A	ω_A^+	ω_A^-	$\Delta \omega_A$
P1	0.5293	0.5292	0.5309	0.0001	0.0015	-0.0014	0.0001	0.0008	-0.0007	0.0005	0.0073	-0.0069
O2	-0.4111	-0.4108	-0.4092	-0.0002	0.0019	-0.0021	-0.0001	0.0010	-0.0011	-0.0010	0.0093	-0.0103
C3	-0.0059	-0.0060	-0.0045	0.0001	0.0014	-0.0013	0.0001	0.0007	-0.0007	0.0005	0.0069	-0.0064
O6	-0.1672	-0.1672	-0.1662	0.0000	0.0010	-0.0010	0.0000	0.0005	-0.0005	0.0000	0.0049	-0.0049
C7	0.0714	0.0713	0.0741	0.0001	0.0026	-0.0025	0.0001	0.0013	-0.0013	0.0005	0.0127	-0.0122
C8	0.0148	0.0145	0.0223	0.0003	0.0075	-0.0072	0.0002	0.0039	-0.0037	0.0015	0.0367	-0.0353
C9	-0.0830	-0.0831	-0.0805	0.0001	0.0025	-0.0024	0.0001	0.0013	-0.0012	0.0005	0.0122	-0.0118
N16	0.0030	0.0019	0.0285	0.0012	0.0254	-0.0242	0.0006	0.0131	-0.0124	0.0059	0.1245	-0.1186
C17	0.0763	0.0743	0.1344	0.0020	0.0581	-0.0561	0.0010	0.0299	-0.0288	0.0098	0.2847	-0.2749
C18	0.0711	0.0686	0.1613	0.0025	0.0902	-0.0877	0.0013	0.0464	-0.0451	0.0122	0.4420	-0.4297
C19	-0.0215	-0.0235	0.0666	0.0020	0.0881	-0.0861	0.0010	0.0453	-0.0442	0.0098	0.4317	-0.4219
N20	-0.1879	-0.1916	-0.1012	0.0038	0.0867	-0.0829	0.0020	0.0446	-0.0426	0.0186	0.4248	-0.4062
N21	-0.2229	-0.2247	-0.1532	0.0018	0.0697	-0.0679	0.0009	0.0358	-0.0349	0.0088	0.3415	-0.3327
C23	0.1246	0.1224	0.1786	0.0021	0.0541	-0.0520	0.0011	0.0278	-0.0267	0.0103	0.2651	-0.2548
C24	0.0856	0.0831	0.1570	0.0025	0.0714	-0.0689	0.0013	0.0367	-0.0354	0.0122	0.3499	-0.3376
N25	-0.1212	-0.1250	0.0253	0.0038	0.1466	-0.1428	0.0020	0.0753	-0.0734	0.0186	0.7183	-0.6997
N26	-0.1325	-0.1327	-0.0837	0.0002	0.0488	-0.0486	0.0001	0.0251	-0.0250	0.0010	0.2391	-0.2381
O30	-0.1957	-0.1958	-0.1948	0.0001	0.0009	-0.0008	0.0001	0.0005	-0.0004	0.0005	0.0044	-0.0039
C31	0.1252	0.1251	0.1257	0.0001	0.0006	-0.0005	0.0001	0.0003	-0.0003	0.0005	0.0029	-0.0024
O34	-0.1438	-0.1438	-0.1436	0.0001	0.0002	-0.0001	0.0001	0.0001	-0.0001	0.0005	0.0010	-0.0005
C35	0.2746	0.2745	0.2746	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
O36	-0.3211	-0.3211	-0.3210	-0.0001	0.0001	-0.0002	-0.0001	0.0001	-0.0001	-0.0005	0.0005	-0.0010
O37	-0.1134	-0.1135	-0.1133	0.0001	0.0001	0.0000	0.0001	0.0001	0.0000	0.0005	0.0005	0.0000
C38	0.0819	0.0819	0.0819	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
C39	-0.0844	-0.0844	-0.0844	-0.0001	0.0000	-0.0001	-0.0001	0.0000	-0.0001	-0.0005	0.0000	-0.0005
C40	-0.0818	-0.0818	-0.0817	0.0000	0.0001	-0.0001	0.0000	0.0001	-0.0001	0.0000	0.0005	-0.0005
O48	-0.1895	-0.1896	-0.1886	0.0001	0.0009	-0.0008	0.0001	0.0005	-0.0004	0.0005	0.0044	-0.0039
C49	0.1242	0.1242	0.1246	0.0000	0.0004	-0.0004	0.0000	0.0002	-0.0002	0.0000	0.0020	-0.0020
O52	-0.1356	-0.1357	-0.1355	0.0001	0.0002	-0.0001	0.0001	0.0001	-0.0001	0.0005	0.0010	-0.0005
C53	0.2813	0.2813	0.2814	0.0000	0.0001	-0.0001	0.0000	0.0001	-0.0001	0.0000	0.0005	-0.0005
O54	-0.3145	-0.3147	-0.3141	0.0002	0.0004	-0.0002	0.0001	0.0002	-0.0001	0.0010	0.0020	-0.0010
O55	-0.1137	-0.1136	-0.1137	-0.0001	0.0000	-0.0001	-0.0001	0.0000	-0.0001	-0.0005	0.0000	-0.0005
O56	0.0824	0.0824	0.0824	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
C57	-0.0782	-0.0782	-0.0782	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
C58	-0.0815	-0.0816	-0.0814	0.0001	0.0001	0.0000	0.0001	0.0001	0.0000	0.0005	0.0005	0.0000
C66	-0.0176	-0.1713	-0.0164	0.1537	0.0012	0.1525	0.0790	0.0006	0.0784	0.7531	0.0059	0.7472
C67	-0.0217	-0.1696	-0.0175	0.1479	0.0042	0.1437	0.0760	0.0022	0.0738	0.7247	0.0206	0.7041
C70	0.2193	0.1200	0.2207	0.0993	0.0013	0.0980	0.0510	0.0007	0.0504	0.4866	0.0064	0.4802
O71	-0.3050	-0.4202	-0.3027	0.1152	0.0022	0.1130	0.0592	0.0011	0.0581	0.5645	0.0108	0.5537
O72	-0.1648	-0.2166	-0.1638	0.0518	0.0010	0.0508	0.0266	0.0005	0.0261	0.2538	0.0049	0.2489
C74	0.2159	0.1274	0.2212	0.0884	0.0054	0.0830	0.0454	0.0028	0.0427	0.4332	0.0265	0.4067
O75	-0.2824	-0.3763	-0.2787	0.0939	0.0037	0.0902	0.0483	0.0019	0.0464	0.4601	0.0181	0.4420
O76	-0.1966	-0.2479	-0.1880	0.0513	0.0085	0.0428	0.0264	0.0044	0.0220	0.2514	0.0416	0.2097

VI.11. Comparaison des deux adsorbants

Le Tableau 25 présente une comparaison des propriétés essentielles entre deux bio-adsorbants synthétisés : le charbon actif en poudre (voir chapitre V) et le charbon actif encapsulé dans des billes d'alginate de sodium (voir chapitre VI). Comme le tableau l'indique, les résultats suivent une tendance similaire pour les isothermes, les cinétiques d'adsorption et l'étude thermodynamique. Il est évident que le charbon actif en poudre demeure le plus efficace en termes de quantité maximale adsorbée. Cependant, il est important de noter que notre étude a porté sur des billes humides, qui perdent environ 93% de leur poids lors du séchage (1 g de billes humides équivaut à 0,078 g de billes sèches). Ainsi, pour une comparaison équitable, il aurait été nécessaire de le comparer avec des billes sèches, qui fournissent une quantité maximale d'adsorption de 107,7 mg/g. En conclusion, le CA en poudre reste toujours efficace, mais l'utilisation du CA encapsulé sous forme de bille humide se révèle plus pratique en termes de manipulation, de récupération et de réutilisation, tout en maintenant une efficacité satisfaisante.

Tableau 26 : Tableau de comparaison de CA et CA-Na-Alg.

	CA	CA-(Na-Alg)
Masse Optimale	1 g/l	100g/l humide équivalent à 7.8 g/l sèche
pH optimale	4 (de la solution)	4 (de la solution)
Conductivité (µs/cm)	106.5	25.9
Quantité maximal adsorbé	158. 043 mg/g	8,402 mg/g (billes humide) 107,70 mg/g (billes sèche)
Isotherme d'adsorption	Langmuir	Langmuir
Etude thermodynamique	Spontané et exothermique Adsorption physique Défavorisé a haut température	Spontané et exothermique Adsorption physique Favorisé a haut température
Nombre Réutilisation	5 cycles	5 cycles
Rendement après réutilisation	<80 % Après le 5 ^{ème} cycle	<80 % Après le 5 ^{ème} cycle

VI.12. Conclusion

Le charbon actif est largement reconnu comme l'un des adsorbants les plus utilisés en raison de sa grande surface spécifique, de la distribution de la taille des pores et de sa capacité d'adsorption. Par conséquent, la combinaison des performances du charbon actif (CA) avec le biopolymère (Na-Alg) pour la préparation d'un nouveau bio-composite adsorbant offre un matériau efficace, facile à utiliser, à récupérer et à réutiliser. Cette combinaison vise à rassembler l'efficacité et la capacité d'adsorption tout en minimisant les coûts.

Les résultats de cette étude mettent en évidence que le CA-(Na-Alg) est capable d'adsorber le TDF, atteint une efficacité d'élimination maximale de 92,68%. Les modèles isothermes et cinétiques les mieux adaptés pour décrire l'adsorption sont respectivement le modèle de Langmuir et le modèle du pseudo-2^{ème}-ordre. Du point de vue thermodynamique, le processus d'adsorption est caractérisé comme spontané et exothermique. Les conditions optimales déterminées par l'approche BBD-RSM sont un pH de 4,00, une masse de CA-(Na-Alg) de 1,00 g et une $C_{i(TDF)}$ de 0,1 mM, avec une désirabilité de 0,88. Les résultats de l'étude théorique suggèrent que la molécule de TDF peut être adsorbée à la surface du CA-(Na-Alg).

Cette approche innovante offre ainsi un potentiel significatif pour le traitement des eaux contaminées de manière efficace, économique et respectueuse de l'environnement.

Chapitre VII : Dégradation photocatalytique du Tenofovir Disoproxil Fumarate par un bio-nanocomposite (biomasse-TiO₂) : synthèse, caractérisation, mécanisme, modélisation, optimisation, étude théorique et couplage par un traitement biologique.

Le chapitre VII a pour objectif de présenter le protocole de synthèse d'un semi-conducteur à base de TiO₂ associé à la biomasse (rafles de maïs) en tant que source de carbone, pour la dégradation de l'antirétroviral TDF par photocatalyse. Une caractérisation approfondie a été menée à l'aide de diverses techniques analytiques afin de mieux comprendre le comportement du bio-nanocomposite. Un couplage du procédé photocatalytique avec le procédé biologique a été proposé dans le but de la conservation de l'énergie consommée. Des calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité se sont faites pour prédire avec précision le mécanisme de dégradation de la molécule de TDF par le bio-nanocomposite (Bio-TiO₂).

VII.1. Synthèse du bio-nanocomposite (Bio-TiO₂)

Pour la préparation du bio-nanocomposite biomasse-TiO₂ (Figure 88), 3 g de TiO₂ et différentes quantités des rafles de maïs, soit 1 g, 3 g, 6 g et 9 g, ont été ajoutés à 100 ml d'eau distillée pour obtenir des échantillons nommés respectivement 1-Bio-TiO₂, 3-Bio-TiO₂, 6-Bio-TiO₂ et 9-Bio-TiO₂. Ensuite, le mélange a été soigneusement agité et soumis à des ultrasons. Les bio-nanocomposites Bio-TiO₂ ainsi obtenus ont été ensuite soumis à un lavage, puis filtrés et séchés. Par la suite, les bio-nanocomposites Bio-TiO₂ ont été soumis à une étape de calcination. Les détails de la synthèse sont décrits dans le chapitre IV (section IV.2.3).

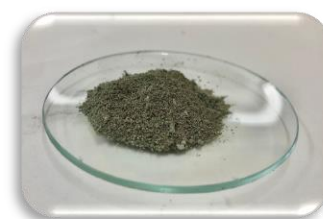


Figure 88 : Bio-nanocomposite (Bio-TiO₂).

VII.2. Effet de rapport de biomasse

La figure 89 illustre la dégradation du TDF en fonction du temps d'irradiation par différents catalyseurs contenant de pourcentage différent de biomasse ajoutés.

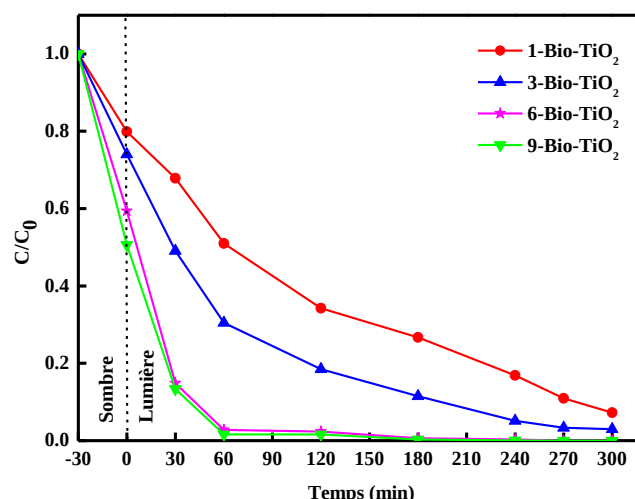


Figure 89 : Activité photocatalytique pour différents ratios Biomasse-TiO₂.

Avant l'exposition à la lumière, la solution de TDF a été adsorbée sur les différents catalyseurs dans l'obscurité pendant 30 minutes jusqu'à l'atténuation d'un équilibre. Il est clairement observé que la capacité d'adsorption des échantillons de Bio-TiO₂ a augmenté de 20% à 49% en augmentant la quantité de biomasse de 1g à 9g respectivement. Cette augmentation ne peut être attribuée qu'au carbone et à la structure poreuse du bio-nanocomposite Bio-TiO₂. Après illumination, les résultats expérimentaux montrent que la concentration de TDF diminue progressivement, atteignant un rendement de plus de 97% après 90 min, puis après 270 min, il atteint 99,99% à la fois par les photocatalyseurs 6-Bio-TiO₂ et 9-Bio-TiO₂.

Cependant, l'activité photocatalytique des échantillons de Bio-TiO₂ s'améliore lorsque la quantité de biomasse (source de carbone) dans les bio-nanocomposites (Bio-TiO₂) augmente, ce qui suggère que la teneur en carbone joue un rôle crucial dans l'optimisation de l'activité photocatalytique des bio-nanocomposites. Par conséquent, le 6-Bio-TiO₂ a été choisi comme le meilleur catalyseur et sera étudié en détail ci-dessous.

VII.3. Caractérisation de Bio-nanocomposite 6-Bio-TiO₂

VII.3.1 Propriétés physico-chimiques

Afin d'évaluer la stabilité chimique du bio-nanocomposite, une immersion de sa poudre dans l'eau distillée a été réalisée pendant 24 heures et une mesure du pH et de la conductivité a été réalisée. Les résultats de la figure 90 révèlent un pH stable de 6.66 et une conductivité stable de 105.3 μ S, indiquant une neutralité et une conductivité ionique moyenne de 6-Bio-TiO₂.

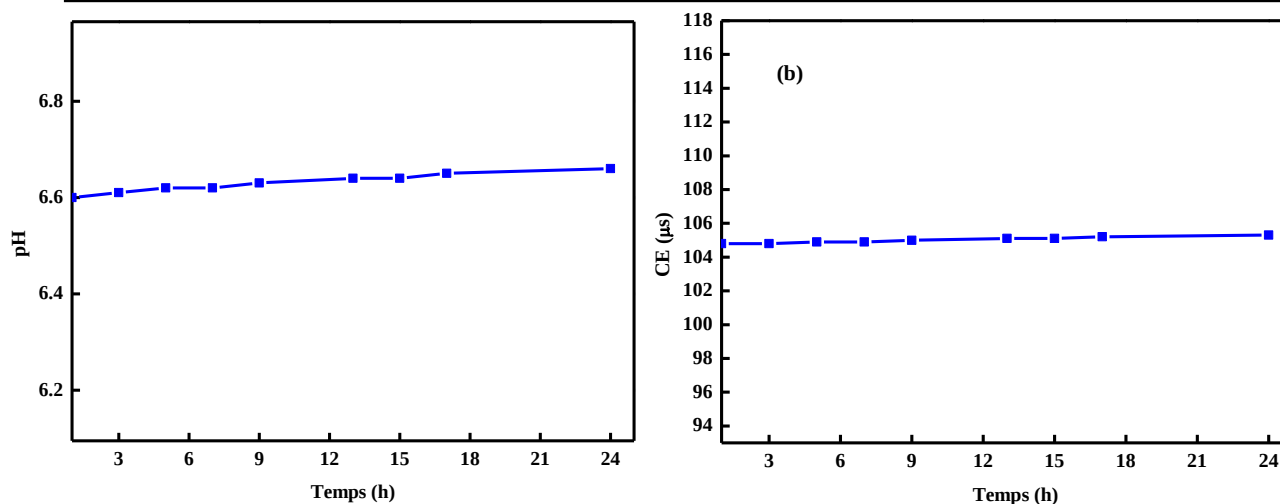


Figure 90 : (a) pH, (b) Conductivité de Bio-Nanocomposite 6-Bio-TiO₂.

Le pH de notre bio-nanocomposite est neutre, Cela signifie que le matériau ne réagit pas pour modifier l'acidité ou la basicité de son environnement. Une valeur de conductivité de 58.3 $\mu\text{S}/\text{cm}$ pour un matériau semi-conducteur indique que ce matériau présente une capacité modérée à conduire l'électricité. Les semi-conducteurs se situent entre les conducteurs (qui ont une haute conductivité) et les isolants (qui ont une faible conductivité) en termes de propriétés de conductivité électrique. Une conductivité de 105.3 $\mu\text{S}/\text{cm}$ suggère que le matériau a une conductivité relativement moyenne pour un semi-conducteur. Cela signifie qu'il est capable de conduire un courant électrique.

VII.3.2. UV-Vis-RDS

La figure 91 montre les spectres UV-Vis en réflectance diffuse du TiO₂ pur et du 6-Bio-TiO₂, qui présentent une forte absorbance entre 200 et 400 nm.

Comme le montre la figure 91, le TiO₂ non modifié ne présente qu'une bande d'absorption de base dans la région UV, sans absorption supplémentaire dans la région visible. L'absorbance du TiO₂ chute rapidement après 400 nm et reste à un faible niveau. Comparé au TiO₂ pur, le bio-nanocomposite 6-Bio-TiO₂ présente une absorption considérable de la lumière dans toute la gamme UV-Vis (Figure 91 (a)). L'hybridation du TiO₂ avec la biomasse a réduit la bande interdite du TiO₂ ; le calcul de la bande interdite montre que pour le TiO₂ la valeur est de 3,1 eV, et pour le 6-Bio-TiO₂ la valeur est égale à 2,5 l'énergie de la bande interdite du matériau composite est considérablement réduite (Figure 91 (b)). Cela peut s'expliquer par la présence de doubles liaisons C=C instables dans le bio-carbone. Les électrons sont enrichis dans le bio-carbone. Ces électrons ajoutés contribuent à la conductivité à la conductivité du semi - conducteur en fournissant des porteurs de charge supplémentaire.

Cela peut également être dû aux interactions de surface entre les clusters de TiO₂ et les groupes fonctionnels de la biomasse, y compris le pont de liaison Ti-O-C. Cette réduction marquée de la bande interdite est donc due à l'amélioration de la semi-conductivité de notre bio-nanocomposite 6-Bio-TiO₂ synthétisé.

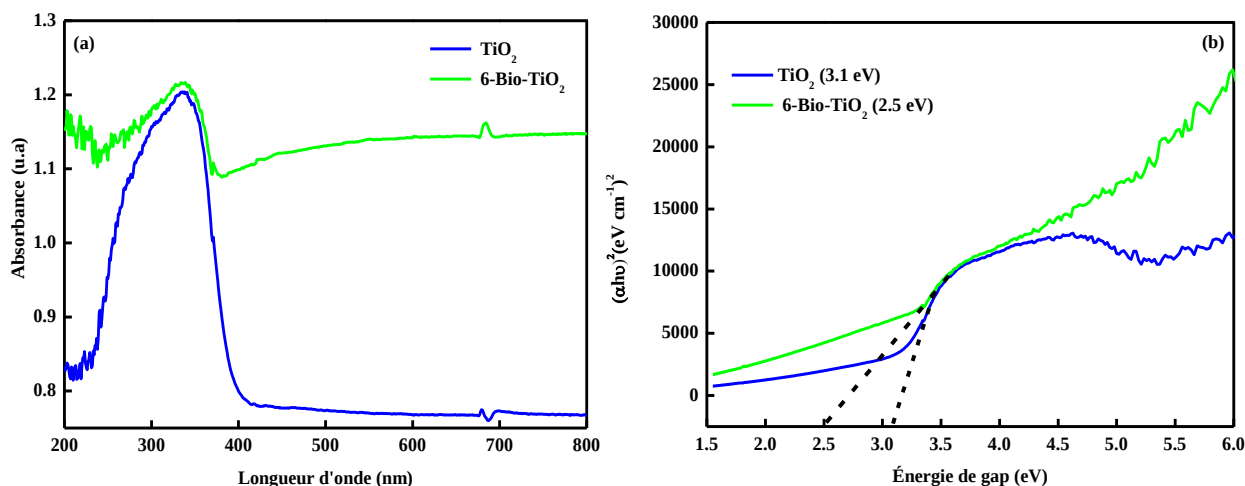


Figure 91 : Analyse spectroscopique UV-visible du TiO₂ pur et 6-Bio-TiO₂.

VII.3.3. FT-IR

Les spectres FT-IR des rafles de maïs (biomasse), du TiO₂ pur et du bio-nanocomposite 6-Bio-TiO₂ dans la plage 4000-400 cm⁻¹ sont présentés dans la figure 92.

La figure 92 (a) des rafles de maïs montre la présence du pic d'absorption à 3348 cm⁻¹ correspondant à la vibration d'étirement O-H, le pic d'absorption à 2998 cm⁻¹ correspondant à la vibration d'étirement C-H, le pic d'absorption à 1719 cm⁻¹ correspond à la vibration d'étirement C=O et le pic d'absorption à 1650 cm⁻¹ est attribué à la vibration d'étirement C=C [209], ainsi que les pics d'absorption à 1155 et 1055 cm⁻¹ qui peuvent être dus à la vibration de flexion dans le plan de C-O et à la vibration d'étirement C-O-C, respectivement. Dans la figure 92 (b), les pics entre 400 et 800 cm⁻¹ ont été attribués à la vibration d'étirement de Ti-O et Ti-O-Ti [209]. Le spectre du 6-Bio-TiO₂ montre l'apparition d'une large bande à 3393 cm⁻¹ correspondant à la vibration d'étirement O-H, et l'apparition d'une bande à 1620 cm⁻¹ et à 1715 cm⁻¹ correspond à la vibration d'étirement de C=O et de C=C, respectivement, et un nouveau pic d'absorption apparaît à 1155 cm⁻¹, probablement lié à C-O-Ti, qui a été formé par l'effet combiné du TiO₂ et de la biomasse, ce qui suggère que les composites ont été préparés avec succès grâce à l'interaction étroite entre le TiO₂ et la biomasse [210,211].

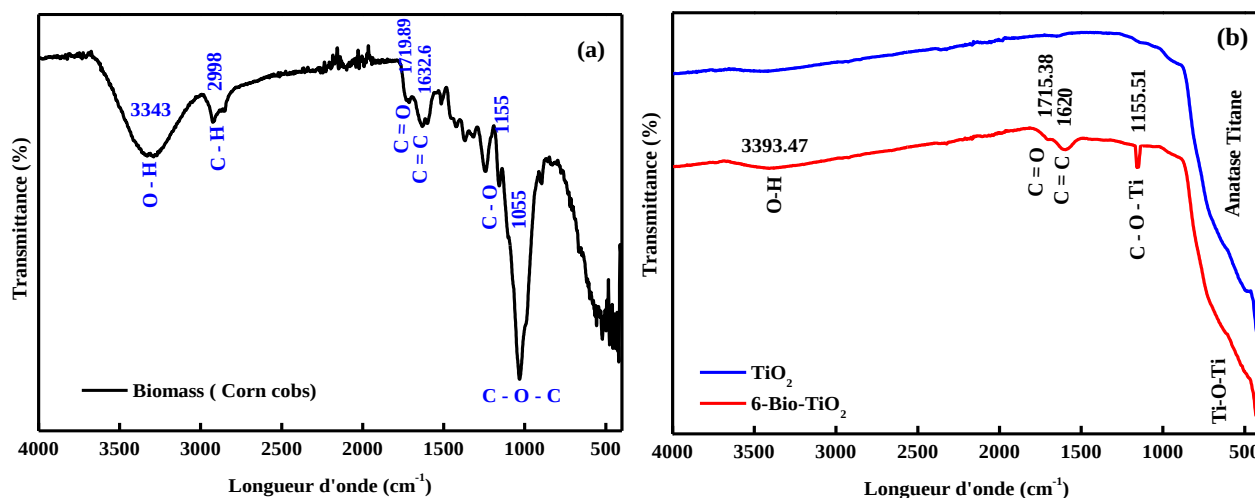


Figure 92 : Spectres FT-IR de la biomasse (Rafles de maïs) (a), TiO₂ pur et 6-Bio-TiO₂ (b).

VII.3.4. MEB-EDX

La morphologie structurale du bio-nanocomposite 6-Bio-TiO₂ a été étudiée par microscopie électronique à balayage (MEB-EDX), les images obtenues et la composition élémentaire sont présentées dans la figure 93.

Les images montrent que les minuscules granules de TiO₂ sont bien dispersés sur le bio-carbone avec peu d'agglomération. La figure 93 (a,b) montre que la surface de 6-Bio-TiO₂ a une structure de paroi de pore bien développée et que la distribution de pore est relativement uniforme. En outre, le bio-carbone n'est pas uniformément présent sur la surface de TiO₂.

Cela garantit que le bio-carbone n'empêche pas les polluants de pénétrer dans les pores de TiO₂ et que la capacité d'adsorption du bio-carbone peut augmenter la zone de contact entre TiO₂ et les polluants afin d'assurer une meilleure photocatalyse. La figure 93 (c,d,e,f) montre clairement que les particules de TiO₂ (granulés blancs) ont été fixées avec succès à la surface de la bio-carbone (paroi grise).

Le spectre EDX du bio-nanocomposite 6-Bio-TiO₂ est présenté dans la figure 93 (g). La présence de trois éléments principaux, à savoir C, Ti et O, dans le mélange a été détectée et leurs pourcentages de masse sont résumés dans le Tableau de la figure 93 (g). Les pourcentages de masse de C, O et Ti sont respectivement de 19,6 %, 37,1 % et 43,3 %. La présence de Ti, O et C indique que le mélange 6-Bio-TiO₂ a été préparé avec succès dans cette étude.

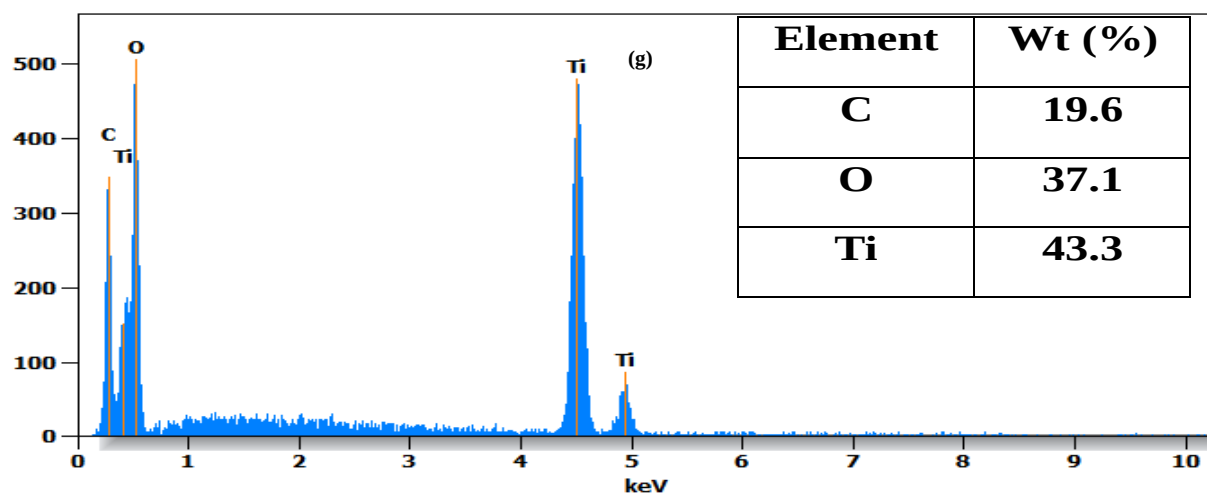
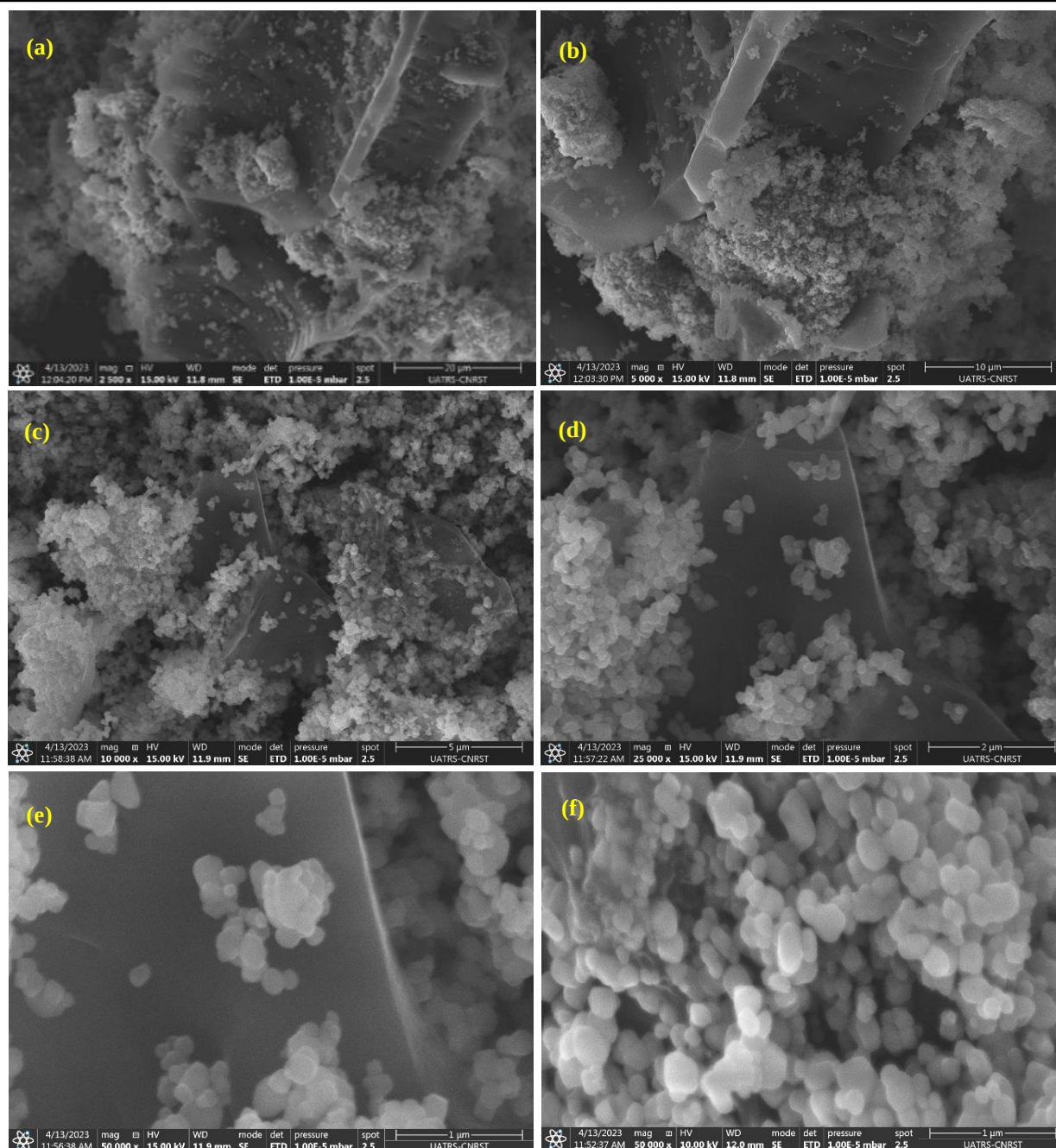


Figure 93 : Images MEB à différents grossissements et spectre EDX de 6-Bio-TiO₂.

VII.3.5. DRX

La structure des échantillons de TiO₂ pur, des rafles de maïs et de bio-nanocomposite 6-Bio-TiO₂ a été analysée par spectroscopie de diffraction des rayons X (DRX) et les résultats sont présentés dans la figure 94.

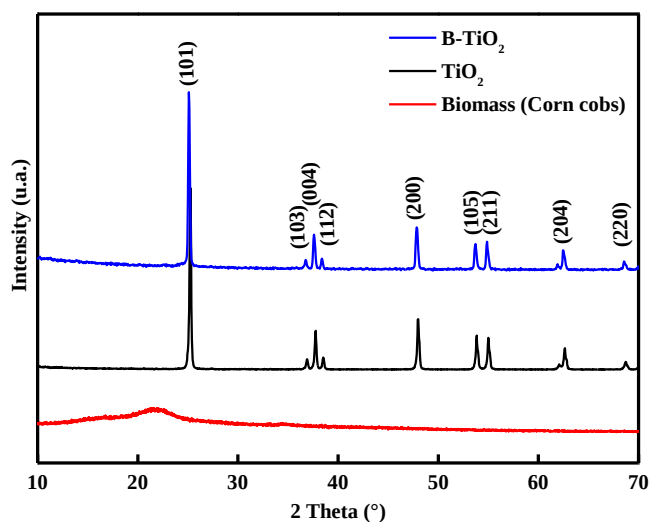


Figure 94 : Spectres DRX des matériaux biomasse (rafles de maïs), TiO₂ pur et 6-Bio-TiO₂.

Les pics de diffraction dans les échantillons de TiO₂ pur et de bio-nanocomposite 6-Bio-TiO₂ à 25,31°, 37,74°, 47,88°, 53,75°, 55,04°, 62,56° et 68.72° correspondent aux plans (101), (004), (200), (105), (211), (204) et (220) indiquant que le TiO₂ est un type de cristal anatase (JCPDS 21-1272) dans les deux matériaux, ce qui prouve que le processus de préparation du bio-nanocomposite 6-Bio-TiO₂ n'a pas modifié la phase cristalline du TiO₂ pur, les pics de diffraction du bio-carbone ne sont pas observés dans les complexes, ce qui peut être dû à la faible teneur en bio-carbone et à l'intensité relativement faible de la diffraction. Ces résultats valident la voie de synthèse qui produit la phase la plus photoactive. Il convient de noter que les pics de diffraction du bio-nanocomposite 6-Bio-TiO₂ sont plus intenses que ceux du TiO₂ pur. Cela se traduit par une taille de particule très fine, ce qui lui confère une grande efficacité photocatalytique [212]. Un résultat similaire a également été rapporté dans les références [15,212].

En conclusion, le catalyseur synthétisé avec une structure cristalline anatase a été supporté avec succès sur la surface de la biomasse (bio-carbone), améliorant potentiellement les performances photocatalytiques.

VII.4. Optimisation des paramètres pour la dégradation de TDF par le 6-Bio-TiO₂

VII.4.1. Cinétique de photolyse et de dégradation photocatalytique

Tout d'abord, nous avons étudié la photolyse, et la dégradation du TDF par TiO₂ pur et le bio-nanocomposite 6-Bio-TiO₂ à l'aide d'une lampe à mercure. Les résultats HPLC et DCO obtenus sont présentés dans la figure 95.

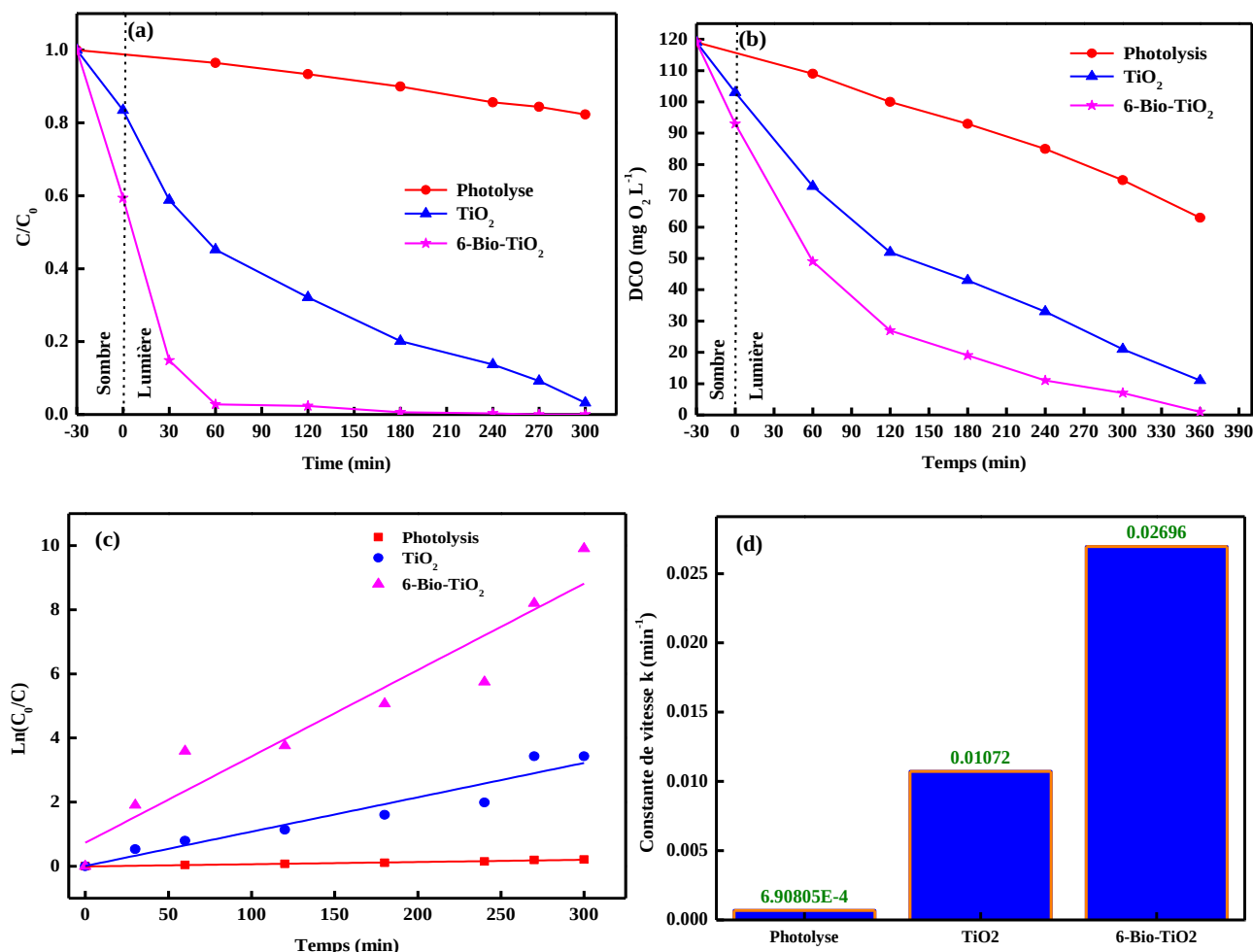


Figure 95 : Dégradation du TDF (a) et Minéralisation de la solution (b) par photolyse et photocatalyse (TiO₂/lampe Mercure) et (6-Bio-TiO₂/lampe Mercure), (c) cinétique de réaction du pseudo-1^{er}-ordre (d) la constante de vitesse k .

Comme le montre la figure 95 (a), environ 18% du TDF a pu s'auto-décomposer lorsque la solution était directement irradiée par la lampe, ce qui indique que le TDF était relativement stabilisé sous l'éclairage de la lampe. Nous avons noté que le 6-Bio-TiO₂ avait une efficacité de dégradation du TDF de plus de 97 % après 90 minutes d'irradiation, suivie d'une élimination de 99,99 % du TDF après 270 minutes d'illumination par une lampe à mercure, ainsi que d'une élimination de 96,76 % du TDF après 300 minutes d'illumination par le TiO₂ pur.

La figure 95 (b) montre également les résultats de la DCO de la minéralisation du TDF par le processus de photocatalyse. Comme on peut le voir, le taux élevé de minéralisation par 6-Bio-TiO₂ de 99,15 % a été atteint en 360 minutes d'irradiation, ce qui implique que 6-Bio-TiO₂ a une grande capacité à minéraliser le TDF par photocatalyse, conduisant à la formation de molécules de CO₂, de H₂O et des ions organiques. La dégradation et la minéralisation du TDF ont été observées dans toutes les conditions, mais lorsqu'il était irradié par une lampe à mercure en présence de 6-Bio-TiO₂, une minéralisation plus rapide et presque complète du TDF a été observée après 360 minutes.

Pour mieux comprendre le processus photocatalytique, la cinétique de réaction du pseudo-1^{er}-ordre a été ajustée selon l'équation $\ln(C_0/C) = k_t$ (Figure 95 (c)), où C_0 est la concentration initiale de la solution de TDF, C est la concentration de TDF au temps t , et la pente k (Min⁻¹) est la constante de vitesse apparente de la réaction. Les valeurs de la constante de vitesse de la réaction (k) sont estimées à 0,01072 et 0,02696 min⁻¹ pour le TiO₂ pur et le bio-nanocomposite 6-Bio-TiO₂, respectivement. La constante de vitesse du 6-Bio-TiO₂ est jusqu'à 2,51 fois plus élevée que celle du TiO₂ pur (Figure 95 (d)). L'activité photocatalytique plus élevée de 6-Bio-TiO₂ peut s'expliquer par le fait que sa couche de bio-carbone poreux améliore la région d'absorption de la lumière, inhibe le taux de recombinaison des photoélectrons et des trous et améliore l'adsorption du TDF.

VII.4.2. Effet du pH de la solution

Pour étudier l'influence du pH sur la dégradation et la minéralisation du TDF par le 6-Bio-TiO₂, des expériences ont été réalisées sous différentes valeurs de pH allant de 4 à 10 avec une masse constante de catalyseur (3 g/l) et de TDF (0,1 mM). Comme le montre la figure 96.

Les résultats ont montré que l'efficacité de la dégradation du TDF était presque la même pour toutes les valeurs de pH, mais qu'elle était maximale à un pH acide, avec une dégradation de 99.99% du polluant en 270 minutes de réaction et une minéralisation presque complète en 360 minutes. Ces résultats montrent que la dégradation par le 6-Bio-TiO₂ est très efficace pour éliminer le TDF dans une large gamme de pH. On peut conclure que la dégradation par le 6-Bio-TiO₂ peut être utilisée dans des applications de traitement pratiques sans qu'il soit nécessaire d'ajuster le pH. Par conséquent, le pH 4,0 de la solution (pH non ajusté) a été choisi comme valeur optimale et les expériences suivantes ont été réalisées à ce pH.

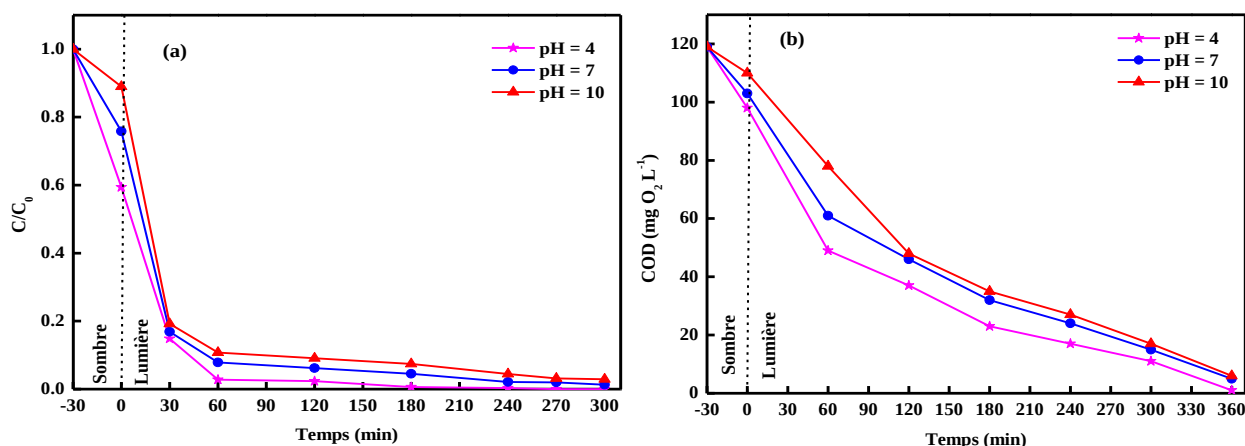


Figure 96 : (a) effet du pH sur l'efficacité de la dégradation photocatalytique ; **(b)** Influence du pH de la solution sur la minéralisation du TDF par le 6-Bio-TiO₂ ; ($C_{i(TDF)} = 0,1$ Mm, $C_{6-Bio-TiO_2} = 3$ g/l).

VII.4.3. Effet de la masse de 6-Bio-TiO₂

Pour sélectionner la masse efficace de bio-nanocomposite 6-Bio-TiO₂, des études ont été réalisées dans une gamme de 1 à 4 g/l, tandis que la concentration de TDF et le pH ont été fixés à 0,1 mM et 4,00, respectivement. Les efficacités de dégradation et de minéralisation ont été réalisées pour des temps spécifiques allant de 0 à 360 min. la figure 97 montre les résultats obtenus.

La photodégradation du TDF a été réalisée après 30 minutes d'agitation dans l'obscurité pour permettre à l'équilibre adsorption/désorption d'être atteint. Les résultats présentés dans la figure 97 montrent dans l'obscurité l'élimination par le processus d'adsorption en présence de 6-Bio-TiO₂ de 12%, 20%, 40%, 52% de TDF correspondant à 1g/l, 2 g/l, 3g/l et 4g/l, respectivement.

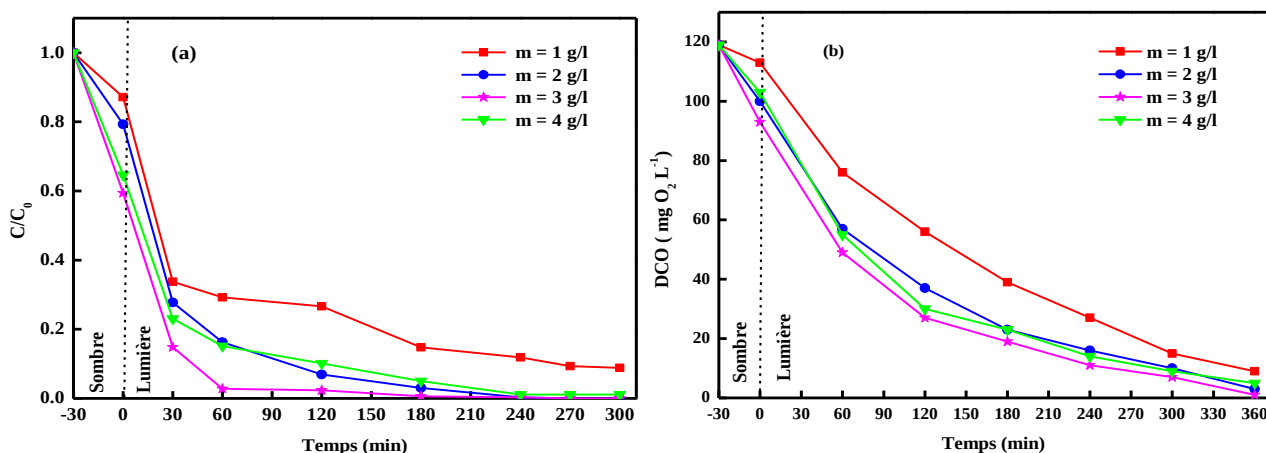


Figure 97 : (a) effet de la masse du 6-Bio-TiO₂ sur l'efficacité de la dégradation photocatalytique ; **(b)** effet de la masse du 6-Bio-TiO₂ sur la minéralisation du TDF.

Comme on peut le voir après illumination, la dégradation du TDF a presque augmenté avec le dosage du catalyseur, et le taux maximum de dégradation et de minéralisation a été atteint avec une masse de 3 g/l de 6-Bio-TiO₂. En augmentant le dosage du catalyseur de 1 g/l à 3 g/l, l'efficacité de la dégradation est passée de 91,13 à 99,99% après 270 min, tandis que le taux de minéralisation est passé de 92,43% à 99,15% après 360 min. Cela signifie que la possibilité d'accès aux sites actifs augmente, ce qui conduit à une augmentation de l'efficacité de la dégradation du TDF. Il est nécessaire de bien déterminer la quantité optimale de 6-Bio-TiO₂ pour éviter un excès de catalyseur. De plus, après la valeur optimale, l'efficacité de dégradation diminue à une masse de 4 g/l, ce qui peut être expliqué par l'existence de 6-Bio-TiO₂ extrême qui provoque un effet d'ombre qui interfère avec la transmission de la lumière et entrave la création de paires électron-trou [213].

VII.4.4. Effet de la concentration initiale de TDF

Comme le montre la figure 98, différentes quantités de TDF (de 0,1 à 0,3 mM) ont été considérées pour évaluer les influences de la concentration initiale de TDF sur le processus photocatalytique.

La concentration initiale de TDF a augmenté de 0,1 à 0,3 mM, c'est-à-dire que la dégradation du TDF est passée de 99,99 % à 83,42 % et la minéralisation de 99,15 % à 92,08 %. Une concentration élevée de polluants empêche la pénétration de la lumière UV sur la surface du catalyseur, réduisant ainsi la production de radicaux hydroxyles et diminuant l'efficacité de la dégradation.

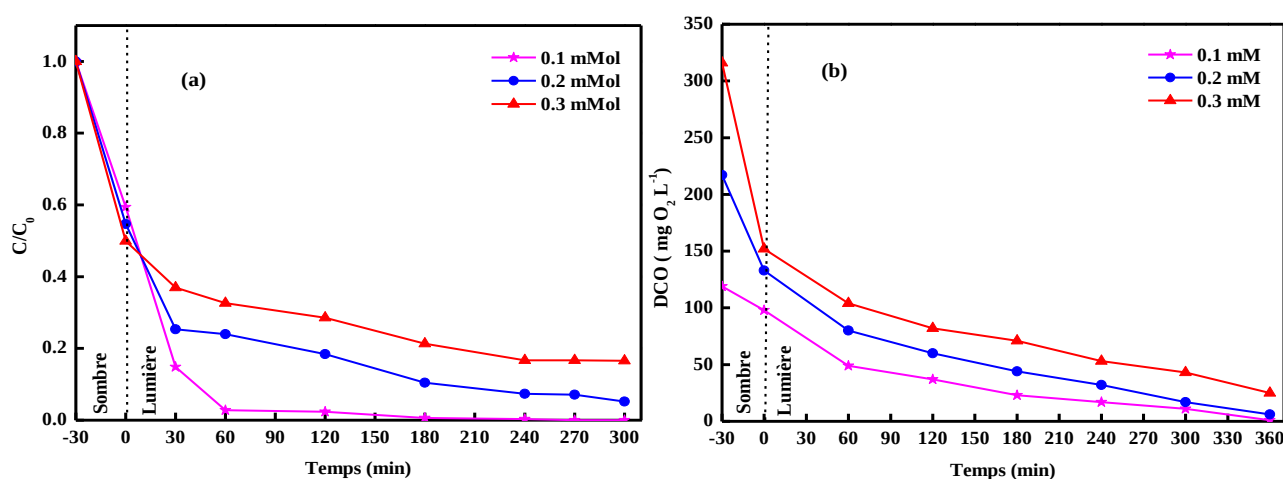


Figure 98 : (a) effet de la concentration initiale de TDF sur l'efficacité de la dégradation photocatalytique ; (b) effet de la concentration initiale de TDF sur la minéralisation.

On peut également dire que les produits intermédiaires et finaux générés à partir du TDF initial peuvent entrer en compétition avec le TDF pour l'adsorption sur le catalyseur [211]. On remarque que, plus la concentration initiale est importante, plus le temps de photocatalyse requis pour une minéralisation complète est long. La vitesse de minéralisation est initialement élevée au début du traitement en raison de la présence de molécules aromatiques non biodégradables. Cependant, cette vitesse diminue progressivement pour des durées de traitement plus longues. Ce phénomène s'explique par le fait qu'avant la minéralisation complète de la solution en CO₂ et H₂O, il se forme des intermédiaires aliphatiques (acides carboxyliques en particulier) qui ont une plus faible réactivité vis-à-vis des radicaux hydroxyles OH[•], ce qui explique bien la diminution de la vitesse de minéralisation. Cette réduction est également influencée par la concentration plus faible en matière organique et par l'amélioration de la réaction parasite qui est en concurrence pour OH[•][214].

VII.5. Modélisation des paramètres par plan d'expérience pour la dégradation de TDF par le 6-Bio-TiO₂

Le plan BBD a été utilisée pour optimiser l'activité photocatalytique du 6-Bio-TiO₂ pour la dégradation du TDF en optimisant trois variables indépendantes : le pH de la solution, la masse du 6-Bio-TiO₂, et la concentration initiale de TDF. Le Tableau 28 montre la conception expérimentale, les valeurs réelles et prédites de l'efficacité de dégradation du TDF en fonction de différentes quantités de ces trois variables. Le modèle polynomial obtenu est représenté par l'équation suivante (Eq.60) :

$$Y = 97.75 + 0.31 X_1 + 1.89 X_2 - 3.47 X_3 + 1.05 X_1 X_2 + 0.42 X_1 X_3 + 4.81 X_2 X_3 + 0.69 X_1^2 - 2.86 X_2^2 - 2.23 X_3^2 \quad (60)$$

Les valeurs expérimentales et prédites obtenues pour la minéralisation du TDF aux points de conception sont présentées dans le Tableau 28. L'analyse statistique du modèle a été réalisée pour évaluer l'analyse de la variance (ANOVA), indiquant une valeur P de 0.0111 et R² = 0,95, ce qui signifie que le modèle est statistiquement significatif (Tableau 29) [215]. La valeur R² correspondante indique que 95% de la variabilité de la minéralisation du TDF peut être expliquée par le modèle de régression, tandis que seulement 5% de la variabilité de la réponse ne peut pas être expliquée par le modèle obtenu. En outre, le R² ajusté est proche de la valeur du R² (0,8601 - 0,965), ce qui est une preuve supplémentaire de la bonne adéquation du modèle.

Le Tableau 28 montre La valeur F du modèle qui égale 21.56 avec une R² max de 0.998 qui prouve la signification du modèle choisis, également que les paramètres linéaires et au carré sont significatifs avec des valeurs P<0,05. Une valeur P plus petite accompagnée d'une valeur F plus grande indique que le coefficient de régression est plus significatif.

Tableau 27 : Plans expérimentaux pour les trois niveaux et leurs résultats observé et prévu.

N°	Niveau codé			Niveau des variables			Y _{Observé} (%)	Y _{Prevu} (%)
	X ₁	X ₂	X ₃	pH	m (g)	C _i (mM)		
1	-1	0.0	-1	4	3	0.1	99.1596	99.7976
2	+1	0.0	-1	10	3	0.1	99.1596	99.5875
3	-1	0.0	+1	4	3	0.3	92.4369	92.0090
4	0.0	0.0	0.0	7	3	0.2	97.4789	97.7591
5	+1	+1	0.0	10	4	0.2	97.4789	98.8522
6	+1	0.0	+1	10	3	0.3	94.1176	93.4796
7	0.0	0.0	0	7	3	0.2	97.4789	97.7591
8	0.0	-1	+1	7	2	0.3	90.7563	82.4734
9	0.0	+1	+1	7	4	0.3	96.6386	95.9033
10	+1	-1	0.0	10	2	0.2	94.1176	92.9544
11	-1	-1	0.0	4	2	0.2	95.7983	94.4250
12	0.0	0.0	0.0	7	3	0.2	98.3193	97.7591
13	-1	+1	0.0	4	4	0.2	94.9579	96.1211
14	0.0	-1	-1	7	2	0.1	98.3193	99.0546
15	0.0	+1	-1	7	4	0.1	95.0199	96.4285

Tableau 28 : Coefficients de régression estimés et valeurs F et P correspondantes pour la minéralisation du TDF.

Source	D _f	Sommes des carrés	Carrée moyen	F-valeur
Régression	3	15.228174	5.07606	21.5646
Erreur pure	2	0.470777	0.23539	Prob.> F
Erreur totale	5	15.698950		0.0446*
				R ² max
				0.9984

Source	Coefficient	SE coefficient	T-valeur	F-valeur	P-valeur	
Constant	97.759104	1.023033	95.56	--	<.0001*	
pH	0.315134	0.626477	0.50	0.2530	0.6363	Non significatif
m	1.8984959	0.626477	3.03	9.1835	0.0291*	Significatif
C	-3.474118	0.626477	-5.55	30.7524	0.0026*	Significatif
pH*m	1.0504202	0.885973	1.19	1.4057	0.2890	Non significatif
pH* C	0.4201521	0.885973	0.47	0.2249	0.6553	Non significatif
m*C	4.8164536	0.885973	5.44	29.5539	0.0029*	Significatif
pH*pH	0.6925325	0.92215	0.75	0.5640	0.4865	Non significatif
m*m	-2.863401	0.92215	-3.11	9.6419	0.0267*	Significatif
C*C	-2.233165	0.92215	-2.42	5.8646	0.0600*	Non significatif

La figure 99 montre le graphique de diagnostic des valeurs réelles par rapport aux valeurs prédites. Les points obtenus sont adjacents à la ligne de diagnostic, ce qui indique l'adéquation du modèle [216].

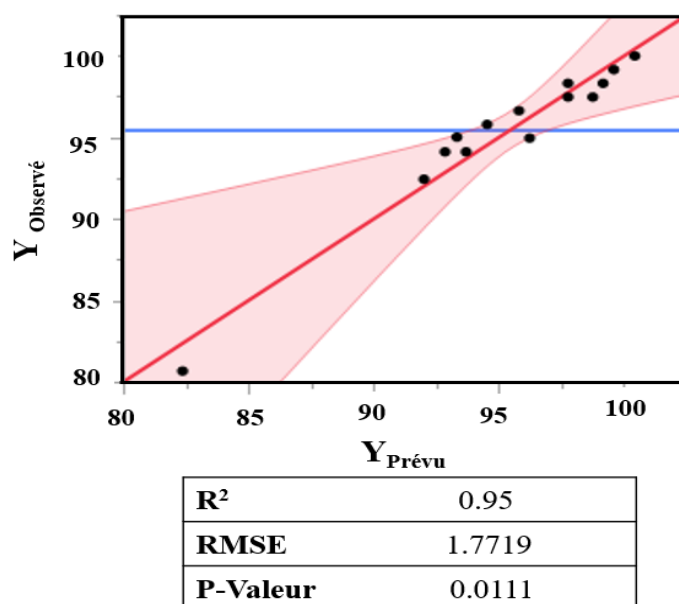


Figure 99. Corrélation entre les valeurs observées et prédites de la minéralisation du TDF (Y%).

VII.5.1. Méthodologie de la surface de réponse

Des diagrammes tridimensionnels ont été utilisés pour représenter les effets combinés de deux facteurs dans la prédiction du pourcentage de minéralisation du TDF. La figure 100 (a) montre la surface de réponse indiquant le pourcentage de minéralisation (%) en fonction de la masse de 6-Bio-TiO₂ et du pH de la solution. Comme on peut le voir, le pourcentage de minéralisation augmente de manière significative avec l'augmentation de la masse de 6-Bio-TiO₂, alors que l'augmentation du pH a moins d'influence sur la minéralisation. La figure 100 (b) montre les effets combinés de la concentration de TDF et de la masse de 6-Bio-TiO₂ sur le pourcentage d'efficacité de la minéralisation du TDF. Il est clair que l'augmentation de la masse du 6-Bio-TiO₂ a amélioré l'efficacité de la minéralisation du TDF, car des radicaux hydroxyles supplémentaires ont été fournis par la photo-excitation de 6-Bio-TiO₂ [216].

Ces radicaux libres peuvent réagir avec la molécule de médicament et détruire sa structure organique. Il est clair que, lorsque les concentrations de TDF dépassent 0,2 mM, l'efficacité d'élimination ne dépasse pas 95%, quelle que soit l'augmentation du dosage de 6-Bio-TiO₂.

La figure 100 (c) montre l'effet de la concentration de TDF et du pH de la solution sur le pourcentage d'efficacité de minéralisation pour un temps de réaction de 360 min. Comme illustré, l'efficacité d'élimination n'est pas influencée par le pH mais atteint un pic à un pH de solution non ajusté de 4, bien qu'à un pH de 7 à 10, une efficacité de minéralisation adéquate ait été atteinte, donnant une performance de 6-Bio-TiO₂ convenable dans une large gamme de pH. Lorsque la concentration de TDF a été augmentée de 0,1 à 0,3 mM, l'efficacité de décoloration est passée de 100 % à 92,43.

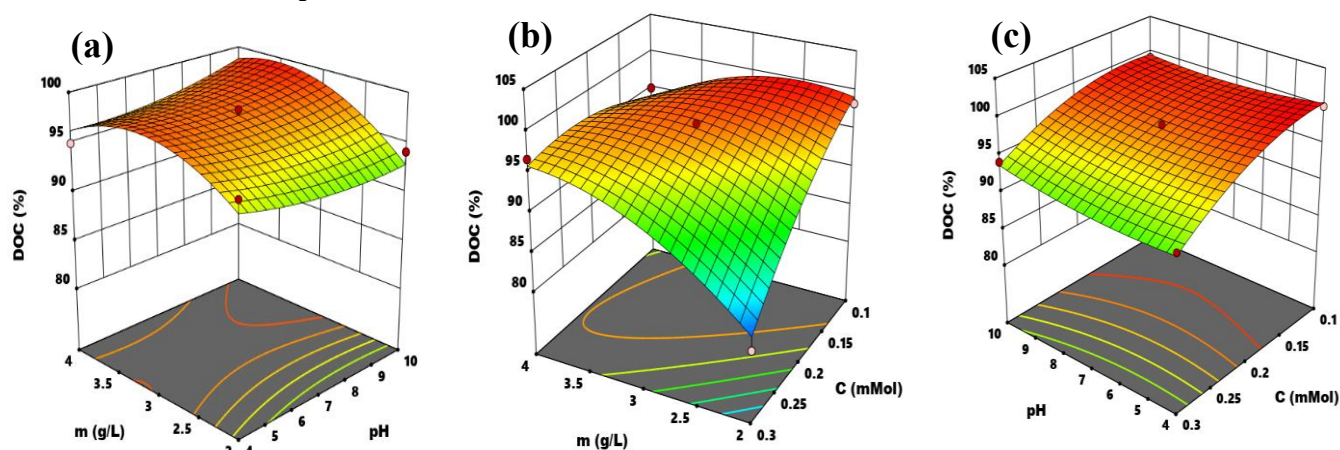


Figure 100 : Diagrammes de contour et de surface 3D de l'interaction entre deux variables indépendantes et la réponse (%).

VII.5.2. Optimisation et validation

Pour optimiser la minéralisation du TDF par le 6-Bio-TiO₂, un optimiseur de réponse a été utilisé. L'efficacité la plus élevée (minéralisation complète) a été définie comme l'objectif favorable.

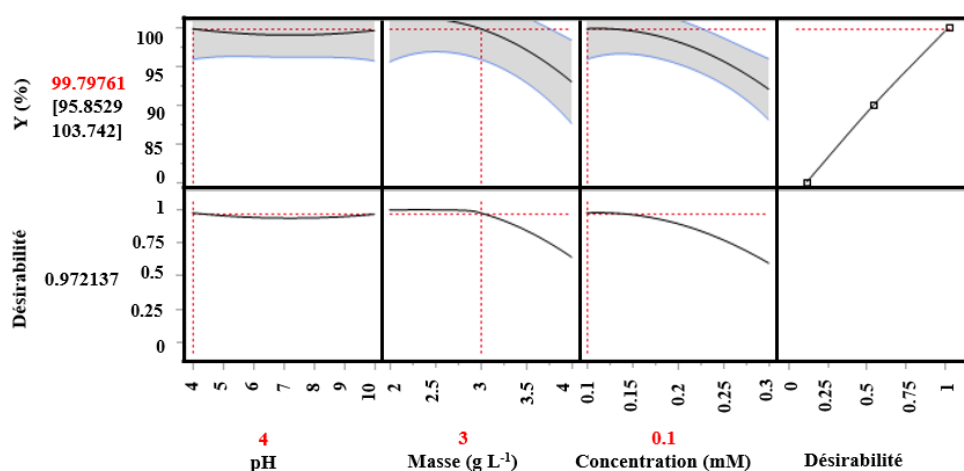


Figure 101 : Désirabilité et valeur optimale de chaque variable.

Les valeurs optimales des variables indépendantes (concentration de TDF, masse de 6-Bio-TiO₂, pH de la solution) pour une minéralisation complète sont indiquées dans la figure 101. Les conditions optimales indiquent qu'une minéralisation de 99,79 % du TDF a été obtenue dans des conditions de temps de réaction de 360 min, de pH non ajusté (pH=4), de concentration de TDF de 0.1 mM et de masse de 6-Bio-TiO₂ de 3 g/l, ce qui est en accord avec l'étude conventionnelle ci-dessus. La fonction de désirabilité de 0,97 a démontré l'existence de conditions appropriées pour la minéralisation du TDF par le 6-Bio-TiO₂ et a confirmé que la surface de réponse est une méthode utile pour déterminer les conditions optimales.

VII.6. Mécanisme de l'activité photocatalytique de Bio-nanocomposite 6-Bio-TiO₂

Sur la base des résultats et des discussions précédentes, la figure 102 décrit schématiquement les mécanismes potentiels expliquant l'efficacité accrue de la photodégradation observée dans le bio-nanocomposite 6-Bio-TiO₂.

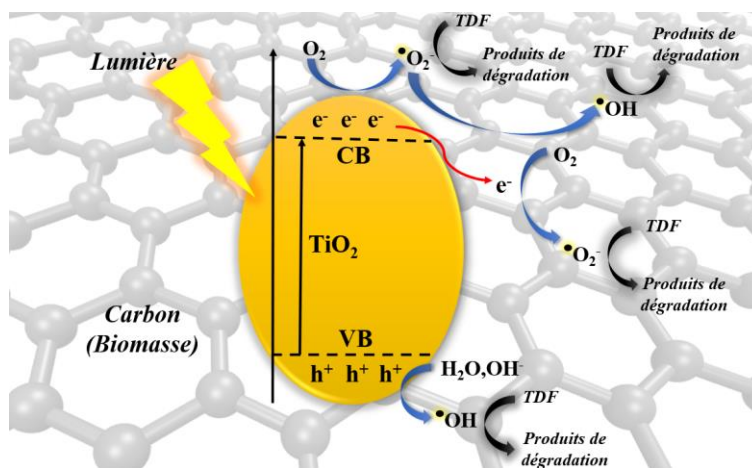


Figure 102 : Illustration du mécanisme d'amélioration de l'activité photocatalytique de Bio-nanocomposite 6-Bio-TiO₂.

Ce mécanisme englobe les processus de séparation des électrons et des trous photogénérés, ainsi que la formation de radicaux libres. Tout d'abord, l'incorporation de carbone dérivé de la biomasse (rafles de maïs) confère une surface spécifique élevée à l'échantillon de 6-Bio-TiO₂, créant ainsi un centre de réaction plus actif. Lorsque le 6-Bio-TiO₂ préparé est exposé à la lumière, les électrons photogénérés subissent une excitation de la bande de valence (VB) à la bande de conduction (CB), puis migrent dans le bio-carbone en raison du couplage étroit des nanoparticules de TiO₂. Cette intégration étroite facilite la séparation efficace des paires électron-trou. Ces électrons séparés (e⁻) peuvent alors s'engager avec des molécules d'O₂ adsorbées, conduisant à la génération d'espèces -O₂[•] qui jouent un rôle crucial dans la photodégradation des molécules de TDF.

Le radical superoxyde $\text{-O}_2^\bullet$ peut réagir avec H_2O pour donner $\text{-HO}^\bullet$ qui jouera un rôle important aussi dans la dégradation du TDF. En outre, les trous (h^+) restants dans le matériau TiO_2 peuvent participer à des réactions d'oxydoréduction, conduisant à la formation de radicaux $\text{-OH}^\bullet$. En conséquence, les électrons et les trous photogénérés sont efficacement isolés, ce qui prolonge la durée de vie de ces espèces excitées pendant le processus de transfert. En résumé, l'amélioration substantielle de l'activité photocatalytique du bio-nanocomposite 6-Bio-TiO₂ peut être attribuée à plusieurs facteurs, notamment une meilleure utilisation de l'énergie lumineuse, une concentration et une adsorption accrues des polluants, et une séparation efficace des paires électron-trou.

VII.7. Mécanisme de dégradation de TDF

Les données obtenues à partir des études LC-MS sont présentées dans la figure 103. Les meilleures formules moléculaires possibles et les masses des fragments ont été calculées. Les données du Tableau 30 ont été prises en compte pour établir la voie de fragmentation du TDF. Les voies de fragmentations du TDF proposés sont présentés dans la figure 104.

Tableau 29 : Produit de dégradation du TDF.

Produit de dégradation	Masse précise	Formule moléculaire	Masse exacte	Erreur
1	520.1	$\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{N}_5\text{O}_{10}\text{P}^+$	520.449	0.349
2	448.1	$\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{N}_5\text{O}_9\text{P}^+$	448.343	0.243
3	416.1	$\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{N}_5\text{O}_7\text{P}^+$	416.345	0.245
4	404.1	$\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{N}_5\text{O}_7\text{P}^+$	404.334	0.234
5	386.2	$\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{O}_6\text{P}^+$	386.319	0.119
6	329.1	$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_5\text{O}_4\text{P}^+$	329.292	0.192
7	313.1	$\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{N}_5\text{O}_3\text{P}^+$	312.285	0.815
8	288.1	$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{N}_5\text{O}_4\text{P}^+$	288.219	0.119
9	269.1	$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_5\text{O}_3\text{P}^+$	269.197	0.097
10	207.1	$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}^+$	207.233	0.133
11	194.9	$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_5\text{O}^+$	194.214	0.686
12	176.0	$\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_5^+$	175.192	0.808
13	136.1	$\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_5^+$	136.135	0.035

Le parent à m/z 635,51, lors de la dissociation, s'est fragmenté par une seule voie impliquant la perte de $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$, donnant les ions du produit à m/z 520,1. Lors de la dissociation à m/z 520,1, une fragmentation à deux voies impliquant la perte de $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ et $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3$ a été obtenue, donnant les ions produits à m/z 448,1 et 416, respectivement. Le précurseur à m/z 448,1 s'est également réduit à un ion fragment à m/z 404,1, après perte de CO_2 . Le fragment à m/z 416,1 qui a également été formé après la perte de $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3$ à partir de m/z 520 et s'est également réduit à un ion fragment à m/z 386,1 après la perte de CH_2O .

Le fragment à m/z 386.1, en parallèle, se réduit à l'ion à m/z 329.1 lors de la perte de C₂H₂O₂, qui a également été formé à partir de m/z 404.1 lors de la perte de C₂H₂O₃.

Le fragment à m/z 329.1 s'est dissocié en fragments à m/z 312.1 (perte de H₂O) et 288.1 (perte de C₃H₆), et tous deux ont été réduits à un ion produit commun à m/z 269.1 par perte de C₃H₆ et de H₂O, respectivement.

Une observation intéressante a été la formation d'un ion produit de masse plus élevée de m/z 288.1 à partir de m/z 269.1 lors de l'ajout de H₂O. Le fragment à m/z 269.1 a également produit un fragment à m/z 207.1 lors de la perte de HO₂P. L'ion m/z 207.1 a produit des fragments à m/z 194.9 (lors de la perte de CH) et 176 (lors de la perte de CH₃O). Ces deux derniers se sont réduits à un ion produit commun de m/z 136 lors de la perte de C₃H₅O et de C₃H₄, respectivement.

VII.8. Suivi des ions inorganiques

Le processus de minéralisation des médicaments implique également la conversion de la matière organique en ions inorganiques en plus de CO₂ et H₂O en raison de la présence d'hétéroatomes dans la molécule de départ, tels que l'azote et le phosphate dans le cas du TDF. D'autre part, les molécules d'azote organique sont minéralisées avec la formation de NH₄⁺ et/ou NO₃⁻ [118]. et les molécules de phosphate organique sont minéralisées avec la formation de PO₄³⁻ [217]. La détection des ions nitrate pendant la photocatalyse est déterminée par chromatographie ionique et confirmé par la Conductivité qui augmente à la fin de traitement photocatalytique. Après 6 heures de photocatalyse, la concentration en ions nitrate atteint une valeur de 0,22 mg/l, tandis que la concentration en ions phosphate atteint une valeur de 8,193 mg/l, comme le montre le Tableau 30. Les atomes d'azote et de phosphate de la molécule de TDF peuvent donc être convertis en ions nitrate (NO₃⁻) et phosphate (PO₄³⁻).

Tableau 30 : Les anions et les cations obtenus lors de la minéralisation de TDF.

Temps (Heure)	Nitrite (mg/l)	Nitrate (mg/l)	Phosphate (mg/l)	Ammonium (mg/l)
1	<0.01	0.017	5.674	<0.01
2	<0.01	0.092	5.994	<0.01
3	<0.01	0.109	6.347	<0.01
4	<0.01	0.181	7.023	<0.01
5	<0.01	0.201	7.425	<0.01
6	<0.01	0.222	8.193	<0.01

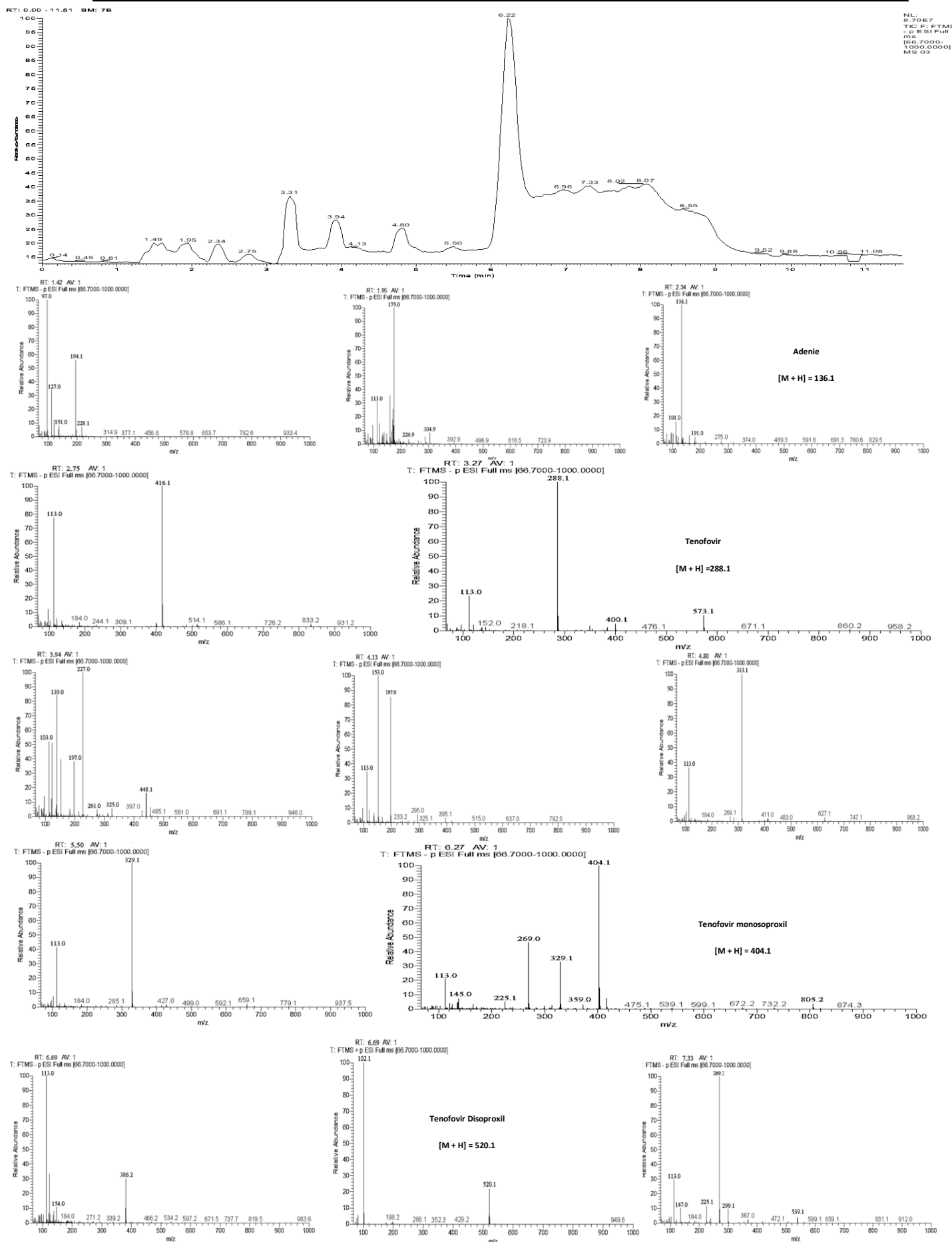


Figure 103 : Chromatogramme LC-MS des intermédiaires de TDF.



VII.9. Etude de faisabilité du couplage Procédé photocatalyse-Procédé biologique

La minéralisation complète du TDF par traitement photocatalytique prend du temps et consomme beaucoup d'énergie. C'est pourquoi on s'intéresse de plus en plus à la possibilité de coupler le traitement photocatalytique avec un traitement biologique moins coûteux pour dégrader les polluants organiques restants de manière rentable et efficace. La figure 105 montre les mesures de DCO et de DBO₅ effectuées.

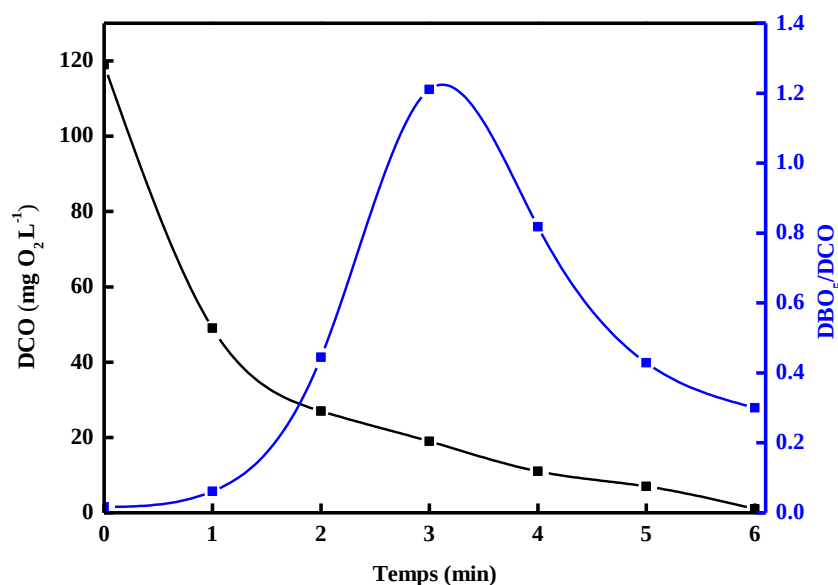


Figure 105 : Évaluation de la biodégradabilité suivie du rapport DBO₅/DCO.

La dégradation de la matière organique par des micro-organismes définit la biodégradation. La détermination de la capacité de biodégradation d'une molécule nécessite des mesures bien définies. Dans cette étude, la minéralisation du TDF a été étudiée par photocatalyse dans les conditions optimales évaluées (pH= 4,00 ; C_{6-Bio-TiO₂} = 3 g/l ; C_{TDF} = 0,1 mM). Pour évaluer la biodégradabilité de la solution de TDF, sa demande biochimique en oxygène (DBO₅) a été mesurée entre une heure et six heures de traitement par le processus de photocatalyse. Le rapport DBO₅/DCO est un indicateur de la biodégradabilité d'une solution. Une solution est considérée comme facilement biodégradable lorsque ce rapport est supérieur ou égale 0,4 [218,219].

Le rapport DBO₅/COD de la concentration initiale de TDF est de 0,016. Cette valeur confirme la non biodégradabilité de la molécule et indique la nécessité de la prétraiter avant de la soumettre à un traitement biologique [213]. Par contre, ce ratio passe à 0.06, 0.44, 1.21, 0.81, 0.42, et 0.3 après 1 h, 2 h, 3 h, 4 h, 5 h et 6 h de photocatalyse, respectivement.

Pendant les temps suivants, les intermédiaires ont continué à réagir avec les radicaux OH[•] ce qui améliore considérablement la biodégradabilité. La réduction de la DCO est remarquable (la DCO initiale est de 119 mg O₂/l).

Les résultats ont révélé qu'après deux heures de traitement photocatalytique, le rapport DBO₅/DCO atteignait la valeur de 0,44. Cette constatation expérimentale suggère que le TDF peut être considéré comme biodégradable dès les premières deux heures de dégradation photocatalytique.

Le procédé de photocatalyse, utilisé en tant qu'étape de prétraitement pendant deux heures, agit en transformant les molécules organiques non biodégradables, qui sont à leur tour dégradées par les radicaux hydroxyles OH[•] en donnant naissance à des molécules aliphatiques à courte chaîne notamment les acides carboxyliques. Ces molécules ont une faible réactivité vis-à-vis des OH[•] mais par contre elles sont biodégradables. C'est dans ce contexte que l'étude de l'évolution de la biodégradabilité des produits générés lors de la dégradation du TDF s'avère importante. Ceci nous aidera à examiner, en perspective, le couplage entre la photocatalyse (prétraitement) et un procédé biologique (posttraitement) afin de réduire la durée de traitement photocatalytique et par conséquent baisser le coût élevé de traitement.

VII.10. Traitement par Couplage Photocatalyse-Procédé biologique

Après avoir déterminé le temps de prétraitement de photocatalyse nécessaire (deux heures) un couplage biologique a été réalisé. La biodégradabilité de la solution de TDF irradiée a été contrôlée dans une culture de boues activées. Une réduction significative de la DCO a été enregistrée après environ le premier jour de culture, montrant que l'acclimatation des boues activées aux sous-produits résultant de l'irradiation était nécessaire. Une diminution de la DCO d'environ 99,15 % a été enregistrée après 17 jours de culture (figure 106).

Ce traitement est nécessaire pour modifier la structure du polluant et le transformer en CO₂, H₂O et ions inorganiques. La dégradation biologique ultérieure est donc plus rapide et moins coûteuse. Ce résultat pourrait être attribué à l'efficacité du traitement biologique utilisé pour fragmenter/dégrader/minéraliser les molécules de TDF et les intermédiaires (avec leur structure complexe). Les traitements biologiques sont considérés comme des approches respectueuses de l'environnement et peuvent être plus économiques. Ils nécessitent souvent un équipement moins complexe et des produits chimiques moins coûteux, ce qui peut contribuer à réduire les coûts d'exploitation.

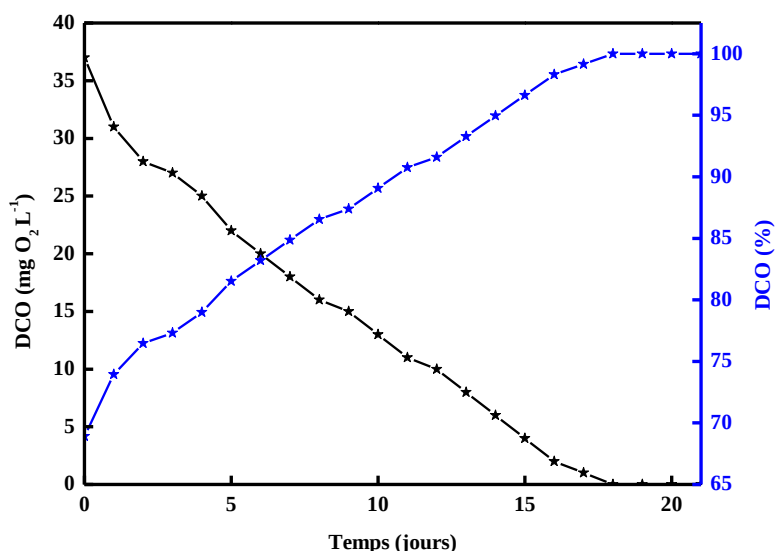


Figure 106 : Suivi d'un traitement biologique avec DCO.

VII.11. Stabilité et Réutilisation

Comme le montre la figure 107, après trois cycles de régénération, l'efficacité de dégradation du TDF est restée constamment supérieure à 90 %, sans diminution significative.

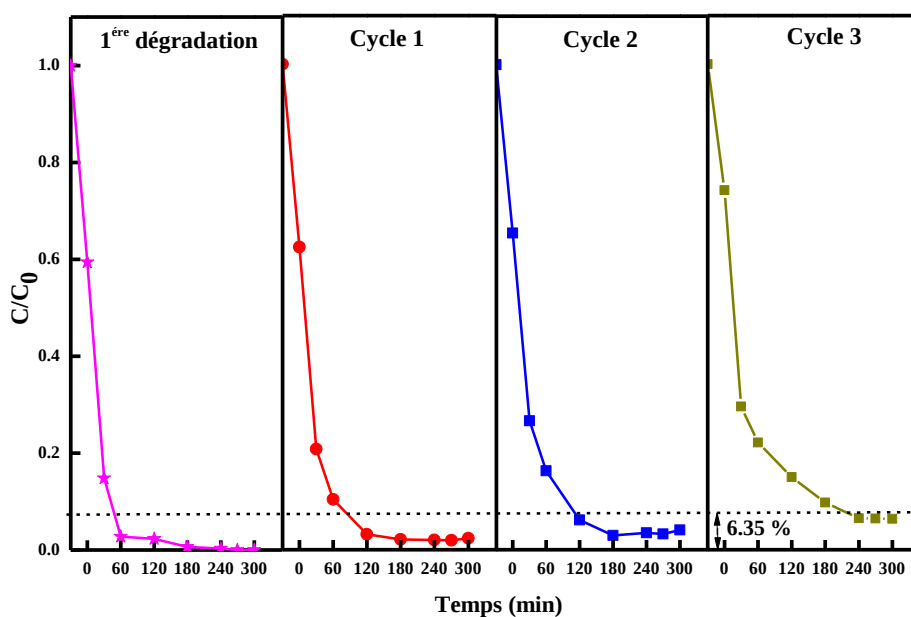


Figure 107 : Réutilisation du 6-Bio-TiO₂ pour la dégradation du TDF.

En fait, la première dégradation a atteint un taux de 99,99%, puis la conversion après le premier cycle a atteint 97,61%, puis 93,64% après le troisième cycle, avec une diminution du taux de 6,35%. Cette légère baisse de performance peut s'expliquer par le dépôt d'intermédiaires sur les surfaces catalytiques, conduisant à une réduction de la vitesse de la réaction d'oxydation [209].

Ce résultat a également été observé par Xuan Nui Pham et al (2020) lors de la dégradation du RR-195 à l'aide du catalyseur C-TiO₂/CA sous lumière visible.

Néanmoins, le résultat de 93,64% reste impressionnant après plusieurs régénérations, permettant une utilisation répétée encore et encore. Ces observations démontrent que le bio-nanocomposite 6-Bio-TiO₂ offre des avantages tels qu'une efficacité élevée, une réutilisation et une bonne stabilité, ce qui en fait une option attrayante pour une application pratique potentielle dans le traitement des eaux usées.

VII.12. Etude théoriques

La structure électronique et la structure moléculaire peuvent être bien comprises en optimisant les molécules mères de TDF (T1) et toutes les espèces intermédiaires (T2-T10) comme le montre la voie de fragmentation de masse du TDF (Figure 108). Les espèces étudiées ont été optimisées en utilisant B3LYP/6-31+G(d,p), et les structures optimisées sont présentées dans la figure 108.

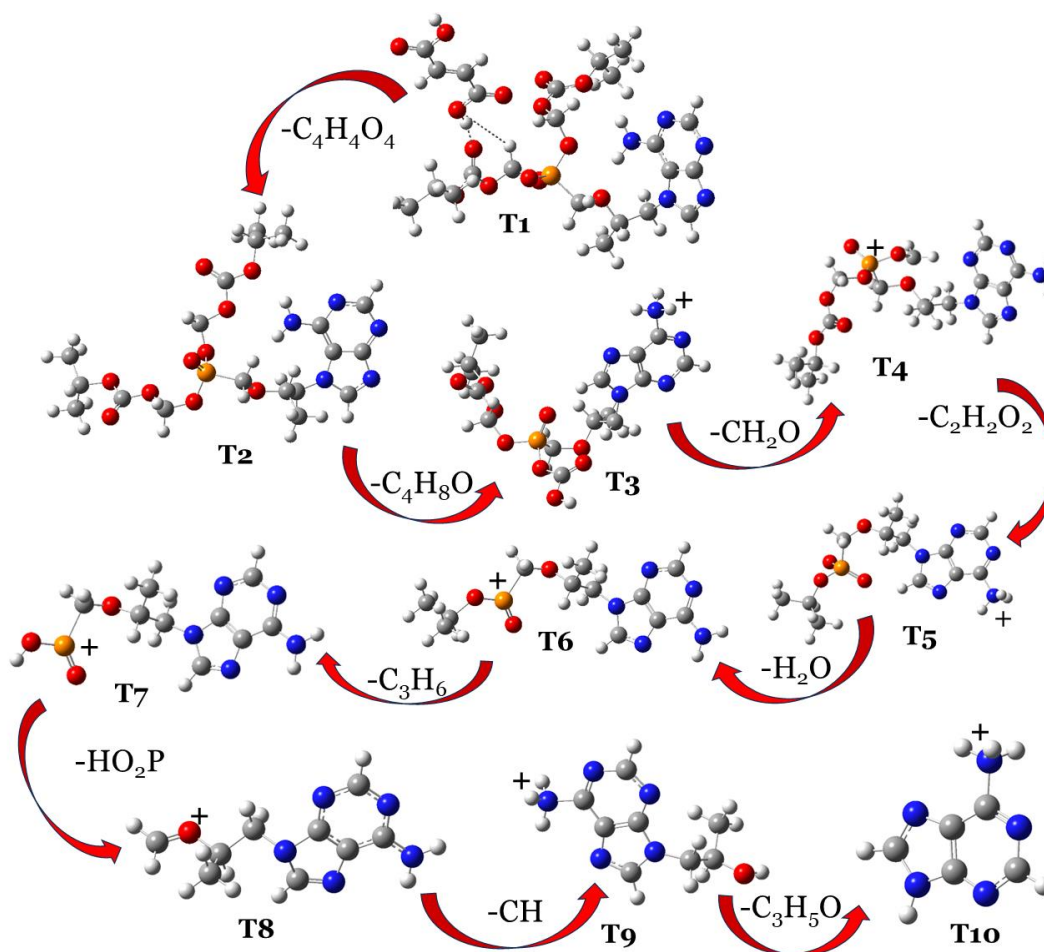


Figure 108 : Géométrie optimisée des espèces T1-T10.

VII.12.1. Orbitales moléculaires et analyse des orbitales moléculaires frontières.

Étant donné que l'HOMO possède des électrons, elle agit comme un donneur d'électrons, tandis que la LUMO n'a pas d'électrons, elle possède une orbitale vacante, qui a la propension d'accepter un électron de l'environnement ou de l'HOMO en raison d'un processus d'excitation. La transition électronique due aux interactions entre HOMO et LUMO est connue sous le nom d'orbitale frontière moléculaire. Une valeur d'énergie HOMO élevée (E_{HOMO}) indique la tendance du TDF ou de ses espèces intermédiaires à donner des électrons à l'accepteur approprié avec une orbitale moléculaire inoccupée de plus faible énergie. D'autre part, une valeur énergétique LUMO (E_{LUMO}) plus faible désigne la capacité du TDF et/ou de ses intermédiaires à accepter des électrons. L'écart énergétique est défini comme la différence entre les énergies LUMO et LUMO ($\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$), qui donne une indication de la stabilité chimique et de la réactivité des composés chimiques.

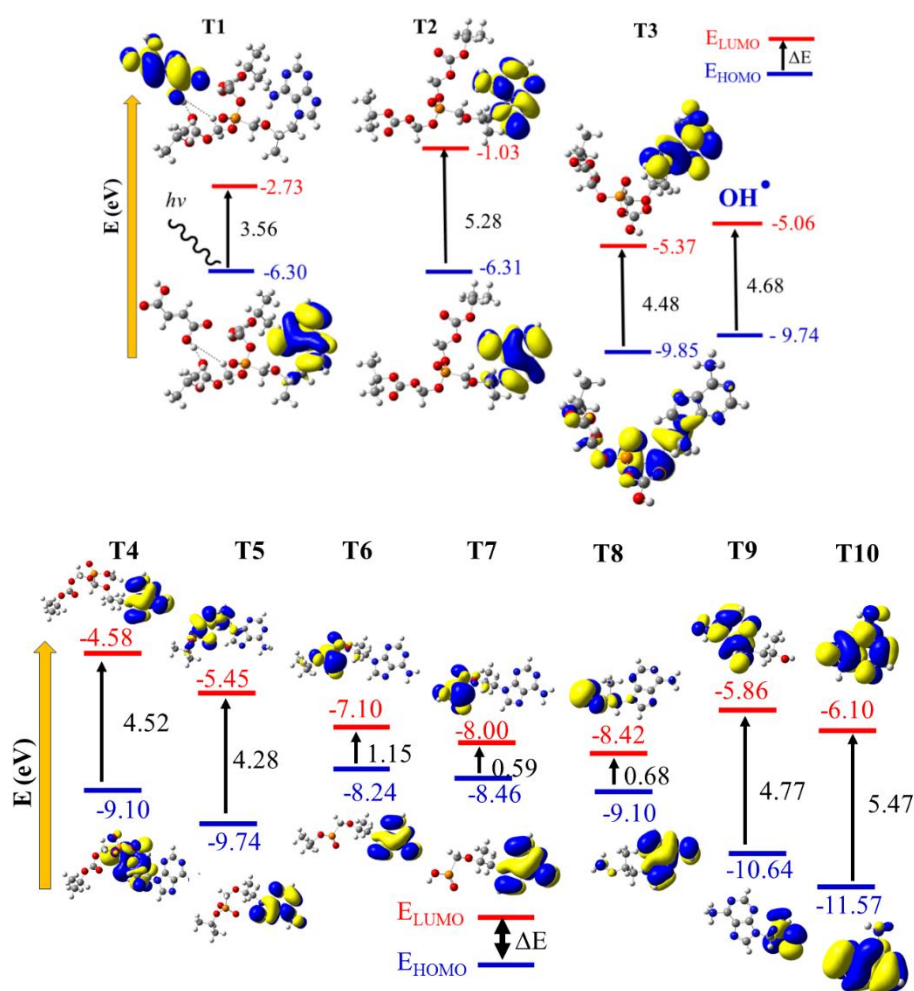


Figure 109 : Les orbitales moléculaires (OM) du TDF T1 et des intermédiaires T2 et T10, et les diagrammes d'écart énergétique.

Une différence d'énergie plus faible (ΔE) signifie que les interactions entre HOMO et LUMO sont plus fortes, et donc que la transition électronique est plus élevée. Les HOMO et LUMO, ainsi que les diagrammes d'écart énergétique pour le TDF (T1) et les intermédiaires (T2 et T10), sont esquissés dans la figure 109. À des fins de comparaison, le diagramme énergétique du radical OH[•] est également représenté dans la figure 109. Pour la molécule de TDF (T1), l'HOMO est principalement distribué sur le groupement adénine, tandis que le LUMO est principalement distribué sur le groupement fumarate, ce qui signifie que cette partie du TDF a la capacité d'accepter des électrons et d'initier le processus de dégradation comme prévu dans la partie expérimentale. L'écart énergétique de la molécule de TDF au niveau B3LYP/6-31+G(d,) est calculé à 3,56, ce qui est plus petit que le radical hydroxy, reflétant la haute réactivité chimique de la molécule de TDF. Après la dégradation de la partie fumarate et la formation de la molécule TD, l'écart énergétique devient plus important (5,28), ce qui reflète la plus grande stabilité de la molécule TD par rapport à la molécule TDF mère. Pour l'intermédiaire T2, l'HOMO et le LUMO sont situés sur l'humidité de l'adénine, ce qui indique que les atomes d'azote ont la capacité de donner des électrons, tandis que les atomes de carbone ont la capacité d'accepter des électrons. Au fur et à mesure que le processus de dégradation se poursuit, les écarts énergétiques des intermédiaires se réduisent, ce qui indique l'instabilité et la forte réactivité chimique des espèces intermédiaires.

VII.12.2. Potentiel électrostatique moléculaire (MESP).

La figure 110 montre les cartes du potentiel électrostatique moléculaire (MESP) des molécules de TDF, de tous les intermédiaires et du produit final T1-T10, calculées à l'aide du niveau théorique B3LYP/6-31+G(d,p). Ces cartes montrent quantitativement la densité électronique et mettent en évidence les zones les plus probables d'attaque nucléophile et électrophile. La couleur des cartes ESP indique la valeur du potentiel électrostatique à la surface, qui est indiquée sous chaque espèce. L'ordre croissant des couleurs représentant le potentiel électrostatique est le suivant : rouge < jaune < vert < bleu clair < bleu. La zone riche en électrons, correspondant à la réactivité nucléophile, est caractérisée par la couleur rouge sur la surface du MESP. En revanche, la couleur bleu clair correspond aux régions pauvres en électrons, indiquant une réactivité électrophile. En outre, les régions légèrement riches en électrons, neutres et légèrement déficientes en électrons sont représentées par les couleurs intermédiaires de la série, à savoir le jaune, le vert et le bleu clair, respectivement. Les espèces T3-T10 (intermédiaires) sont couvertes par les couleurs bleue et claire, car elles correspondent à des espèces cationiques.

L'inspection de l'ESP de la molécule de TDF (T1) indique que le groupe fumarate et les atomes d'azote sp² de la fraction adénine sont responsables de la réactivité nucléophile.

Pour la molécule TD (T2), les atomes d'azote sp² de la fraction adénine sont toujours la partie de la molécule responsable de la réactivité nucléophile, tandis que la fraction phosphonyle est responsable de la réactivité électrophile.

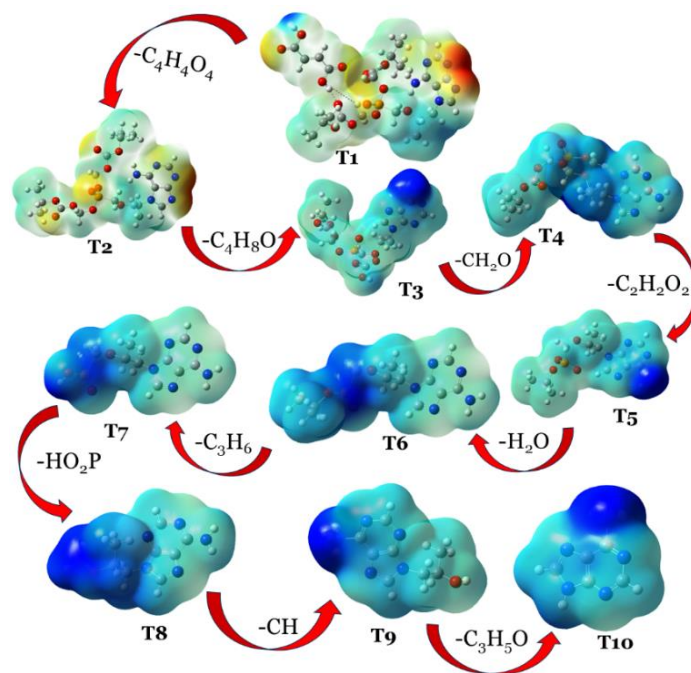


Figure 110 : Potentiel électrostatique moléculaire (MESP) du TDF (T1) et de tous les intermédiaires (T2-T10).

VII.12.3. Analyse des indices de réactivité chimique globale (GCR)

Les énergies totales (E), les moments dipolaires (D) et les descripteurs GCR comprenant le potentiel d'ionisation, l'affinité électronique, la dureté chimique, la douceur, le potentiel chimique, E_{HOMO} et E_{LUMO} , l'électrophilie et les écarts énergétiques pour la molécule de TDF (T1) et tous les intermédiaires (T2-T10) ont été calculés en utilisant le niveau de théorie B3LYP/6-31+G(d,p). Ces paramètres sont énumérés dans le Tableau 32. Le potentiel chimique (μ) est l'un des descripteurs GCR les plus utiles pour étudier la stabilité chimique et la réactivité de la molécule de TDF. Nos résultats montrent que les potentiels chimiques de la molécule de TDF (T1) et de son composé de filiation (T2) sont de -4,51 et -3,67 eV, qui sont plus élevés que ceux du radical hydroxyle (-5,59 eV), ce qui signifie que le TDF (T1) et son composé de filiation (T2) sont des donneurs d'électrons tandis que le radical OH[•] se comporte comme un accepteur d'électrons. Nous pouvons donc conclure que T1 et T2 sont susceptibles d'être attaqués par des radicaux.

Un autre descripteur GCR important est l'indice d'électrophilie globale, qui prédit l'énergie de stabilisation à laquelle l'environnement confère une charge électronique supplémentaire à une entité chimique.

Nous constatons que l'électrophilie de T1 (5,72 eV) et T2 (2,56) est plus élevée que celle du radical OH[•] (1,60), ce qui indique que T1 est susceptible de subir une attaque radiale.

Tableau 31 : Les énergies totales (E), les moments dipolaires (D), E_{HOMO} et E_{LUMO}, les écarts énergétiques (ΔE), le potentiel d'ionisation (I), l'affinité électronique (A), le potentiel chimique (μ), électronégativité (χ), dureté chimique (η), douceur (σ) et électrophilie (ω) des espèces T1-T10, ainsi que du radical OH[•].

	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9	T10	OH
E_{tot}	-69810.3	-57407.9	-51091.6	-46995.7	-37712.3	-35630	-32419.9	-19018.5	-17983	-12726.5	-2051.56
D	6.49	6.29	18.02	6.08	15.16	18.05	18.21	13.63	10.08	5.35	1.93
E_{HOMO}	-6.30	-6.31	-9.85	-9.10	-9.74	-8.24	-8.46	-9.10	-10.63	-11.57	-15.33
E_{LUMO}	-2.73	-1.03	-5.37	-4.58	-5.45	-7.10	-8.00	-8.41	-5.86	-6.10	4.15
ΔE	3.56	5.28	4.48	4.52	4.28	1.15	0.46	0.68	4.77	5.47	19.48
I	6.30	6.31	9.85	9.10	9.74	8.24	8.46	9.10	10.63	11.57	15.33
A	2.73	1.03	5.37	4.58	5.45	7.10	8.00	8.41	5.86	6.10	-4.15
μ	-4.51	-3.67	-7.61	-6.84	-7.59	-7.67	-8.23	-8.76	-8.25	-8.83	-5.59
χ	4.51	3.67	7.61	6.84	7.59	7.67	8.23	8.76	8.25	8.83	5.59
η	1.78	2.64	2.24	2.26	2.14	0.57	0.23	0.34	2.39	2.74	9.74
σ	0.56	0.38	0.45	0.44	0.47	1.75	4.36	2.92	0.42	0.37	0.10
ω	5.72	2.56	12.94	10.34	13.46	51.35	147.67	112.01	14.25	14.26	1.60

VII.12.4. Analyse des indices de réactivité locale (LR)

Les indices de Fukui condensés pour l'attaque nucléophile, électrophile et radicalaire (f_k^+ , f_k^- et f_k^0), ainsi que l'indice de Fukui double condensé (Δf_k) ont été calculés pour le TDF et tous les intermédiaires à l'aide des équations 58 et 59. Les valeurs ont été obtenues en utilisant la méthode fonctionnelle B3LYP avec une base 6-31+G(d,p). La représentation graphique de l'attaque radicale du (f_k^0) de la molécule mère (T1) et du premier fragment (T2) est illustrée à la figure 111. L'ensemble des données est rassemblé dans les Tableaux 32 – 33.

Tableau 32 : Charges naturelles, indices de Fukui condensés de T1.

Atome	Num	NC	Q(N)	q(N+1)	q(N-1)	f-	f+	f0	CDD
P1	1	2.2821	0.4839	0.4827	0.4836	-0.0003	0.0012	0.0005	0.0015
O2	2	-0.8273	-0.1827	-0.1866	-0.1842	-0.0014	0.0039	0.0012	0.0053
O3	3	-0.83657	-0.1754	-0.1772	-0.186	-0.0106	0.0018	-0.0044	0.0124
O4	4	-1.06203	-0.3782	-0.3739	-0.3649	0.0133	-0.0043	0.0045	-0.0176
C5	5	0.18374	0.1214	0.1192	0.1229	0.0015	0.0023	0.0019	0.0008
H6	6	0.24928	0.0395	0.0415	0.04	0.0005	-0.002	-0.0007	-0.0025
H7	7	0.24121	0.0602	0.0541	0.064	0.0038	0.0061	0.0049	0.0023
O8	8	-0.55874	-0.1257	-0.1338	-0.1221	0.0036	0.0081	0.0058	0.0046
C9	9	1.10521	0.2809	0.2758	0.2823	0.0014	0.0051	0.0033	0.0037
O10	10	-0.70052	-0.2364	-0.2239	-0.2385	-0.0021	-0.0125	-0.0073	-0.0104
O11	11	-0.54305	-0.1087	-0.1164	-0.105	0.0037	0.0077	0.0057	0.0039
C12	12	0.05218	0.0777	0.079	0.0782	0.0005	-0.0013	-0.0004	-0.0017
C13	13	-0.7074	-0.0836	-0.0863	-0.0815	0.0021	0.0027	0.0024	0.0006
C14	14	-0.71894	-0.0868	-0.0861	-0.0867	0.0001	-0.0007	-0.0003	-0.0008
H15	15	0.24861	0.0353	0.0417	0.0355	0.0001	-0.0064	-0.0031	-0.0065
H16	16	0.25289	0.0379	0.0334	0.041	0.003	0.0045	0.0038	0.0015
H17	17	0.248	0.0376	0.031	0.0402	0.0026	0.0066	0.0046	0.004
H18	18	0.25145	0.0418	0.0399	0.0456	0.0038	0.002	0.0029	-0.0018
H19	19	0.2698	0.0378	0.0437	0.0337	-0.0041	-0.0059	-0.005	-0.0019
H20	20	0.24922	0.0399	0.0408	0.0433	0.0034	-0.0009	0.0013	-0.0043
H21	21	0.24609	0.0363	0.0284	0.0381	0.0018	0.0079	0.0048	0.0061
C22	22	0.17434	0.1171	0.1182	0.1171	0	-0.0011	-0.0006	-0.0011
H23	23	0.26936	0.0422	0.0455	0.0466	0.0044	-0.0033	0.0006	-0.0077
H24	24	0.24217	0.0502	0.0492	0.0477	-0.0026	0.0011	-0.0007	0.0037
O25	25	-0.57249	-0.1173	-0.1117	-0.1131	0.0041	-0.0055	-0.0007	-0.0097
C26	26	1.06874	0.2684	0.2695	0.2687	0.0003	-0.0011	-0.0004	-0.0014
O27	27	-0.62598	-0.2848	-0.2922	-0.2687	0.0161	0.0075	0.0118	-0.0086
O28	28	-0.59486	-0.1092	-0.1075	-0.118	-0.0088	-0.0017	-0.0053	0.0071
C29	29	0.05595	0.0779	0.0775	0.078	0.0001	0.0004	0.0003	0.0003
C30	30	-0.71812	-0.0874	-0.0884	-0.0859	0.0015	0.001	0.0012	-0.0005
C31	31	-0.72171	-0.0891	-0.091	-0.0871	0.002	0.0019	0.002	-0.0001
H32	32	0.25295	0.0384	0.0365	0.0473	0.0089	0.0019	0.0054	-0.007
H33	33	0.25085	0.0361	0.0372	0.0417	0.0056	-0.0011	0.0023	-0.0067
H34	34	0.26245	0.0318	0.0319	0.0235	-0.0083	-0.0001	-0.0042	0.0082
H35	35	0.25088	0.0408	0.0351	0.0488	0.0081	0.0057	0.0069	-0.0024
H36	36	0.26054	0.0345	0.0324	0.0399	0.0054	0.002	0.0037	-0.0034
H37	37	0.25189	0.0415	0.0356	0.0508	0.0093	0.0059	0.0076	-0.0034
H38	38	0.24745	0.0318	0.0313	0.0233	-0.0085	0.0005	-0.004	0.009
C39	39	-0.46381	-0.0083	-0.0099	-0.0079	0.0004	0.0016	0.001	0.0012
H40	40	0.25057	0.049	0.0449	0.0581	0.0091	0.0042	0.0066	-0.0049
H41	41	0.25848	0.0512	0.05	0.0517	0.0005	0.0012	0.0008	0.0007
O42	42	-0.6133	-0.136	-0.135	-0.1434	-0.0074	-0.0011	-0.0042	0.0063
C43	43	0.06358	0.0622	0.0609	0.0661	0.0039	0.0013	0.0026	-0.0026
C44	44	-0.27572	0.0106	0.0058	0.0187	0.008	0.0049	0.0065	-0.0031
H45	45	0.23015	0.0334	0.0304	0.0395	0.0061	0.003	0.0045	-0.0031
H46	46	0.25964	0.0494	0.0337	0.0664	0.017	0.0157	0.0163	-0.0013
H47	47	0.2705	0.0498	0.0443	0.0591	0.0093	0.0054	0.0074	-0.0039
N48	48	-0.41448	-0.0137	-0.0218	0.0287	0.0424	0.0081	0.0253	-0.0343
C49	49	0.01151	-0.0083	-0.0128	0.0408	0.0492	0.0044	0.0268	-0.0447
C50	50	0.22587	0.0602	0.0253	0.1088	0.0486	0.0349	0.0418	-0.0137
C51	51	0.34505	0.0649	0.0521	0.1031	0.0383	0.0128	0.0255	-0.0255
C52	52	0.40651	0.1024	0.0858	0.1439	0.0415	0.0166	0.029	-0.0249
H53	53	0.23008	0.0591	0.0385	0.0894	0.0303	0.0207	0.0255	-0.0096
N54	54	-0.48282	-0.2035	-0.2251	-0.1489	0.0546	0.0217	0.0381	-0.0329
N55	55	-0.49061	-0.1919	-0.2132	-0.0999	0.092	0.0213	0.0567	-0.0707
N56	56	-0.55496	-0.195	-0.2087	-0.1471	0.048	0.0137	0.0308	-0.0343
N57	57	-0.86293	-0.1684	-0.1775	-0.0569	0.1114	0.0091	0.0603	-0.1023
C58	58	0.23356	0.066	0.0536	0.1304	0.0644	0.0124	0.0384	-0.052
H59	59	0.43354	0.0839	0.0806	0.1127	0.0288	0.0033	0.016	-0.0255
H60	60	0.42572	0.1002	0.0965	0.1332	0.033	0.0037	0.0183	-0.0293
H61	61	0.22327	0.0417	0.032	0.0785	0.0368	0.0096	0.0232	-0.0272
C62	62	-0.71976	-0.0858	-0.0893	-0.0778	0.008	0.0035	0.0057	-0.0045
H63	63	0.25127	0.0398	0.0355	0.0467	0.0069	0.0043	0.0056	-0.0027
H64	64	0.24874	0.0397	0.0324	0.0492	0.0095	0.0073	0.0084	-0.0022
H65	65	0.25257	0.0401	0.0369	0.0525	0.0125	0.0031	0.0078	-0.0093
C66	66	0.77639	0.2088	0.139	0.2194	0.0105	0.0698	0.0402	0.0593
O67	67	-0.59085	-0.2798	-0.3792	-0.2445	0.0354	0.0994	0.0674	0.064
O68	68	-0.73217	-0.1669	-0.2033	-0.1568	0.0101	0.0364	0.0232	0.0263
H69	69	0.52757	0.1816	0.1463	0.19	0.0084	0.0353	0.0218	0.0269
C70	70	-0.27761	-0.0197	-0.1132	-0.0079	0.0118	0.0935	0.0526	0.0816
C71	71	-0.25543	-0.0145	-0.1116	-0.0116	0.0028	0.0971	0.05	0.0943
H72	72	0.27581	0.0565	0.0154	0.0625	0.006	0.0411	0.0236	0.035
H73	73	0.27265	0.0555	0.015	0.0587	0.0033	0.0405	0.0219	0.0372
C74	74	0.78766	0.2121	0.1493	0.222	0.0099	0.0628	0.0363	0.0529
O75	75	-0.61609	-0.2634	-0.3467	-0.2442	0.0192	0.0833	0.0513	0.0641
O76	76	-0.74149	-0.1697	-0.2036	-0.1571	0.0126	0.0339	0.0233	0.0213
H77	77	0.55172	0.1327	0.1133	0.1351	0.0024	0.0194	0.0109	0.017

Tableau 33 : Charges naturelles, indices de Fukui condensés du fragment T2.

Atome	Num	q(N)	q(N+1)	q(N-1)	f_k^+	f_k^0	f_k^0	Δf_k
P	1	2.28388	2.15999	2.28452	0.12389	0.00064	0.062265	0.12325
O	2	-0.80689	-0.80843	-0.80933	0.00154	-0.00244	-0.00045	0.00398
O	3	-0.80825	-0.8108	-0.81148	0.00255	-0.00323	-0.00034	0.00578
O	4	-1.05985	-1.07025	-1.04285	0.0104	0.017	0.0137	-0.0066
C	5	0.19676	0.1403	0.19454	0.05646	-0.00222	0.02712	0.05868
H	6	0.23939	0.22093	0.2451	0.01846	0.00571	0.012085	0.01275
H	7	0.23834	0.22423	0.24244	0.01411	0.0041	0.009105	0.01001
O	8	-0.56835	-0.56861	-0.57215	0.00026	-0.0038	-0.00177	0.00406
C	9	1.05717	1.0506	1.05625	0.00657	-0.00092	0.002825	0.00749
O	10	-0.66187	-0.67049	-0.64576	0.00862	0.01611	0.012365	-0.00749
O	11	-0.55664	-0.55964	-0.55442	0.003	0.00222	0.00261	0.00078
C	12	0.05161	0.03425	0.05126	0.01736	-0.00035	0.008505	0.01771
C	13	-0.70836	-0.73086	-0.7094	0.0225	-0.00104	0.01073	0.02354
C	14	-0.71685	-0.73678	-0.71778	0.01993	-0.00093	0.0095	0.02086
H	15	0.25371	0.24489	0.25591	0.00882	0.0022	0.00551	0.00662
H	16	0.25424	0.24745	0.25355	0.00679	-0.00069	0.00305	0.00748
H	17	0.24697	0.2423	0.24662	0.00467	-0.00035	0.00216	0.00502
H	18	0.24929	0.23558	0.25538	0.01371	0.00609	0.0099	0.00762
H	19	0.25775	0.25223	0.25721	0.00552	-0.00054	0.00249	0.00606
H	20	0.2497	0.235	0.25586	0.0147	0.00616	0.01043	0.00854
H	21	0.24444	0.24003	0.24455	0.00441	0.00011	0.00226	0.0043
C	22	0.19855	0.19309	0.19538	0.00546	-0.00317	0.001145	0.00863
H	23	0.23847	0.22566	0.24602	0.01281	0.00755	0.01018	0.00526
H	24	0.24351	0.23399	0.25172	0.00952	0.00821	0.008865	0.00131
O	25	-0.5821	-0.57566	-0.60016	-0.00644	-0.01806	-0.01225	0.01162
C	26	1.05967	1.0512	1.0572	0.00847	-0.00247	0.003	0.01094
O	27	-0.65053	-0.66308	-0.62588	0.01255	0.02465	0.0186	-0.0121
O	28	-0.57622	-0.57338	-0.59531	-0.00284	-0.01909	-0.01097	0.01625
C	29	0.05511	0.048	0.05195	0.00711	-0.00316	0.001975	0.01027
C	30	-0.71614	-0.72208	-0.715	0.00594	0.00114	0.00354	0.0048
C	31	-0.71842	-0.72051	-0.71921	0.00209	-0.00079	0.00065	0.00288
H	32	0.25482	0.24549	0.26625	0.00933	0.01143	0.01038	-0.0021
H	33	0.25334	0.24912	0.25679	0.00422	0.00345	0.003835	0.00077
H	34	0.25869	0.26503	0.23979	-0.00634	-0.0189	-0.01262	0.01256
H	35	0.251	0.2377	0.26536	0.0133	0.01436	0.01383	-0.00106
H	36	0.25579	0.25179	0.262	0.004	0.00621	0.005105	-0.00221
H	37	0.25223	0.23991	0.26453	0.01232	0.0123	0.01231	2E-05
H	38	0.24885	0.25154	0.23757	-0.00269	-0.01128	-0.00698	0.00859
C	39	-0.46959	-0.49193	-0.4756	0.02234	-0.00601	0.008165	0.02835
H	40	0.24865	0.23242	0.26176	0.01623	0.01311	0.01467	0.00312
H	41	0.25179	0.24463	0.24577	0.00716	-0.00602	0.00057	0.01318
O	42	-0.59688	-0.5993	-0.58572	0.00242	0.01116	0.00679	-0.00874
C	43	0.05176	0.0478	0.06179	0.00396	0.01003	0.006995	-0.00607
C	44	-0.26706	-0.31257	-0.28726	0.04551	-0.0202	0.012655	0.06571
H	45	0.23391	0.23379	0.21899	0.00012	-0.01492	-0.0074	0.01504
H	46	0.25787	0.24446	0.28388	0.01341	0.02601	0.01971	-0.0126
H	47	0.26013	0.24362	0.27861	0.01651	0.01848	0.017495	-0.00197
N	48	-0.41319	-0.43262	-0.33659	0.01943	0.0766	0.048015	-0.05717
C	49	0.00222	0.00898	0.08328	-0.00676	0.08106	0.03715	-0.08782
C	50	0.22968	0.13711	0.26573	0.09257	0.03605	0.06431	0.05652
C	51	0.34847	0.31753	0.36402	0.03094	0.01555	0.023245	0.01539
C	52	0.40049	0.35759	0.41775	0.0429	0.01726	0.03008	0.02564
H	53	0.23347	0.21579	0.26872	0.01768	0.03525	0.026465	-0.01757
N	54	-0.48657	-0.52073	-0.41341	0.03416	0.07316	0.05366	-0.039
N	55	-0.49168	-0.54056	-0.35233	0.04888	0.13935	0.094115	-0.09047
N	56	-0.55313	-0.60015	-0.48661	0.04702	0.06652	0.05677	-0.0195
N	57	-0.85761	-0.88017	-0.66235	0.02256	0.19526	0.10891	-0.1727
C	58	0.2338	0.22474	0.28611	0.00906	0.05231	0.030685	-0.04325
H	59	0.42259	0.41824	0.44913	0.00435	0.02654	0.015445	-0.02219
H	60	0.44679	0.43634	0.47554	0.01045	0.02875	0.0196	-0.0183
H	61	0.22351	0.20351	0.26376	0.02	0.04025	0.030125	-0.02025
C	62	-0.72323	-0.72908	-0.72627	0.00585	-0.00304	0.001405	0.00889
H	63	0.24622	0.23887	0.26243	0.00735	0.01621	0.01178	-0.00886
H	64	0.25587	0.25324	0.2515	0.00263	-0.00437	-0.00087	0.007
H	65	0.24891	0.23889	0.26835	0.01002	0.01944	0.01473	-0.00942

Comme on le sait, les atomes ayant les valeurs f_k^0 les plus élevées sont les plus favorables aux attaques radicalaires [220]. Pour la molécule mère, les atomes N57, O67, N55, O70 et O75 sont plus sensibles aux attaques du radical hydroxyles générés par l'exposition de 6-Bio-TiO₂ à la lumière.

Par conséquent, comme le groupe fumarate est lié à la partie TD par de faibles liaisons hydrogène (O10...H77=1,774 Å et H23...O75=2,302) comme prévu dans la partie expérimentale, la fraction fumarate est le premier fragment qui se dégrade de la molécule mère. Pour le fragment TD (T2), les atomes N57, N55 et C50 sont plus sensibles aux attaques du radical hydroxyles générés par l'exposition à la lumière sur 6-Bio-TiO₂, ce qui conduit à la perte de la partie C₄H₈O pour former T3. Le même processus peut être utilisé pour suivre la dégradation des fragments T3-T9 pour atteindre T10.

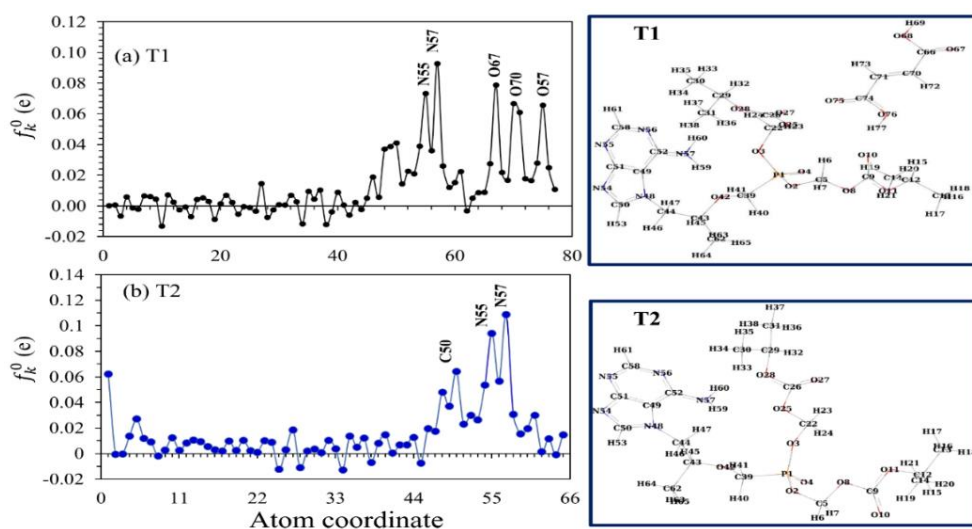


Figure 111 : À Gauche : représentation graphique des attaques radicalaires (f_k^0) de (a) T1 (molécule mère) et (b) du fragment T2. À droite : structures optimisées, numérotation des atomes (selon la vue de Gauss) des espèces T1 et T2.

La barrière de l'indice de Fukui (Δf_k^0) a également été calculée et les résultats montrent que les valeurs Δf_k^0 de T1 et T2 sont respectivement de 0,10599 et 0,12153e. Comme cela a été démontré expérimentalement, la molécule à barrière plus élevée avec la valeur Δf_k^0 la plus élevée est plus réactive vis-à-vis de l'attaque radicalaire [221]. Nos résultats montrent que le fragment T2 est plus prêt à procéder au processus de dégradation, et par conséquent, le calcul théorique prédit que le processus se déroulera comme mentionné dans la partie expérimentale (Figure 103).

VII.13. Conclusion

Le bio-nanocomposite 6-Bio-TiO₂ a été efficacement synthétisé par une méthode de co-précipitation simple, démontrant des performances photocatalytiques remarquables dans la dégradation du TDF.

Comparé au TiO₂ pur, le taux de dégradation par le 6-Bio-TiO₂ était environ 2,51 fois plus élevé, avec un taux de dégradation dépassant 97% en seulement 90 minutes et une dégradation quasi complète atteignant 99,99% en 270 minutes. De plus, un taux de minéralisation de 99,15% a été atteint en 360 minutes, résultant de l'augmentation de la surface spécifique, de l'amélioration de la capacité d'absorption de la lumière et de la séparation efficace des porteurs photogénérés.

Les données expérimentales, notamment le rapport DBO₅/DCO, ont confirmé la biodégradabilité du TDF après un prétraitement photocatalytique de deux heures. Lorsqu'il est combiné à un traitement biologique, cet ensemble a conduit à une efficacité de minéralisation impressionnante de 99,15% après 17 jours de traitement. Globalement, le bio-nanocomposite 6-Bio-TiO₂ offre des perspectives prometteuses pour résoudre les problèmes de pollution environnementale mondiale, contribuant au développement durable en recyclant efficacement les polluants agricoles. La stabilité du 6-Bio-TiO₂ a été prouvée par les trois réutilisations effectuées. Les calculs de chimie quantique ont confirmé la concordance avec les résultats expérimentaux, validant le processus de dégradation initial impliquant la séparation de la fraction fumarate.

Chapitre VIII. Dégradation photocatalytique du Tenofovir Disoproxil Fumarate par un verre semi-conducteur (ZnOP) : synthèse, caractérisation, optimisation et couplage par un traitement biologique

Le chapitre VIII vise une synthèse de verre de composition ZnOP dans le but de l'utiliser comme un semi-conducteur pour la photodégradation de TDF. Une caractérisation profonde a été réalisée par différents techniques d'analyse à savoir conductivité électrique, FT-IR, MEB-EDX, DRX afin de mieux appréhender les caractéristiques et le comportement du verre synthétisé. La confirmation de la stabilité du verre a été établie grâce à des cycles de réutilisation, démontrant ainsi sa robustesse dans le contexte de son application envisagée.

VIII.1. Synthèse du Verre ZnOP

La préparation du verre a été réalisée en utilisant un mélange de Bi_2O_3 , de Nb_2O_5 , de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, et de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, en faisant varier le pourcentage de ZnO ajouté 5%, 7%, 10%. Le verre résultant, nommé ZnOP. Il a été fabriqué en suivant les étapes suivantes : Tout d'abord, le mélange initial a été minutieusement broyé. Ensuite, ce mélange a été introduit dans un creuset et soumis à un cycle de traitement thermique spécifique. Le liquide formé a ensuite été trempé à l'air libre. Les verres obtenus présentent une teinte grise, comme illustré dans la Figure (112). Les détails de la synthèse sont décrits dans le chapitre IV (section IV.2.4).



Figure 112 : Verre synthétisé ZnOP.

VIII.2. Effet du pourcentage de ZnO dans la composition de verre

La figure 113 présente l'effet du pourcentage de ZnO insérés dans la composition de verre sur l'efficacité de dégradation de TDF.

Avec l'augmentation de la teneur en ZnO dans la formule originale, l'efficacité de dégradation diminue d'une façon lisible. Lorsque la teneur en ZnO augmente, la bande d'absorption de l'échantillon se déplace progressivement vers des nombres d'ondes plus élevés [222]. Sachant que, les longueurs d'onde plus courtes, telles que les UV, ont une énergie photonique plus élevée que les longueurs d'onde plus longues, comme la lumière visible ou l'infrarouge. L'efficacité de la photocatalyse dépendra de la dispersion du ZnO dans la matrice vitreuse et de la disponibilité de la lumière UV pour activer le ZnO.

Une mauvaise dispersion ou un mauvais contact entre le ZnO et la matrice vitreuse peut entraîner une diminution de l'efficacité photocatalytique. Lorsque le ZnO est incorporé dans la composition du verre, il peut interagir chimiquement avec la matrice vitreuse. Ces interactions peuvent modifier les propriétés du ZnO en tant que semi-conducteur. Lorsque la masse de ZnO augmente, il y a une probabilité accrue que les particules de ZnO entrent en contact les unes avec les autres éléments de verre.

Cela peut entraîner une diminution de la surface spécifique du ZnO disponible pour la réaction de photodégradation, car les réactions se produisent généralement à la surface des particules. L'aggrégation des particules de ZnO peut également réduire l'accès de la lumière aux particules de manière efficace, ce qui diminue l'efficacité de la photocatalyse (Figure 113 (a)).

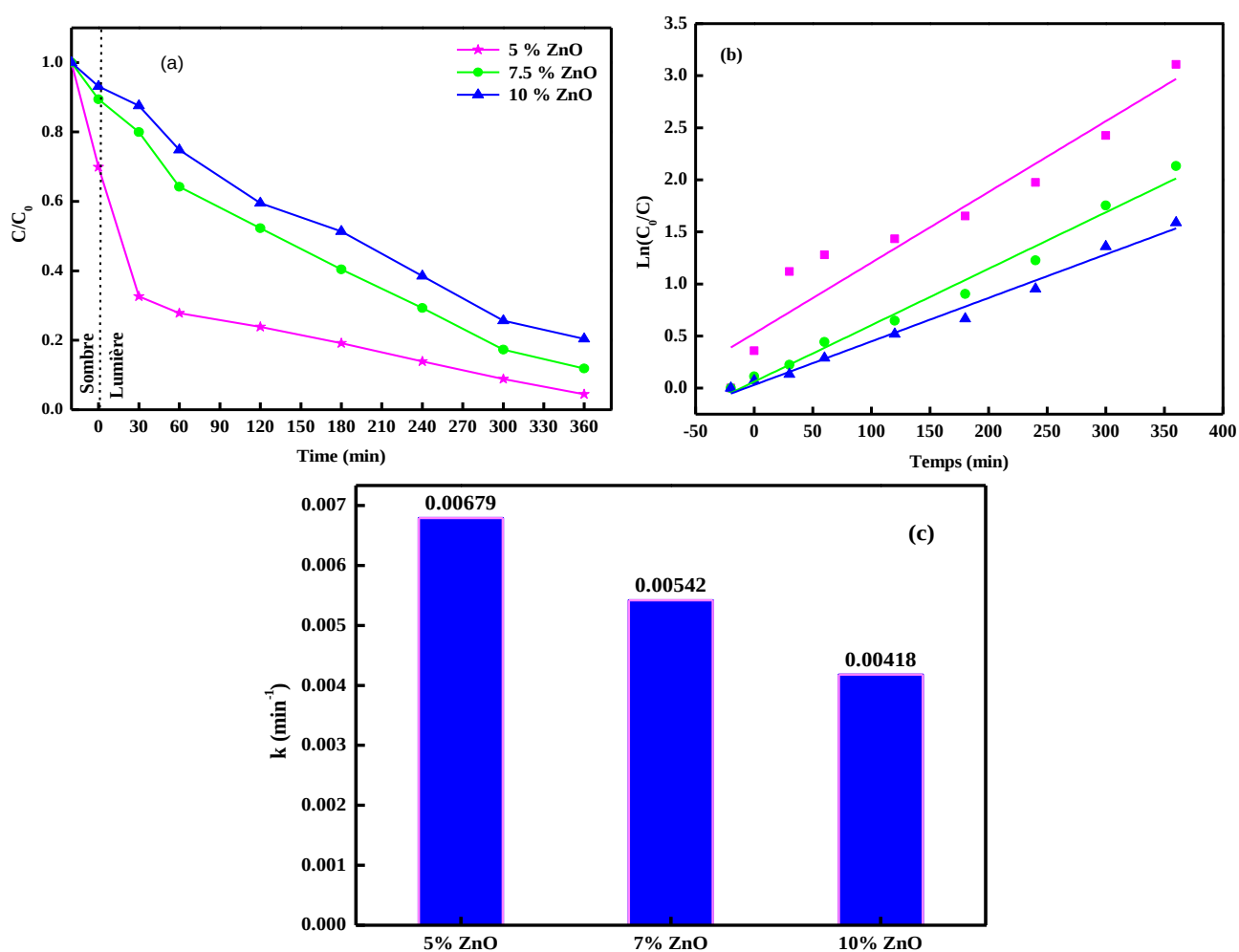


Figure 113 : Effet des différents pourcentages de ZnO insérés dans la composition du verre (a), Cinétique de réaction pseudo-1^{er}-ordre (b), Constante de vitesse k des photocatalyseurs (c).

À mesure que la masse de ZnO augmente, le verre peut devenir plus opaque, ce qui signifie qu'il laisse passer moins de lumière.

La photocatalyse dépend de la disponibilité de la lumière, en particulier de la lumière ultraviolette (UV), pour activer les particules de ZnO qui sont dans la composition de verre. Une masse élevée de ZnO peut entraîner une surproduction d'électrons et de trous (paires électron-trou) lors de l'activation photocatalytique.

Cependant, si ces électrons et trous se recombinent rapidement au lieu de participer aux réactions de dégradation, cela peut réduire l'efficacité de la photocatalyse. Une forte masse de ZnO peut favoriser les réactions de recombinaison plutôt que les réactions de dégradation. Lorsque la masse de ZnO augmente, il y a également une augmentation potentielle du nombre d'impuretés ou de défauts dans la structure du matériau, ce qui peut modifier les propriétés photocatalytiques du ZnO et réduire son efficacité.

Pour mieux comprendre le processus photocatalytique, nous avons utilisé la cinétique de réaction du pseudo-1^{er}-ordre, en l'adaptant à l'équation $\ln(C_0/C) = kt$, comme le montre la figure 113 (b). Les valeurs calculées pour la constante de vitesse de la réaction (k) ont été déterminées comme étant de 0,00418 min⁻¹ pour le ratio de 10%, 0,00542 min⁻¹ pour le ratio de 7% et 0,00679 min⁻¹ pour le ratio de 5%. Notamment, la constante de vitesse pour le rapport de 5 % est environ 1,62 fois plus élevée que celle du rapport de 10 %, comme le montre la figure 113 (c). Cela signifie que l'augmentation de pourcentage de ZnO dans la composition de verre provoque un retard de dégradation de TDF.

En résumé, bien que l'incorporation de ZnO dans la composition du verre puisse potentiellement améliorer la photocatalyse en raison des propriétés photocatalytiques du ZnO, il existe des limites à la masse de ZnO qui peuvent être atteintes sans que les effets négatifs tels que l'aggrégation, l'opacité accrue, les réactions de recombinaison, ou les impuretés nuisent à l'efficacité de la dégradation photocatalytique. Le dosage optimal de ZnO dépendra des propriétés spécifiques du matériau et des conditions d'utilisation. C'est dans cette optique le choix est opté pour le verre qui contient 5% de ZnO (5% ZnOP).

VIII.3. Caractérisation du Verre 5% ZnOP

VIII.3.1 Analyses physico-chimique

La figure 114 présente la stabilité de pH et de la conductivité de verre synthétisé 5% ZnOP.

Le résultat obtenu montre que lorsqu'on parle d'un pH = 3.72, cela signifie que le verre synthétisé lui-même ou une substance associée à ce verre présente une propriété acide probablement ça peut être due à la formation de l'acide phosphorique.

La valeur de $2440 \mu\text{S/cm}$ suggère que le matériau en question a une conductivité élevée et stable, ce qui peut indiquer qu'il s'agit d'un matériau semi-conducteur [223,224].

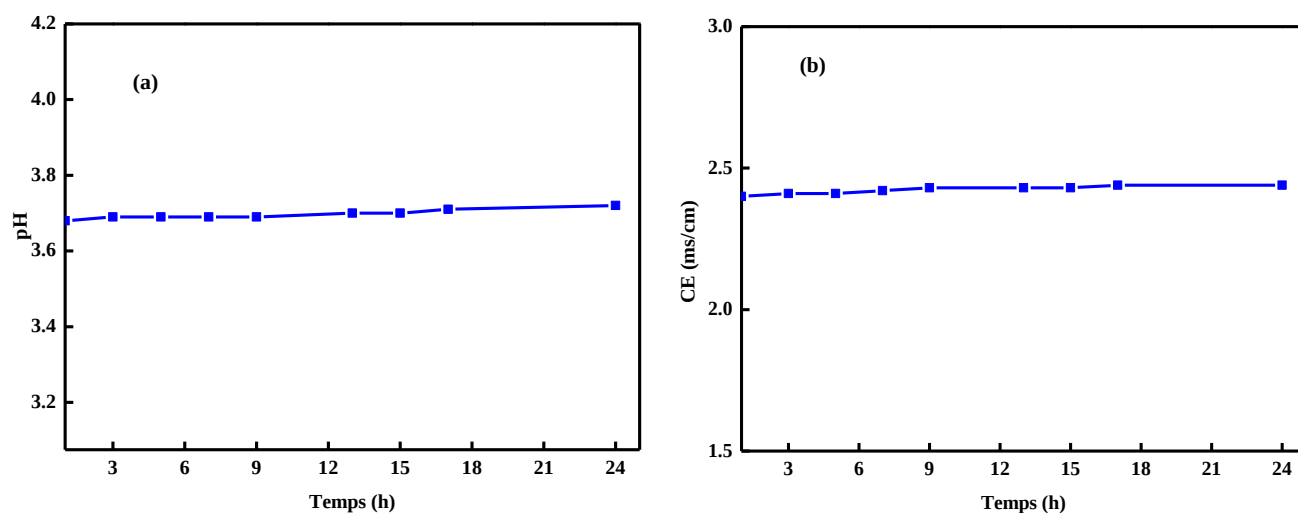


Figure 114 : (a) pH ; (b) Conductivité de verre 5% ZnOP.

VIII.3.2. UV-VIS-RDS

La figure 115 montre l'analyse par spectroscopie UV-vis en réflectance diffuse du Verre 5% ZnOP.

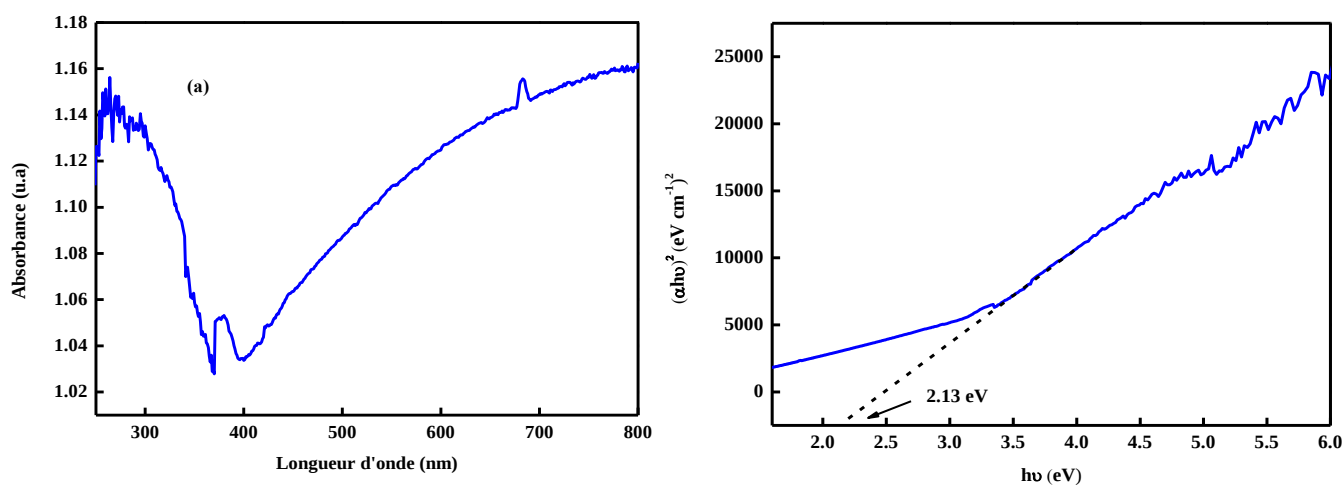


Figure 115 : Analyse par spectroscopie de réflectance diffuse UV-vis du Verre 5%ZnOP.

La figure 115 (a) montre le spectre d'absorption UV-visible du verre 5%ZnOP qui révèle une large bande ultraviolette de transfert de charge centrée sur environ 266 nm et aussi une large bande dans le visible est identifiée.

Un graphique est donc tracé entre $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie photonique $h\nu$, comme le montre la figure 115 (b) pour le verre de 5% ZnOP. D'après le graphique, la détermination de la bande interdite optique est valable.

La valeur respective de E_g est obtenue en extrapolant la région linéaire de la courbe sur l'axe $h\nu$ où $(\alpha h\nu)^2 = 0$. La valeur d'énergie de gap directe égale 2.13 eV cela montre que notre verre est considéré comme un semi-conducteur.

VIII.3.3. FT-IR

La Figure 116 représente le spectre FT-IR du verre de composition $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}5\text{ZnO} - 80\text{P}_2\text{O}_5$ enregistrés entre 400 et 1500cm^{-1} .

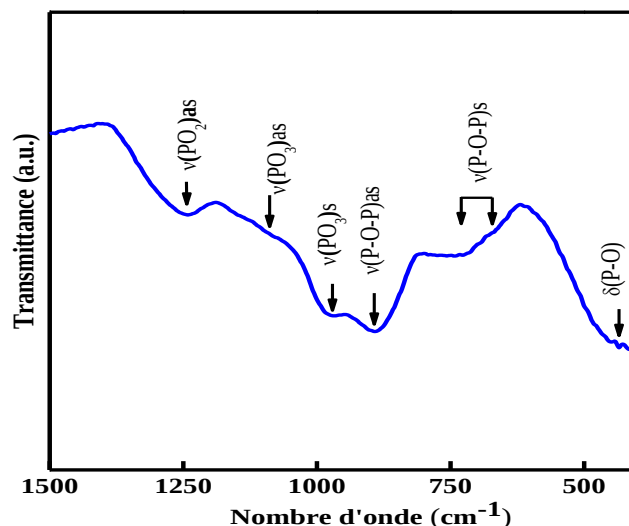


Figure 116 : Spectre FTIR de Verre 5% ZnOP.

D'après les spectres FT-IR de la figure 116, Une bande à 1250 cm^{-1} est attribuée à une vibration par étirement asymétrique de PO_2 [225]. La bande à 1100 cm^{-1} est attribuée au vibrations asymétriques ν_{as} des groupements de fin de chaîne PO_3 [226] . la bande à 974 cm^{-1} est attribué à la vibration symétriques ν_s des groupements de fin de chaîne PO_3 [227]. la bande autour de 889 cm^{-1} due au vibrations d'étirement asymétriques des groupes P-O-P [228]. les bandes apparaissant autour de $680\text{-}785\text{ cm}^{-1}$ sont attribués à l'étirement symétrique des groupes P-O-P [228,229]. La bande autour de 453 cm^{-1} est attribuée au mode de déformation des groupes $\delta(\text{PO}_4^{3-})$ des groupements (P-O) [227].

VIII.3.4. MEB-EDX

La figure 117 montre la morphologie de la poudre de verre 5% ZnOP obtenue par microscopie électronique à balayage (MEB-EDX).

La figure 117 présente une série d'images obtenues à partir d'une microscopie électronique à balayage (MEB) illustrant divers niveaux de grossissement du verre 5% ZnOP.

Ces images révèlent que les particules de verre affichent une morphologie irrégulière, principalement composée de nanoparticules en forme de grains de riz, avec une présence minimale de nano-feuillets. Dans l'ensemble, la morphologie semble homogène, soulignant la nature variée et complexe de la structure du verre à l'échelle nanométrique.

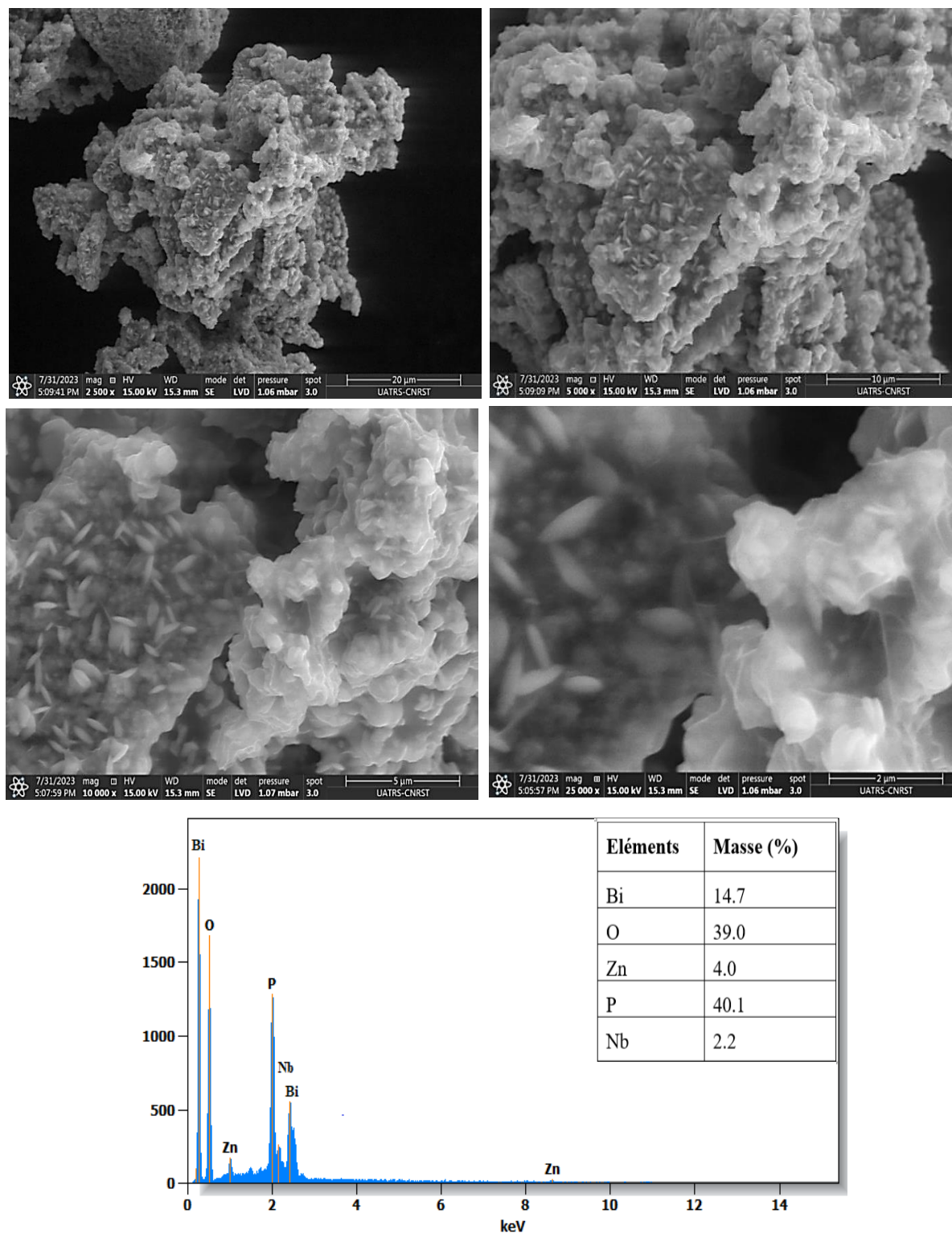


Figure 117 : Images MEB à différents grossissements et spectre EDX de Verre 5% ZnOP.

VIII.3.5. DRX

La figure 118 présente le diffractogramme de rayons X de verre 5%ZnOP synthétisé.

Le mode opératoire décrit précédemment a permis d'obtenir un verre synthétisé dont son diffractogramme de rayons X présente un halo et aucun pic net n'a été détecté, ce qui confirme la nature amorphe de notre échantillon préparé. Le verre est également stable et non hygroscopique à température ambiante.

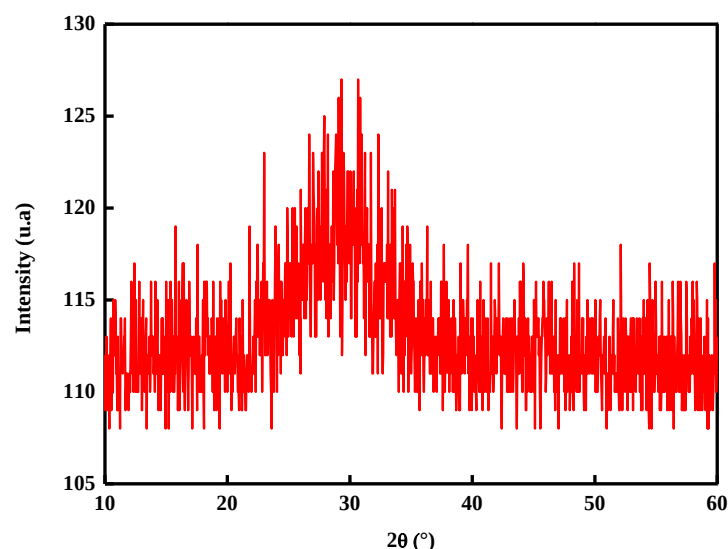


Figure 118 : DRX de Verre 5% ZnOP.

VIII.3.6. Propriétés électriques

Dans cette partie nous nous sommes intéressés aux propriétés électriques. Le but consiste à la détermination de la valeur de conductivité de nos échantillons en fonction de la température et montrer qu'elle vérifie la loi d'Arrhenius en déterminant l'énergie d'activation E_a .

La Figure 119 illustre les variations de la conductivité ionique en fonction de l'inverse de la température dans un intervalle 302 K – 623 K. Nous constatons aucune variation significative n'est observée au-dessous de 470 K. On peut voir sur cette courbe que lorsque la température augmente, la conductivité augmente et obéissent à la loi d'Arrhenius :

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left(- \frac{E_a}{K_B T} \right) \quad (61)$$

Où : E_a : énergie d'activation ; K_B : constante de Boltzmann ; T : Température absolue (K).

On comprend donc que la conductivité dans ce verre est principalement due à la mobilité des ions oxygènes [230]. À partir de cette figure, on constate que la variation thermique de la conductivité σ révèle un comportement du semiconducteur pour 5% ZnOP, car son évolution obéit à une loi de type Arrhenius.

Par conséquent l'augmentation de la conductivité σ avec la température ne peut être attribuée qu'à l'augmentation de la mobilité des électrons qui sont thermiquement activés. La valeur de l'énergie d'activation pour la conduction, extraite de la pente de la droite de $\ln\sigma$ en fonction de la température réciproque $1000/T$, est égale à $E_a = 2.2$ eV. On peut noter que cette valeur de l'énergie d'activation E_a de la conduction, est semblable à celle des verres à base d'oxyde de zinc et de phosphore et qui possède une conductivité ionique due à la mobilité de l'ion oxygène[231,232].

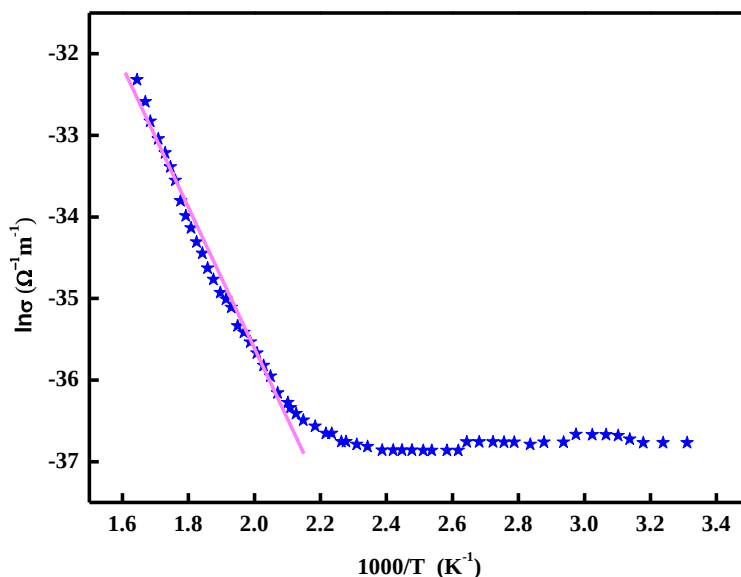


Figure 119 : La variation de la conductivité de Verre 5%ZnOP.

VIII.4. Optimisation des paramètres pour la dégradation de TDF par le Verre 5% ZnOP

Les essais de dégradation de TDF ont été réalisés par le verre choisi 5% ZnOP.

VIII.4.1. Effet de pH

Le pH de la solution est un facteur important dans la dégradation photocatalytique du TDF. L'effet du pH de la solution initiale a été étudié à différents pH entre 4,0 et 10,0 sur la dégradation et la minéralisation du TDF (Figure 120).

Comme le montre la figure 120 (a), la dégradation de TDF est de 95.53, 93.21, 91.59%, Ainsi qu'une minéralisation de 91.59%, 89.07%, 84,71% pour un pH de 4, 7 et 10 respectivement (figure 120 (b)). Une dégradation observée qui dépasse les 90% dans toute la gamme de pH. Mais qu'il atteigne son maximum à un pH acide. Par conséquent, un pH supérieur au point de charge nulle améliore l'adsorption des molécules de TDF sur la surface des photocatalyseurs [233].

D'après la figure 120 (c) le pH_{pzc} de verre est de $pH = 2.38$, Donc à $pH > pH_{pzc}$ la surface de verre est chargée positivement ainsi que la surface de TDF est chargée négativement, ce qui favorise une interaction maximale entre le 5% ZnOP et le TDF dans toute la gamme de pH étudié.

D'autre part, la dégradation photocatalytique du TDF dans un milieu légèrement acide et neutre a favorisé la formation de radicaux hydroxy, comme on peut le supposer à partir de l'équation de réaction suivante (Eq 62-65) :

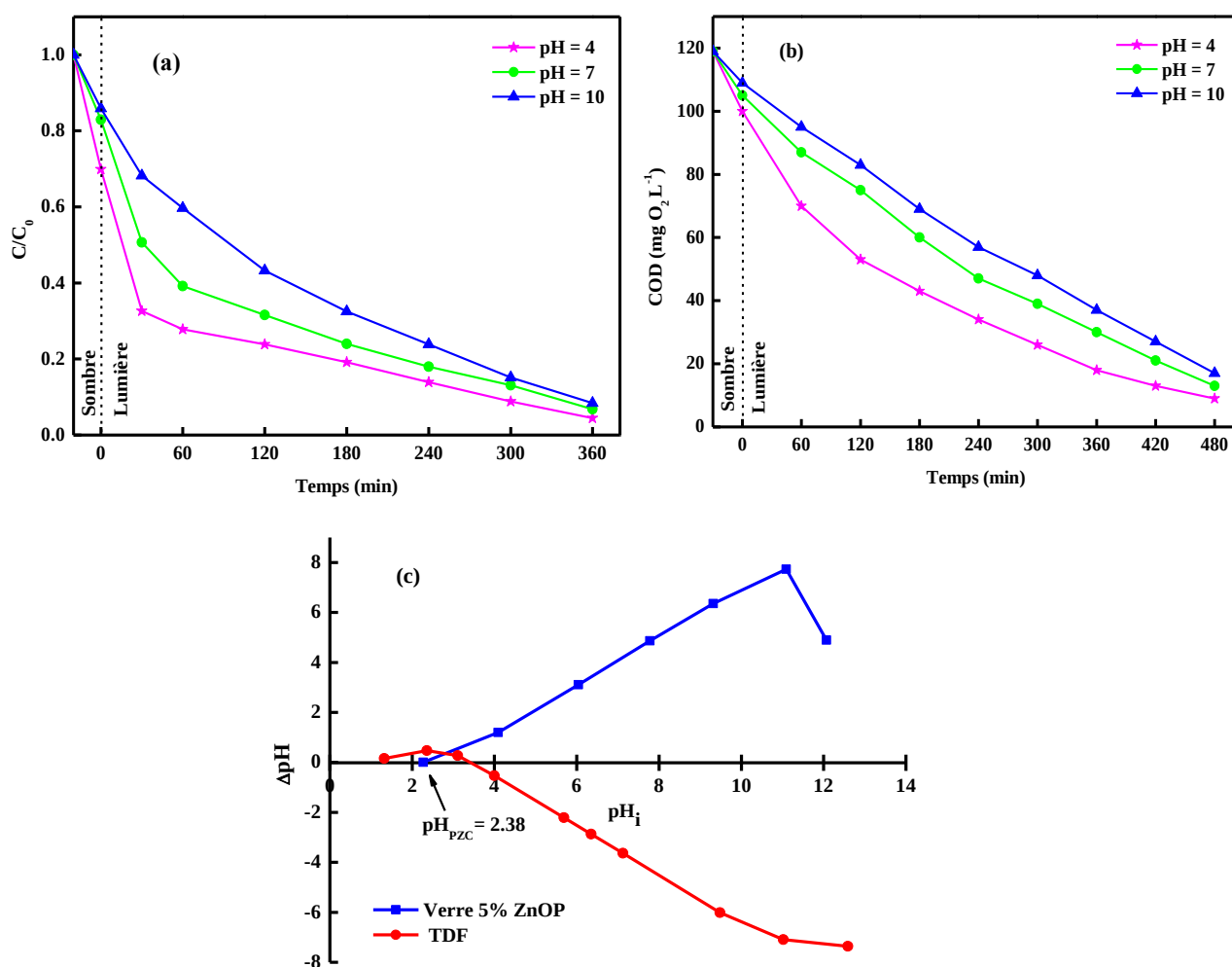


Figure 120 : L'effet de pH sur la dégradation (a) et la minéralisation (b) du TDF. Le pH_{pzc} de TDF et de Verre 5%ZnOP (c).

VIII.4.2. Effet de la masse de Verre 5% ZnOP

La figure 121 montre L'effet de la masse allant de 1 à 4 g/L du catalyseur sur la photodégradation du TDF.

Dans l'obscurité (20 minutes), le taux d'adsorption le plus élevé était d'environ 36%, enregistré avec une quantité de catalyseur de 3 g/l.

Les autres charges ont enregistré une adsorption de TDF de 19%, 25%, 30% correspondant à 1g/l, 2 g/l, 2.5g/l respectivement, ce qui peut s'expliquer par sa grande efficacité d'adsorption de TDF dans l'obscurité. Une fois l'irradiation activée, la charge de catalyseur de 2.5 g/l a montré la vitesse de dégradation la plus rapide, avec un rendement de dégradation de plus de 95 % après 6 heures d'irradiation (figure 121 (a)) et une minéralisation de 91% après 8 heures d'irradiation (figure 121 (b)). L'efficacité photocatalytique plus faible de la masse de 3 g/L par rapport à la masse de 2.5 g/L peut s'expliquer par le fait que le champ de transmission de la lumière diminue à mesure que l'opacité de la solution augmente.

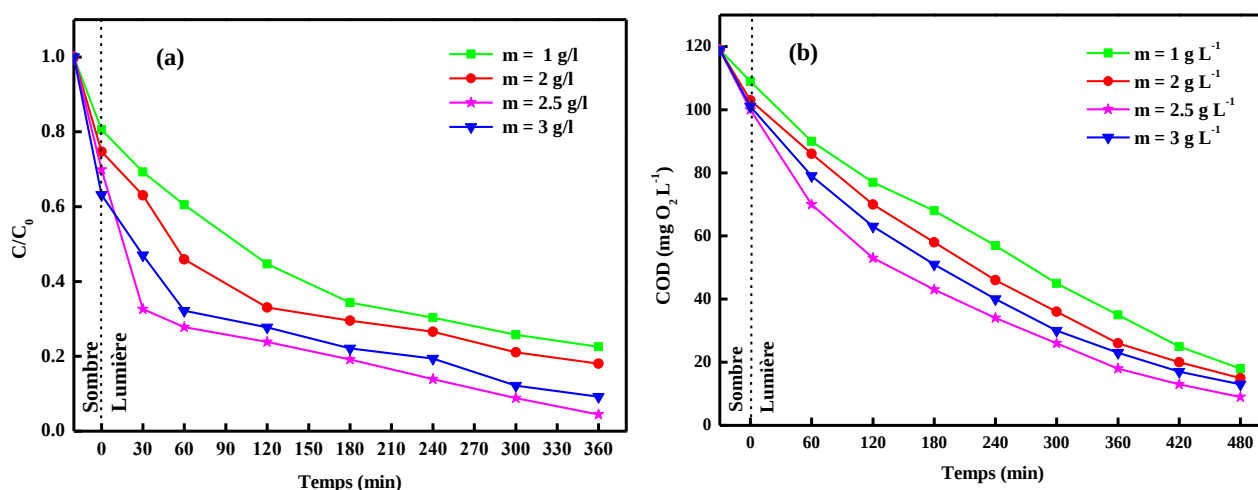


Figure 121 : L'effet de la masse de verre 5% ZnOP sur la dégradation **(a)** et la minéralisation **(b)** du TDF.

VIII.4.3. Effet de concentration initiale de TDF

Après avoir fixé la masse du catalyseur à 2.5 g/L, l'effet de différentes concentrations initiales de TDF sur l'activité photocatalytique est illustré dans la figure 122.

La concentration initiale de TDF variait entre 0,1 et 0,3 mM. Au cours du processus d'adsorption, l'efficacité de l'élimination du TDF a diminué au fur et à mesure que la concentration de TDF augmentait. Après illumination, nous avons observé que la dégradation du TDF à la concentration de 0,3 mM était la plus lente.

Ceci était attendu en raison de la plus grande quantité de TDF et du champ de transmission à faible luminosité. Cela peut également s'expliquer par la grande quantité d'illumination simulée absorbée par les molécules de TDF, plus que par le 5% ZnOP à des concentrations élevées de TDF.

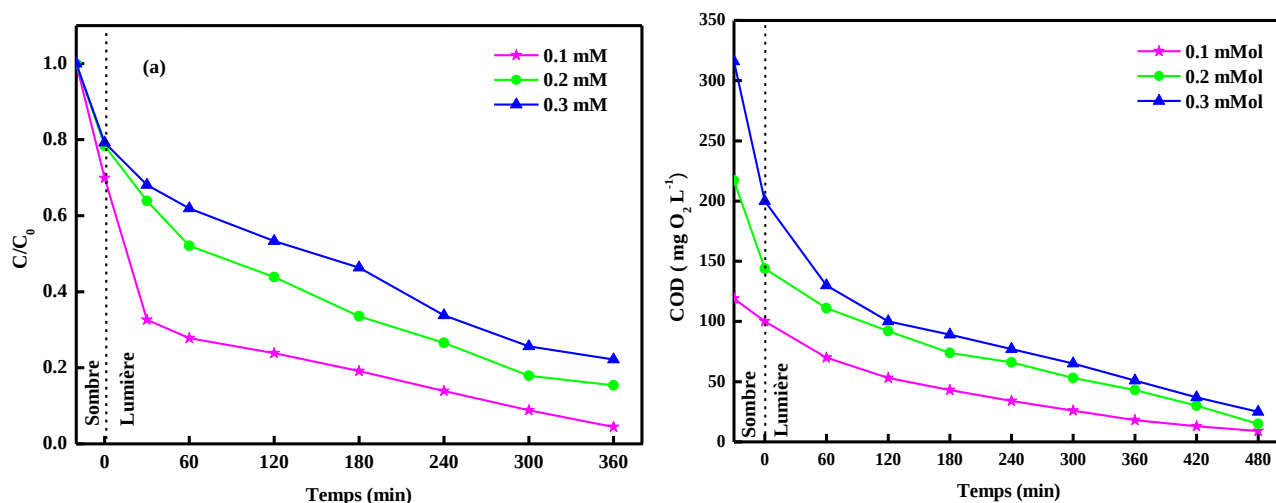


Figure 122 : L'effet de la concentration initiale de TDF sur l'efficacité de la dégradation **(a)** et la minéralisation **(b)** de TDF.

À la concentration de 0,1 mM, la dégradation du TDF a été obtenue avec une efficacité de plus de 95.53 % après 6 heures d'irradiation et une minéralisation de 91.59% après 8 heures d'irradiation.

VIII.5. Etude de la faisabilité de biodégradabilité de TDF

La consommation énergétique associée à une dégradation de 6 heures, et une minéralisation sur une période de 8 heures de TDF, représente une consommation énergétique significative. C'est pourquoi nous envisageons de mettre en place un couplage avec un traitement biologique plus économique. Dans cette optique, nous prévoyons de réaliser des tests de DBO₅ dans le but de voir l'évolution de la biodégradabilité au cours du temps d'incubation de 5 jours afin de déterminer le moment optimal pour le couplage avec le traitement biologique. Les résultats sont présentés graphiquement sur la figure 123.

Un rapport DBO₅/COD Les résultats montrent que la biodégradabilité de la solution avant le prétraitement photocatalytique est égale 0.016, ce qui confirme la nécessité d'un prétraitement avant le traitement biologique.

La figure 123 montre l'augmentation de la biodégradabilité (DBO₅/DCO) et la diminution de la DCO en fonction du temps.

Les résultats montrent que la biodégradabilité de la solution avant le prétraitement photocatalytique est égale 0.016, ce qui confirme la nécessité d'un prétraitement avant le traitement biologique. Un rapport DBO_5/COD de 0,405 a été atteint après 1 h de photocatalyse, confirmant la biodégradabilité de la solution prétraiter photocatalytiquement [219]. Dans ce cas, les réactions d'oxydation ont permis l'ouverture du cycle des molécules aromatiques et la formation ultérieure des molécules aliphatiques qui sont considérés comme des substances biodégradables. En effet, le rapport DBO_5/DCO a diminué de 0,414 à 0,139 après 3 h de traitement, ce qui est cohérent avec la littérature pertinente [219,234]. Ces résultats démontrent la pertinence d'un pré-traitement d'une heure par photocatalyse, avec l'achèvement du processus de minéralisation par l'application d'un post-traitement biologique.

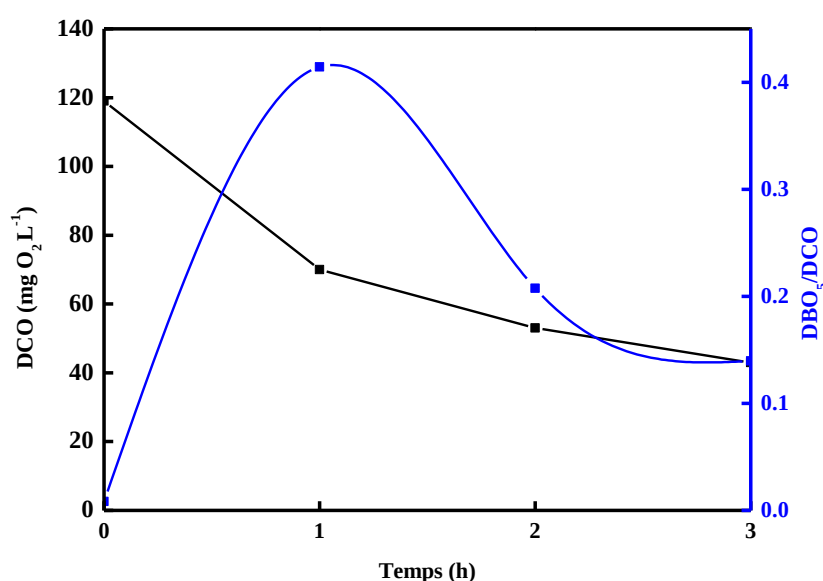


Figure 123 : Évolution de la biodégradabilité de TDF par le rapport DBO_5/DCO .

VIII.6. Couplage de traitement photocatalytique-traitement biologique

La solution prétraitée pendant une heure a ensuite été soumise à un traitement biologique par boues activées pendant 21 jours dans le but de faire un couplage pour minimiser l'énergie consommé durant le traitement photocatalytique. L'efficacité du procédé a été examinée en surveillant l'évolution de la minéralisation pendant les processus de boues activées biologiques.

Les résultats, présentés dans la figure 124, indiquent une minéralisation au début du traitement biologique.

En effet, après 9 jours de culture, les micro-organismes étaient capables de minéraliser jusqu'à 82% de TDF. Ce résultat peut être attribué à l'assimilation facile par les microorganismes de certains produits de dégradation générés lors de photocatalyse.

Le procédé biologique à boues activées a pu atteindre un taux de minéralisation totale de 99% après 20 jours de culture, démontrant l'adéquation de ce procédé hybride durable pour détruire efficacement les résidus et les intermédiaires de TDF tout en économisant les coûts énergétiques.

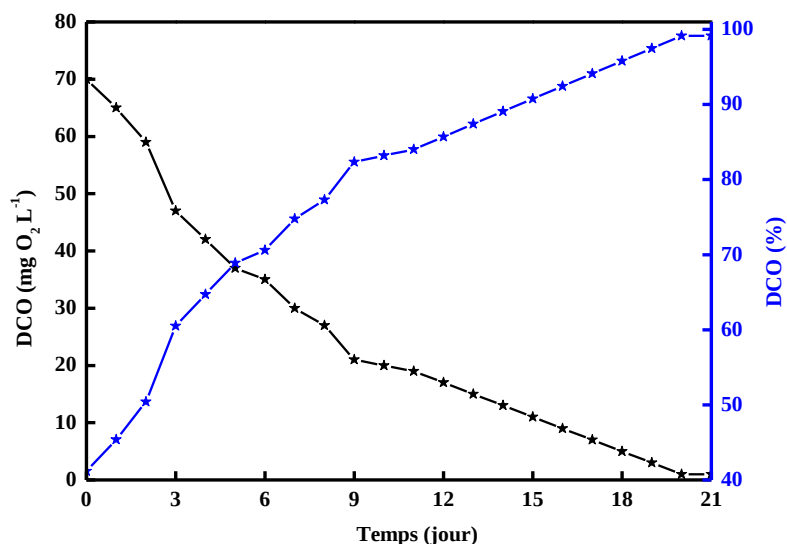


Figure 124 : Evolution de la minéralisation au cours du traitement biologique des boues activées à 25 °C, pH = 7 d'une solution de TDF prétraitée photo catalytiquement pendant 1 h.

VIII.7. Stabilité et Réutilisation

La figure 125 illustre les deux cycles de régénération du verre 5% ZnOP.

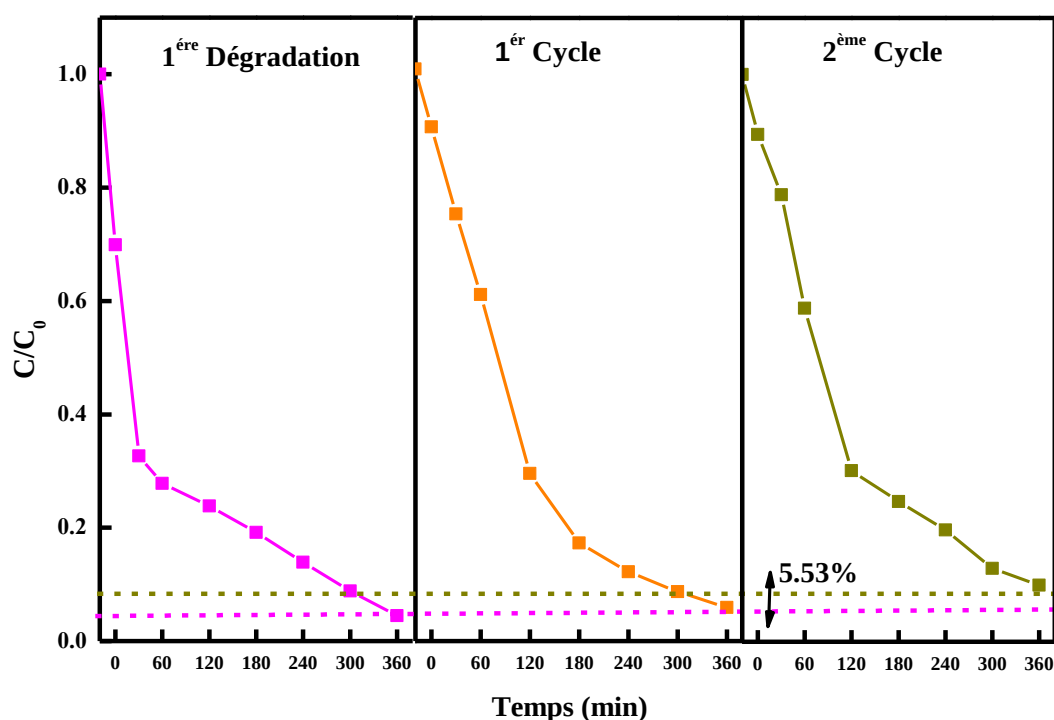


Figure 125 : Les cycles de réutilisation de verre 5% ZnOP.

Pour être plus précis, la première dégradation a atteint un taux de 95,53%. Ensuite, après le premier cycle, la conversion a atteint 93,20%, puis 90 % après le deuxième cycle, entraînant une réduction de 3.96 %. Cette légère diminution des performances peut être expliquée par le dépôt d'intermédiaires sur les surfaces catalytiques, ce qui ralentit la vitesse de la réaction d'oxydation. Néanmoins, le résultat de 90% reste impressionnant après plusieurs régénérations, permettant une utilisation répétée à maintes reprises. Ces observations démontrent que le 5% ZnOP présente des avantages tels qu'une efficacité élevée, une réutilisation possible, ainsi qu'une bonne stabilité, ce qui en fait une option attrayante pour une éventuelle application pratique dans le traitement des eaux contaminées.

VIII.8. Comparaison des deux semi-conducteurs

Le Tableau 34 présente une comparaison des propriétés essentielles entre deux semi-conducteurs synthétisés : le bio-nanocomposite 6-Bio-TiO₂ (Chapitre VII) et le verre 5% ZnOP (Chapitre VIII). Après examen du tableau, il est évident que les deux matériaux sont efficaces pour la dégradation et la minéralisation du TDF en milieux aqueux, bien que le temps de traitement diffère, probablement en raison des propriétés optiques spécifiques de chaque matériau et de leurs pH.

Tableau 34 : Tableau de comparaison entre le 6-Bio-TiO₂ et le Verre 5% ZnOP.

	6-Bio-TiO₂	Verre 5% ZnOP
Masse	3 g/l	2.5 g/l
pH	pH =4	pH =4
Energie de Gap	2.5 eV	2.13 eV
Conductivité (μs/cm)	105.3	2440
Pourcentage de dégradation	>97% en 90 min	>95 en 360 min
Temps de dégradation totale	270 min	360 min
Minéralisation	99.15% en 360 min	91.59 % en 480 min
DBO₅/DCO = 0.4	2 h	1 h
Traitement biologique	17 jrs (99%)	20 jrs (99%)
Nombre de réutilisation	3	2

VIII.9. Conclusion

Les résultats de nos expériences mettent en lumière les performances photocatalytiques exceptionnelles de verre 5% ZnOP, notamment sous lumière, en ce qui concerne la dégradation du TDF.

L'énergie de la bande interdite, calculée est 2,13 eV, ainsi que les résultats de conductivité, confirment sa nature de semi-conducteur avec une énergie d'activation égale 2.2 eV. Le DRX caractérisent ce verre synthétisé comme possédant une structure amorphe. En 360 minutes, le verre a atteint un taux de dégradation de 95,53 %, et en 480 minutes un taux de minéralisation de 91.59 %. Les données expérimentales concernant le rapport DBO₅/DCO confirment que le TDF peut être considéré comme biodégradable après une heure de prétraitement photocatalytique. Le couplage par le traitement biologique a permis d'obtenir une impressionnante efficacité de minéralisation de 99,15 % après 20 jours de traitement, cela fait dans le but de minimiser la consommation d'énergie durant le traitement photocatalytique. De plus, nos tests ont démontré que le 5% ZnOP pouvait être réutilisé jusqu'à deux cycles consécutifs dans des conditions optimales avec un rendement de 90%.

Conclusion Générale et perspectives

En tant que chercheurs scientifiques, l'obligation de s'engager et de s'impliquer pleinement est maintenant nécessaire pour trouver de nouvelles idées et de meilleures façons d'éliminer les polluants organiques dissous dans l'eau. Les techniques de traitement des eaux polluées ainsi que les matériaux disponibles présentent des lacunes, en particulier en ce qui concerne la performance et la durabilité, ce qui implique la nécessité de solutions complémentaires ou transitoires.

C'est pourquoi cette thèse a été consacrée à l'étude, à la conception et à l'élaboration de nouveaux matériaux adsorbants et catalyseurs pour le traitement des eaux polluées, en tant qu'outil permettant de progresser sur les questions de restauration de la dépollution de l'eau. La mise en œuvre de solutions adaptées au traitement des eaux polluées nécessite souvent une bonne compréhension et une bonne connaissance du secteur et de ses principaux facteurs. Dans cette optique, un polluant modèle, Tenofovir Disoproxil Fumarate, a été étudiée afin d'évaluer l'efficacité des matériaux synthétisés pour dépolluer l'eau contaminée.

Cette thèse contribue à l'évaluation des technologies de traitement avancées pour éliminer les produits pharmaceutiques. Après collecte d'informations et analyse de la situation, deux procédés, l'adsorption et la photocatalyse, ont été examinés. Quatre matériaux ont été développés spécifiquement pour offrir la meilleure réponse possible aux problèmes de pollution des eaux par des polluants organiques.

Pour le traitement par adsorption, une approche privilégiant la préparation de matériaux économiquement efficaces et respectueux de l'environnement a été adoptée, en utilisant des ressources naturelles locales telles que les déchets agricoles (rafles de maïs) et un biopolymère (alginate de sodium).

Pour le traitement par photocatalyse, l'accent a été mis sur la préparation des semi-conducteurs, un bio-nanocomposite respectueux de l'environnement à partir des rafles de maïs et TiO_2 , ainsi qu'un verre se compose de ZnO et phosphate pour évaluer son efficacité dans le processus de dépollution de l'eau. Ces approches, bien que moins sophistiquées sur le plan technologique, sont conçues pour être pratiques, favorisant un passage rapide de l'échelle du laboratoire à une mise en pratique à plus grande échelle.

Les principales conclusions, pour l'adsorption, les deux adsorbants, le CA en poudre et le bio-composite CA-Na-Alg sous forme de billes humide montrent leurs efficacités pour l'adsorption du TDF avec un rendement d'élimination de 95.13 % et 92,68, respectivement. Tout en faisant face à des défis tels que la concurrence de la matière organique et le recyclage et la régénération des deux adsorbants.

Pour la photocatalyse, les deux semi-conducteurs, le bio-nanocomposite 6-Bio-TiO₂ ainsi que le verre 5% ZnOP ont montré leurs efficacités dans la dégradation photocatalytique de l'Antirétroviral TDF avec un rendement de dégradation qui dépasse les 90% et de le rendre biodégradable dans un temps réduit après une heure pour 5% ZnOP et deux heures pour 6-bio-TiO₂. Tout en confirmant leurs stabilités, leurs qualités et leurs rentabilités.

En termes de perspectives de recherche par rapport aux conclusions précédentes, il nous semble possible de tenter d'améliorer davantage les performances des adsorbants et catalyseurs ainsi que les techniques de traitement, en cherchant à :

- Une approche envisagée consiste à coupler l'adsorption avec la dégradation photocatalytique, créant ainsi une méthode synergique. Ce couplage consistera à dégrader par photocatalyse les substances déjà adsorbées sur les matériaux adsorbants. Il présente l'avantage d'une élimination rapide par adsorption, tout en offrant la possibilité d'éliminer de manière définitive les polluants adsorbés par le biais de la photocatalyse permettant ainsi la réutilisation des matériaux.
- L'évaluation des matériaux adsorbants magnétiques afin de faciliter leur récupération ;
- La modification de la forme poudreuse des matériaux adsorbants et semi-conducteurs synthétisés à une forme magnétique afin de faciliter leur récupération et réutilisation, éliminant ainsi le besoin d'utiliser des micro-filtres. Cette approche contribue à rendre le processus plus efficace et économiquement viable.
- L'application de ces matériaux à échelle pilote pour le traitement des eaux usées réelles pour une perspective d'application industrielle ;
- L'utilisation de la lumière solaire au lieu de la lumière artificielle pour la dégradation photocatalytique ;
- L'exploration des matériaux innovants pour continuer à progresser dans cette quête cruciale.

Références bibliographiques

- [1] E.R. Bandala, B.R. Kruger, I. Cesarino, A.L. Leao, B. Wijesiri, A. Goonetilleke, Impacts of COVID-19 pandemic on the wastewater pathway into surface water: A review, *Sci. Total Environ.* 774 (2021) 145586. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145586>.
- [2] D. Richard, Étude des propriétés adsorbantes des charbons activés issus des noyaux de dattes. Application au traitement d'effluent aqueux, (2013).
- [3] S. Archin, S. Hassan, G. Asadpour, Optimization and modeling of simultaneous ultrasound-assisted adsorption of binary dyes using activated carbon from tobacco residues : Response surface methodology, 239 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118136>.
- [4] N. Bt, A. Mohammed, J.K.B. Sumathi, Optimization of preparation conditions of sugarcane bagasse activated carbon via microwave-induced KOH activation for stabilized landfill leachate remediation, *Environ. Earth Sci.* (2016). <https://doi.org/10.1007/s12665-016-5698-y>.
- [5] Q. Han, J. Wang, B.A. Goodman, J. Xie, Z. Liu, High adsorption of methylene blue by activated carbon prepared from phosphoric acid treated eucalyptus residue, *Powder Technol.* 366 (2020) 239–248. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2020.02.013>.
- [6] M.D.O. Benturki, Activation d'un charbon à base de noyaux de jujubes et application à l'environnement. Adsorption d'un colorant de textile, *Rev. Des Energies Renouvelables.* (2014) 155–162.
- [7] M. Trachi, N. Bourfis, S. Benamara, H. Gougam, Préparation et caractérisation d'un charbon actif à partir de la coquille d'amande (*Prunus amygdalus*) amère, 18 (2014) 492–502.
- [8] A.D. Diallo, M.B. Diallo, C. Kante, Traitement des eaux usées par adsorption sur charbon actif en grain (CAG) préparé à partir des coques d'arachides. Application sur les eaux des rivières Mamouwol et Singuedala à Mamou, République de Guinée Résumé, 16 (2020) 101–109.
- [9] S. Ajebli, G. Kaichouh, M. Khachani, H. Babas, M. EL Karbane, Z.S. Safi, A. Berisha, V. Mehmeti, I. Warad, A. Zarrouk, A. Bellaouchou, Modeling of tenofovir disoproxil fumarate decontamination using sodium alginate-encapsulated activated carbon: Molecular dynamics, monte carlo and density functional theory, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 663 (2023) 131057. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.131057>.
- [10] F. Guy, H. Runtti, L. Duclaux, M. Ondarts, L. Reinert, J. Outin, E. Gonze, S. Bonnamy, Y. Soneda, Synthesis and characterization of Cu doped activated carbon beads from chitosan, *Microporous Mesoporous Mater.* 322 (2021) 111147. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.111147>.
- [11] Q. Ma, L. Cui, S. Zhou, Y. Li, W. Shi, S. Ai, Iron nanoparticles in situ encapsulated in lignin-derived hydrochar as an effective catalyst for phenol removal, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25 (2018) 20833–20840. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2285-7>.
- [12] T. Hoshi, M. Endo, A. Hirai, M. Suzuki, T. Aoyagi, Encapsulation of activated carbon into a hollow-type spherical bacterial cellulose gel and its indole-adsorption ability aimed at kidney failure treatment, *Pharmaceutics.* 12 (2020) 1–16. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics12111076>.
- [13] F. Xu, D. Wu, R. Fu, B. Wei, Design and preparation of porous carbons from conjugated polymer precursors, *Mater. Today.* 20 (2017) 629–656. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2017.04.026>.
- [14] A.S. Khan, T.H. Ibrahim, M.I. Khamis, P. Nancarrow, J. Iqbal, I. AlNashef, N.A. Jabbar, M.F. Hassan, F.S. Mjalli, Preparation of sustainable activated carbon-alginate beads impregnated with ionic liquid for phenol decontamination, *J. Clean. Prod.* 321 (2021) 128899. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.128899>.

- [15] S. Ma, J. Gu, Y. Han, Y. Gao, Y. Zong, Z. Ye, J. Xue, Facile Fabrication of C-TiO₂ Nanocomposites with Enhanced Photocatalytic Activity for Degradation of Tetracycline, *ACS Omega*. 4 (2019) 21063–21071. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b02411>.
- [16] K. Sidor, R. Lehmann, A. Rokicińska, T. Berniak, M. Dębosz, P. Kuśtrowski, Effect of Decoration of C@TiO₂ Core-Shell Composites with Nano-Ag Particles on Photocatalytic Activity in 4-Nitrophenol Degradation, *Catalysts*. 13 (2023). <https://doi.org/10.3390/catal13040764>.
- [17] A. Kaaouass, A. Ben Ali, H. Ait Ahsaine, G. Kaichouh, A. Zarrouk, M. Saadi, Photocatalytic Properties and Chemical Durability of CaO-B₂O₃-V₂O₅ Borovanadate Glasses, *Catalysts*. 13 (2023) 1–14. <https://doi.org/10.3390/catal13030512>.
- [18] Y. Xie, A. Liu, E.R. Bandala, A. Goonetilleke, TiO₂-biochar composites as alternative photocatalyst for stormwater disinfection, *J. Water Process Eng.* 48 (2022) 102913. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102913>.
- [19] A.M. Bakry, W.M. Alamier, M.S. El-Shall, F.S. Awad, Facile synthesis of amorphous zirconium phosphate graphitic carbon nitride composite and its high performance for photocatalytic degradation of indigo carmine dye in water, *J. Mater. Res. Technol.* 20 (2022) 1456–1469. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.07.161>.
- [20] Z. Song, J. Liu, Y. Hu, S. Li, X. Zhang, L. Ma, L. Chen, Q. Zhang, Solvent-controlled selective photocatalytic oxidation of benzyl alcohol over Ni@C/TiO₂, *Catal. Commun.* 176 (2023) 106628. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2023.106628>.
- [21] de l'eau et de l'environnement chargé de l'eau Ministère délégué auprès du ministre de l'énergie, des mines, les sources de pollution de l'eau au maroc, (2014).
- [22] D. Seul, Q.N. Majest, A. Filali, M. Les, Loi n ° 10-95 sur l' eau, 1416 (1995).
- [23] Ministère Délégué auprès du Ministre de l'Energie des Mines de l'Eau et de l'Environnement Chargé de l'Environnement, Loi-Cadre N ° 99-12 Portant Charte Nationale de L'Environnement et du Développement Durable., Maroc. (2014).
- [24] Gov, Loi 36-15, (2016).
- [25] J.J. Hinman, Standards of Quality of Water, *J. AWWA*. 7 (1920) 821–840. <https://doi.org/10.1002/j.1551-8833.1920.tb12094.x>.
- [26] indirects dans les eaux superficielles ou souterraines (B . O . n ° 5292 du 17 février 2005), 1416 (2005).
- [27] MEMEE, Valeurs Limites de Rejet à respecter par les déversements (Normes de pollution), *Preserv. La Qual. Des Ressources En Eau Lutte Contre La Pollut.* (2014) 5–7.
- [28] Royaume du Maroc, secrétariat d'Etat chargé de l'Eau et de l'Environnement Département. de l'Environnement, Recueil, Pollution et nuisance - Secrétariat d'Etat auprès du Ministre de l'énergie, des mines et du développement durable, chargée du développement durable, 2019. <http://www.environnement.gov.ma/fr/lois-et-reglementations/textes-juridiques?id=112>.
- [29] L. Bijlsma, E. Pitarch, E. Fonseca, M. Ibáñez, A.M. Botero, J. Claros, L. Pastor, F. Hernández, Investigation of pharmaceuticals in a conventional wastewater treatment plant: Removal efficiency, seasonal variation and impact of a nearby hospital, *J. Environ. Chem. Eng.* 9 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105548>.
- [30] J. Chaudhuri, Y. Bains, S. Guha, A. Kahn, D. Hall, N. Bose, A. Gugliucci, P. Kapahi, The Role of Advanced Glycation End Products in Aging and Metabolic Diseases: Bridging Association and Causality, *Cell Metab.* 28 (2018) 337–352. <https://doi.org/10.1016/j.cmet.2018.08.014>.
- [31] E. De Clercq, G. Li, Approved antiviral drugs over the past 50 years, *Clin. Microbiol. Rev.* 29 (2016) 695–747. <https://doi.org/10.1128/CMR.00102-15>.

- [32] C. Nannou, A. Ofrydopoulou, E. Evgenidou, D. Heath, E. Heath, D. Lambropoulou, Antiviral drugs in aquatic environment and wastewater treatment plants: A review on occurrence, fate, removal and ecotoxicity, *Sci. Total Environ.* 699 (2020) 134322. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134322>.
- [33] A.O. Adeola, P.B.C. Forbes, Antiretroviral Drugs in African Surface Waters: Prevalence, Analysis, and Potential Remediation, *Environ. Toxicol. Chem.* 41 (2022) 247–262. <https://doi.org/10.1002/etc.5127>.
- [34] L.A.P. Thi, S.C. Panchangam, H.T. Do, V.H. Nguyen, Prospects and challenges of photocatalysis for degradation and mineralization of antiviral drugs, *Nanostructured Photocatal. From Fundam. to Pract. Appl.* (2021) 489–517. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823007-7.00012-2>.
- [35] R. Wang, J. Luo, C. Li, J. Chen, N. Zhu, Antiviral drugs in wastewater are on the rise as emerging contaminants: A comprehensive review of spatiotemporal characteristics, removal technologies and environmental risks, *J. Hazard. Mater.* 457 (2023) 131694. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.131694>.
- [36] P. Ngwenya, N. Musee, Modelling ecological risks of antiretroviral drugs in the environment, *Environ. Chem. Ecotoxicol.* 5 (2023) 145–154. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.enceco.2023.06.001>.
- [37] ONUSIDA, Fiche D ' Information 2023, (2023).
- [38] Ministère de la Santé et de la Protection Sociale, Rapport National SIDA 2022 Royaume du Maroc, (2022).
- [39] G. Anusha, R. Sunayana, M. Ponnamm, B.A. Kumar, Asian Journal of Pharmaceutical Research and Development, *Asian J. Pharm. Res. Dev.* 8 (2020) 77–80.
- [40] S.R. Silva, F.A.R. Barbosa, M.P.G. Mol, S.M.S. Magalhães, Toxicity for Aquatic Organisms of Antiretroviral Tenofovir Disoproxil, *J. Environ. Prot. (Irvine, Calif.)* 10 (2019) 1565–1577. <https://doi.org/10.4236/jep.2019.1012093>.
- [41] T. Premier, Loi n ° 28-00 relative à la gestion, 1427 (2006).
- [42] (B.O n° 5862 du 5 août 2010)., 1431 (2010) 297–299.
- [43] A. Dąbrowski, Adsorption - From theory to practice, *Adv. Colloid Interface Sci.* 93 (2001) 135–224. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(00\)00082-8](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(00)00082-8).
- [44] M. Tony, Tony MERLE □, (2009).
- [45] S. Ncube, L.M. Madikizela, L. Chimuka, M.M. Nindi, Environmental fate and ecotoxicological effects of antiretrovirals: A current global status and future perspectives, *Water Res.* 145 (2018) 231–247. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.08.017>.
- [46] Langmuir, The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Mica, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1918) 467–475. <https://doi.org/10.1021/ja01269a066>.
- [47] M. Yaseen, S. Ullah, W. Ahmad, S. Subhan, F. Subhan, Fabrication of Zn and Mn loaded activated carbon derived from corn cobs for the adsorptive desulfurization of model and real fuel oils, *Fuel.* 284 (2021) 119102. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119102>.
- [48] W.W. J., M.J. Carrell, Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution, *J. Sanit. Eng. Div.* 89 (1963) 31–59. <https://doi.org/10.1061/JSEDAI.0000430>.
- [49] R.B. Ep Yangui, Removal of some water contaminants by adsorption on activated carbon prepared from olive-waste cakes and biological treatment using fungi, (2013) 1–141.
- [50] G.P. Atheba, Traitement des eaux par action combinée de la photocatalyse solaire et de l ' adsorption sur charbon actif : conception et réalisation du procédé To cite this version : HAL Id :

- tel-01752657 soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la Contact : , (2018).
- [51] P. Oliveira, Doctorat De L Universit De Toulouse, (2018) 1–204.
 - [52] N.M. Haimour, S. Emeish, Utilization of date stones for production of activated carbon using phosphoric acid, *Waste Manag.* 26 (2006) 651–660. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2005.08.004>.
 - [53] F. Rozada, L.F. Calvo, A.I. García, J. Martín-Villacorta, M. Otero, Dye adsorption by sewage sludge-based activated carbons in batch and fixed-bed systems, *Bioresour. Technol.* 87 (2003) 221–230. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(02\)00243-2](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(02)00243-2).
 - [54] S. Ajebli, G. Kaichouh, M. Khachani, H. Babas, M. El Karbane, I. Warad, Z.S. Safi, A. Berisha, V. Mehmeti, A. Guenbour, A. Bellaouchou, A. Zarrouk, The adsorption of Tenofovir in aqueous solution on activated carbon produced from maize cobs : Insights from experimental , molecular dynamics simulation , and DFT calculations, *Chem. Phys. Lett.* 801 (2022) 139676. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2022.139676>.
 - [55] K.T. Wong, N.C. Eu, S. Ibrahim, H. Kim, Y. Yoon, M. Jang, Recyclable magnetite-loaded palm shell-waste based activated carbon for the effective removal of methylene blue from aqueous solution, *J. Clean. Prod.* 115 (2016) 337–342. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.12.063>.
 - [56] S. Rattanapan, J. Srikram, P. Kongsune, Adsorption of Methyl Orange on Coffee grounds Activated Carbon, *Energy Procedia.* 138 (2017) 949–954. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.10.064>.
 - [57] H. Babas, M. Khachani, I. Warad, S. Ajebli, A. Guessous, A. Guenbour, Z. Safi, A. Berisha, A. Bellaouchou, A. Zarrouk, G. Kaichouh, Sofosbuvir adsorption onto activated carbon derived from argan shell residue: Optimization, kinetic, thermodynamic and theoretical approaches, *J. Mol. Liq.* (2022) 119019. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119019>.
 - [58] V. V. Korobochkin, N. V. Tu, N.M. Hieu, Production of activated carbon from rice husk Vietnam, *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.* 43 (2016). <https://doi.org/10.1088/1755-1315/43/1/012066>.
 - [59] I.A.W. Tan, A.L. Ahmad, B.H. Hameed, Optimization of preparation conditions for activated carbons from coconut husk using response surface methodology, 137 (2008) 462–470. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.04.031>.
 - [60] M.P. Lebaron, M.A. Saliot, THESE DE DOCTORAT DE L ' UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE Spécialité Diversité du vivant Présentée par Mlle Caroline Schmidt Pour obtenir le grade de DOCTEUR de l ' UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE Sujet de la thèse : Processus biogéochimiques associés au, (2008).
 - [61] S. Chkirida, Elaboration of new biocomposite materials based on clay and biopolymers for wastewater treatment by adsorption and photocatalysis, 00212 (2022).
 - [62] M. Kube, A. Mohseni, L. Fan, F. Roddick, Impact of alginate selection for wastewater treatment by immobilised *Chlorella vulgaris*, *Chem. Eng. J.* 358 (2019) 1601–1609. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.10.065>.
 - [63] G. Adrian, M. Mihai, D.C. Vodnar, The Use of Chitosan , Alginate , and Pectin in the, *Polymers (Basel)*. 11 (2019) 1837.
 - [64] B. Song, H. Liang, R. Sun, P. Peng, Y. Jiang, D. She, Hydrogel synthesis based on lignin/sodium alginate and application in agriculture, *Int. J. Biol. Macromol.* 144 (2020) 219–230. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.12.082>.
 - [65] K.I. Draget, C. Taylor, Chemical, physical and biological properties of alginates and their biomedical implications, *Food Hydrocoll.* 25 (2011) 251–256. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2009.10.007>.

- [66] D.M. Hariyadi, N. Islam, Current status of alginate in drug delivery, *Adv. Pharmacol. Pharm. Sci.* 2020 (2020). <https://doi.org/10.1155/2020/8886095>.
- [67] A. Amina, Dédicaces Je dédie ce travail, (2019).
- [68] A. Tiwari, A. Jain, A. Verma, P.K. Panda, S.K. Jain, Alginate-Based Composites in Drug Delivery Applications, 2020. <https://doi.org/10.1201/9780429023439-15>.
- [69] M. Miguët, Adsorption de COV issus d'eaux souterraines et régénération des charbons actifs par voie solaire, Thèse Dr. Univ. Perpignan Via Domitia. (2015) 248.
- [70] L. Domergue, Étude De La Régénération D ' Adsorbants Par Oxydation Indirecte, (2020).
- [71] F. Salvador, N. Martin-Sanchez, R. Sanchez-Hernandez, M.J. Sanchez-Montero, C. Izquierdo, Regeneration of carbonaceous adsorbents. Part II: Chemical, Microbiological and Vacuum Regeneration, *Microporous Mesoporous Mater.* 202 (2015) 277–296. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.08.019>.
- [72] F. Salvador, N. Martin-Sanchez, R. Sanchez-Hernandez, M.J. Sanchez-Montero, C. Izquierdo, Regeneration of carbonaceous adsorbents. Part I: Thermal Regeneration, *Microporous Mesoporous Mater.* 202 (2015) 259–276. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.02.045>.
- [73] Chekem Cédric, Elaboration de matériaux composites bifonctionnels charbon actif-TiO₂ à partir des ressources végétales tropicales pour des applications de traitement de l'eau par voie solaire, (2017).
- [74] G. V. Buxton, C.L. Greenstock, W.P. Helman, A.B. Ross, Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}^-$ in Aqueous Solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 17 (1988) 513–886. <https://doi.org/10.1063/1.555805>.
- [75] G. Amoyal, G. Amoyal, Développement d ' un imageur gamma hybride pour les applications de l ' industrie nucléaire To cite this version : HAL Id : tel-02522908 applications de l ' industrie nucléaire Présentée et soutenue par, (2020).
- [76] M. Hamandi, Élaboration et caractérisation d ' oxydes de Titane de Morphologie Contrôlée : application à la Photodégradation de Polluants Organiques Marwa Hamandi To cite this version : HAL Id : tel-01769552 Elaboration et Caractérisation d ' oxydes de Titane de Morp, (2018) 218.
- [77] L.R. Propri, Propri ´ et ´ es physico-chimiques de capsules d ' hydrogel ` a coeur liquide To cite this version : Propriétés physico-chimiques de capsules d ' hydrogel à cœur liquide, (2013).
- [78] M. LAFJAH, MATERIAUX PHOTOCATALYTIQUES A BASE DE TiO₂ ET DE ZEOLITHE BETA, Thèse Dr. l'Université D'Oran Strasbg. (2011).
- [79] U.D.P. Sud-, J. Thomas, Contribution a L'Etude De L'Elimination De Quelques Polluants Minéraux Et Organiques Par Adsorption Et Photocatalyse, *Sci. York.* (2010).
- [80] M.N. Chong, B. Jin, C.W.K. Chow, C. Saint, Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review, *Water Res.* 44 (2010) 2997–3027. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.02.039>.
- [81] B. Lyon, Application de la photocatalyse pour la d ´ egradation des polluants chimiques et bact ´ eriologiques dans l ' eau en utilisant des catalyseurs irradi ´ es par des photons de lumi ` ere naturelle ou artificielle (UV-A / UV-B) Sihem Helali To cite this v, (2012) 17–18.
- [82] S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M.I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak, Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends, *Catal. Today.* 147 (2009) 1–59. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.06.018>.
- [83] L.U. Claude, B. Lyon, E. Doctorale, D.E.C.D.E. Lyon, Les espèces actives durant la dégradation photocatalytique : application aux pesticides Roumayssaa Hazime To cite this version : HAL Id : tel-01138083 Délivrée par, (2015).

- [84] D.A.H. Hanaor, C.C. Sorrell, Review of the anatase to rutile phase transformation, *J. Mater. Sci.* 46 (2011) 855–874. <https://doi.org/10.1007/s10853-010-5113-0>.
- [85] Sâad RAHMAN, Elaboration Et Caractérisation De Couches Minces Par Spray Pyrolyse Et Pulvérisation Magnétron, (2008) 158. http://thesis.univ-biskra.dz/1064/1/phy_d1_2008.pdf.
- [86] B. Sid-ahmed, Année universitaire 2018/2019 1, (2019).
- [87] F. Decremps, J. Pellicer-Porres, A.M. Saitta, J.C. Chervin, A. Polian, High-pressure Raman spectroscopy study of wurtzite ZnO, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 65 (2002) 921011–921014. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.092101>.
- [88] M. Caglar, S. Ilican, Y. Caglar, F. Yakuphanoglu, Electrical conductivity and optical properties of ZnO nanostructured thin film, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009) 4491–4496. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.11.055>.
- [89] J. Tashiro, Y. Torita, T. Nishimura, K. Kuriyama, K. Kushida, Q. Xu, A. Kinomura, Gamma-ray irradiation effect on ZnO bulk single crystal: Origin of low resistivity, *Solid State Commun.* 292 (2019) 24–26. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2019.01.019>.
- [90] X. Chen, Z. Wu, D. Liu, Z. Gao, Preparation of ZnO Photocatalyst for the Efficient and Rapid Photocatalytic Degradation of Azo Dyes, *Nanoscale Res. Lett.* 12 (2017) 4–13. <https://doi.org/10.1186/s11671-017-1904-4>.
- [91] S.G. Kumar, K.S.R.K. Rao, Zinc oxide based photocatalysis: Tailoring surface-bulk structure and related interfacial charge carrier dynamics for better environmental applications, *RSC Adv.* 5 (2015) 3306–3351. <https://doi.org/10.1039/c4ra13299h>.
- [92] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides, *Science* (80-.). 293 (2001) 269–271. <https://doi.org/10.1126/science.1061051>.
- [93] T. Umebayashi, T. Yamaki, H. Itoh, K. Asai, Band gap narrowing of titanium dioxide by sulfur doping, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 454–456. <https://doi.org/10.1063/1.1493647>.
- [94] Y.A. Shaban, Simultaneous Hydrogen Production with the Degradation of Naphthalene in Seawater Using Solar Light-Responsive Carbon-Modified (CM)-n-TiO₂ Photocatalyst, *Mod. Res. Catal.* 02 (2013) 6–12. <https://doi.org/10.4236/mrc.2013.23a002>.
- [95] X. Hong, Z. Wang, W. Cai, F. Lu, J. Zhang, Y. Yang, N. Ma, Y. Liu, Visible-light-activated nanoparticle photocatalyst of iodine-doped titanium dioxide, *Chem. Mater.* 17 (2005) 1548–1552. <https://doi.org/10.1021/cm047891k>.
- [96] H. Luo, T. Takata, Y. Lee, J. Zhao, K. Domen, Y. Yan, Photocatalytic Activity Enhancing for Titanium Dioxide by Co-doping with Bromine and Chlorine, *Chem. Mater.* 16 (2004) 846–849. <https://doi.org/10.1021/cm035090w>.
- [97] L. Körösi, S. Papp, I. Bertóti, I. Dékány, Surface and bulk composition, structure, and photocatalytic activity of phosphate-modified TiO₂, *Chem. Mater.* 19 (2007) 4811–4819. <https://doi.org/10.1021/cm070692r>.
- [98] T.E. Microscopy, Fabrication and Characterization of Ti and TiO₂, 18 (2018) 6823–6829.
- [99] M. Pirilä, Adsorption and Photocatalysis in Water Treatment, 2015.
- [100] F. Geylkcı, S. Çoruh, Carbon-Based Nanomaterials in Environmental Pollution Management Environmental Applications of Carbon Nanomaterials, (2012) 1–7.
- [101] H.W. Tan, Y.L. Pang, S. Lim, Synthesis of Titanium Dioxide/Cellulose Derived from Banana Peel for Sonocatalytic Degradation of Methylene Blue, *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.* 945 (2021). <https://doi.org/10.1088/1755-1315/945/1/012008>.

- [102] B.R. Poudel, R.L. Aryal, S. Bhattarai, A.R. Koirala, S.K. Gautam, K.N. Ghimire, B. Pant, M. Park, H. Paudyal, M.R. Pokhrel, Agro-waste derived biomass impregnated with TiO₂ as a potential adsorbent for removal of as(III) from water, *Catalysts*. 10 (2020) 1–18. <https://doi.org/10.3390/catal10101125>.
- [103] B. Sambandam, A. Surenjan, L. Philip, T. Pradeep, Rapid Synthesis of C-TiO₂: Tuning the Shape from Spherical to Rice Grain Morphology for Visible Light Photocatalytic Application, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 3 (2015) 1321–1329. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b00044>.
- [104] C. Lim, H.R. An, H. Lee, R. Lee, Y. Choi, J.I. Park, J. Yoon, H.U. Lee, Y.S. Lee, Carbon-titanium dioxide heterogeneous (photo)catalysts (C-TiO₂) for highly efficient visible light photocatalytic application, *Compos. Part B Eng.* 241 (2022) 109997. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2022.109997>.
- [105] M. Lewandowski, D.F. Ollis, Extension of a Two-Site transient kinetic model of TiO₂ deactivation during photocatalytic oxidation of aromatics: Concentration variations and catalyst regeneration studies, *Appl. Catal. B Environ.* 45 (2003) 223–238. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(03\)00165-6](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(03)00165-6).
- [106] O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, Photoinduced reactivity of titanium dioxide, *Prog. Solid State Chem.* 32 (2004) 33–177. <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2004.08.001>.
- [107] N. Miranda-García, S. Suárez, M.I. Maldonado, S. Malato, B. Sánchez, Regeneration approaches for TiO₂ immobilized photocatalyst used in the elimination of emerging contaminants in water, *Catal. Today*. 230 (2014) 27–34. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.12.048>.
- [108] X. Li, Y. Xing, Y. Jiang, Y. Ding, W. Li, Antimicrobial activities of ZnO powder-coated PVC film to inactivate food pathogens, *Int. J. Food Sci. Technol.* 44 (2009) 2161–2168. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2009.02055.x>.
- [109] T.D.E. Doctorat, Etude des relations entre structures et propriétés de films d'arabinoxylanes isolés de co-produits agricoles Remerciements, (2012).
- [110] A. Arumugam, V.V. Malolan, V. Ponnusami, Contemporary Pretreatment Strategies for Bioethanol Production from Corncobs: A Comprehensive Review, Springer Netherlands, 2021. <https://doi.org/10.1007/s12649-020-00983-w>.
- [111] D. Asante-sackey, E.K. Armah, Response Surface Methodology : Photocatalytic Degradation Kinetics of Basic Blue 41 Dye Using Activated Carbon, (2021).
- [112] D. Allouss, Y. Essamlali, O. Amadine, A. Chakir, M. Zahouily, Response surface methodology for optimization of methylene blue adsorption onto carboxymethyl cellulose-based hydrogel beads: Adsorption kinetics, isotherm, thermodynamics and reusability studies, *RSC Adv.* 9 (2019) 37858–37869. <https://doi.org/10.1039/c9ra06450h>.
- [113] Preparation and Characterization of Activated Carbon derived from Fluted Pumpkin Stem Waste (*Telfairia occidenta* ...), (n.d.).
- [114] O.A. Ekpote, A.C. Marcus, V. Osi, Preparation and Characterization of Activated Carbon Obtained from Plantain (*Musa paradisiaca*) Fruit Stem, *J. Chem.* 2017 (2017). <https://doi.org/10.1155/2017/8635615>.
- [115] W. HALIM, Synthèse contrôlée par additifs latex de nanoparticules mésoporeuses à base de TiO₂ : M (M=Pd, Ag, Cu, Ni...): caractérisation et applications en photocatalyse, Thèse Dr. l'Université Le Mans Fr. (2021). <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-03279447%0Ahttps://tel.archives-ouvertes.fr/tel-03279447/document>.
- [116] K.D.T. Kien, N.V.U. Nhi, H.N. Minh, D.Q. Minh, Optical properties of the Bi₂O₃-B₂O₃-ZnO glass system combined with TiO₂ or Ag/TiO₂, *J. Ceram. Process. Res.* 23 (2022) 350–355. <https://doi.org/10.36410/jcpr.2022.23.3.350>.

- [117] H. Zeghioud, N. Khellaf, A. Amrane, H. Djelal, M. Bouhelassa, A.A. Assadi, S. Rtimi, Combining photocatalytic process and biological treatment for Reactive Green 12 degradation: optimization, mineralization, and phytotoxicity with seed germination, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 28 (2021) 12490–12499. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-11282-1>.
- [118] H. Bakhti, N. Ben Hamida, D. Hauchard, Degradation and Mineralization of Pesticide Isoprocab by Electro Fenton Process, *J. Pure Appl. Chem. Res.* 9 (2020) 40–56. <https://doi.org/10.21776/ub.jpacr.2020.009.01.490>.
- [119] H. Babas, G. Kaichouh, M. Khachani, M.E. Karbane, A. Chakir, A. Guenbour, A. Bellaouchou, I. Warad, A. Zarrouk, Equilibrium and kinetic studies for removal of antiviral sofosbuvir from aqueous solution by adsorption on expanded perlite: Experimental, modelling and optimization, *Surfaces and Interfaces.* 23 (2021) 100962. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.100962>.
- [120] N.K. Mondal, A. Samanta, S. Dutta, S. Chattoraj, Optimization of Cr(VI) biosorption onto *Aspergillus niger* using 3-level Box-Behnken design: Equilibrium, kinetic, thermodynamic and regeneration studies, *J. Genet. Eng. Biotechnol.* 15 (2017) 151–160. <https://doi.org/10.1016/j.jgeb.2017.01.006>.
- [121] F. Korkut, D. Saloglu, Synthesis, characterization, and tetracycline adsorption behavior of activated carbon dopped alginate beads: Isotherms, kinetics, thermodynamic, and adsorption mechanism, *Desalin. Water Treat.* 206 (2020) 315–330. <https://doi.org/10.5004/dwt.2020.26305>.
- [122] J. Randrianandraina, Étude par DFT statique et dynamique de l'adsorption de H₂O / O₂ / H₂ dans une zéolithe LTA, en vue de la recombinaison des gaz issus de la radiolyse de l'eau tritiée en entreposage. Joharimanitra Randrianandraina To cite this version : HAL Id : tel-, (2022).
- [123] S. Ibtissem, En Vue De L'Obtention Du Diplome De Doctorat En Science, Thèse. (2022) 13.
- [124] A.D. Becke, Density-functional thermochemistry. IV. A new dynamical correlation functional and implications for exact-exchange mixing, *J. Chem. Phys.* 104 (1996) 1040–1046.
- [125] A.D. Becke, Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, *Phys. Rev. A.* 38 (1988) 3098.
- [126] R.G. Parr, W. Yang, Density Functional Approach to the Frontier-Electron Theory of Chemical Reactivity, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 4049–4050. <https://doi.org/10.1021/ja00326a036>.
- [127] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Phys. Rev. B.* 37 (1988) 785.
- [128] M. Caricato, M.J. Frisch, J. Hiscoks, M.J. Frisch, Gaussian 09: IOps Reference, Citeseer, 2009.
- [129] B. Mennucci, J. Tomasi, R. Cammi, J.R. Cheeseman, M.J. Frisch, F.J. Devlin, S. Gabriel, P.J. Stephens, Polarizable continuum model (PCM) calculations of solvent effects on optical rotations of chiral molecules, *J. Phys. Chem. A.* 106 (2002) 6102–6113.
- [130] S. Miertus, J. Tomasi, Approximate evaluations of the electrostatic free energy and internal energy changes in solution processes, *Chem. Phys.* 65 (1982) 239–245.
- [131] J.-L. Pascual-ahuir, E. Silla, I. Tunon, GEPOL: An improved description of molecular surfaces. III. A new algorithm for the computation of a solvent-excluding surface, *J. Comput. Chem.* 15 (1994) 1127–1138.
- [132] R. Dennington, T.A. Keith, J.M. Millam, GaussView 6.0. 16, Semichem Inc. Shawnee Mission. KS, USA. (2016).
- [133] T. Koopmans, Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den einzelnen Elektronen eines Atoms, *Physica.* 1 (1934) 104–113.
- [134] R.G. Parr, P.K. Chattaraj, Principle of maximum hardness, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 1854–

- 1855.
- [135] R.G. Parr, L. v Szentpály, S. Liu, Electrophilicity index, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 1922–1924.
- [136] W. Yang, R.G. Parr, Hardness, softness, and the fukui function in the electronic theory of metals and catalysis., *Proc. Natl. Acad. Sci.* 82 (1985) 6723–6726.
- [137] P.K. Chattaraj, *Chemical reactivity theory: a density functional view*, CRC press, 2009.
- [138] A.K. Chandra, M.T. Nguyen, Fukui function and local softness, *Chem. React. Theory a Density-Functional View.* (2008) 163–178.
- [139] K. Fukui, Role of frontier orbitals in chemical reactions, *Science* (80-.). 218 (1982) 747–754. <https://doi.org/10.1126/science.218.4574.747>.
- [140] C. Morell, A. Grand, A. Toro-Labbé, New dual descriptor for chemical reactivity, *J. Phys. Chem. A.* 109 (2005) 205–212.
- [141] R. Haldhar, D. Prasad, I. Bahadur, O. Dagdag, A. Berisha, Evaluation of Gloriosa superba seeds extract as corrosion inhibition for low carbon steel in sulfuric acidic medium: A combined experimental and computational studies, *J. Mol. Liq.* 323 (2021) 114958. <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2020.114958>.
- [142] S.J.H.M. Jessima, S. Subhashini, A. Berisha, A. Oral, S.S. Srikandan, Corrosion mitigation performance of disodium EDTA functionalized chitosan biomacromolecule - Experimental and theoretical approach, *Int. J. Biol. Macromol.* 178 (2021) 477–491. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.02.166>.
- [143] M. Rbaa, P. Dohare, A. Berisha, O. Dagdag, L. Lakhrissi, M. Galai, B. Lakhrissi, M.E. Touhami, I. Warad, A. Zarrouk, New Epoxy sugar based glucose derivatives as eco friendly corrosion inhibitors for the carbon steel in 1.0 M HCl: Experimental and theoretical investigations, *J. Alloys Compd.* 833 (2020) 154949. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154949>.
- [144] R. Hsissou, O. Dagdag, S. Abbout, F. Benhiba, M. Berradi, M. El Bouchti, A. Berisha, N. Hajjaji, A. Elharfi, Novel derivative epoxy resin TGETET as a corrosion inhibition of E24 carbon steel in 1.0 M HCl solution. Experimental and computational (DFT and MD simulations) methods, *J. Mol. Liq.* 284 (2019) 182–192. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.03.180>.
- [145] A. Berisha, Experimental, Monte Carlo and Molecular Dynamic Study on Corrosion Inhibition of Mild Steel by Pyridine Derivatives in Aqueous Perchloric Acid, *Electrochem.* 1 (2020) 188–199. <https://doi.org/10.3390/electrochem1020013>.
- [146] O. Amrhar, A. Berisha, L. El Gana, H. Nassali, M. S. Elyoubi, Removal of methylene blue dye by adsorption onto Natural Muscovite Clay: experimental, theoretical and computational investigation, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* (2021) 1–26. <https://doi.org/10.1080/03067319.2021.1897119>.
- [147] B.H. Ibrahim Abushqair, Avni Berisha, Omar Dagdag, Alaa Janem, Khalil Azzaoui, Rana Al-Kerm, Rola Al-Kerm, Cellulose Powder Functionalized with Phenyl biguanide: Synthesis, Cross-linking, Metal Adsorption, and Molecular Docking *BioResources*, *BioResources.* 16 (2021). https://ojs.cnr.ncsu.edu/index.php/BioRes/article/view/BioRes_16_4_7263_Hamed_Cellulose_Powder_Phenyl_Biguanide.
- [148] B. Khalaf, O. Hamed, S. Jodeh, R. Bol, G. Hanbali, Z. Safi, O. Dagdag, A. Berisha, S. Samhan, Cellulose-based hectocycle nanopolymers: Synthesis, molecular docking and adsorption of difenoconazole from aqueous medium, *Int. J. Mol. Sci.* 22 (2021). <https://doi.org/10.3390/ijms22116090>.
- [149] A. Ouass, M. Galai, M. Ouakki, E. Ech-Chihbi, L. Kadir, R. Hsissou, Y. Essaadaoui, A. Berisha,

- M. Cherkaoui, A. Lebkiri, E.H. Rifi, Poly(sodium acrylate) and Poly(acrylic acid sodium) as an eco-friendly corrosion inhibitor of mild steel in normal hydrochloric acid: experimental, spectroscopic and theoretical approach, *J. Appl. Electrochem.* 2021 517. 51 (2021) 1009–1032. <https://doi.org/10.1007/S10800-021-01556-Y>.
- [150] H. Jafari, M. Rezaeivala, N. Mokhtarian, A. Berisha, E. Ameri, Corrosion Inhibition of Carbon Steel in 0.5 M H₂SO₄ by New Reduced Schiff Base Ligand, *J. Bio- Tribo-Corrosion* 2022 83. 8 (2022) 1–13. <https://doi.org/10.1007/S40735-022-00679-9>.
- [151] L.S. Kassel, The limiting high temperature rotational partition function of nonrigid molecules: I. General theory. II. CH₄, C₂H₆, C₃H₈, CH(CH₃)₃, C(CH₃)₄ and CH₃(CH₂)₂CH₃. III. Benzene and its eleven methyl derivatives, *J. Chem. Phys.* 4 (1936) 276–282. <https://doi.org/10.1063/1.1749835>.
- [152] T. Lecklider, Maintaining a healthy rhythm, *EE Eval. Eng.* 50 (2011) 36–39.
- [153] A. Khadiri, I. Warad, Z. Safi, M. Touhami, H. Oudda, A. Zarrouk, Theoretical calculation of the influence of internal acceptor on photovoltaic performances in triphenylamine-based dyes for dye-sensitized solar cells, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 443 (2023) 114827. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2023.114827>.
- [154] M. Rizvi, N. Tiwari, A. Mishra, R. Gupta, Kinetic and Computational Study of Degradation of Two Azo Dyes, Metanil Yellow and Orange II, by Iron Oxide Nanoparticles Synthesized Using *Hylocereus undatus*, *ACS Omega*. 7 (2022) 31667–31681. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c00966>.
- [155] R.H. Albrakaty, N.A. Wazzan, I.B. Obot, Theoretical Study of the Mechanism of Corrosion Inhibition of Carbon Steel in Acidic Solution by 2-aminobenzothiazole and 2-Mercatobenzothiazole, *Int. J. Electrochem. Sci.* 13 (2018) 3535–3554. <https://doi.org/https://doi.org/10.20964/2018.04.50>.
- [156] R.K. Roy, K. Hirao, S. Pal, On non-negativity of Fukui function indices. II, *J. Chem. Phys.* 113 (2000) 1372–1379. <https://doi.org/10.1063/1.481927>.
- [157] J. Melin, F. Aparicio, V. Subramanian, M. Galván, P.K. Chattaraj, Is the Fukui Function a Right Descriptor of Hard-Hard Interactions?, *J. Phys. Chem. A*. 108 (2004) 2487–2491. <https://doi.org/10.1021/jp037674r>.
- [158] T.C. Allison, Y.J. Tong, Application of the condensed Fukui function to predict reactivity in core-shell transition metal nanoparticles, *Electrochim. Acta*. 101 (2013) 334–340. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.12.072>.
- [159] M.M. Al-Eraky, N. Mohamed, F. Kamel, A. Al-Qahtani, M.A. Madini, A. Hussin, N.M.F. Kamel, of Advanced Research Teaching Professionalism By Vignettes in Psychiatry for Nursing Students, *Int. J. Adv. Res.* 4 (2016) 625–634. <https://doi.org/10.21474/IJAR01>.
- [160] A. Verla, M. Horsfall(Jnr), E. Verla, Preparation and Characterization of Activated Carbon From Fluted Pumpkin (*Telfairia Occidentalis* Hook. F) Seed Shell, *Asian J. Nat. Appl. Sci.* 1 (2012) 39–50.
- [161] T.C. Egbosiuba, A.S. Abdulkareem, A.S. Kovo, E.A. Afolabi, J.O. Tijani, M. Auta, W.D. Roos, Chemical Engineering Research and Design Ultrasonic enhanced adsorption of methylene blue onto the optimized surface area of activated carbon: Adsorption isotherm, kinetics and thermodynamics, *Chem. Eng. Res. Des.* 153 (2019) 315–336. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2019.10.016>.
- [162] K.Y. Urbain, Optimisation de la préparation de charbons activés à base d'épis de maïs et caractérisation physico-chimique [Optimization of the preparation of activated carbon based on corn cob..., (2020).
- [163] D.L. KOUADIO, M. DIARRA, D.T. Bi Tra, D.P. valery AKESSE, B.D. SORO, K.N. ABOUA,

- L. MEITE, M. KONE, A. DEMBELE, K.S. TRAORE, Adsorption of the Yellow 11 textile dye on activated carbon from the peanut shell, *Int. J. Innov. Appl. Stud.* 26 (2019) 1280–1292. <http://www.ijias.issr-journals.org/>.
- [164] Y. Sun, P.A. Webley, Preparation of activated carbons from corncob with large specific surface area by a variety of chemical activators and their application in gas storage, *Chem. Eng. J.* 162 (2010) 883–892. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.06.031>.
- [165] N.F. Campos, G.A.J.C. Guedes, L.P.S. Oliveira, B.M.V. Gama, D.C.S. Sales, J.M. Rodríguez-Díaz, C.M.B.M. Barbosa, M.M.M.B. Duarte, Competitive adsorption between Cu²⁺ and Ni²⁺ on corn cob activated carbon and the difference of thermal effects on mono and bicomponent systems, *J. Environ. Chem. Eng.* 8 (2020) 104232. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104232>.
- [166] J. Zhu, Y. Li, L. Xu, Z. Liu, Removal of toluene from waste gas by adsorption-desorption process using corncob-based activated carbons as adsorbents, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 165 (2018) 115–125. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.08.105>.
- [167] C. Engineering, Optimized Preparation of High Value-Added Activated Carbon and Its Adsorption Properties for Methylene Blue Abstract :, (2019) 1–16. <https://doi.org/10.1515/ijcre-2018-0267>.
- [168] F. Ghorbani, S. Kamari, S. Zamani, S. Akbari, M. Salehi, Optimization and modeling of aqueous Cr (VI) adsorption onto activated carbon prepared from sugar beet bagasse agricultural waste by application of response surface methodology, *Surfaces and Interfaces.* 18 (2020) 100444. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100444>.
- [169] M.A. Ahmad, M.A. Eusoff, P.O. Oladoye, K.A. Adegoke, O.S. Bello, Statistical optimization of Remazol Brilliant Blue R dye adsorption onto activated carbon prepared from pomegranate fruit peel, *Chem. Data Collect.* 28 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.cdc.2020.100426>.
- [170] E. Altıntig, I. Acar, H. Altundağ, Ö. Özyıldırım, Production of activated carbon from rice husk to support Zn²⁺ ions, *Fresenius Environ. Bull.* 24 (2015) 1499–1506.
- [171] A.T. Mahmood, R. Ali, A. Naeem, M. Hamayun, M. Aslam, Potential of used Camellia sinensis leaves as precursor for activated carbon preparation by chemical activation with H₃PO₄; optimization using response surface methodology, *Process Saf. Environ. Prot.* (2017). <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.04.024>.
- [172] S.D.B. Maazou, H.I. Hima, M. Mousbahou, M. Alma, Z. Adamou, Elimination du chrome par du charbon actif élaboré et caractérisé à partir de la coque du noyau de Balanites Aegyptiaca Elimination of the chromium by the elaborate activated coal and characterized from the c-ockle of the core of Balanites Aegyptiaca, 11 (2017) 3050–3065.
- [173] B.H. Hameed, A.T.M. Din, A.L. Ahmad, Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: Kinetics and equilibrium studies, *J. Hazard. Mater.* 141 (2007) 819–825. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.07.049>.
- [174] A. Aarfane, A. Salhi, M. El Krati, S. Tahiri, M. Monkade, Etude cinétique et thermodynamique de l ' adsorption des colorants Red195 et Bleu de méthylène en milieu aqueux sur les cendres volantes et les mâchefers (Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of Red195 and Methylene blue dyes on fly ash and , 5 (2014) 1927–1939.
- [175] E. Altıntig, S. Balta, M. Balta, Z. Aydemir, Methylene blue removal with ZnO coated montmorillonite: thermodynamic, kinetic, isotherm and artificial intelligence studies, *Int. J. Phytoremediation.* (2021) 1–14. <https://doi.org/10.1080/15226514.2021.1984386>.
- [176] H. Nassar, A. Zyoud, A. El-Hamouz, R. Tanbour, N. Halayqa, H.S. Hilal, Aqueous nitrate ion adsorption/desorption by olive solid waste-based carbon activated using ZnCl₂, *Sustain. Chem. Pharm.* 18 (2020) 100335. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2020.100335>.
- [177] N.U. Alamin, A.S. Khan, A. Nasrullah, J. Iqbal, Z. Ullah, I.U. Din, N. Muhammad, S.Z. Khan,

- Activated carbon-alginate beads impregnated with surfactant as sustainable adsorbent for efficient removal of methylene blue, *Int. J. Biol. Macromol.* 176 (2021) 233–243. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.02.017>.
- [178] D. Belaid, Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois Study of the kinetics and thermodynamics of the adsorption of a basic dye on sawdust Kumar, *Water Sci.* 24, (2011) 131–144.
- [179] M. Auta, B.H. Hameed, Optimized waste tea activated carbon for adsorption of Methylene Blue and Acid Blue 29 dyes using response surface methodology, *Chem. Eng. J.* 175 (2011) 233–243. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.09.100>.
- [180] A. Saravanan, S. Karishma, S. Jeevanantham, S. Jeyasri, A.R. Kiruthika, P.S. Kumar, P.R. Yaashikaa, Optimization and modeling of reactive yellow adsorption by surface modified *Delonix regia* seed: Study of nonlinear isotherm and kinetic parameters, *Surfaces and Interfaces.* 20 (2020) 100520. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100520>.
- [181] K.C. Bedin, I.P.A.F. Souza, A.L. Cazetta, L. Spessato, A. Ronix, V.C. Almeida, CO₂-spherical activated carbon as a new adsorbent for Methylene Blue removal: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies, *J. Mol. Liq.* 269 (2018) 132–139. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.08.020>.
- [182] N. Harada, J. ichi Nakamura, H. Uyama, Single-step fabrication and environmental applications of activated carbon-containing porous cellulose beads, *React. Funct. Polym.* 160 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2021.104830>.
- [183] Ö. Gerçel, A. Özcan, A.S. Özcan, H.F. Gerçel, Preparation of activated carbon from a renewable bio-plant of *Euphorbia rigida* by H₂ SO₄ activation and its adsorption behavior in aqueous solutions, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 4843–4852. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.10.053>.
- [184] M.E. Peñafiel, J.M. Matesanz, E. Vanegas, D. Bermejo, R. Mosteo, M.P. Ormad, Comparative adsorption of ciprofloxacin on sugarcane bagasse from Ecuador and on commercial powdered activated carbon, *Sci. Total Environ.* 750 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141498>.
- [185] A. Nasrullah, A.H. Bhat, A. Naeem, M.H. Isa, M. Danish, High surface area mesoporous activated carbon-alginate beads for efficient removal of methylene blue, *Int. J. Biol. Macromol.* 107 (2018) 1792–1799. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.10.045>.
- [186] I. Barrak, I. Ayouch, Z. Kassab, M. El Achaby, A. Barhoun, K. Draoui, Sodium alginate encapsulated Moroccan clay as eco-friendly and efficient adsorbent for copper ions from aqueous medium, *Mater. Today Proc.* 51 (2022) 2040–2046. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.07.392>.
- [187] N. Talreja, S.H. Jung, L.T.H. Yen, T.Y. Kim, Phenol-formaldehyde-resin-based activated carbons with controlled pore size distribution for high-performance supercapacitors, *Chem. Eng. J.* 379 (2020) 122332. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122332>.
- [188] M. Fayazi, M. Ghanei-Motlagh, Enhanced performance of adsorptive removal of dibenzothiophene from model fuel over copper(II)-alginate beads containing polyethyleneterephthalate derived activated carbon, *J. Colloid Interface Sci.* 604 (2021) 517–525. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.07.035>.
- [189] S. Ravulapalli, K. Ravindhranath, Removal of lead (II) from wastewater using active carbon of *Caryota urens* seeds and its embedded calcium alginate beads as adsorbents, *J. Environ. Chem. Eng.* 6 (2018) 4298–4309. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.06.033>.
- [190] J. Chen, J. Ouyang, X. Cai, X. Xing, L. Zhou, Z. Liu, D. Cai, Removal of ciprofloxacin from water by millimeter-sized sodium alginate/H₃PO₄ activated corncob-based biochar composite beads, *Sep. Purif. Technol.* 276 (2021) 119371. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119371>.

- [191] C.S.P. Madeira, D.G. Zavarize, G.E.G. Vieira, Optimized adsorption onto biosolids- based activated carbon for tartrazine removal from wastewater, (2019) 417–427. <https://doi.org/10.1002/wer.1039>.
- [192] I.A. Mohammed, Box – Behnken Design for Optimizing the Synthesis Condition and Adsorption Capability of Covalently Crosslinked Chitosan / coal Fly Ash Composite, 2021.
- [193] S. Gholamiyan, M. Hamzehloo, A. Farrokhnia, RSM optimized adsorptive removal of erythromycin using magnetic activated carbon: Adsorption isotherm, kinetic modeling and thermodynamic studies, *Sustain. Chem. Pharm.* 17 (2020) 100309. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2020.100309>.
- [194] N. Somsesta, V. Sricharoenchaikul, D. Aht-Ong, Adsorption removal of methylene blue onto activated carbon/cellulose biocomposite films: Equilibrium and kinetic studies, *Mater. Chem. Phys.* 240 (2020) 122221. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122221>.
- [195] N.M. Mahmoodi, B. Hayati, M. Arami, Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies of ternary system dye removal using a biopolymer, *Ind. Crops Prod.* 35 (2012) 295–301. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2011.07.015>.
- [196] Z. Isik, M. Saleh, N. Dizge, Adsorption studies of ammonia and phosphate ions onto calcium alginate beads, *Surfaces and Interfaces.* 26 (2021) 101330. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.101330>.
- [197] A. Melliti, J. Kheriji, H. Bessaies, B. Hamrouni, Boron removal from water by adsorption onto activated carbon prepared from palm bark: Kinetic, isotherms, optimisation and breakthrough curves modeling, *Water Sci. Technol.* 81 (2020) 321–332. <https://doi.org/10.2166/wst.2020.107>.
- [198] N. Fayoud, S.A. Younssi, S. Tahiri, A. Albizane, Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de bleu de méthylène sur les cendres de bois (Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of methylene blue on wood ashes), *Environ. Sci.* 6 (2015) 3295–3306.
- [199] B.K. Nandi, A. Goswami, M.K. Purkait, Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin, *J. Hazard. Mater.* 161 (2009) 387–395. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.03.110>.
- [200] I.I. Salame, T.J. Bandosz, Role of surface chemistry in adsorption of phenol on activated carbons, *J. Colloid Interface Sci.* 264 (2003) 307–312. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(03\)00420-X](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0021-9797(03)00420-X).
- [201] O. Amrhar, A. Berisha, L. El Gana, H. Nassali, M. S. Elyoubi, Removal of methylene blue dye by adsorption onto Natural Muscovite Clay: experimental, theoretical and computational investigation, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 00 (2021) 1–26. <https://doi.org/10.1080/03067319.2021.1897119>.
- [202] V. Mehmeti, J. Halili, A. Berisha, Which is better for Lindane pesticide adsorption, graphene or graphene oxide? An experimental and DFT study, *J. Mol. Liq.* 347 (2022) 118345. <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2021.118345>.
- [203] A. Molhi, R. Hsissou, M. Damej, A. Berisha, M. Bamaarouf, M. Seydou, M. Benmessaoud, S. El Hajjaji, Performance of two epoxy compounds against corrosion of C38 steel in 1 M HCl: Electrochemical, thermodynamic and theoretical assessment, *Int. J. Corros. Scale Inhib.* 10 (2021) 812–837. <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2021-10-2-21>.
- [204] A. Molhi, R. Hsissou, M. Damej, A. Berisha, V. Thaçi, A. Belafhaili, M. Benmessaoud, N. Labjar, S. El Hajjaji, Contribution to the corrosion inhibition of C38 steel in 1 M hydrochloric acid medium by a new epoxy resin PGEPPP, *Int. J. Corros. Scale Inhib.* 10 (2021) 399–418.
- [205] M. El Faydy, H. About, I. Warad, Y. Kerroum, A. Berisha, F. Podvorica, F. Bentiss, G. Kaichouh, B. Lakhrissi, A. Zarrouk, Insight into the corrosion inhibition of new bis-quinolin-8-ols derivatives as highly efficient inhibitors for C35E steel in 0.5 M H₂SO₄, *J. Mol. Liq.* 342 (2021) 117333. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117333>.

- [206] A. Berisha, Interactions between the aryldiazonium cations and graphene oxide: A DFT study, *J. Chem.* 2019 (2019). <https://doi.org/10.1155/2019/5126071>.
- [207] N. Hasani, T. Selimi, A. Mele, V. Thaçi, J. Halili, A. Berisha, M. Sadiku, Theoretical, Equilibrium, Kinetics and Thermodynamic Investigations of Methylene Blue Adsorption onto Lignite Coal, *Mol.* 2022, Vol. 27, Page 1856. 27 (2022) 1856. <https://doi.org/10.3390/MOLECULES27061856>.
- [208] J. El Gaayda, F. Ezzahra Titchou, R. Oukhrib, I. Karmal, H. Abou Oualid, A. Berisha, H. Zazou, C. Swanson, M. Hamdani, R. Ait Akbour, Removal of cationic dye from coloured water by adsorption onto hematite-humic acid composite: Experimental and theoretical studies, *Sep. Purif. Technol.* 288 (2022) 120607. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2022.120607>.
- [209] X.N. Pham, D.T. Pham, H.S. Ngo, M.B. Nguyen, H. V. Doan, Characterization and application of C–TiO₂ doped cellulose acetate nanocomposite film for removal of Reactive Red-195, *Chem. Eng. Commun.* 208 (2021) 304–317. <https://doi.org/10.1080/00986445.2020.1712375>.
- [210] R. Djellabi, B. Yang, H.M. Adeel Sharif, J. Zhang, J. Ali, X. Zhao, Sustainable and easy recoverable magnetic TiO₂-Lignocellulosic Biomass@Fe₃O₄ for solar photocatalytic water remediation, *J. Clean. Prod.* 233 (2019) 841–847. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.06.125>.
- [211] Y. Fan, X. Qin, Y. Zhai, Z. Huang, Z. Wu, M. Tan, J. Deng, Y. Zhu, H. Li, Decarboxylation of lauric acids to long-chain alkenes via novel biochar-based photocatalysis under ambient conditions, *Biomass and Bioenergy.* 167 (2022) 106649. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2022.106649>.
- [212] E.M. El Mouchtari, L. El Mersly, O. Jhabli, H. Anane, A. Piram, S. Briche, P. Wong-Wah-Chung, S. Rafqah, Hydrothermal synthesis of 3D cauliflower anatase TiO₂ and bio sourced activated carbon: adsorption and photocatalytic activity in real water matrices, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 00 (2022) 1–16. <https://doi.org/10.1080/03067319.2022.2118586>.
- [213] A. khalidi-idrissi, A. Madinzi, A. Anouzla, A. Pala, L. Mouhir, Y. Kadmi, S. Souabi, Recent advances in the biological treatment of wastewater rich in emerging pollutants produced by pharmaceutical industrial discharges, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* (2023). <https://doi.org/10.1007/s13762-023-04867-z>.
- [214] Muna Shueai Abdullah yahya, Traitement de la pollution organique en milieu aqueux par le Procédé électrochimique d’oxydation avancé “Électro-Fenton”. Application à la minéralisation des antibiotiques fluoroquinolones, 212 (2016).
- [215] S. Yahiat, F. Fourcade, S. Brosillon, A. Amrane, Removal of antibiotics by an integrated process coupling photocatalysis and biological treatment - Case of tetracycline and tylosin, *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 65 (2011) 997–1003. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2011.07.009>.
- [216] M. Moradi, F. Ghanbari, M. Manshouri, K.A. Angali, Photocatalytic degradation of azo dye using nano-ZrO₂/UV/Persulfate: Response surface modeling and optimization, *Korean J. Chem. Eng.* 33 (2016) 539–546. <https://doi.org/10.1007/s11814-015-0160-5>.
- [217] J.M. Fisher, J.G. Reese, P.J. Pellechia, P.L. Moeller, J.L. Ferry, Role of Fe(III), phosphate, dissolved organic matter, and nitrate during the photodegradation of domoic acid in the marine environment, *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 2200–2205. <https://doi.org/10.1021/es051443b>.
- [218] D. Mansour, F. Fourcade, I. Soutrel, D. Hauchard, N. Bellakhal, A. Amrane, Mineralization of synthetic and industrial pharmaceutical effluent containing trimethoprim by combining electro-Fenton and activated sludge treatment, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 53 (2015) 58–67. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.02.022>.
- [219] D. Andrio, J. Asmura, E. Yenie, K. Putri, Enhancing BOD 5 /COD ratio co-substrate tofu wastewater and cow dung during ozone pretreatment , *MATEC Web Conf.* 276 (2019) 06027. <https://doi.org/10.1051/mateconf/201927606027>.

- [220] N.H. Ince, Ultrasound-assisted advanced oxidation processes for water decontamination, *Ultrason. Sonochem.* 40 (2018) 97–103. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.04.009>.
- [221] A. Elhorri, M. Zouaoui Rabah, C. Redouane, Theoretical study of the azo dyes dissociation by advanced oxidation using Fukui indices. DFT calculations, *Comput. Theor. Chem.* 1130 (2018) 98–106. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2018.03.018>.
- [222] P. Ji, S. Wu, W. Fan, Q. Pan, Effect of B₂O₃ Content on Structure and Properties in High Refractive Index BaO-ZnO-TiO₂-SiO₂ Glass System, *Key Eng. Mater.* 938 (2022) 95–100. <https://doi.org/10.4028/p-nj39wt>.
- [223] J.P. Parneix, *Physique des Composants à Semi-Conducteurs Physique des SemiConducteurs*, (2007) 1–27.
- [224] J.B. L, L' interface semi-conducteur / solution . Cas des semi-conducteurs à densité d' impuretés ionisables élevée . Application à l' oxyde de nickel lithiné LixNi_{1-x}O To cite this version : HAL Id : tel-01069887, (2014).
- [225] Y. Qi, Z. Wang, S. Zhai, S. Jiang, H. Lin, Study of structures and properties of ZnO-Sb₂O₃-P₂O₅-Na₂O glasses, *Mater. Sci. Pol.* 32 (2014) 414–418. <https://doi.org/10.2478/s13536-014-0214-0>.
- [226] Y.S. Kim, W.G. Choi, B.K. Ryu, Effect of ZnO content change on the structure and properties of zinc borophosphate glasses, *Glas. Phys. Chem.* 40 (2014) 408–414. <https://doi.org/10.1134/S1087659614040142>.
- [227] R.O. Omrani, S. Krimi, J.J. Videau, I. Khattech, A. El Jazouli, M. Jemal, Structural and thermochemical study of Na₂O-ZnO-P₂O₅ glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 390 (2014) 5–12. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.02.020>.
- [228] M.V.V.K.S. Prasad, Spectroscopic and Bonding Properties as A Probe in the Symmetry of PbO-P₂O₅-ZnO-V₂O₅ Glass System With Alkali Oxides, *Int. J. Innov. Res. Sci. Eng. Technol.* 04 (2015) 1928–1934. <https://doi.org/10.15680/ijirset.2015.0404017>.
- [229] A.M. Abdelghany, A.H. Hammad, The effect of WO₃ dopant on the structural and optical properties of ZnO-P₂O₅ glass and the effect of gamma irradiation, *J. Mol. Struct.* 1081 (2015) 342–347. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2014.10.055>.
- [230] E. Mansour, G. El-Damrawi, Electrical properties and FTIR spectra of ZnO-PbO-P₂O₅ glasses, *Phys. B Condens. Matter.* 405 (2010) 2137–2143. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2010.01.121>.
- [231] J. Holubová, Z. Černošek, E. Černošková, M. Nádvorník, Spectroscopic studies of zinc manganese metaphosphate glasses, *Phys. Chem. Glas. Eur. J. Glas. Sci. Technol. Part B.* 57 (2016) 187–192. <https://doi.org/10.13036/17533562.57.4.075>.
- [232] U.B. Chanshetti, P.S. Bhale, Preparation and studies of TMI ion doped Na-Borophosphate Glasses Preparation and studies of TMI ion doped Na-Borophosphate Glasses, (2014).
- [233] S. Singh, S. Rawat, R. Patidar, S.L. Lo, Development of Bi₂WO₆ and Bi₂O₃-ZnO heterostructure for enhanced photocatalytic mineralization of Bisphenol A, *Water Sci. Technol.* 86 (2022) 3248–3263. <https://doi.org/10.2166/wst.2022.402>.
- [234] I. Haji, M. Khachani, L. Rachidi, B. Kers, H. Chakchak, A. Bellaouchou, I. Warad, A. Guessous, A.E.L. Hourch, A. Zarrouk, G. Kaichouh, Hybrid bio-activated sludge-electro-Fenton system for a sustainable removal of cefuroxime sodium antibiotic in aqueous medium: optimization, biodegradability improvement and mechanism, *Nanotechnol. Environ. Eng.* (2023). <https://doi.org/10.1007/s41204-023-00339-4>.