



UNIVERSITE
Abdelhamid Ibn Badis
MOSTAGANEM

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

جامعة عبد الحميد بن باديس مستغانم

UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS MOSTAGANEM

THESE DE DOCTORAT LMD 3ème Cycle (Doctorat LMD)

DOMAINE : Sciences de la matière

Département : Chimie

Spécialité : Valorisation des matériaux

THEME



**Elaboration et caractérisation d'un
matériau hybride pour le traitement des
eaux usées**



Présentée par : **Mme BENKHEMKHEM Kawther Nesrine**

Devant le jury : Le 02 juillet 2024

Président :	Pr. Ahmed BELHAKEM	Université de Mostaganem
Examineur :	Pr. Noureddine GHALI	Université de Saida
Examineur :	M.C.A. Salima ATTOUTI	Université de Mostaganem
Directeur de thèse :	Pr. Fadela NEMCHI	Université de Mostaganem
Co-directeur de thèse :	M.C.A. Sarra BOURAHLA	Université de Mostaganem

Année universitaire 2023-2024

Remerciements



Je tiens humblement à débiter en mentionnant que le modeste travail présenté dans cette thèse de doctorat a été réalisé au sein du laboratoire de recherche : Structure, Elaboration et Application des Matériaux Moléculaires (SEA2M) de l'université Abdelhamid Ibn Badis, Mostaganem.

Tout d'abord, je tiens à témoigner ma profonde gratitude envers le bon Dieu pour avoir guidé mes pas tout au long de ce parcours doctoral. Sa grâce infinie m'a constamment inspiré et m'a donné la force de persévérer face aux défis.

Un hommage particulier est dédié à Pr. Fadela NEMCHI, directrice du Laboratoire de Structure, Elaboration et Application des Matériaux Moléculaires (SEA2M) et directrice de ma thèse, dont la guidance éclairée, l'engagement indéfectible et le soutien précieux ont été des piliers essentiels de mon cheminement académique. Sa présence et son dévouement ont été une source constante d'inspiration et ont largement contribué à la qualité et à la réussite de ce travail de recherche. Je tiens également à exprimer toute ma reconnaissance envers Madame Sarra BOURAHLA, co-directrice de thèse, M.C.A à l'Université de Mostaganem, dont les conseils avisés, l'expertise inestimable et le soutien sans faille ont été d'une importance capitale dans l'accomplissement de ce projet ambitieux. Son dévouement et son engagement ont été une source d'inspiration et ont grandement contribué à mon parcours académique. Je tiens également à exprimer toute ma reconnaissance à Pr. Mostefa BELHAKEM, chef d'équipe, pour son leadership exceptionnel, son soutien et son dévouement tout au long de ce projet.

Je souhaite également exprimer ma reconnaissance envers Pr. Ahmed BELHAKEM, président du jury et professeur à l'Université de Mostaganem, pour son rôle essentiel dans la supervision de cette soutenance et pour sa contribution à l'évaluation de ma thèse.

À Pr. Noureddine GHALI de l'Université de Saida et à Dr. Salima ATTOUTI de l'Université de Mostaganem, examinateurs attentifs et éclairés, je suis profondément reconnaissant pour leur engagement infaillible, leurs critiques constructives et leur expertise, qui ont contribué de manière significative à l'épanouissement de ma recherche.

Je souhaite également exprimer mes remerciements à Monsieur Mounir SEKMECHE, M.C.A à l'Université d'Adrar, ainsi qu'à Messieurs Abdelghani BOUCHAMA et Fouad MEKHALEF BENHAFSA, du Centre de Recherche CRAPC. Un remerciement particulier est également adressé à Madame Hasnia TAHRA, ingénieure de laboratoire de recherche SEA2M, pour son assistance technique précieuse et son dévouement constant à la réalisation de cette thèse.

De même, je suis profondément reconnaissante envers Madame Touatia RAHMANI, Monsieur Ahmed GHERIBI et Monsieur Touati BOUAZA, ingénieurs de laboratoire de pédagogie. Je ne saurais oublier de remercier également Monsieur Tekkouk ADDABENATTIA, chef du département des sciences de la matière, pour leur soutien intégral tout au long de mon parcours doctoral. Leur présence bienveillante et leur disponibilité ont été des atouts précieux, contribuant à rendre mon expérience de recherche plus enrichissante.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers Madame Halima DELALI, Madame Meriem MANSOUR HAFIFI et Madame Hanane BELAYACHI pour leur assistance précieuse tout au long de mon parcours académique. Leurs conseils avisés ont été d'une aide inestimable.

Je souhaite également remercier tous les membres du laboratoire de recherche pour leur collaboration, leur soutien et leur camaraderie qui ont été valeureux tout au long de ce projet.

Enfin, je tiens à exprimer ma reconnaissance envers tous les membres de la faculté des sciences exactes et de l'informatique pour leur engagement envers l'excellence académique et leur contribution à mon développement professionnel.

Ce travail de recherche n'aurait pas été possible sans l'intervention divine et l'aide inappréciable de chaque personne mentionnée. Je vous suis profondément reconnaissant.

Avec mes plus sincères remerciements,

BENKHEMKHEM Kawther Nesrine



Dédicace



À mes chers parents ;

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers vous deux pour votre amour inconditionnel et votre soutien indéfectible tout au long de ce parcours académique. Votre encouragement constant a été ma source d'inspiration principale. Vos sacrifices et votre confiance en moi ont été une source inépuisable de motivation. Ce travail de recherche est dédié à vous deux, en reconnaissance de tout ce que vous avez fait pour moi.

À mon époux bien-aimé ;

À toi Mokhtar, mon compagnon de vie et mon soutien le plus précieux, je dédie ce travail avec tout mon amour et ma reconnaissance. Ton soutien inébranlable, ta compréhension et ton encouragement ont été mes plus grands atouts. Ce travail est aussi le tien, car tu as été ma force et mon inspiration tout au long de cette aventure.

À ma fille, ma lumière de vie ;

À ma merveilleuse fille Sérine, source de joie et de bonheur infinis, je dédie ce travail avec tout mon amour. Ta présence dans ma vie m'a inspiré à poursuivre mes rêves et à travailler dur pour atteindre mes objectifs. Puisses-tu toujours savoir que ce travail est un hommage à notre lien éternel et à l'amour que nous partageons.

À mes beaux-parents,

Je vous adresse mes plus sincères remerciements pour votre soutien inconditionnel et votre bienveillance. Ce travail est dédié à vous deux, en reconnaissance de tout ce que vous avez fait pour moi. Votre présence dans ma vie est une bénédiction dont je suis profondément reconnaissant.

À mes frères et sœurs chéris ;

Alaaeddine, Abderrahmane, Abdeldjalil, Aya et Fatima

À chacun de vous, mes précieux frères et sœurs, je dédie ce travail avec gratitude et affection. Votre soutien constant, vos encouragements sincères et votre présence toujours présente ont enrichi mon parcours académique. Que cette dédicace témoigne de mon amour fraternel et de ma reconnaissance pour tout ce que nous avons partagé ensemble.

À mes belles-sœurs bienveillantes

À vous, mes belles-sœurs, je dédie ce travail avec reconnaissance pour votre soutien et votre amitié. Vos encouragements et votre présence ont été précieux pour moi. Que cette dédicace témoigne de mon appréciation pour tout ce que vous avez apporté dans ma vie.

À ma chère grand-mère,

Bien que tu ne sois plus physiquement parmi nous, ton esprit et ton amour continuent de briller dans nos cœurs. Je dédie ce travail à ta mémoire, en reconnaissance de tout ce que tu as représenté pour moi. Ton soutien toujours présent, ta sagesse et ton affection ont été des sources d'inspiration tout au long de ma vie.

À la famille Benkhemkhem et la famille Esselma, mes grands-parents, mes oncles et mes tantes, ainsi qu'à tous les cousins et cousines, à mes amies. Votre présence dans ma vie a été une bénédiction.

Que cette dédicace soit le témoignage de mon amour et de ma gratitude éternelle envers chacun de vous.

BENKHEMKHEM Kawther Nesrine





Résumé



المخلص :

هذه الأطروحة تدخل في اطار السياق العام للحفاظ على المياه من خلال طرق معالجة المياه. تم استخدام ثلاث مواد مصنعة في هذه الدراسة. خُصص الجزء الأول من هذا العمل لبروتوكول تصنيع وتحديد الخصائص الفيزيوكيميائية للمواد الثلاث: الكربون المنشط المحضر من مخلفات العنب كمادة اولية و المنشط بحمض الفوسفوريك (40 %) متبوعاً بعلاج حراري (650 درجة مئوية، 2 ساعات)، ومحفز أخضر مشتق من الطين الطبيعي، المعروف باسم Maghnite-H^+ ، كما قمنا بتصنيع مادة هجينة (Hybride). وكانت التقنيات المستخدمة لتحديد خصائصها هي : IRTF ، DRX ، MEB و BET ، لقد مكّنت هذه التقنيات من تحديد الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمواد وهاكلها، بالإضافة الى تأكيد عملية تصنيع الهجين (Hybride). زيادة على ذلك، تم تعيين قيمة طاقة الفجوة لمادة Maghnite-H^+ باعتماد طريقة Tauc و التي قدرت بقيمة 3.51 فولت.

يتناول الجزء التالي من هذا البحث تطبيق المواد التي تم تصنيعها في معالجة المياه. ونركز بشكل خاص على أدائها في عمليتين هما: الادمصاص والتحلل بالموجات فوق الصوتية. تركز هذه الدراسة على التخلص من المادة الملوثة 2-Mercaptobenzothiazole (MBT). وقد أظهرت المواد الثلاث التي تم تطويرها كفاءة ملحوظة في عملية الادمصاص، خاصة الكربون المنشط والهجين، مما مكن من التخلص التام تقريباً من الملوث ، وكل ذلك تم تزامنا مع دراسة العوامل المؤثرة. أدى استخدام النمذجة الخطية وغير الخطية، بالإضافة إلى حساب دوال الخطأ، إلى تفسير دقيق لما يسمى ب :

Isotherme d'adsorption. بالإضافة إلى ذلك، اتبعت جميع المواد الثلاث النموذج الكيميائي الحركي من الدرجة الثانية (cinétique pseudo-second ordre).

في سياق المعالجة بالموجات فوق الصوتية مقرونة بالمحفز، أجريت دراسة مقارنة بين TiO_2 - و Maghnite-H^+ .anatase بغرض تأكيد فعالية المحفز المُصنَّع لدينا. أظهر الأخير معدل تحلل بنسبة 94%. وفي وقت لاحق، تمت دراسة عملية المعالجة بالموجات فوق صوتية في وجود الهجين (Hybride)، مما أدى إلى تحسن في نسبة عملية التحلل. تمت دراسة تأثير العوامل المؤثرة مثل جرعة المحفز ، تركيز الملوث وعامل اضافة بيروكسيد الهيدروجين H_2O_2 . اتبعت الحركية الكيميائية لتحلل المادتين المركبتين نموذج BMG. وبالإضافة إلى ذلك، تم رصد نتائج هذا الاخير بعد 120 دقيقة عن طريق التحليل بالأشعة UV-Vis وتأكيداها عن طريق تحليل DCO ،معايرة شوارد الكبريتات ومعايرة شوارد النترات.

الكلمات المفتاحية : 2-Mercaptobenzothiazole ، الكربون المنشط ، Maghnite-H^+ ، الهجين (Hybride) ، الادمصاص ، الموجات فوق صوتية مقرونة بالمحفز .

Résumé

Cette thèse s'inscrit dans le contexte global de la préservation des eaux grâce à des méthodes de traitement des eaux. Dans cette étude, trois matériaux synthétisés ont été employés. La première partie de ce travail est dédiée à l'élaboration et la caractérisation des trois matériaux : le charbon actif synthétisé à partir du marc de raisin, activé par acide phosphorique (40 %) suivit d'une pyrolyse (650 °C, 2 heures), un catalyseur vert dérivé d'argile naturelle, connu sous le nom de Maghnite-H⁺, et un matériau Hybride. Les techniques utilisées pour les caractériser sont : l'IRTF, DRX, MEB et BET. Ces dernières ont permis une identification physicochimique des matériaux et de leurs structures, tout en confirmant le procédé de fabrication de l'hybride. Par ailleurs, la bande interdite de la Maghnite-H⁺ a été attribuée par la méthode de Tauc avec une valeur de 3.51 eV.

La partie suivante de cette recherche se penche sur l'application des matériaux synthétisés dans le traitement des eaux. Nous nous concentrons particulièrement sur leurs performances dans deux processus : l'adsorption et la sonocatalyse. Cette étude se focalise sur l'élimination du 2-Mercaptobenzothiazole (MBT). Les trois matériaux élaborés ont démontré une efficacité remarquable dans le processus d'adsorption, en particulier le charbon actif et l'hybride, qui ont permis une élimination presque totale du polluant, tout en optimisant les paramètres influençant. L'utilisation de modélisations linéaires et non linéaires, ainsi que le calcul des fonctions d'erreur, ont conduit à une interprétation précise des isothermes d'adsorption. De plus, les trois matériaux ont suivi le modèle cinétique de second ordre.

Dans le cadre de traitement sonocatalytique, une étude comparative entre la Maghnite-H⁺ et le TiO₂-anatase a été menée pour confirmer l'efficacité de notre catalyseur synthétisé. Cette dernière a démontré un taux de dégradation de 94 %. Par la suite, le procédé sonocatalytique a été exploré en présence de l'hybride, ce qui a entraîné une amélioration du procédé de décomposition. On a étudié l'influence des paramètres tels que : la dose du catalyseur, la concentration du polluant et l'ajout du H₂O₂. La cinétique de dégradation des deux matériaux synthétisés suit le modèle de Behnajady-Modirshahla-Ghanbery. En outre, les résultats de dégradation après 120 minutes ont été suivis par une analyse UV-visible et confirmés par l'analyse de la DCO (Demande Chimique en Oxygène) ainsi que le dosage des sulfates et des nitrates.

Mots clés : 2-Mercaptobenzothiazole, charbon actif, Maghnite-H⁺, Hybride, adsorption, sonocatalyse.

Abstract

This thesis is relevant to the global context of water conservation through water treatment methods. Three synthesized materials were used in this study. The first part of this work is dedicated to the development and characterization of the three materials: activated carbon synthesized from grape marc, activated by phosphoric acid (40%) followed by pyrolysis (650°C, 2 hours), a green catalyst derived from natural clay, known as Maghnite-H⁺, and a Hybrid material. The techniques used to characterize these compounds were FTIR, XRD, SEM and BET. These provided a physicochemical identification of the materials and their structure, and also confirmed the Hybrid manufacturing process. Moreover, the band gap of Maghnite-H⁺ was assigned by the Tauc method with a value of 3.51 eV.

The subsequent part of this research focuses on the application of the synthesized materials in water treatment. We particularly focus on their efficiency in two processes: adsorption and sonocatalysis. This study specifically targets the removal of 2-Mercaptobenzothiazol (MBT). The three developed materials demonstrated remarkable efficiency in the adsorption process, especially activated carbon and the hybrid, which allowed for nearly total pollutant removal, while optimizing influencing parameters. The use of linear and non-linear modeling, as well as error function calculation, led to a precise interpretation of adsorption isotherms. Additionally, all three materials followed the second-order kinetic model.

In the context of sonocatalytic treatment, a comparative study between Maghnite-H⁺ and TiO₂-anatase was carried out to confirm the effectiveness of our synthesized catalyst. The latter demonstrated a degradation rate of 94%. Afterwards, the sonocatalytic process was explored in the presence of the Hybrid, which led to an improvement in the decomposition process.

The influence of parameters such as catalyst dosage, pollutant concentration, and addition of H₂O₂ was studied. The degradation kinetics of the two synthesized materials followed the Behnajady-Modirshahla-Ghanbery model. Furthermore, degradation results after 120 minutes were monitored by UV-visible analysis and confirmed by COD (Chemical Oxygen Demand) analysis as well as the measurement of sulfates and nitrates.

Key words: 2-Mercaptobenzothiazol, activated carbon, Maghnite-H⁺, Hybrid, adsorption, sonocatalysis.



**Listes : des tableaux,
figures et abréviations**



Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
Chapitre I		
Tableau II.1.	Les propriétés de la porosité d'un charbon actif (Classification IUPAC)	9
Chapitre III		
Tableau III.1.	Les substances chimiques employées durant cette étude.....	59
Tableau III.2.	Paramètres nécessaires à l'élaboration de la courbe d'étalonnage des sulfates.....	74
Tableau III.3.	Paramètres requis pour générer la courbe d'étalonnage des nitrates.....	76
Chapitre IV		
Tableau IV.1.	Les paramètres structuraux de la Maghnite-H ⁺	83
Tableau IV.2.	Surface BET et caractéristiques des pores de GMAC-650, Maghnite-H ⁺ et Hybride.....	86
Tableau IV.3.	Les paramètres structuraux de TiO ₂ -anatase.....	95
Tableau IV.4.	Paramètres thermodynamiques.....	104
Tableau IV.5.	Paramètres cinétiques pour l'adsorption de MBT sur le GMAC-650, la Maghnite-H ⁺ et l'hybride.....	107
Tableau IV.6.	Valeurs des paramètres et fonctions d'erreur des isothermes obtenues pour la régression linéaire.....	114
Tableau IV.7.	Valeurs des paramètres et des fonctions d'erreur des isothermes obtenues pour la régression non linéaire.....	119
Tableau IV.8.	Comparaison entre les modèles d'isothermes linéaires et non linéaires de Langmuir et de Freundlich.....	122
Tableau IV.9.	La structure proposée à chaque longueur d'onde en fonction du temps.....	137

Liste des tableaux

Tableau IV.10. Paramètres cinétiques des trois modèles : 1^{er} ordre, 2nd ordre et BMG pour la sonodégradation du MBT dans la présence de Maghnite-H⁺ et Hybride. [Maghnite-H⁺] =3 g.L⁻¹, [Hybride] = 2 g.L⁻¹, T= 25°C, F= 40kHz, P_w=120 W.....**140**

Tableau IV.11. Analyse DCO avant et après traitement sonocatalytique. [Maghnite-H⁺] =3 g.L⁻¹, [Hybride] = 2 g.L⁻¹, T= 25°C, F= 40kHz, P_w=120 W.....**144**

Liste des figures

Figure	Titre	Page
Chapitre I		
Figure I.1.	Fabrication du charbon actif.....	9
Figure I.2.	La porosité de charbon actif.....	10
Figure I.3.	Formes de charbon actif.....	11
Figure I.4.	Structure générale des argiles.....	12
Figure I.5.	Structure de base des benzothiazoles.....	15
Figure I.6.	Structure chimique du 2-Mercaptobenzothiazole.....	16
Chapitre II		
Figure II.1.	Phénomène d'adsorption.....	31
Figure II.2.	Classification des isothermes.....	35
Figure II.3.	Différents procédés d'oxydation avancée.....	42
Figure II.4.	Mécanisme de dégradation par sonocatalyse.....	48
Chapitre III		
Figure III.1.	Schéma du processus de synthèse du charbon actif « GMAC-650 ».....	61
Figure III.2.	Schéma du processus d'élaboration du matériau Hybride.....	62
Figure III.3.	Spectromètre Shimadzu IR-Prestige 21.....	63
Figure III.4.	Diffractomètre DRX MiniFlex 600.....	65
Figure III.5.	L'analyseur ASAP 2020 de Micromeritics.....	66
Figure III.6.	Thermo Scientific Apreo 2.....	67
Figure III.7.	Spectrophotomètre de la série Shimadzu UV-1280.....	68

Liste des figures

Figure III.8. Spectrophotomètre optique SPECORD 210 PLUS.....	68
Figure III.9. Spectre UV-Visible du MBT en solution aqueuse.....	69
Figure III.10. Courbe d'étalonnage de MBT.....	69
Figure III.11. Bains "Ultrasons-HD", J.P SELECTA Espagne.....	72
Figure III.12. Illustration schématique du processus de dégradation sonocatalytique du 2-Mercaptobenzothiazole.....	72
Figure III.13. Courbe d'étalonnage des ions sulfates à 650 nm.....	75
Figure III.14. Courbe d'étalonnage des nitrates à 415 nm.....	77

Chapitre IV

Figure IV.1. Analyse IRTF pour les trois matériaux synthétisés.....	82
Figure IV.2. Diffractions des rayons X des matériaux synthétisés.....	84
Figure IV.3. Structure de la Maghnite-H ⁺	85
Figure IV.4. L'isotherme d'adsorption/désorption de N ₂ à 77 K de (a) GMAC-650, (b) Maghnite-H ⁺ et (c) Hybride.....	87
Figure IV.5. La distribution de la taille des pores de (a) GMAC-650, (b) Maghnite-H ⁺ et (c) Hybride.....	88
Figure IV.6. Images obtenues par microscopie électronique à balayage. (a) GMAC-650, (b) Maghnite-H ⁺ et (c) Hybride.....	90
Figure IV.7. (a) Spectre UV-visible et (b) énergie de bande interdite calculée par la méthode Tauc pour la Maghnite-H ⁺	92
Figure IV.8. Point de charge zéro (pH _{pcz}) du (a) GMAC-650, (b) Maghnite-H ⁺ et (c) Hybride...	93
Figure IV.9. Spectre FTIR du TiO ₂ -anatase.....	94
Figure IV.10. Les diagrammes de diffraction des rayons X (DRX) de TiO ₂ -anatase.....	95
Figure IV.11. La structure cristallographique du TiO ₂ -anatase.....	96

Liste des figures

- Figure IV.12.** Effet du temps de contact sur l'absorption du MBT. ($[GMAC-650] = [Maghnite-H^+] = [Hybride] = 1 \text{ g.L}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, pH de la solution).....**97**
- Figure IV.13.** Effet de la dose des adsorbants sur l'adsorption du MBT. (Temps $GMAC-650 = 120 \text{ min}$, temps $Maghnite-H^+$ et $Hybride = 60 \text{ min}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, pH de la solution).....**99**
- Figure IV.14.** Effet du pH de la solution. ($[GMAC-650] = [Hybride] = 0.8 \text{ g.L}^{-1}$, $[Maghnite-H^+] = 1 \text{ g.L}^{-1}$, temps $GMAC-650 = 120 \text{ min}$, temps $Maghnite-H^+$ et $Hybride = 60 \text{ min}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, pH de la solution).....**101**
- Figure IV.15.** Effet de la température. ($[GMAC-650] = [Hybride] = 0.8 \text{ g.L}^{-1}$, $[Maghnite-H^+] = 1 \text{ g.L}^{-1}$, temps $GMAC-650 = 120 \text{ min}$, temps $Maghnite-H^+$ et $Hybride = 60 \text{ min}$. pH en présence de $GMAC-650$ et $Hybride = 8.0$, pH en présence de $Maghnite-H^+ = 10.0$).....**103**
- Figure IV.16.** Variation du $\ln K_d$ en fonction de $(1/T) * 0.001$ pour l'adsorption de MBT.....**105**
- Figure IV.17.** Traçage du modèle cinétique pseudo 1^{er} ordre.....**108**
- Figure IV.18.** Traçage du modèle cinétique pseudo 2nd ordre.....**109**
- Figure IV.19.** Isothermes d'adsorption de MBT sur les adsorbants synthétisés.....**111**
- Figure IV.20.** Isotherme linéaire de Langmuir I (A), Langmuir II (B), Langmuir III (C) et forme linéaire de l'isotherme de Freundlich (D) pour l'adsorption du MBT sur $GMAC-650$**115**
- Figure IV.21.** Isotherme linéaire de Langmuir I (A), Langmuir II (B), Langmuir III (C) et forme linéaire de l'isotherme de Freundlich (D) de l'adsorption du MBT sur la $Maghnite-H^+$**116**
- Figure IV.22.** Isotherme linéaire de Langmuir I (A), Langmuir II (B), Langmuir III (C) et forme linéaire de l'isotherme de Freundlich (D) de l'adsorption du MBT sur l'hybride.....**117**
- Figure IV.23.** Régressions non linéaires des isothermes de Langmuir et de Freundlich.....**120**
- Figure IV.24.** Spectre de UV-Visible de solution aqueuse durant le procédé US, $[MBT] = (a) 10 \text{ mg.L}^{-1}$, (b) 15 mg.L^{-1} , (c) 20 mg.L^{-1} . pH du milieu, $F = 40 \text{ KHz}$, $P_w = 120 \text{ W}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$**124**
- Figure IV.25.** Effet de la dose de $Maghnite-H^+$ (a) et de TiO_2 -anatase (b) sur la dégradation sonocatalytique de MBT. $F = 40 \text{ kHz}$, $P_w = 120 \text{ W}$, $[MBT] = 100 \text{ mg.L}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$**126**

Figure IV.26. Effet de la concentration de MBT sur sa dégradation sonocatalytique par Maghnite-H⁺ (a) et TiO₂-anatase (b). F = 40 kHz, P_w=120 W, [Maghnite-H⁺] = 3 g.L⁻¹, [TiO₂-anatase] = 1.2 g. L⁻¹, T = 25 °C.....127

Figure IV.27. Effet de la concentration de H₂O₂ sur la dégradation sonocatalytique de MBT en présence de Maghnite-H⁺ et de TiO₂-anatase. F= 40 kHz, P_w=120 W, [MBT] = 10 mg. L⁻¹, [Maghnite-H⁺] = 3 g.L⁻¹, [TiO₂-anatase] = 1.2 g. L⁻¹, T = 25 °C.....128

Figure IV.28. Effet de la dose de l'hybride sur la dégradation sonocatalytique du MBT. F = 40 kHz, P_w=120 W, [MBT] = 100 mg. L⁻¹, T = 25°C.....130

Figure IV.29. Effet de la concentration initiale de MBT sur sa dégradation sonocatalytique. F= 40 kHz, P_w=120 W, T = 25 °C, [Hybride] = 2 g.L⁻¹.....131

Figure IV.30. Effet de la concentration de H₂O₂ sur la dégradation sonocatalytique de MBT en présence de l'hybride. F= 40 kHz, P_w=120 W, [MBT] = 10 mg. L⁻¹, [Hybride] = 2 g.L⁻¹, T = 25 °C.....132

Figure IV.31. Bilan comparatif de l'efficacité ultrasonique en absence de catalyseur et on présence de : Maghnite-H⁺, Maghnite-H⁺/H₂O₂, Hybride et Hybride/H₂O₂.....133

Figure IV.32. Les spectres d'absorption UV-Vis du polluant MBT pour différentes durées d'irradiation ultrasonique en présence de Maghnite-H⁺. F= 40 kHz, P_w=120 W, [Maghnite-H⁺] = 3 g.L⁻¹, [MBT] = 10 mg. L⁻¹, T= 25 °C.....135

Figure IV.33. Les spectres d'absorption UV-Vis du polluant MBT pour différentes durées d'irradiation ultrasonique en présence de l'hybride. F= 40 kHz, P_w=120 W, [GMAC-650/Maghnite-H⁺] = 2 g.L⁻¹, [MBT] = 10 mg. L⁻¹, T= 25 °C.....135

Figure IV.34. Mécanisme proposé de la dégradation du MBT en solution aqueuse sous irradiation ultrasonique.....138

Figure IV.35. Modélisation de la cinétique de la sonodégradation du MBT par (a) pseudo-1^{er} ordre, (b)pseudo-2nd ordre et (c) modèle BMG, en présence de la Maghnite-H⁺.....141

| Liste des figures

Figure IV.36. Modélisation de la cinétique de la sonodégradation du MBT par (a) pseudo-1 ^{er} ordre, (b) pseudo-2 nd ordre et (c) modèle BMG, en présence de l'hybride.....	142
Figure IV.37. (a) Evolution de la DCO avec le temps pour la dégradation du MBT par la Maghnite-H ⁺ et Hybride. (b) Le taux de minéralisation.....	144
Figure IV.38. Libération des ions sulfates en présence de : (a) Maghnite-H ⁺ et (b) Hybride.....	146
Figure IV.39. L'évolution de la concentration des nitrates.....	147

Liste des abréviations

IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry

CAG : Charbon actif en granulés

CAP : Charbon actif en poudre

TCMTB : 2-Thiocyanométhylthiobenzothiazole

MBT : 2-Mercaptobenzothiazole

EPI : Équipement de Protection Individuelle

FDS : Fiche de Données de Sécurité

POA : Procédés d'oxydation avancée

Q_e : La quantité de soluté adsorbée à l'équilibre par gramme de solide (mg. g⁻¹)

C_{éq} : La concentration du soluté dans la solution à l'équilibre (mg. L⁻¹)

K_L : La constante de Langmuir liée à l'énergie d'adsorption (L.mg⁻¹)

K_F : La constante de Freundlich liées à la capacité d'adsorption (mg. g⁻¹)

1/n : Une mesure de l'intensité de l'adsorption ou de l'hétérogénéité de la surface

K_a : le coefficient de distribution

ΔG: l'énergie libre (KJ.mol⁻¹)

ΔH: la variation d'enthalpie (KJ.mol⁻¹)

ΔS: la variation d'entropie (KJ.mol⁻¹)

R : la constante des gaz parfaits (8.314 J.mol⁻¹.K⁻¹)

dQ/dt : la vitesse d'adsorption à un moment donné

Q_t : La quantité d'adsorbant adsorbée à l'instant t en (mg. g⁻¹)

Q_{eq} : La quantité d'adsorbant à l'équilibre (mg. g⁻¹)

K₁ : La constante de taux de pseudo-premier ordre

K₂ : La constante de taux de pseudo-deuxième ordre

K_{int} : La constante de vitesse de diffusion intra-articulaire

t : Le temps (min)

SSE : la Somme des Carrés des Erreurs

Liste des abréviations

RMSE: le Root Mean Squared Error

χ^2 : le test du Chi-carré

R²: Coefficient de corrélation

Q_{e(cal)}: la capacité de l'adsorption obtenue à partir du modèle après l'utilisation de 'Origine 8.5'

Q_{e(mean)}: la moyenne des valeurs de Q_{e (exp)}

UV: Ultraviolet

US: Ultrasons

Cat: Catalyseur

BMG: Behnajady-Modirshahla - Ghanbery

GM: Marc de raisin (Grape marc)

GM-H₃PO₄-170: Marc de raisin traité avec l'acide phosphorique à 170 °C

GMAC-650: Charbon actif préparé à base de marc de raisin à la fin de la synthèse (le produit final après la pyrolyse)

Maghnite-H⁺: La maghnite activée avec l'acide sulfurique

IRTF: Infrarouge à Transformée de Fourier

DRX: Diffractomètre à rayons X

d: la distance entre les plans cristallins réfléchissants

θ : l'angle d'incidence des rayons X

λ : la longueur d'onde

D: la taille des cristallites

MEB: Microscope Electronique à Balayage

BET: L'analyse de Brunauer, Emmett et Teller

P/P₀: Pression réduite

pH_{pcz}: Le pH du Point de Charge Nulle

R%: Le pourcentage d'élimination

GMAC-650/Maghnite-H⁺: Hybride

DCO: la Demande Chimique en Oxygène

FWHM: signifie "Full Width at Half Maximum" en anglais, ce qui se traduit en français par "Largeur totale à mi-hauteur"

| Liste des abréviations

Hkl : Les indices de Miller

IRTR : Infrarouge à Transformée de Fourier

F : la Fréquence

P_w : la Puissance

Abs : Absorbance

h⁺ : Lacune positive ou trou

T : La Température



Table des matières



Table des matières

Remerciements.....	i
Dédicace.....	ii
Résumé.....	iii
Liste des tableaux.....	v
Liste des figures.....	iv
Liste des abréviations.....	iiiv
Introduction Générale.....	1
Chapitre I : Synthèse bibliographique sur les matériaux utilisés dans le traitement des eaux et le 2-Mercaptobenzothiazole	6
I.1. Introduction	6
I.2. Le charbon actif	6
I.2.1. Définition	6
I.2.2. Procédés de fabrication.....	7
I.2.2.1. Carbonisation	7
I.2.2.2. Activation	7
I.2.3. Structures	9
I.2.4. Types de charbon actif	10
I.3. Les argiles	11
I.3.1. Définition des argiles	11
I.3.2. Structures des argiles	11
I.3.3. Types d'argiles	12
I.3.4. La Maghnite activée.....	13
I.4. Les matériaux hybrides.....	14
I.5. Les Mercaptans et les Benzothiazoles	14
I.5.1. 2-Mercaptobenzothiazole (MBT)	15
I.5.2. Processus de production du 2-Mercaptobenzothiazole (MBT)	17

I.5.3. Applications du 2-Mercaptobenzothiazole (MBT)	18
I.5.4. Toxicité du 2-Mercaptobenzothiazole.....	19
I.5.4.1. Toxicité pour la santé humaine	19
I.5.4.2. Toxicité pour l'environnement	20
I.5.5. Réglementations sur le 2-Mercaptobenzothiazole	20
I.5.6. Élimination du 2-Mercaptobenzothiazole	21
Références bibliographiques.....	18
Chapitre II : Traitement des eaux par adsorption et sonocatalyse	
II.1. Introduction	29
II.2. Phénomène d'adsorption	30
II.2.1. Types d'adsorption	31
II.2.1.1. Adsorption physique	31
II.2.1.2. Adsorption chimique	32
II.2.2. Mécanisme d'adsorption	33
II.2.3. Isothermes d'adsorption	34
II.2.3.1. Classification des isothermes	34
II.2.3.2. Modélisation des isothermes d'adsorption	35
II.2.3.2.1. Isotherme de Langmuir	35
II.2.3.2.2. Isotherme de Freundlich	36
II.2.4. Paramètres thermodynamiques.....	36
II.2.5. Cinétique d'adsorption	37
II.2.5.1. Les modèles cinétiques d'adsorption	38
II.2.5.1.1. Le modèle de pseudo-premier ordre	39
II.2.5.1.2. Le modèle de pseudo-second ordre	39

II.2.5.1.3. Modèle de diffusion intraparticulaire.....	40
II.2.6. Analyse d'erreur	40
II.2.7. Adsorption sur charbon actif, argiles et matériaux hybrides	41
II.3. Procédé d'élimination catalytique-ultrasonore	41
II.3.1. Procédé ultrasonore	42
II.3.1.1. La sonolyse	42
II.3.1.2. Le phénomène de cavitation	43
II.3.1.3. La sonocatalyse	43
II.3.1.3.1 Principe de la sonocatalyse	44
II.3.1.3.2. Le catalyseur dans la sonocatalyse	44
II.3.1.3.3. Le choix du catalyseur	45
II.3.1.4. La dégradation sonocatalytique des polluants organiques	46
II.3.1.5. Modèles cinétiques de la sonodégradation	48
Références bibliographiques	50
Chapitre III : Procédure expérimentale <hr/>	
III.1. Introduction	58
III.2. Produits chimiques	58
III.3. Le choix du polluant « 2-Mecapobenzothiazole »	59
III.4. Synthèses des matériaux	59
III.4.1. Synthèse du charbon actif	60
III.4.2. Synthèse du Catalyseur « Maghnite-H ⁺ »	61
III.4.3. Synthèse du matériau « Hybride »	61
III.5. Caractérisation des matériaux	62

III.5.1. Analyse Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF)	63
III.5.2. Analyse des spectres de diffraction des rayons X (DRX)	63
III.5.3. L'analyse de Brunauer-Emmett-Teller (BET)	65
III.5.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)	66
III.5.5. Spectrophotomètre UV-Visible	67
III.5.6. Le Point de Charge Nulle (PCZ)	70
III.6. L'étude de l'adsorption du 2-Mercaptobenzothiazole (MBT)	70
III.7. L'étude de la dégradation sonocatalytique du 2-Mercaptobenzothiazole (MBT)	71
III.8. Méthodologie analytique.....	73
III.8.1. La demande chimique en oxygène (DCO).....	73
III.8.2. Dosage des sulfates	74
III.8.3. Dosage des nitrates.....	75
Références bibliographiques.....	78
Chapitre IV : Résultats et discussions <hr/>	
IV.1. Introduction	80
IV.2. Caractérisations des matériaux	80
IV.2.1. Caractérisations des trois matériaux synthétisés	80
IV.2.1.1. Analyse Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF)	81
IV.2.1.2. Analyse des spectres de diffraction des rayons X (DRX)	83
IV.2.1.3. L'analyse de Brunauer-Emmett-Teller (BET)	85
IV.2.1.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)	88
IV.2.1.5. L'énergie de gap du catalyseur	91
IV.2.1.6. Le Point de Charge Nulle (PCZ)	92

IV.2.2. Caractérisation du TiO ₂ -anatase	93
IV.3. Élimination du 2-Mercaptobenzothiazole par procédé d'adsorption sur le GMAC-650, la Maghnite-H ⁺ et l'hybride.....	96
IV.3.1. Optimisation des paramètres d'adsorption	96
IV.3.1.1. Effet du temps de contact	96
IV.3.1.2. Effet de la dose de l'adsorbant	98
IV.3.1.3. Effet du pH de la solution	99
IV.3.1.4. Effet de la température.....	101
IV.3.1.4.1. Paramètres thermodynamiques	103
IV.3.2. Cinétique d'adsorption	105
IV.3.3. Isothermes d'adsorption	109
IV.3.4. Mécanisme d'adsorption	111
IV.3.5. Régression des isothermes de Langmuir et de Freundlich linéaires et non linéaires.....	112
IV.3.5.1. Méthode linéaire	112
IV.3.5.2. Méthode non-linéaire	117
IV.3.5.3. Comparaison entre les modèles d'isotherme de Langmuir et de Freundlich linéaires et non-linéaires	120
IV.4. Dégradation sonocatalytique du 2-Mercaptobenzothiazole	122
IV.4.1. Sonolyse direct du MBT	122
IV.4.2. Étude de l'efficacité sonocatalytique de la Maghnite-H ⁺	124
IV.4.2.1. Effet de la dose du catalyseur	125
IV.4.2.2. Effet de la concentration initiale de la solution de MBT	126

IV.4.2.3. Effet de la concentration de H ₂ O ₂	127
IV.4.3. Étude de la dégradation sonocatalytique par l'hybride	128
IV.4.3.1. Effet de la dose de l'hybride	129
IV.4.3.2. Effet de la concentration initiale de la solution de MBT	130
IV.4.3.3. Effet de la concentration de H ₂ O ₂	131
IV.4.4. Bilan comparatif	132
IV.4.5. Étude des spectres d'absorption UV-visible et mécanisme de dégradation.....	133
IV.4.6. Modèles cinétiques de dégradation de 2-Mercaptobenzothiazole dans les systèmes Maghnite-H ⁺ -US et Hybride-US.....	138
IV.4.7. La Minéralisation	142
IV.4.7.1. La demande chimique en oxygène (DCO)	143
IV.4.7.2. Dosage des sulfates.....	145
IV.4.7.3. Dosage des nitrates.....	146
Références bibliographique	148
Conclusion Générale et Perspectives.....	160

ANNEXE 1 (Publications scientifiques)

- Study of the adsorption isotherm of 2- mercaptobenzothiazole by activated carbon based on grape marc: linear and non-linear method.
- Sonocatalytic degradation of 2-Mercaptobenzothiazole (MBT) in aqueous solution by a green catalyst Maghnite-H⁺

ANNEXE 2 : Communications Internationales et Nationales



Introduction Générale



Introduction Générale

La préservation de la qualité de l'eau est devenue une priorité mondiale, alors que les écosystèmes aquatiques et la santé humaine sont menacés par la pollution croissante des ressources en eau. L'essor industriel et urbain a entraîné une augmentation significative des contaminants organiques dans les eaux, mettant en péril la biodiversité et la sécurité sanitaire [1]. Parmi ces contaminants, le 2-Mercaptobenzothiazole (MBT) se démarque par sa persistance et son impact potentiellement nocif, exacerbant les défis environnementaux auxquels nous sommes confrontés [2].

Dans ce contexte, la recherche de méthodes efficaces de traitement des eaux contaminées par le MBT revêt une importance capitale pour la préservation de nos ressources en eau et la protection de l'environnement. Cette thèse de doctorat se concentre sur le développement de solutions innovantes pour le traitement des eaux polluées, en mettant en valeur le rôle crucial des matériaux tels que le charbon actif, les argiles, notamment la Maghnite-H⁺, ainsi que les matériaux hybrides.

Ces matériaux offrent des caractéristiques uniques qui les rendent particulièrement adaptés à la capture et à la dégradation sélective des polluants organiques dans les effluents aqueux. Le charbon actif, par exemple, est largement reconnu pour sa grande surface spécifique et sa capacité d'adsorption élevée, ce qui en fait un matériau de choix pour la rétention des composés organiques dans l'eau [3]. Les argiles, dont la Maghnite-H⁺, présentent des propriétés adsorbantes spécifiques qui permettent une interaction sélective avec les contaminants. La Maghnite-H⁺ offre également un aspect catalytique précieux [4], favorisant les réactions de dégradation des polluants organiques. En combinaison avec d'autres matériaux synthétisés, représentant ainsi une avancée significative dans le domaine du traitement des eaux contaminées [5,6], offrant des performances améliorées en termes d'adsorption et de catalyse [7]. Ces matériaux hybrides exploitent les avantages du charbon actif et des argiles pour offrir des performances synergiques améliorées, tant en termes d'adsorption que de catalyse, ouvrant ainsi de nouvelles perspectives pour le traitement efficace des contaminants organiques [5,8].

Dans le cadre de cette thèse, deux approches de traitement innovantes seront explorées : l'adsorption et la sonocatalyse. L'adsorption, en utilisant les propriétés des matériaux pour piéger sélectivement les polluants, reflète une méthode efficace et économique pour purifier les eaux contaminées [9]. Cette approche est cruciale dans le contexte actuel de détérioration rapide de la qualité de l'eau, offrant une solution pratique et adaptable pour répondre aux besoins croissants en matière de traitement des eaux polluées.

D'autre part, la sonocatalyse, qui combine l'utilisation des ultrasons avec des catalyseurs pour dégrader les polluants, représente une avancée significative dans le domaine du traitement de l'eau. En permettant une dégradation sélective et rapide des contaminants organiques, la sonocatalyse offre une solution prometteuse pour relever les défis posés par la pollution de l'eau, en particulier dans un contexte où les contaminants émergents nécessitent des technologies de traitement plus efficaces et durables [10].

Ensemble, ces deux approches donnent une réponse holistique aux problèmes de pollution de l'eau, fournissant des solutions innovantes et adaptatives pour la préservation de nos ressources en eau et la protection de l'environnement. Leur importance réside dans leur capacité à offrir des alternatives durables et efficaces pour répondre aux besoins croissants en matière de traitement de l'eau, tout en relevant les défis posés par les contaminants émergents et les pressions croissantes exercées sur nos écosystèmes aquatiques.

La structure de cette thèse est organisée comme suit :

- **Chapitre I « Synthèse bibliographique »** : Ce chapitre présente une synthèse des connaissances actuelles sur les matériaux utilisés dans le traitement des eaux, notamment le charbon actif, les argiles (en mettant l'accent sur la Maghnite-H⁺) et les matériaux hybrides. Il explore également le 2-Mercaptobenzothiazole en tant que polluant organique, en examinant ses caractéristiques, ses effets sur la santé humaine et l'environnement et les méthodes de traitement disponibles dans la littérature.
- **Chapitre II « traitement des eaux par adsorption et sonocatalyse »** : Dans ce chapitre, nous explorons deux techniques de traitement des eaux : l'adsorption et la sonocatalyse. Nous présentons les principes fondamentaux de chaque technique, ainsi que leurs avantages. En mettant en évidence leur complémentarité, nous discutons de leur pertinence dans le contexte du traitement des eaux polluées.

- **Chapitre III « Procédure expérimentale »** : Ce chapitre décrit en détail les procédures de synthèse des matériaux (charbon actif, Maghnite-H⁺ et Hybride), ainsi que les techniques de caractérisation et les méthodologies expérimentales utilisées pour évaluer leur performance dans les techniques de traitement sélectionnées. Il établit ainsi une base méthodologique solide pour la recherche menée dans le cadre de cette thèse.
- **Chapitre IV « Résultats et discussions »** : Dans ce chapitre, nous commençons par discuter des résultats de caractérisation des trois matériaux, en révélant leurs propriétés physico-chimiques et leur structure. Ensuite, nous présentons les résultats des expériences d'adsorption et de sonocatalyse, ainsi que les discussions et les interprétations qui en découlent. Nous mettons en lumière les performances des matériaux synthétisés dans le traitement des eaux contaminées par le 2-Mercaptobenzothiazole, en examinant les mécanismes impliqués.
- **Conclusion Générale et Perspectives** : Cette thèse se termine par une conclusion générale qui offre une synthèse des principaux résultats obtenus tout au long de notre étude sur le traitement des eaux contaminées par le 2-Mercaptobenzothiazole. Cette section clôture notre travail en mettant en avant les performances des matériaux synthétisés, tout en soulignant les mécanismes sous-jacents observés lors des expériences d'adsorption et de sonocatalyse. De plus, elle propose des perspectives pour de futures recherches, suggérant des pistes d'exploration et des développements potentiels dans ce domaine.

Références bibliographiques

[1] Chaudhry, F. N., & Malik, M. F. (2017). Factors affecting water pollution: a review. *J. Ecosyst. Ecography*, 7(1), 225-231. [DOI : 10.4172/2157-7625.1000225](https://doi.org/10.4172/2157-7625.1000225)

[2] Whittaker, M. H., Gebhart, A. M., Miller, T. C., & Hammer, F. (2004). Human health risk assessment of 2-mercaptobenzothiazole in drinking water. *Toxicology and industrial health*, 20(6-10), 149-163. <https://doi.org/10.1191/0748233704th199o>

[3] Sultana, M., Rownok, M. H., Sabrin, M., Rahaman, M. H., & Alam, S. N. (2022). A review on experimental chemically modified activated carbon to enhance dye and heavy metals adsorption. *Cleaner engineering and technology*, 6, 100382. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2021.100382>

[4] Huang, W. J., Liu, J. H., She, Q. M., Zhong, J. Q., Christidis, G. E., & Zhou, C. H. (2023). Recent advances in engineering montmorillonite into catalysts and related catalysis. *Catalysis Reviews*, 65(3), 929-985. <https://doi.org/10.1080/01614940.2021.1995163>

[5] Yates, M., Martín-Luengo, M. A., Argomaniz, L. V., & Velasco, S. N. (2012). Design of activated carbon–clay composites for effluent decontamination. *Microporous and Mesoporous Materials*, 154, 87-92. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.07.006>

[6] Kunwar, B., Mondal, S., Saini, V. K., Bahukhandi, K. D., & Kumar, A. (2023). Utilization of barks of *Araucaria columnaris*: Preparation of activated carbon/clay composite beads and adsorptive treatment of phenolic wastewater. *Industrial Crops and Products*, 197, 116534. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2023.116534>

[7] Singh, P., Vishnu, M. C., Sharma, K. K., Singh, R., Madhav, S., Tiwary, D., & Mishra, P. K. (2016). Comparative study of dye degradation using TiO₂-activated carbon nanocomposites as catalysts in photocatalytic, sonocatalytic, and photosonocatalytic reactor. *Desalination and Water Treatment*, 57(43), 20552-20564. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1108871>

[8] Ullah, N., Ali, Z., Ullah, S., Khan, A. S., Adalat, B., Nasrullah, A., ... & Ahmad, Z. (2022). Synthesis of activated carbon-surfactant modified montmorillonite clay-alginate composite

membrane for methylene blue adsorption. *Chemosphere*, 309, 136623. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136623>

[9] N'diaye, A. D., Kankou, M. S. A., Hammouti, B., Nandiyanto, A. B. D., & Al Husaeni, D. F. (2022). A review of biomaterial as an adsorbent: From the bibliometric literature review, the definition of dyes and adsorbent, the adsorption phenomena and isotherm models, factors affecting the adsorption process, to the use of typha species waste as adsorbent. *Communications in Science and Technology*, 7(2), 140-153. <https://doi.org/10.21924/cst.7.2.2022.977>

[10] Qiu, P., Park, B., Choi, J., Thokchom, B., Pandit, A. B., & Khim, J. (2018). A review on heterogeneous sonocatalyst for treatment of organic pollutants in aqueous phase based on catalytic mechanism. *Ultrasonics sonochemistry*, 45, 29-49. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.03.003>



**Chapitre I : Synthèse
bibliographique sur les
matériaux utilisés dans le
traitement des eaux et le
2-Mercaptobenzothiazole**



Chapitre I : Synthèse bibliographique sur les matériaux utilisés dans le traitement des eaux et le 2-Mercaptobenzothiazole

I.1. Introduction

La pollution des eaux constitue un défi majeur pour la préservation de l'environnement et la santé publique. Cette problématique résulte de l'introduction de divers contaminants dans les écosystèmes aquatiques, compromettant la qualité de l'eau et mettant en péril la biodiversité ainsi que la santé humaine.

Dans ce chapitre introductif de ma thèse de doctorat, on a exploré trois classes de matériaux largement utilisées dans le domaine de la dépollution environnementale : le charbon actif, les argiles et les matériaux hybrides. Le charbon actif, grâce à sa surface poreuse et sa grande capacité d'adsorption, est souvent employé pour éliminer divers polluants organiques et inorganiques de l'eau et de l'air. Les argiles, avec leurs propriétés d'adsorption et de catalyse, offrent également des solutions prometteuses pour la dépollution, notamment dans le traitement des effluents industriels. Enfin, les matériaux hybrides, combinant les avantages de différentes classes de matériaux, représentent une nouvelle frontière dans le domaine de la dépollution, offrant des performances améliorées et une plus grande polyvalence.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, on a consacré notre attention à un polluant spécifique : le 2-Mercaptobenzothiazole (MBT). Ce composé organique est répandu dans l'environnement en raison de son utilisation dans diverses applications industrielles. Ses propriétés chimiques et sa persistance en font une préoccupation majeure pour la santé humaine et l'écosystème. On a examiné en détail les caractéristiques du MBT, ses sources potentielles de contamination, ainsi que les voies par lesquelles il peut entrer dans les écosystèmes aquatiques et terrestres. De plus, on a analysé les impacts environnementaux et sanitaires associés à l'exposition au MBT, soulignant les risques pour la biodiversité et les écosystèmes.

I.2. Le charbon actif

I.2.1. Définition

Le charbon actif, également connu sous le nom de charbon activé, est un matériau carboné poreux spécialement traité pour avoir une grande surface spécifique, ce qui lui permet d'adsorber diverses substances chimiques, gaz, liquides ou particules de l'air ou de l'eau.

Le charbon actif est fabriqué à partir de matières premières riches en carbone, telles que la tourbe, la coquille de noix de coco, le charbon de bois ou le bois [1-3].

Le charbon actif est couramment utilisé pour éliminer des polluants tels que les polluants organiques, les odeurs, les produits chimiques, les métaux lourds et les composés toxiques.

I.2.2. Procédés de fabrication

La fabrication du charbon actif est un processus complexe qui transforme des matériaux riches en carbone en un matériau extrêmement poreux et réactif. Il peut être dérivé d'une variété de matériaux contenant du carbone organique, provenant de sources animales, végétales ou minérales notamment les matières bitumineuses, le lignite, la tourbe, le bois ou les coques [4]. L'idée fondamentale est de construire une structure à la fois solide et poreuse. Ce processus comprend des étapes telles que la carbonisation, qui élimine les impuretés et produit un charbon de base, suivi de l'activation, qui crée une structure poreuse à travers des méthodes chimiques ou physiques.

I.2.2.1. Carbonisation

La carbonisation constitue la première étape essentielle dans le processus de fabrication du charbon actif. Durant cette phase, le matériau de base riche en carbone est exposé à des températures élevées en l'absence totale d'oxygène [5] (entre 600 et 800 °C). Cette condition est fondamentale car elle évite la combustion complète du matériau, favorisant plutôt sa transformation thermique en charbon. En réalité, la carbonisation produit une surface spécifique relativement faible, d'environ $10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, ce qui restreint la capacité d'adsorption du charbon actif [6].

L'objectif principal de la carbonisation est de purger les composés volatils tels que l'eau, les gaz et les éléments organiques non carbonés. Ce processus laisse ainsi un résidu solide principalement composé de carbone. Habituellement réalisée dans des fours spécialisés, cette étape est minutieusement contrôlée en termes de température et d'environnement pour garantir une conversion efficace du matériau de base en charbon.

I.2.2.2. Activation

L'étape d'activation représente une étape essentielle dans la production du charbon actif, intervenant juste après la carbonisation. Son objectif principal est de générer une structure poreuse à la surface du charbon, ce qui amplifie significativement sa surface spécifique [7].

Deux principales méthodes d'activation sont employées [7,8] :

- **Activation chimique** : L'activation chimique du charbon actif est une étape cruciale dans sa production. Tout d'abord, le charbon de base est soumis à la carbonisation à des températures élevées pour éliminer les impuretés. Ensuite, il est saturé d'un agent chimique tel que le chlorure de zinc ou l'acide phosphorique. Par la suite, le charbon est chauffé à des températures généralement comprises entre 400 et 900 °C. Cette chaleur provoque des réactions chimiques qui créent une structure poreuse à la surface du charbon. Cette structure poreuse augmente considérablement la surface spécifique du charbon, le rendant idéal pour l'adsorption. Après l'activation, le charbon est lavé pour éliminer les résidus d'agents chimiques et séché pour éliminer toute humidité résiduelle. Cette méthode produit du charbon actif hautement efficace pour une variété d'applications, allant de la purification de l'eau à la filtration des gaz.

- **Activation physique** : Ce processus d'activation physique du charbon actif consiste à chauffer le charbon de base à des températures élevées, généralement entre 800 et 1000 °C, en présence de gaz oxydants tels que la vapeur d'eau ou le dioxyde de carbone. Ce traitement déclenche des réactions chimiques qui créent une structure poreuse complexe à la surface du charbon. Cette structure poreuse accrue augmente considérablement sa surface spécifique, ce qui améliore son efficacité pour l'adsorption de diverses substances.

Après l'activation, le charbon actif présente une structure poreuse polydispersée, avec des pores de formes et de tailles variées. La répartition des pores est influencée à la fois par la nature de la matière première et par les conditions spécifiques du processus d'activation. Ainsi, les propriétés physico-chimiques d'un charbon peuvent différer même s'ils ont été fabriqués à partir du même précurseur.

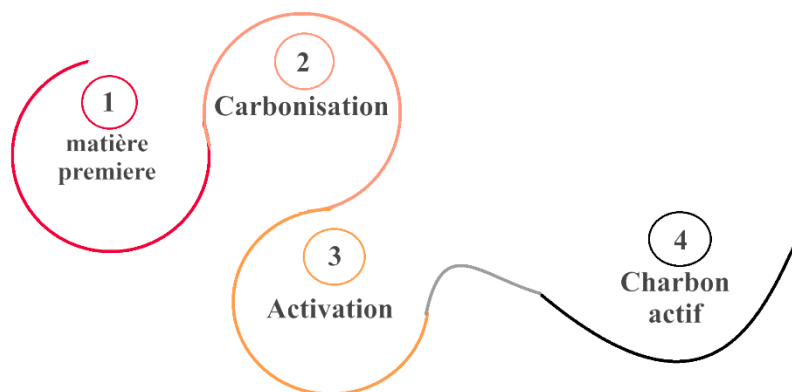


Figure I.1. Fabrication du charbon actif.

I.2.3. Structures

Les structures des adsorbants varient en fonction du type de matériau utilisé pour l'adsorption, de l'application spécifique et des propriétés souhaitées. L'adsorbant doit avoir un volume interne élevé (solide hautement poreux) pour que la séparation par adsorption soit efficace. Il doit également posséder une bonne résistance mécanique et des propriétés cinétiques pour pouvoir transférer rapidement les molécules à retenir (adsorbés) vers les sites d'adsorption.

En effet, les pores au sein de la particule d'adsorbant peuvent être classés en trois catégories en fonction de leur diamètre, de leur volume poreux et de leur surface spécifique [9] (Tableau II.1).

Tableau II.1. Les propriétés de la porosité d'un charbon actif (Classification IUPAC).

	Micropores	Mésopores	Macropores
Diamètre (Å)	<20	20-500	>500
Volume des pores (cm³. g⁻¹)	0.15-0.5	0.02-0.1	0.2-0.5
Surface spécifique des pores (m². g⁻¹)	100-1000	10-100	0.5-2.0

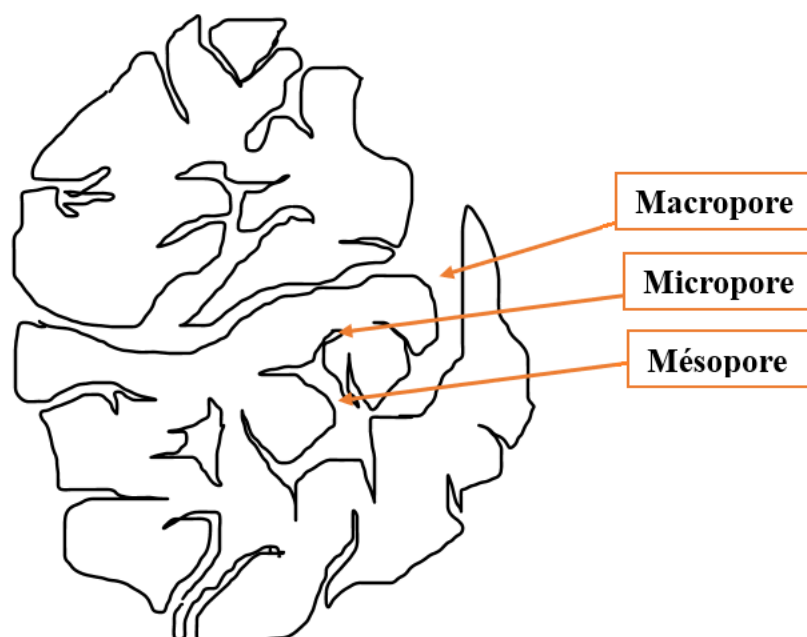


Figure I.2. La porosité de charbon actif.

I.2.4. Types de charbon actif

Le charbon actif, un matériau largement utilisé dans divers processus de purification et de filtration, existe sous plusieurs formes physiques, chacune offrant des caractéristiques uniques adaptées à différentes applications. Dans ce contexte, nous explorerons quelques types de charbons actifs en fonction de leur forme physique [10].

- **Charbon actif en granulés (CAG) :** Sous forme de petits granulés réguliers, utilisés dans les systèmes de filtration d'eau et d'air.
- **Charbon actif en poudre (CAP) :** Forme de poudre fine, idéale pour les applications nécessitant une grande surface spécifique.
- **Charbon actif extrudé :** Fabriqué en formant des formes cylindriques ou spécifiques par extrusion, utilisé lorsque la résistance mécanique est cruciale.

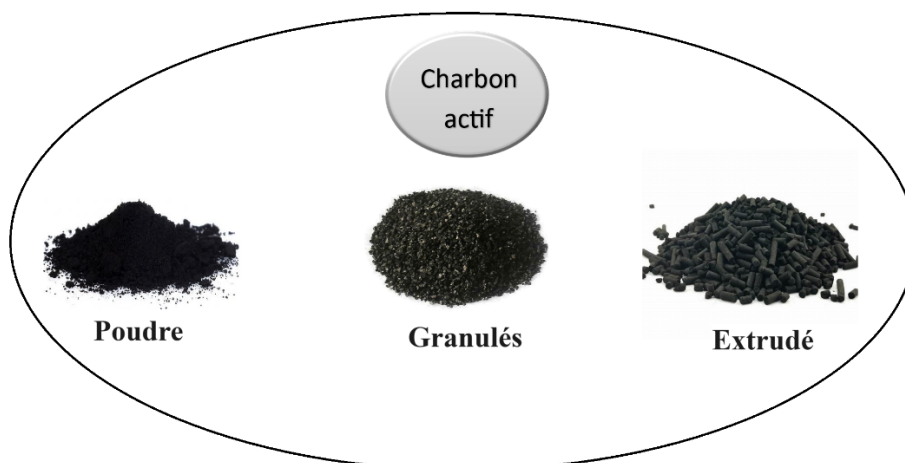


Figure I.3. Formes de charbon actif.

I.3. Les argiles

I.3.1. Définition des argiles

Les argiles sont des minéraux aluminosilicatés à structure en feuillets, caractérisés par leur petite taille de particule et leur capacité d'adsorption d'eau. Elles se forment par l'altération chimique des minéraux primaires sous l'action de l'eau et des processus géologiques sur de longues périodes de temps. Leur composition chimique et leur structure cristalline influent sur leurs propriétés physiques et chimiques, telles que leur plasticité, leur cohésion, leur capacité d'échange d'ions et leur réactivité. Les argiles sont largement utilisées dans divers domaines, notamment l'industrie céramique, la construction, l'agriculture, la géotechnique, la purification de l'eau et des gaz, ainsi que dans de nombreuses applications industrielles et technologiques [11,12].

I.3.2. Structures des argiles

La structure générale d'une argile est basée sur sa composition chimique et sa structure cristalline. Voici une description générale de la structure d'une argile [13-16] :

- **Composition chimique** : Les argiles sont principalement composées de minéraux d'argile, qui sont des silicates d'aluminium hydratés. Les minéraux d'argile les plus courants sont les smectites (comme la montmorillonite), les kaolinites, les illites et les chlorites. Outre les minéraux d'argile, les argiles peuvent également contenir d'autres minéraux accessoires tels que des quartz, des feldspaths et des oxydes de fer.

- **Structure cristalline** : Les minéraux d'argile sont constitués de feuillets cristallins. Ces feuillets sont formés par des couches de tétraèdres de silicium oxygène (SiO_4) et des couches d'octaèdres d'aluminium oxygène hydroxyle (AlO_6) ou de magnésium (MgO_6) liées ensemble. La structure des argiles est caractérisée par une stratification, où les feuillets peuvent être empilés de manière ordonnée ou désordonnée. Les espaces interfoliaires entre les feuillets peuvent être remplis d'eau, d'ions ou de molécules organiques, ce qui donne aux argiles leur capacité d'absorption et de rétention d'eau.
- **Propriétés physiques** : Les argiles présentent généralement une texture fine et une plasticité élevée, ce qui les rend malléables lorsqu'elles sont humidifiées. Elles ont une grande surface spécifique en raison de leur structure lamellaire, ce qui leur confère une capacité d'adsorption élevée pour les ions et les molécules organiques. Les argiles peuvent former des agrégats, des agrégats de taille micrométrique ou des agrégats plus grands, en fonction de leur composition et de leur structure.

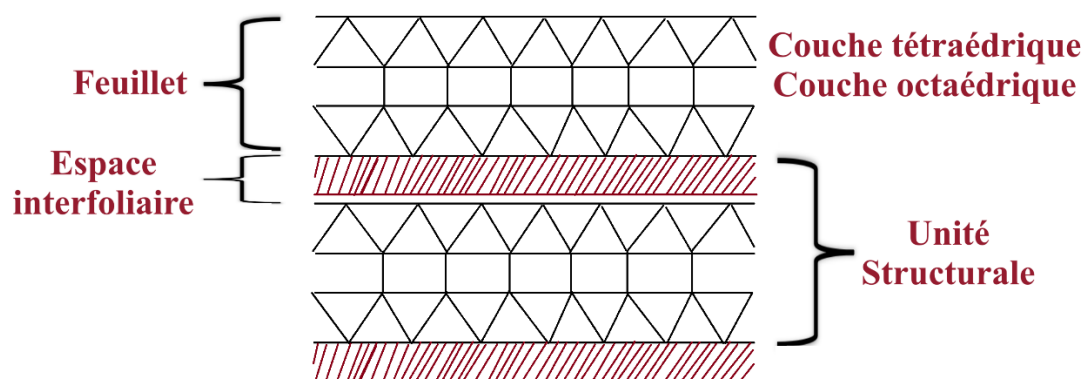


Figure I.4. Structure générale des argiles.

I.3.3. Types d'argiles

Les argiles présentent une grande diversité de types, qui dépendent de facteurs tels que leur composition chimique, leur origine géologique et les processus de formation. Voici quelques-unes des structures et des types d'argiles les plus courants [17-19] :

- **Argiles Kaolinitiques** : Ces argiles sont dominées par le minéral kaolinite. Elles se caractérisent par une structure en feuillets constituée de couches de tétraèdres de silice (SiO_4) reliées à des octaèdres d'alumine (AlO_6). Les particules de kaolinite sont relativement plates et empilées de manière ordonnée, ce qui confère à ces argiles une faible plasticité.

- **Argiles Illitiques** : Les argiles illitiques sont principalement composées de minéraux d'illite. Leur structure est similaire à celle des argiles kaolinitiques, mais elles contiennent également des couches interfoliaires d'eau et d'ions potassium, ce qui leur confère une plus grande plasticité et une capacité d'expansion.
- **Argiles Smectitiques** : Les argiles smectitiques comprennent des minéraux tels que la montmorillonite et la smectite. Leur structure en feuillets est caractérisée par des couches de tétraèdres de silice alternant avec des couches de cations métalliques (généralement magnésium, fer ou aluminium) et des molécules d'eau. Cette structure permet une forte capacité d'absorption d'eau et une grande plasticité, ce qui les rend utiles dans de nombreuses applications industrielles.
- **Argiles Chloritiques** : Ces argiles contiennent principalement des minéraux de chlorite. Leur structure en feuillets est similaire à celle des argiles smectitiques, mais avec une disposition différente des tétraèdres de silice et des cations métalliques. Les argiles chloritiques sont généralement moins plastiques que les argiles smectitiques.
- **Argiles Vermiculites** : Les argiles vermiculites sont des argiles expansées qui se forment par l'hydratation des minéraux de mica. Leur structure en feuillets peut s'expanser considérablement lorsqu'elles sont exposées à l'eau, ce qui les rend utiles dans des applications telles que les matériaux isolants et les supports de culture.

Ces types d'argiles ne sont pas exclusifs les uns des autres, et les argiles naturelles peuvent contenir un mélange de différents minéraux et structures. La classification et la caractérisation précises des argiles sont importantes pour comprendre leurs propriétés et leur comportement dans diverses applications scientifiques et industrielles.

I.3.4. La Maghnite activée

La Maghnite activée est un matériau dérivé de la smectite, une forme spécifique d'argile, principalement présente dans la région de Maghnia en Algérie. Ce matériau est soumis à un processus d'activation visant à ajuster ses propriétés physico-chimiques en fonction des applications spécifiques. Les techniques d'activation couramment utilisées comprennent des traitements thermiques, des traitements acides ou basiques, ainsi que des modifications de surface par échange ionique ou greffage de groupes fonctionnels. Ces processus visent à augmenter la surface spécifique et la réactivité de la maghnite, lui permettant d'être utilisée

efficacement dans divers domaines tels que la catalyse, l'adsorption ou la libération contrôlée de médicaments [20-22].

I.4. Les matériaux hybrides

Les matériaux hybrides sont des matériaux composites qui résultent de la combinaison de deux ou plusieurs types de matériaux distincts, chacun apportant des propriétés spécifiques à la structure composite résultante. Ces matériaux combinent souvent des composants organiques et inorganiques ou des matériaux de différentes classes, tels que des polymères, des céramiques, des métaux ou des nanoparticules. Les matériaux hybrides offrent des possibilités uniques en termes de propriétés et d'applications, car ils peuvent être conçus pour combiner les avantages de différents matériaux tout en minimisant leurs inconvénients [23].

Dans cette étude, nous examinons les matériaux hybrides organique-inorganique [24], particulièrement les hybrides carbonés [25,26] en mettant l'accent sur les processus d'imprégnation et l'incorporation d'argiles. Ces méthodes sont utilisées pour créer des structures hybrides avec des propriétés synergiques en combinant des composants organiques et inorganiques. L'imprégnation permet d'incorporer des composants inorganiques dans une matrice organique, tandis que l'incorporation d'argiles offre des avantages tels qu'une grande surface spécifique et une stabilité thermique. Ces approches sont largement utilisées pour améliorer les propriétés des matériaux dans diverses applications. Plusieurs travaux ont validé l'efficacité de cette combinaison [27-30].

I.5. Les Mercaptans et les Benzothiazoles

Les mercaptans, également appelés thioalcools, sont des composés chimiques contenant un groupe fonctionnel thiol (-SH), qui est constitué d'un atome de soufre et d'un atome d'hydrogène [31]. Les mercaptans sont connus pour leur odeur caractéristique désagréable et souvent nauséabonde. Ils se trouvent naturellement dans certaines substances organiques, mais ils peuvent également être produits synthétiquement à des fins industrielles.

La famille des mercaptans comprend une variété de composés organiques qui diffèrent par leur structure moléculaire [32]. Certains exemples courants de mercaptans incluent le méthylmercaptan (CH_3SH), l'éthylmercaptan ($\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$), le propylmercaptan ($\text{C}_3\text{H}_7\text{SH}$), et le butylmercaptan ($\text{C}_4\text{H}_9\text{SH}$), entre autres. Ils sont souvent utilisés dans l'industrie chimique pour diverses applications, y compris la production de parfums, la détection de fuites de gaz, et la chimie organique.

Les benzothiazoles sont des composés hétérocycliques aromatiques de formule chimique C_7H_5NS . Il est constitué d'un cycle thiazole fusionné avec un noyau benzène. Les benzothiazoles sont une classe de produits chimiques à haut volume de production qui sont utilisés dans divers processus industriels [33]. Ces composés sont largement utilisés dans divers processus industriels, principalement sous forme de dérivés avec substitution de la position 2 de l'anneau thiazole. Les accélérateurs de vulcanisation, tels que le 2-morpholinothiobenzothiazole, le N-cyclohexyl-2-benzothiazole sulfenamid et le 2,2-dithiobisbenzothiazole, sont des exemples de ces dérivés. Ils sont tous issus du 2-mercaptobenzothiazole (MBT) [34-36]. Le 2-Thiocyanométhylthiobenzothiazole (TCMTB) est utilisé comme fongicide, par exemple dans la production de cuir et dans l'industrie du papier. Le MBT lui-même peut agir comme inhibiteur de corrosion. En conséquence, on peut s'attendre à une libération continue de benzothiazoles dans l'environnement par les rejets industriels provenant de processus impliquant des benzothiazoles. D'autres émissions peuvent provenir de l'utilisation de produits de consommation contenant du benzothiazole, comme les matériaux en caoutchouc [34]. Ces benzothiazoles utilisés dans les processus de production, tels que le TCMTB, le MBT et ses dérivés, le nombre de composés de benzothiazole potentiellement pertinents sur le plan environnemental est beaucoup plus important en raison des processus de bio-transformation [37,38].

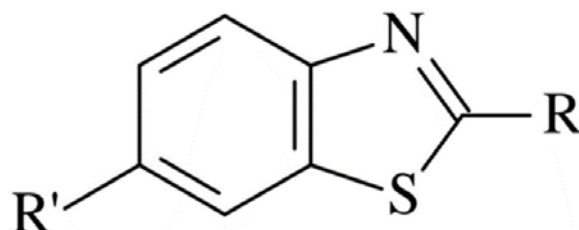


Figure I.5. Structure de base des benzothiazoles.

I.5.1. 2-Mercaptobenzothiazole (MBT)

Le 2-Mercaptobenzothiazole, abrégé sous la forme MBT, est un composé chimique appartenant à la classe des mercaptans [39]. Le 2-Mercaptobenzothiazole est un dérivé de la benzothiazole avec un groupe thiol (-SH) attaché au carbone en position 2 de la structure benzothiazole. Sa formule chimique est $C_7H_5NS_2$.

Le 2-Mercaptobenzothiazole (MBT) possède plusieurs propriétés physico-chimiques qui sont importantes pour sa compréhension et ses applications. Ses propriétés physico-chimiques les plus significatives sont cités ci-dessous [40,41] :

- **État physique** : À température ambiante, le MBT se présente sous forme de cristaux solides de couleur blanche à jaune clair.
- **Point de fusion** : Le MBT est un solide cristallin qui fond généralement à des températures comprises entre 178°C et 182°C.
- **Solubilité** : Il est légèrement soluble dans l'eau, mais il est plus soluble dans des solvants organiques comme l'éthanol, le benzène et l'éther. Cette solubilité varie en fonction de la température.
- **Odeur caractéristique** : Le MBT a une odeur distincte, souvent décrite comme désagréable, rappelant celle d'œufs pourris ou de soufre.
- **Réactivité chimique** : En tant que thiol, le MBT est un composé soufré réactif. Il peut réagir avec d'autres composés chimiques, en particulier les métaux, pour former des complexes ou des liaisons covalentes.
- **Réaction acido-basique** : En solution, le groupe sulfhydryle (-SH) peut agir comme un acide faible en libérant un ion H^+ (proton) dans l'eau.
- **Stabilité** : Le MBT est sensible à l'oxydation, ce qui signifie qu'il peut réagir avec l'oxygène de l'air pour former des produits oxydés. C'est pourquoi il est souvent stocké dans des conditions où il est protégé de l'air et de l'humidité.
- **Structure et formule moléculaire, et la masse moléculaire relative** :

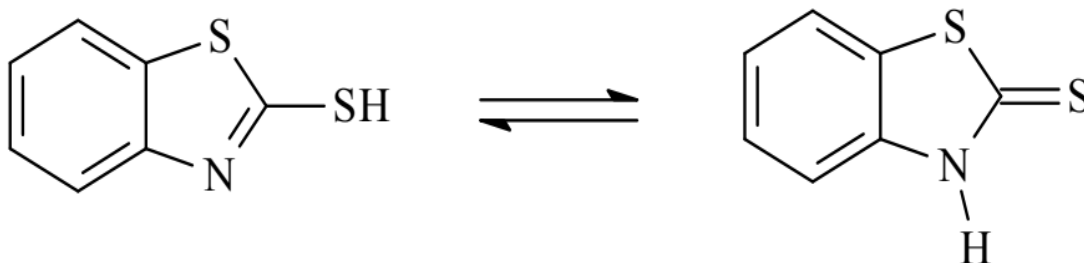


Figure I.6. Structure chimique du 2-Mercaptobenzothiazole.

(Tautomères dans les cristaux et les solutions aqueuses)

Formule moléculaire : $C_7H_5NS_2$.

Masse moléculaire relative : $167.24 \text{ g.mol}^{-1}$.

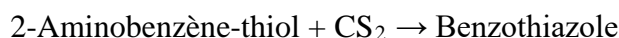
I.5.2. Processus de production du 2-Mercaptobenzothiazole (MBT)

Il existe plusieurs méthodes de synthèse pour produire le 2-Mercaptobenzothiazole (MBT) [42,43], cependant, parmi celles-ci, nous allons détailler la voie la plus courante.

Le 2-Mercaptobenzothiazole est formé par la réaction entre l'aniline, le sulfure de carbone et le soufre à des températures et pressions élevées. Ensuite, le produit est purifié en le dissolvant dans une base pour éliminer les matières organiques dissoutes [42,44] :

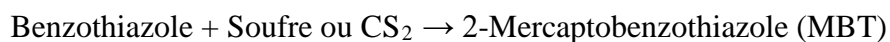
- **Synthèse de la benzothiazole**

La benzothiazole est le précurseur du 2-Mercaptobenzothiazole. Elle est généralement produite par une réaction de cyclisation de la 2-Aminobenzène-thiol (ou 2-Aminobenzène sulfonamide) avec le sulfure de carbone (CS_2) dans un environnement acide, généralement en présence d'un catalyseur acide fort tel que l'acide sulfurique. La réaction de base est la suivante :



- **Sulfuration de la benzothiazole**

Une fois que la benzothiazole est produite, elle est ensuite sulfurée pour produire le 2-Mercaptobenzothiazole. Cette réaction consiste à ajouter un groupe sulfure (-SH) à la structure de la benzothiazole. La réaction est généralement réalisée en utilisant du soufre ou des composés soufrés appropriés, par exemple, le sulfure de carbone (CS_2) :



Après la sulfuration, il est important de purifier le produit pour éliminer les impuretés indésirables.

- **Purification et conditionnement**

Le produit obtenu après la sulfuration est généralement impur et contient diverses impuretés. Par conséquent, il doit être soumis à des étapes de purification, telles que la distillation fractionnée ou la cristallisation, pour obtenir du 2-Mercaptobenzothiazole pur. Une fois purifié, le produit est conditionné et prêt à être utilisé ou vendu sur le marché.

Il convient de noter que la production chimique est souvent réalisée en suivant des protocoles spécifiques, en utilisant des équipements de sécurité appropriés et en respectant les normes de sécurité environnementale. De plus, la production de produits chimiques peut varier en fonction des installations et des technologies spécifiques utilisées par chaque fabricant. Le processus décrit ci-dessus est une simplification générale du processus de production du 2-Mercaptobenzothiazole.

I.5.3. Applications du 2-Mercaptobenzothiazole (MBT)

Le 2-Mercaptobenzothiazole (MBT) est un composé chimique polyvalent, dont les propriétés uniques trouvent de nombreuses applications dans différents secteurs industriels. Son utilisation est répandue en raison de sa capacité à agir comme un agent catalytique, un inhibiteur, ou encore un additif fonctionnel, selon les besoins spécifiques de chaque industrie [33,34,44,45] :

- **Industrie du caoutchouc** : Le MBT est largement utilisé dans l'industrie du caoutchouc en tant qu'accélérateur de vulcanisation. La vulcanisation est un processus essentiel pour durcir le caoutchouc, le rendant plus résistant à la chaleur, à l'usure et aux produits chimiques. Le MBT agit comme un catalyseur dans ce processus, ce qui permet d'accélérer la réticulation des chaînes de polymères de caoutchouc.
- **Inhibiteur de corrosion** : Le MBT est utilisé comme inhibiteur de corrosion dans diverses applications industrielles. Il est ajouté à des lubrifiants, des fluides hydrauliques et d'autres produits pour protéger les métaux contre la corrosion. Il forme un film protecteur sur la surface du métal, empêchant ainsi la réaction entre le métal et l'oxygène de l'air ou d'autres agents corrosifs.
- **Industrie chimique** : Le MBT peut être utilisé comme réactif chimique dans diverses réactions chimiques, telles que des réactions de substitution ou de synthèse organique.
- **Adjuvant dans le tannage du cuir** : Dans l'industrie du cuir, le MBT peut être utilisé comme adjuvant dans le processus de tannage. Il aide à fixer les tanins sur les fibres de collagène du cuir, améliorant ainsi la qualité du produit final.
- **Antioxydant** : Dans certaines applications, le MBT peut également être utilisé comme antioxydant pour prévenir la dégradation des matériaux en caoutchouc ou en polymères soumis à des conditions environnementales rigoureuses.

- **Agent de lutte contre l'usure et l'adhérence** : Le MBT peut être incorporé dans des formulations de lubrifiants et de graisses pour améliorer les propriétés anti-usure et anti-adhérence des produits.

Cependant, il est important de noter que le MBT peut être toxique pour l'homme et l'environnement s'il est mal manipulé, et il est soumis à des réglementations strictes en matière de sécurité. Les utilisateurs et les fabricants de produits contenant du MBT doivent prendre des mesures appropriées pour assurer une manipulation, un stockage et une élimination sûrs de ce composé.

I.5.4. Toxicité du 2-Mercaptobenzothiazole

Le 2-Mercaptobenzothiazole (MBT) est classé comme potentiellement toxique pour la santé humaine et peut également avoir des effets néfastes sur l'environnement. Citant quelques informations sur sa toxicité pour l'homme et l'environnement [46,47] :

I.5.4.1. Toxicité pour la santé humaine [47,48]

- **Irritation cutanée** : Le MBT peut causer une irritation cutanée lors d'un contact direct avec la peau. Cela peut se manifester par des rougeurs, des démangeaisons et des éruptions cutanées. Il est donc recommandé de prendre des précautions appropriées lors de la manipulation du MBT, notamment en portant des équipements de protection individuelle.
- **Irritation oculaire** : Le MBT peut également provoquer une irritation oculaire en cas de contact avec les yeux. Cela peut entraîner des rougeurs, des larmoiements, des douleurs et des démangeaisons oculaires.
- **Inhalation** : L'inhalation de vapeurs ou de particules de MBT peut provoquer une irritation des voies respiratoires et des symptômes respiratoires. Il est essentiel de manipuler ce produit dans un environnement bien ventilé ou de porter un équipement de protection respiratoire adéquat si nécessaire.
- **Toxicité aiguë** : En cas d'ingestion accidentelle, le MBT peut être toxique pour le système gastro-intestinal, provoquant des nausées, des vomissements et d'autres symptômes gastro-intestinaux. Il est donc essentiel de ne pas ingérer ce composé.
- **Effets systémiques** : Des études animales ont suggéré que l'exposition prolongée au MBT peut avoir des effets systémiques sur le foie, les reins et d'autres organes, bien que la toxicité exacte pour l'homme soit encore mal comprise.

- **Toxicité à long terme :** Des études sur la toxicité à long terme du MBT n'ont pas toujours été concluantes, mais une exposition continue à ce composé peut être nocive pour la santé, en particulier pour les personnes travaillant dans des industries où le MBT est utilisé.

I.5.4.2. Toxicité pour l'environnement [49,51]

- **Toxicité aiguë pour les organismes aquatiques :** Le MBT peut être toxique pour les organismes aquatiques. Les rejets non contrôlés de MBT dans les eaux peuvent avoir des effets néfastes sur la faune aquatique.
- **Toxicité pour les organismes terrestres :** Le MBT peut également être nocif pour les organismes terrestres s'il est libéré dans le sol. Il peut contaminer les sols et avoir des effets sur la biodiversité.
- **Dégradation lente :** Le MBT a tendance à se dégrader lentement dans l'environnement, ce qui signifie qu'il peut persister pendant une période prolongée.

I.5.5. Réglementations sur le 2-Mercaptobenzothiazole

Les réglementations spécifiques concernant le 2-Mercaptobenzothiazole varient d'un pays à l'autre et peuvent inclure des limites d'exposition professionnelle, des exigences de gestion des déchets et des restrictions sur son utilisation dans certains produits de consommation. Par exemple, dans l'Union européenne, le MBT est réglementé en vertu du règlement REACH (Enregistrement, Évaluation, Autorisation et Restriction des Produits Chimiques).

Il est important pour les entreprises qui manipulent ou utilisent du 2-Mercaptobenzothiazole de se conformer à toutes les réglementations pertinentes et de mettre en œuvre les mesures de sécurité appropriées pour minimiser les risques pour la santé humaine et l'environnement. Cela peut inclure la fourniture d'équipements de protection individuelle, la mise en place de mesures de contrôle d'ingénierie et la formation des employés sur les bonnes pratiques de manipulation des produits chimiques.

- **Classification comme produit chimique dangereux :** Dans de nombreuses juridictions, le MBT est classé comme un produit chimique dangereux en raison de ses propriétés toxiques et irritantes. Il peut être soumis à des réglementations spécifiques concernant son étiquetage, son stockage et son transport.

- **Émissions atmosphériques** : Les émissions atmosphériques de MBT provenant d'installations industrielles peuvent être réglementées afin de minimiser l'exposition des travailleurs et des populations environnantes.
- **Élimination des déchets** : Les produits contenant du MBT doivent souvent être éliminés conformément à des réglementations spécifiques pour les déchets dangereux. Cela peut inclure des procédures de stockage, de transport et d'élimination spéciales.
- **Protection des travailleurs** : Les réglementations en matière de santé et de sécurité au travail peuvent imposer des exigences spécifiques pour la protection des travailleurs manipulant le MBT, telles que l'utilisation d'équipements de protection individuelle (EPI).
- **Substances chimiques interdites ou restreintes** : Dans certaines juridictions, le MBT peut être interdit ou soumis à des restrictions d'utilisation dans certaines applications.
- **Étiquetage et informations de sécurité** : Les produits chimiques contenant du MBT doivent être étiquetés conformément aux réglementations en vigueur, et des fiches de données de sécurité (FDS) doivent être fournies pour informer les utilisateurs des risques et des mesures de sécurité appropriées.

I.5.6. Élimination du 2-Mercaptobenzothiazole

L'élimination du 2-Mercaptobenzothiazole (MBT) est un enjeu crucial dans la gestion responsable des produits chimiques, en raison de sa toxicité potentielle pour la santé humaine et l'environnement. En tant que composé largement utilisé dans diverses applications industrielles, le MBT peut poser des risques significatifs. Ainsi, comprendre et mettre en œuvre des méthodes efficaces d'élimination du MBT est essentiel pour prévenir toute exposition nocive. Dans cette section, nous aborderons les principaux aspects de l'élimination du 2-Mercaptobenzothiazole (MBT) :

- **Procédé d'adsorption** : L'élimination du MBT par procédé d'adsorption utilise des matériaux adsorbants comme le charbon actif pour capter sélectivement le MBT dans les solutions. Cette méthode offre une efficacité notable pour réduire les concentrations de MBT dans l'eau et autres solutions, avec des avantages tels que sa simplicité et son coût relativement bas. Cependant, l'efficacité peut varier selon les propriétés du matériau adsorbant et les conditions de traitement. Des travaux de recherche ont été entrepris dans ce domaine pour évaluer et améliorer l'efficacité de cette méthode [52,53].

- **Dégradation biologique** : [54,55] La dégradation biologique d'un polluant organique tel que le MBT, implique l'action de microorganismes pour décomposer le composé en produits moins nocifs. Les processus biologiques reposent sur la transformation microbienne des contaminants, utilisant des bactéries, des champignons et la phytoremédiation. Cette méthode, couramment utilisée dans le traitement des eaux usées et dans les environnements naturels, dépend de facteurs comme la disponibilité de nutriments et la diversité des microorganismes.
- **Procédés d'oxydation avancée (POA)** : La dégradation du 2-Mercaptobenzothiazole (MBT) par des procédés d'oxydation avancée est une méthode efficace pour éliminer ce composé chimique de l'eau ou des effluents liquides on se basant sur des recherches précédentes [55-58]. Les procédés d'oxydation avancée utilisent des réactifs chimiques puissants pour oxyder et détruire les composés organiques, y compris le MBT. Ils existent plusieurs méthodes d'oxydation avancée qui peuvent être utilisées, tels que : Procédé Fenton (H_2O_2/Fe), Procédé chimique peroxonation (H_2O_2/O_3), Photo-catalyse hétérogène, Electro-fenton, Procédé sono-catalytique (ultrason).

Références bibliographiques

[1] Chouikhi, N. (2020). Production de biométhane à partir de biogaz par technologie de séparation par adsorption PSA : optimisation numérique par approche multi-échelle (Doctoral dissertation, Université Paris-Saclay).

[2] Chauveau, R. (2014). Modélisation multiparamètre du phénomène d'adsorption : détermination du temps de percée des cartouches de masques à gaz (Doctoral dissertation, Université de Lorraine).

[3] Moreau, S. (2003). L'adsorption et l'environnement. Culture Sciences Chimie.

[4] Joseph, O. (2009). Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués (Doctoral dissertation, INSA LYON).

[5] Slokar, Y. M., & Le Marechal, A. M. (1998). Methods of decoloration of textile wastewaters. *Dyes and pigments*, 37(4), 335-356. [https://doi.org/10.1016/S0143-7208\(97\)00075-2](https://doi.org/10.1016/S0143-7208(97)00075-2)

[6] Wigmans, T. (1989). Industrial aspects of production and use of activated carbons. *Carbon*, 27(1), 13-22. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(89\)90152-8](https://doi.org/10.1016/0008-6223(89)90152-8)

[7] Malik, R., Ramteke, D. S., & Wate, S. R. (2007). Adsorption of malachite green on groundnut shell waste based powdered activated carbon. *Waste management*, 27(9), 1129-1138. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2006.06.009>

[8] Carbon, A. (1988). Bansal RC, Donnet JB, Stoeckli F.

[9] McEnaney, B. (1988). Adsorption and structure in microporous carbons. *Carbon*, 26(3), 267-274. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(88\)90215-1](https://doi.org/10.1016/0008-6223(88)90215-1)

[10] Marsh, H., & Reinoso, F. R. (2006). Activated carbon. Elsevier.

[11] Uddin, F. (2008). Clays, nanoclays, and montmorillonite minerals. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 39(12), 2804-2814. <https://doi.org/10.1007/s11661-008-9603-5>

[12] Churchman, G. J., Gates, W. P., Theng, B. K. G., & Yuan, G. (2006). Clays and clay minerals for pollution control. *Developments in clay science*, 1, 625-675. [https://doi.org/10.1016/S1572-4352\(05\)01020-2](https://doi.org/10.1016/S1572-4352(05)01020-2)

[13] Gräfe, M., McFarlane, A., & Klauber, C. (2017). Clays and the minerals processing value chain (MPVC). In *Clays in the Minerals Processing Value Chain* (pp. 1-80). Cambridge University Press. DOI : [10.1017/9781316661888.003](https://doi.org/10.1017/9781316661888.003)

[14] Jouenne, C. A., & Jouenne, C. A. (1984). *Traité de céramiques et matériaux minéraux*. Septima.

[15] Ben Hadj-Amara, A., Besson, G., & Tchoubar, C. (1987). Caractéristiques structurales d'une smectite dioctahédrique en fonction de l'ordre-désordre dans la distribution des charges électriques; I, Etudes des réflexions 00 λ . *Clay minerals*, 22(3), 305-318.

[16] Caillère, S., Hénin, S., & Rautureau, M. (1982). *Minéralogie des argiles: Classification et nomenclature*. Masson.

[17] Kumari, N., & Mohan, C. (2021). Basics of clay minerals and their characteristic properties. *Clay Clay Miner*, 24(1).

[18] Bergaya, F., & Lagaly, G. (2006). General introduction: clays, clay minerals, and clay science. *Developments in clay science*, 1, 1-18.

[19] Odom, I. E. (1984). Smectite clay minerals: properties and uses. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 311(1517), 391-409. <https://doi.org/10.1098/rsta.1984.0036>

[20] Kherroub, D. E., Belbachir, M., Lamouri, S., & Chikh, K. (2018). Acid-activated bentonite (Maghnite-H⁺) as a novel catalyst for the polymerization of decamethylcyclopentasiloxane. *Bulletin of Materials Science*, 41(2), 36. <https://doi.org/10.1007/s12034-018-1563-9>

[21] Baghdadli, M. C., Meghabar, R., & Belbachir, M. (2016). Acid-Activated Algerian Montmorillonite as Heterogeneous Catalysts for Cationic Polymerization of Styrene. *Asian Journal of Chemistry*, 28(6). <https://doi.org/10.14233/ajchem.2016.19620>

[22] Belbachir, M., Harrane, A., & Megharbi, R. (2006, December). Maghnite, a green catalyst for cationic polymerization of vinylic and cyclic monomers. In *Macromolecular symposia* (Vol. 245, No. 1, pp. 1-4). Weinheim: WILEY-VCH Verlag. <https://doi.org/10.1002/masy.200651301>

[23] Kickelbick, G. (Ed.). (2007). *Hybrid materials: synthesis, characterization, and applications* (Vol. 498). Weinheim: Wiley-vch.

[24] García-Martínez, J. M., & Collar, E. P. (2020). Organic–inorganic hybrid materials. *Polymers*, 13(1), 86. <https://doi.org/10.3390/polym13010086>

[25] Senthilkumar, S. T., Sankar, K. V., Melo, J. S., Gedanken, A., & Selvan, R. K. (2015). Carbon-Based Hybrid Composites as Advanced Electrodes for Supercapacitors. *Advanced Functional Materials*, 399-431. <https://doi.org/10.1002/9781118998977>

[26] Sheoran, K., Thakur, V. K., & Siwal, S. S. (2022). Synthesis and overview of carbon-based materials for high performance energy storage application: A review. *Materials Today: Proceedings*, 56, 9-17. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.11.369>

[27] Yates, M., Martín-Luengo, M. A., Argomaniz, L. V., & Velasco, S. N. (2012). Design of activated carbon–clay composites for effluent decontamination. *Microporous and Mesoporous Materials*, 154, 87-92. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.07.006>

[28] Le, V. T., Tran, T. K. N., Tran, D. L., Le, H. S., Doan, V. D., Bui, Q. D., & Nguyen, H. T. (2019). One-pot synthesis of a novel magnetic activated carbon/clay composite for removal of heavy metals from aqueous solution. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 40(12), 1761-1776. <https://doi.org/10.1080/01932691.2018.1541414>

[29] Kunwar, B., Mondal, S., Saini, V. K., Bahukhandi, K. D., & Kumar, A. (2023). Utilization of barks of *Araucaria columnaris*: Preparation of activated carbon/clay composite beads and adsorptive treatment of phenolic wastewater. *Industrial Crops and Products*, 197, 116534. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2023.116534>

[30] Ullah, N., Ali, Z., Ullah, S., Khan, A. S., Adalat, B., Nasrullah, A., ... & Ahmad, Z. (2022). Synthesis of activated carbon-surfactant modified montmorillonite clay-alginate composite membrane for methylene blue adsorption. *Chemosphere*, 309, 136623. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136623>

[31] Pino-Cortés, E., Montalvo, S., Huiliñir, C., Cubillos, F., & Gacitúa, J. (2020). Characteristics and Treatment of Wastewater from the Mercaptan Oxidation Process: A Comprehensive Review. *Processes*, 8(4), 425. <https://doi.org/10.3390/pr8040425>

[32] Lévesque, M. (1990). Étude de l'inhibition de la réversion de la blancheur à l'aide des mercaptans et leurs dérivés (Doctoral dissertation, Université du Québec à Trois-Rivières).

[33] Avagyan, R., Sadiktsis, I., Bergvall, C., & Westerholm, R. (2014). Tire tread wear particles in ambient air—a previously unknown source of human exposure to the biocide 2-mercaptobenzothiazole. *Environmental Science and Pollution Research*, 21(19), 11580–11586. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3131-1>

[34] Kloepfer, A., Jekel, M., & Reemtsma, T. (2004). Determination of benzothiazoles from complex aqueous samples by liquid chromatography–mass spectrometry following solid-phase extraction. *Journal of Chromatography A*, 1058(1-2), 81-88. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2004.08.081>

[35] Niessen, W. M. A., McCarney, C. C., Moulton, P. E. G., Tjaden, U. R., & Van der Greef, J. (1993). Liquid chromatography—mass spectrometry for the identification of minor components in benzothiazole derivatives. *Journal of Chromatography A*, 647(1), 107-119. [https://doi.org/10.1016/0021-9673\(93\)83330-U](https://doi.org/10.1016/0021-9673(93)83330-U)

- [36] Kumata, H., Sanada, Y., Takada, H., & Ueno, T. (2000). Historical trends of N-cyclohexyl-2-benzothiazolamine, 2-(4-morpholinyl) benzothiazole, and other anthropogenic contaminants in the urban reservoir sediment core. *Environmental science & technology*, 34(2), 246-253. <https://doi.org/10.1021/es990738k>
- [37] Brownlee, B. G., Carey, J. H., MacInnis, G. A., & Pellizzari, I. T. (1992). Aquatic environmental chemistry of 2-(thiocyanomethylthio) benzothiazole and related benzothiazoles. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, 11(8), 1153-1168. <https://doi.org/10.1002/etc.5620110812>
- [38] Reemtsma, T., Fiehn, O., Kalnowski, G., & Jekel, M. (1995). Microbial transformations and biological effects of fungicide-derived benzothiazoles determined in industrial wastewater. *Environmental science & technology*, 29(2), 478-485. <https://doi.org/10.1021/es00002a025>
- [39] Gaja, M. A., & Knapp, J. S. (1998). Removal of 2-mercaptobenzothiazole by activated sludge: a cautionary note. *Water Research*, (12), 3786-3789. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00146-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00146-8)
- [40] Bao, Q., Chen, L., Tian, J., & Wang, J. (2014). Degradation of 2-mercaptobenzothiazole in aqueous solution by gamma irradiation. *Radiation Physics and Chemistry*, 103, 198-202. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2014.06.001>
- [41] Redouane-Salah, Z., Malouki, M. A., Khennaoui, B., Santaballa, J. A., & Canle, M. (2018). Simulated sunlight photodegradation of 2-mercaptobenzothiazole by heterogeneous photo-Fenton using a natural clay powder. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(2), 1783-1793. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.02.011>
- [42] Wu, F.-L., M. Hussein, W., P. Ross, B., & P. McGeary, R. (2012). 2-Mercaptobenzothiazole and its Derivatives: Syntheses, Reactions and Applications. *Current Organic Chemistry*, 16(13), 1555–1580. <https://dx.doi.org/10.2174/138527212800840964>
- [43] Azam, M. A., & Suresh, B. (2012). Biological activities of 2-mercaptobenzothiazole derivatives: a review. *Scientia pharmaceutica*, 80(4), 789-824. <https://doi.org/10.3797/scipharm.1204-27>
- [44] National Toxicology Program (1988). NTP toxicology and carcinogenesis studies of 2-mercaptobenzothiazole (CAS No. 149-30-4) in F344/N rats and B6C3F1 mice (gavage studies). *Natl Toxicol Program Tech Rep Ser*, 332:1–172. Available from: http://ntp.niehs.nih.gov/ntp/htdocs/lt_rpts/tr332.pdf. PMID:12732904
- [45] Shen, Y., Jing, X., Mu, X., Dou, J., Zhang, Q., Zhang, Y., ... & Li, Z. (2023). A new purification method for 2-mercaptobenzothiazole and its application as vulcanization

accelerator. *Materials Research Express*, 10(4), 045101.

<https://doi.org/10.1088/2053-1591/acca6a>

[46] De Wever, H., De Moor, K., & Verachtert, H. (1994). Toxicity of 2-mercaptobenzothiazole towards bacterial growth and respiration. *Applied microbiology and biotechnology*, 42, 631-635. <https://doi.org/10.1007/BF00173931>

[47] Jiang, P., Qiu, J., Gao, Y., Stefan, M. I., & Li, X. F. (2021). Nontargeted identification and predicted toxicity of new byproducts generated from UV treatment of water containing micropollutant 2-mercaptobenzothiazole. *Water Research*, 188, 116542. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116542>

[48] Whittaker, M. H., Gebhart, A. M., Miller, T. C., & Hammer, F. (2004). Human health risk assessment of 2-mercaptobenzothiazole in drinking water. *Toxicology and industrial health*, 20(6-10), 149-163. <https://doi.org/10.1191/0748233704th199>

[49] Li, D., & Fan, Z. (2017). Phosphorescence detection of 2-mercaptobenzothiazole in environmental water samples by Mn-doped ZnS quantum dots. *New Journal of Chemistry*, 41(12), 4763-4766. <https://doi.org/10.1039/C7NJ00231A>

[50] LeFevre, G. H., Portmann, A. C., Müller, C. E., Sattely, E. S., & Luthy, R. G. (2016). Plant assimilation kinetics and metabolism of 2-mercaptobenzothiazole tire rubber vulcanizers by *Arabidopsis*. *Environmental science & technology*, 50(13), 6762-6771. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b04716>

[51] Jing, P., Hou, M., Zhao, P., Tang, X., & Wan, H. (2013). Adsorption of 2-mercaptobenzothiazole from aqueous solution by organo-bentonite. *Journal of Environmental Sciences*, 25(6), 1139-1144. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(12\)60166-1](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(12)60166-1)

[52] Bouziane, N., Aloui, A., Behloul, S., & Zertal, A. (2021). Kinetic models of aqueous 2-mercaptobenzothiazole adsorption on local clay and activated carbon. *Rev. Roum. Chim*, 66(6), 479-491. [DOI: 10.33224/rch.2021.66.6.01](https://doi.org/10.33224/rch.2021.66.6.01)

[53] Grandclément, C., Seyssiecq, I., Piram, A., Wong-Wah-Chung, P., Vanot, G., Tiliacos, N., ... & Doumenq, P. (2017). From the conventional biological wastewater treatment to hybrid processes, the evaluation of organic micropollutant removal: a review. *Water research*, 111, 297-317. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.01.005>

[54] Tiwari, B., Sellamuthu, B., Ouarda, Y., Drogui, P., Tyagi, R. D., & Buelna, G. (2017). Review on fate and mechanism of removal of pharmaceutical pollutants from wastewater using biological approach. *Bioresource technology*, 224, 1-12. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.11.042>

[55] Bao, Q., Chen, L., Tian, J., & Wang, J. (2014). Degradation of 2-mercaptobenzothiazole in aqueous solution by gamma irradiation. *Radiation Physics and Chemistry*, 103, 198-202. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2014.06.001>

[56] Serdechnova, M., Ivanov, V. L., Domingues, M. R. M., Evtuguin, D. V., Ferreira, M. G., & Zheludkevich, M. L. (2014). Photodegradation of 2-mercaptobenzothiazole and 1, 2, 3-benzotriazole corrosion inhibitors in aqueous solutions and organic solvents. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(45), 25152-25160. <https://doi.org/10.1039/C4CP03867C>

[57] Wang, Y., Tang, X., Liu, Z., Liu, Z., Yan, Y., Yang, B., & Zhu, Z. (2020). Fabrication of a Z-scheme MoS₂/CuO heterojunction for enhanced 2-mercaptobenzothiazole degradation activity and mechanism insight. *New Journal of Chemistry*, 44(42), 18264-18273. <https://doi.org/10.1039/D0NJ03521A>

[58] Jiang, P., Qiu, J., Gao, Y., Stefan, M. I., & Li, X. F. (2021). Nontargeted identification and predicted toxicity of new byproducts generated from UV treatment of water containing micropollutant 2-mercaptobenzothiazole. *Water Research*, 188, 116542. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116542>



Chapitre II : Traitement des eaux par adsorption et sonocatalyse



Chapitre II : Traitement des eaux par adsorption et sonocatalyse

II.1. Introduction

Le traitement des eaux usées, également appelé assainissement, est un processus crucial visant à éliminer les contaminants des eaux usées avant de les rejeter dans l'environnement ou de les réutiliser. Le traitement des eaux usées se déroule généralement dans des stations d'épuration, qui peuvent varier en taille et en complexité en fonction des besoins de la communauté ou de l'industrie.

Il existe plusieurs méthodes de traitement de l'eau, qui sont utilisées en fonction de la qualité de l'eau brute, de l'utilisation prévue de l'eau et des normes de qualité de l'eau à respecter.

L'adsorption est un phénomène fondamental en chimie et en physique qui se produit lorsque des molécules ou des particules sont retenues à la surface d'un matériau solide ou liquide. Contrairement à l'absorption, qui implique la pénétration des molécules à l'intérieur de la substance adsorbant, l'adsorption se produit à la surface, où les molécules adhèrent aux sites actifs du matériau.

Ce processus est largement observé dans divers domaines, de la chimie industrielle à l'environnement, en passant par la catalyse, la purification de l'air et de l'eau, ainsi que les applications biologiques. L'adsorption est régie par des forces intermoléculaires, telles que les forces de Van der Waals, les liaisons chimiques et les interactions électrostatiques, qui attirent les molécules à la surface du matériau adsorbant.

Les applications de l'adsorption sont nombreuses, allant de l'adsorption de gaz dans les charbons actifs pour la purification de l'air et de l'eau à l'adsorption de molécules sur des catalyseurs pour accélérer les réactions chimiques. Comprendre les mécanismes et les propriétés de l'adsorption est essentiel pour développer des technologies avancées dans de nombreux secteurs industriels et scientifiques.

La dégradation sonocatalytique est un processus avancé d'oxydation qui combine l'utilisation d'ultrasons (ondes sonores à haute fréquence) et de catalyse pour décomposer divers polluants organiques et inorganiques présents dans l'eau, l'air ou d'autres matrices

environnementales. Ce processus s'inscrit dans le domaine de la chimie environnementale et de la gestion des déchets, offrant une méthode efficace pour éliminer les composés nuisibles et polluants. Le principe de la dégradation sonocatalytique repose sur l'utilisation d'un catalyseur, généralement un matériau semi-conducteur, qui est activé par l'énergie acoustique des ultrasons. Les ondes sonores créent des bulles de cavitation dans le milieu réactionnel, générant ainsi des conditions d'extrême pression et de température à l'intérieur de ces bulles. Cela crée des micro-réactions chimiques qui accélèrent la décomposition des polluants adsorbés à la surface du catalyseur. De plus, les radicaux libres produits lors de ce processus contribuent également à la dégradation des polluants.

La dégradation sonocatalytique présente de nombreux avantages, notamment sa capacité à éliminer une large gamme de polluants organiques persistants, tels que les colorants, les pesticides, les produits pharmaceutiques, ainsi que des métaux lourds et d'autres composés toxiques. Cette technologie est respectueuse de l'environnement car elle réduit la dépendance à l'égard de produits chimiques nocifs. Elle est également applicable dans divers secteurs, y compris le traitement des eaux usées, la décontamination des sols, et la purification de l'air.

II.2. Phénomène d'adsorption

L'adsorption est un phénomène physique et chimique dans lequel des molécules, des atomes ou des ions d'une substance (appelée adsorbât) se fixent à la surface d'un matériau solide ou liquide (appelé adsorbant). Contrairement à l'absorption, qui implique la pénétration des substances à l'intérieur d'un matériau, l'adsorption se produit à la surface de l'adsorbant, où les particules adsorbées adhèrent aux sites actifs de manière généralement réversible [1].

L'adsorption peut être classée en deux types en fonction des mécanismes qui sous-tendent ce phénomène : l'adsorption physique ou physisorption et l'adsorption chimique ou chimisorption [2].

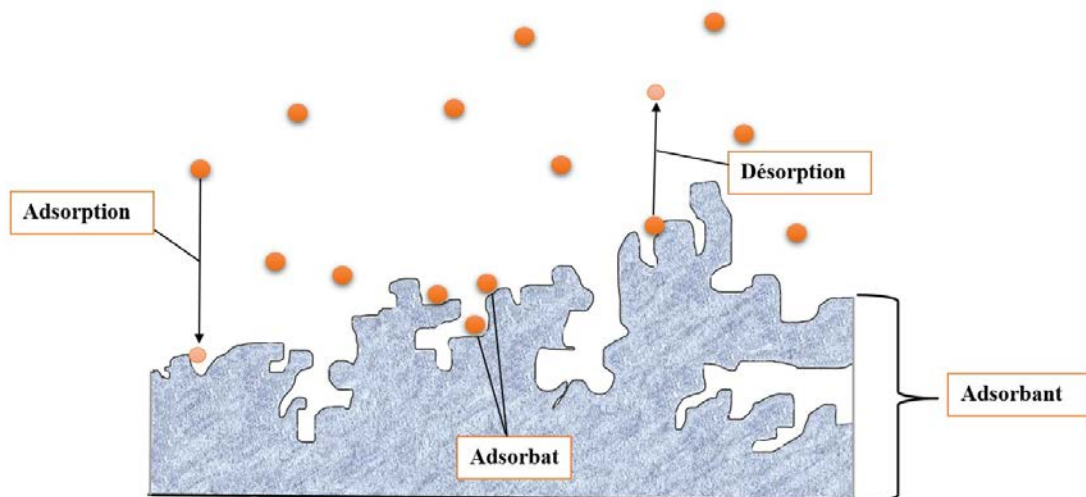


Figure II.1. Phénomène d'adsorption.

II.2.1. Types d'adsorption

II.2.1.1. Adsorption physique

L'adsorption physique, parfois appelée adsorption de Van der Waals, est un type d'adsorption où les molécules d'adsorbat sont retenues à la surface d'un adsorbant en raison de forces de Van der Waals. Il s'agit d'une interaction intermoléculaire faible qui se produit en raison de fluctuations de charge électronique et de la polarisation des molécules [3,4].

Les forces de Van der Waals responsables de l'adsorption physique comprennent principalement :

- Les forces de dispersion de London : Ces forces résultent des fluctuations temporaires dans la distribution électronique des atomes et des molécules. Elles créent des interactions attractives entre les régions de charge positive et négative temporaires.
- Les forces dipôle-dipôle : Ces forces se produisent lorsque des molécules présentent des moments dipolaires permanents et interagissent en raison de leurs orientations mutuelles.
- Les forces de pont hydrogène (dans certains cas) : Bien que plus faibles que les liaisons covalentes, les forces de pont hydrogène peuvent également contribuer à l'adsorption physique lorsque des groupes fonctionnels susceptibles de former des liaisons hydrogène sont présents sur la surface de l'adsorbant.

L'adsorption physique est généralement réversible, ce qui signifie que les molécules d'adsorbât peuvent être relâchées de la surface de l'adsorbant par un changement des conditions environnementales, comme une variation de la température ou de la pression. Il n'y a pas de modification chimique des molécules adsorbées. Elles peuvent se superposer sur plusieurs couches. L'énergie d'adsorption est faible, inférieure à 20 KJ.mol^{-1} [5-7]. Elle est couramment observée dans des applications telles que la physisorption de gaz sur des charbons actifs, la formation de films minces sur des surfaces solides, la séparation de composés chimiques par chromatographie, et bien d'autres domaines de la chimie et de la science des matériaux.

II.2.1.2. Adsorption chimique

L'adsorption chimique est un type d'adsorption où les molécules ou les ions d'adsorbât adhèrent à la surface de l'adsorbant par le biais de liaisons chimiques spécifiques. Contrairement à l'adsorption physique (ou adsorption de Van der Waals), qui repose sur des forces intermoléculaires plus faibles comme les forces de Van der Waals, l'adsorption chimique implique la formation de liaisons chimiques, telles que des liaisons covalentes ou ioniques, entre l'adsorbât et l'adsorbant. Son processus est plutôt lent, irréversible et conduit à une altération des molécules adsorbées. Ces molécules s'attachent sous forme de monocouche. L'énergie d'adsorption est relativement élevée, située entre 20 et 200 kJ.mol^{-1} [5-7].

Les caractéristiques de l'adsorption chimique comprennent :

- **Liaisons chimiques** : Les molécules d'adsorbât se lient à des sites actifs sur la surface de l'adsorbant grâce à des liaisons chimiques fortes et spécifiques. Ces liaisons peuvent être de nature covalente, ionique ou de tout autre type de liaison chimique.
- **Irréversibilité** : Contrairement à l'adsorption physique, l'adsorption chimique est généralement plus difficile à inverser. La désorption des molécules d'adsorbât nécessite souvent des conditions plus énergétiques, telles qu'un changement significatif de température ou de pH.
- **Sélectivité** : L'adsorption chimique peut être très sélective en fonction de la nature des liaisons chimiques formées entre l'adsorbât et l'adsorbant. Cela signifie que certains composés peuvent être adsorbés tandis que d'autres sont rejetés en fonction de leur affinité chimique avec l'adsorbant.

- **Potentiel pour des réactions chimiques :** Dans certaines situations, l'adsorption chimique peut conduire à des réactions chimiques supplémentaires entre les molécules d'adsorbât et l'adsorbant, ce qui peut avoir des applications en catalyse et en modification de surface.

L'adsorption chimique est largement utilisée dans de nombreuses applications, notamment en chimie industrielle, en séparation de gaz, en catalyse hétérogène, en purification de l'eau et en adsorption sélective de composés chimiques. Elle joue un rôle essentiel dans divers processus industriels et est fondamentale pour de nombreux domaines de la recherche en chimie et en science des matériaux.

II.2.2. Mécanisme d'adsorption

Les principaux mécanismes physico-chimiques responsables de la rétention des ions, atomes ou molécules dans les solides/matrices d'adsorption sont généralement les suivants [8]:

- **Adsorption :** Ce processus implique l'attraction physique des espèces à retenir vers la surface du matériau adsorbant. Les interactions électrostatiques entre les sites actifs de la surface de l'adsorbant et les espèces à retenir conduisent à leur adsorption. Ce processus peut se dérouler par adsorption physique (physisorption) ou adsorption chimique (chimisorption), selon les forces en jeu.
- **Précipitation :** Ce mécanisme survient lorsque les espèces à retenir dans la solution réagissent avec des ions ou des molécules présents dans la matrice d'adsorption pour former des précipités insolubles. Ces précipités se déposent ensuite sur la surface de la matrice d'adsorption, où ils sont retenus de manière irréversible.
- **Substitution :** Ce processus implique l'échange des espèces à retenir présentes dans la solution avec des ions de même charge déjà présents sur la surface de la matrice d'adsorption. Cette substitution se produit généralement lorsque les ions dans la solution ont une affinité plus élevée pour les sites actifs de la matrice d'adsorption que les ions déjà présents.

Ces mécanismes peuvent se produire individuellement ou simultanément, en fonction des conditions environnementales telles que le pH, la concentration des ions, la composition de la matrice d'adsorption et la température. La compréhension de ces mécanismes est essentielle pour la conception de procédés d'adsorption efficaces visant à éliminer divers contaminants de l'eau et des effluents industriels.

II.2.3. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption fournissent une représentation précieuse de la relation entre la concentration de l'adsorbat dans la phase liquide ou gazeuse et la quantité adsorbée à l'interface solide-liquide ou solide-gaz, à une température donnée. Ces isothermes sont essentielles pour comprendre et caractériser les interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat, ainsi que pour évaluer l'efficacité des matériaux adsorbants dans diverses applications. En examinant les différentes formes d'isothermes, telles que l'isotherme de Langmuir, l'isotherme de Freundlich et d'autres modèles, nous pouvons obtenir des informations sur la capacité d'adsorption, la surface spécifique et d'autres propriétés clés des matériaux adsorbants.

II.2.3.1. Classification des isothermes

En 1940 [9], Brunauer, Emmett et Teller ont présenté six classifications d'isothermes (figure II.3), illustrées dans la figure II.1. La forme de chaque courbe permet de formuler des hypothèses sur les mécanismes impliqués : adsorption en monocouche ou en multicouches, ainsi que sur les interactions entre les molécules adsorbées ou non [10].

- **Type I** : Isotherme d'adsorption de type I, également connue sous le nom d'isotherme de Langmuir, caractérisée par une adsorption monomoléculaire sur des sites d'adsorption homogènes. La quantité adsorbée augmente rapidement avec la pression ou la concentration jusqu'à saturation.
- **Type II** : Isotherme d'adsorption de type II, typique de l'isotherme de Freundlich, indiquant une adsorption multimoléculaire sur une surface hétérogène. La quantité adsorbée augmente progressivement avec la pression ou la concentration sans atteindre de saturation claire.
- **Type III** : Isotherme d'adsorption de type III, caractéristique de certaines isothermes mixtes, où une adsorption multimoléculaire initiale est suivie d'une adsorption monomoléculaire à des concentrations ou des pressions plus élevées.
- **Type IV** : Isotherme d'adsorption de type IV, souvent associée à l'adsorption dans des matériaux poreux, caractérisée par une adsorption en couches multiples avec une adsorption initiale multimoléculaire, suivie d'une adsorption monomoléculaire et une augmentation progressive de la couche adsorbée.
- **Type V** : Isotherme d'adsorption de type V, indiquant une adsorption multimoléculaire initiale suivie d'une adsorption monomoléculaire, similaire au Type IV mais avec une augmentation plus lente de la couche adsorbée aux concentrations ou pressions élevées.

- **Type VI** : C'est un type d'isotherme d'adsorption qui se caractérise par des marches distinctes. Ces marches indiquent la formation successive de couches adsorbées sur la surface de l'adsorbant.

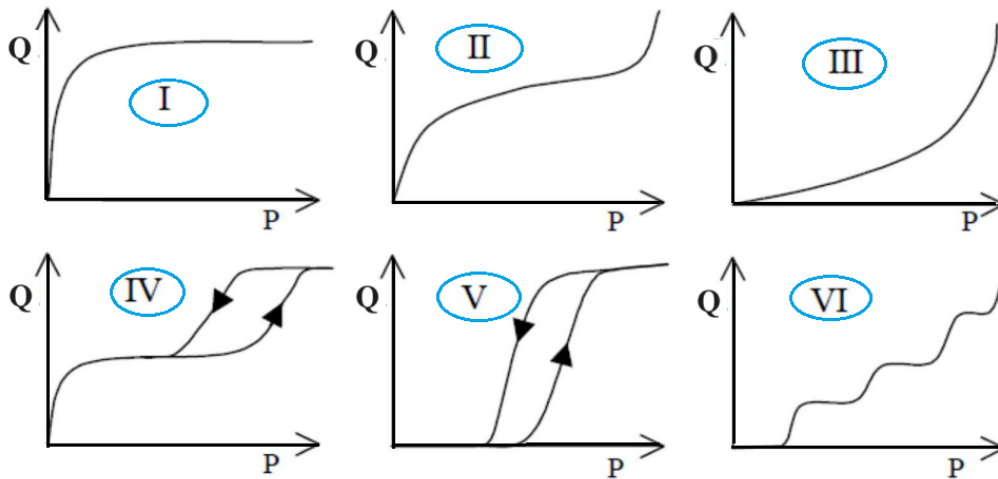


Figure II.2. Classification des isothermes.

II.2.3.2. Modélisation des isothermes d'adsorption

II.2.3.2.1. Isotherme de Langmuir [11]

Dans ce modèle, l'adsorption se produit sur des sites d'adsorption uniformes et indépendants de manière monomoléculaire. L'isotherme de Langmuir est caractérisée par une croissance de la quantité adsorbée qui atteint une valeur maximale (saturation) à mesure que la pression ou la concentration en solution augmente.

La forme fonctionnelle de l'isotherme de Langmuir est exprimée par l'équation suivante :

$$Q_e = \frac{K_L b C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad (\text{Éq.II.1})$$

Où :

- Q_e : La quantité de soluté adsorbée à l'équilibre par gramme de solide ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).
- C_{eq} : La concentration du soluté dans la solution à l'équilibre ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$).
- b : La capacité maximale d'adsorption ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).
- K_L : La constante de Langmuir liée à l'énergie d'adsorption ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$).

II.2.3.2.2. Isotherme de Freundlich [12]

Contrairement à l'isotherme de Langmuir, l'isotherme de Freundlich décrit une adsorption multimonocouche sur une surface hétérogène. Cette isotherme est caractérisée par une augmentation continue de la quantité adsorbée avec la pression ou la concentration, sans atteindre de saturation claire. L'équation caractérisant le modèle de Freundlich est la suivante :

$$Q_e = K_F C_{eq}^{\frac{1}{n}} \quad (\text{Éq.II.2})$$

Avec :

- Q_e : La quantité de soluté adsorbée par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg. g^{-1}).
- C_{eq} : La concentration du soluté dans la solution à l'équilibre (mg. L^{-1}).
- K_F : La constante de Freundlich liées à la capacité d'adsorption (mg. g^{-1}).
- $1/n$: Une mesure de l'intensité de l'adsorption ou de l'hétérogénéité de la surface.

II.2.4. Paramètres thermodynamiques

Les paramètres thermodynamiques, tels que l'énergie libre de Gibbs (ΔG) et l'entropie (ΔS), permettent de prévoir la spontanéité d'un processus. En général, le phénomène d'adsorption s'accompagne toujours d'un effet thermique, qui peut être exothermique ($\Delta H < 0$) ou endothermique ($\Delta H > 0$) [5,13,14]. La mesure de l'enthalpie (ΔH) est un critère essentiel pour différencier la chimisorption de la physisorption. Ces grandeurs thermodynamiques sont déterminées à partir de l'équation de Van't Hoff.

$$\ln K_d = \left(\frac{-\Delta H}{RT} \right) + \left(\frac{\Delta S}{R} \right) \quad (\text{Éq.II.3})$$

Où :

- K_d : Coefficient de distribution.
- ΔH : Enthalpie (en joules par mole).
- ΔS : Entropie (en joules par mole par kelvin).
- T : Température absolue (en kelvins).
- R : Constante des gaz parfaits (8.314 joules par mole par kelvin).

Le coefficient de distribution K_d (en L.g^{-1}), représente le rapport entre la quantité d'adsorbat adsorbée à l'équilibre et la concentration de cet adsorbat dans la solution, soit :

$$K_d = \frac{(C_0 - C_{\text{éq}})V}{C_{\text{éq}} \times m \times 1000} \quad (\text{Éq.II.4})$$

Où :

- C_0 : concentration initiale de l'adsorbat (mg. L^{-1}).
- $C_{\text{éq}}$: concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg. L^{-1}).
- V : volume de la solution (mL).
- m : masse de l'adsorbant (g).

La relation thermodynamique de Gibbs-Helmholtz, associée à la relation obtenue par intégration de Van't Hoff :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{Éq.II.5})$$

$$\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln K_d \quad (\text{Éq.II.6})$$

À partir de l'équation donnée, nous sommes en mesure de déterminer l'enthalpie (ΔH) et l'entropie (ΔS) :

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (\text{Éq.II.7})$$

Dans ces équations :

- K_d représente le coefficient de distribution.
- ΔG : est l'énergie libre (KJ.mol^{-1}).
- ΔH est la variation d'enthalpie (KJ.mol^{-1}).
- ΔS est la variation d'entropie (KJ.mol^{-1}).
- T est la température (K).
- R est la constante des gaz parfaits ($8.314 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

II.2.5. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption est l'étude de la vitesse à laquelle les molécules ou les ions sont capturés et retenus à la surface d'un matériau solide ou liquide [13,14]. Cette discipline examine les mécanismes et les facteurs qui influent sur la vitesse de ce processus, essentiel pour comprendre et optimiser les processus d'adsorption utilisés [15]. Quelques éléments clés de la cinétique d'adsorption incluent :

- **Vitesse d'adsorption** : Il s'agit de la vitesse à laquelle les molécules ou les ions sont adsorbés sur la surface du matériau adsorbant. Cette vitesse peut varier en fonction de

nombreux facteurs, tels que la concentration des espèces adsorbées dans la phase liquide ou gazeuse, la nature du matériau adsorbant, la température, etc.

- **Équilibre d'adsorption** : La cinétique d'adsorption est souvent étudiée par rapport à l'atteinte de l'équilibre d'adsorption, où le taux d'adsorption est égal au taux de désorption, et aucune variation nette de l'adsorption n'est observée. La vitesse à laquelle cet équilibre est atteint dépend des caractéristiques du système d'adsorption.
- **Modèles cinétiques** : Plusieurs modèles cinétiques ont été développés pour décrire la cinétique d'adsorption dans différents systèmes. Parmi ces modèles, on trouve le modèle de pseudo-premier ordre, le modèle de pseudo-deuxième ordre, l'équation cinétique d'Elovich, le modèle d'intra-particule diffusion, etc. Ces modèles peuvent être utilisés pour ajuster les données expérimentales et estimer les paramètres cinétiques.
- **Effets de la température** : La température a un effet significatif sur la cinétique d'adsorption. En général, une augmentation de la température augmente la vitesse d'adsorption en augmentant l'énergie cinétique des molécules adsorbées et en facilitant les interactions avec la surface du matériau adsorbant.
- **Diffusion** : La diffusion des espèces adsorbées à travers la phase liquide ou gazeuse vers la surface du matériau adsorbant est souvent un processus limitant dans la cinétique d'adsorption. La diffusion peut être influencée par la taille des pores du matériau adsorbant, la viscosité du milieu, etc.

II.2.5.1. Les modèles cinétiques d'adsorption

L'étude des modèles cinétiques d'adsorption revêt une importance capitale dans la compréhension et l'optimisation des processus d'adsorption. Parmi ces modèles, deux approches sont largement utilisées : le modèle de pseudo-premier ordre et le modèle de pseudo-deuxième ordre.

II.2.5.1.1. Le modèle de pseudo-premier ordre

Le modèle de pseudo-premier ordre est l'un des modèles cinétiques les plus simples et largement utilisés pour décrire la cinétique d'adsorption. Il est basé sur l'hypothèse que la vitesse d'adsorption est proportionnelle à la différence entre la capacité d'adsorption initiale et la quantité d'adsorbant à un moment donné. La forme générale de l'équation du modèle de pseudo-premier ordre est la suivante [16] :

$$\frac{dQ}{dt} = K_1 \times (Q_{eq} - Q_t) \quad (\text{Éq.II.8})$$

Où :

- $\frac{dQ}{dt}$ est la vitesse d'adsorption à un moment donné.
- Q_t est la quantité d'adsorbant adsorbée à ce moment.
- Q_{eq} est la quantité d'adsorbant à l'équilibre.
- K_1 est la constante de taux de pseudo-premier ordre.

II.2.5.1.2. Le modèle de pseudo-second ordre

Le modèle de pseudo-second ordre est un autre modèle cinétique largement utilisé pour décrire la cinétique d'adsorption. Contrairement au modèle de pseudo-premier ordre, ce modèle suppose une cinétique d'adsorption dépendante de la surface, avec une vitesse qui décroît avec le temps. La forme générale de l'équation du modèle de pseudo-second ordre est la suivante [17] :

$$\frac{dQ}{dt} = K_2 \times (Q_{eq} - Q_t)^2 \quad (\text{Éq.II.9})$$

Où :

- $\frac{dQ}{dt}$ est la vitesse d'adsorption à un moment donné.
- Q_t est la quantité d'adsorbant adsorbée à ce moment.
- Q_{eq} est la quantité d'adsorbant à l'équilibre.
- K_2 est la constante de taux de pseudo-deuxième ordre.

II.2.5.1.3. Modèle de diffusion intraparticulaire

Le modèle de diffusion intra-particulaire, également connu sous le nom de modèle de Weber et Morris, postule que la diffusion est l'étape limitante dominante de l'adsorption. Ainsi, c'est la phase la plus lente qui régit le processus d'adsorption. Ce modèle est décrit par l'équation suivante [18] :

$$Q_t = K_{int} t^{1/2} + C \quad (\text{Éq.II.10})$$

Avec :

- Q_t est la capacité d'adsorption à l'instant t en ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).
- K_{int} est la constante de vitesse de diffusion intra-articulaire.
- t est le temps (min).
- C la constante qui donne une idée de l'épaisseur de la couche limite en ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

II.2.6. Analyse d'erreur

Dans le domaine de l'adsorption, l'utilisation de mesures d'erreur telles que la Somme des Carrés des Erreurs (SSE), le Root Mean Squared Error (RMSE), le test du Chi-carré (χ^2) et le coefficient de détermination (R^2) peut être très pertinente pour évaluer la qualité de l'ajustement des modèles d'isothermes et de cinétique d'adsorption [19]. La SSE et le RMSE permettent de quantifier l'écart entre les valeurs observées et prédites, tandis que le χ^2 évalue l'adéquation entre les distributions observées et théoriques. Une SSE faible et un RMSE réduit indiquent un meilleur ajustement du modèle aux données, tandis qu'un χ^2 élevé peut signaler une mauvaise adéquation entre les observations et les prédictions du modèle. En les utilisant, on peut sélectionner le modèle le plus approprié et affiner les prédictions des processus d'adsorption. Les équations sont représentées comme suit (Éq.II.11 à Éq.II.14) [19,20] :

$$\text{SSE} = \sum_{i=1}^n (Q_{e(\text{exp})} - Q_{e(\text{cal})})^2 \quad (\text{Éq.II.11})$$

$$\text{RMSE} = \sqrt{\left(\frac{1}{N} - 2\right) \times \sum_1^N (Q_{e(\text{exp})} - Q_{e(\text{cal})})^2} \quad (\text{Éq.II.12})$$

$$\text{chi-squared statistic} = \chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(Q_{e(\text{exp})} - Q_{e(\text{cal})})^2}{Q_{e(\text{cal})}} \quad (\text{Éq.II.13})$$

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (Q_{e(\text{exp})} - Q_{e(\text{cal})})^2}{\sum_{i=1}^n (Q_{e(\text{exp})} - Q_{e(\text{mean})})^2} \quad (\text{Éq.II.14})$$

Où

- $Q_{e(\text{exp})}$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) est la quantité de l'élément adsorbée par unité de masse à l'équilibre obtenue à partir de l'équation.
- $Q_{e(\text{cal})}$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) est la capacité de l'adsorption obtenue à partir du modèle après l'utilisation de l'équation 8.5.
- $Q_{e(\text{mean})}$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) est la moyenne des valeurs de $Q_{e(\text{exp})}$.

II.2.7. Adsorption sur charbon actif, argiles et matériaux hybrides

L'adsorption, un processus fondamental de purification, implique l'adhésion sélective des molécules sur la surface de certains matériaux. Trois types d'adsorbants sont couramment utilisés : le charbon actif, les argiles et les matériaux hybrides naturels. Le charbon actif, doté d'une structure poreuse développée, est efficace pour éliminer divers contaminants organiques, odeurs et métaux lourds. Les argiles, comme la bentonite ou la kaolinite, présentent également une surface spécifique importante, les rendant utiles dans la purification des liquides et des gaz. Les matériaux hybrides naturels, résultant de la combinaison de différentes substances, offrent des synergies adsorbantes, améliorant ainsi leur efficacité dans la dépollution des eaux usées et d'autres applications environnementales. Plusieurs travaux ont démontré l'efficacité de ces adsorbants dans la purification de l'eau, la décontamination des sols et la réduction des émissions de polluants atmosphériques, soulignant ainsi leur importance dans la protection de l'environnement et la santé publique. Ces recherches récentes favorisent l'adsorption sur le charbon actif [21-24], les argiles [25-27] et notamment aussi les matériaux hybride [28-31].

II.3. Procédé d'élimination catalytique-ultrasonore

Les procédés d'oxydation avancée (POA) ont été initialement conceptualisés par Glaze [32]. Ces méthodes de traitement de l'eau qui se servent de substances oxydantes puissantes pour éliminer divers contaminants organiques et inorganiques. Ces techniques sont largement employées pour purifier l'eau potable, traiter les eaux usées et éliminer les polluants industriels. Les POA incluent l'utilisation d'agents oxydants tels que l'ozone, le peroxyde d'hydrogène, l'oxydation par rayonnement ultraviolet, l'oxydation par persulfate et la réaction d'oxydation par voie humide. Chacune de ces méthodes offre des avantages spécifiques et est choisie en fonction des caractéristiques de l'eau à traiter et des types de contaminants présents. Il est important de mentionner les procédés d'oxydation avancée (POA) qui offrent des solutions innovantes pour éliminer efficacement les polluants, parmi lesquels on trouve la Photocatalyse [33,34], Réaction de Fenton [35,36], Photo-oxydation [37,38], GlidArc (Oxydation par plasma) [39,40] et enfin la sonocatalyse à qui nous nous concentrons dans cette étude dans cette étude.

La sonocatalyse combine l'utilisation de catalyseurs avec l'application d'ultrasons pour décomposer les contaminants présents dans l'eau. Les ultrasons génèrent des bulles de cavitation qui impliquent la formation et l'effondrement rapide de bulles de gaz dans l'eau, créant des conditions de haute température et de pression locales. Ces conditions favorisent la formation de radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$) à partir de peroxyde d'hydrogène ou d'autres

précurseurs oxydants en présence de catalyseurs. Les radicaux hydroxyles peuvent ensuite oxyder les polluants organiques présents dans l'eau, les dégradant en produits moins toxiques [41,42].

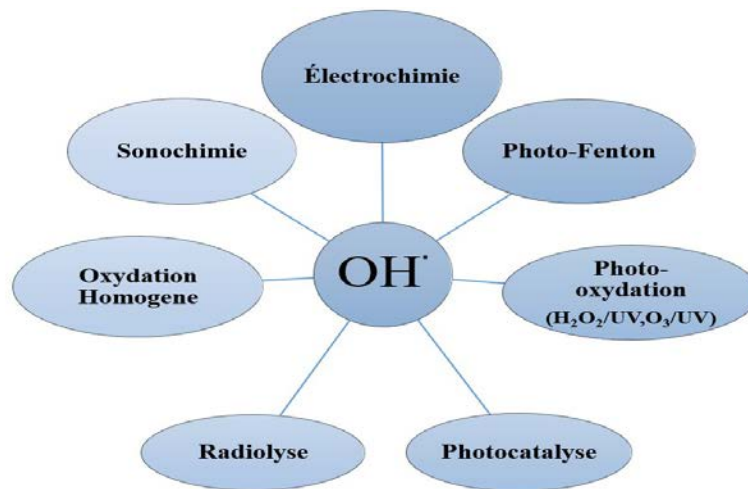


Figure II.3. Différents procédés d'oxydation avancée.

II.3.1. Procédé ultrasonore

Le procédé ultrasonore de dégradation utilise des ondes sonores à haute fréquence pour décomposer les polluants dans l'eau via le phénomène de cavitation. C'est une méthode écologique et efficace, offrant une alternative prometteuse pour le traitement des contaminants environnementaux [43].

II.3.1.1. La sonolyse

La sonolyse est un processus chimique qui utilise des ondes sonores pour provoquer des réactions dans une solution liquide. L'énergie sonore est utilisée pour créer des bulles de cavitation, qui sont de petites bulles de gaz dans le liquide. Lorsque ces bulles implosent, elles génèrent des températures et des pressions élevées localement, ce qui peut déclencher des réactions chimiques. La sonolyse est souvent utilisée dans des domaines tels que la synthèse organique, le traitement des eaux usées et la dégradation des polluants environnementaux [44].

II.3.1.2. Le phénomène de cavitation

Le phénomène de cavitation ultrasonore se produit lorsque des ondes sonores à haute fréquence sont appliquées à un liquide, les molécules subissent des cycles alternants entre compression et décompression. Lorsque la dépression atteint un seuil suffisant pour surpasser les forces d'attraction entre les molécules du liquide, créant ainsi des bulles de cavitation [45]. Lorsque ces bulles atteignent une taille critique, elles implosent de manière violente sous l'effet

des variations de pression, libérant de l'énergie qui peut entraîner des réactions chimiques, des forces mécaniques ou des effets physiques.

Dans le contexte de la sonolyse, la cavitation ultrasonore est utilisée pour provoquer des réactions chimiques dans une solution liquide. Les bulles de cavitation générées par les ultrasons implosent avec une grande force, créant des températures et des pressions élevées localement. Cela peut conduire à la formation de radicaux libres et à d'autres espèces réactives, accélérant ainsi les réactions chimiques. Les radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$) représentent les oxydants les plus puissants employés dans le traitement des eaux et des effluents industriels. Ils démontrent également une capacité à oxyder la plupart des composés organiques [46].

En dehors de la sonolyse, la cavitation ultrasonore est également utilisée dans des applications telles que le nettoyage par ultrasons, le traitement des eaux, la fragmentation de matériaux et même en médecine pour la rupture de calculs rénaux. Cependant, la cavitation peut également être un problème dans certains cas, car elle peut causer des dommages à des surfaces exposées à des forces extrêmes lors de l'implosion des bulles.

II.3.1.3. La sonocatalyse

La sonocatalyse est un domaine fascinant de la chimie qui combine l'utilisation d'ultrasons et de catalyse pour accélérer les réactions chimiques. Les ultrasons sont des ondes sonores de haute fréquence qui, lorsqu'elles sont appliquées à une réaction chimique en présence d'un catalyseur, peuvent améliorer considérablement son efficacité et sa vitesse. Cette technique offre de nombreux avantages, notamment des temps de réaction réduits, des conditions de réaction douces, une meilleure sélectivité des produits et une réduction de la consommation d'énergie. Dans cette introduction, nous explorerons les principes fondamentaux de la sonocatalyse, ses applications dans divers domaines de la chimie et ses implications potentielles pour le développement de nouvelles technologies et de nouveaux procédés chimiques durables [43].

II.3.1.3.1 Principe de la sonocatalyse

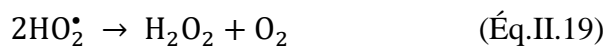
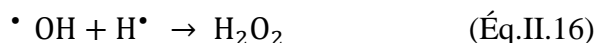
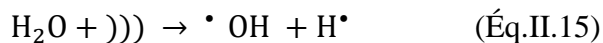
La sonocatalyse repose sur l'utilisation conjointe d'ultrasons et de catalyse pour accélérer les réactions chimiques. Les ultrasons génèrent des ondes mécaniques à haute fréquence lorsqu'ils sont appliqués à un système réactionnel. Ces ondes induisent la formation et l'implosion de microcavitations, créant ainsi des conditions locales de haute température et de haute pression. Ces conditions extrêmes favorisent la rupture des liaisons chimiques et l'activation des réactifs, ce qui accélère la vitesse de la réaction. Le catalyseur, quant à lui,

facilite et accélère spécifiquement les étapes de la réaction en abaissant l'énergie d'activation nécessaire à leur réalisation [41,44].

Des études ont montré que la sonocatalyse peut améliorer considérablement la cinétique de diverses réactions chimiques, telles que la synthèse organique, la dégradation des polluants environnementaux et la conversion de la biomasse. Par exemple, dans une étude menée par Gholami et al. (2019) [47], des ultrasons associés à un catalyseur hétérogène à base de nanomatériaux ont été utilisés pour améliorer l'efficacité de la réaction de réduction de composés organiques. De même, dans une recherche menée par Zhao (2018) [48], la sonocatalyse a été appliquée avec succès à la dégradation des colorants azoïques dans les eaux usées industrielles, démontrant ainsi son potentiel dans le traitement des effluents.

II.3.1.3.2. Le catalyseur dans la sonocatalyse

Dans les dernières années, un effort considérable a été déployé pour appliquer l'irradiation ultrasonore induite catalytiquement, appelée sonocatalyse, afin de surmonter ces limitations et d'étendre ses capacités. Le catalyseur fournit davantage de sites actifs pour les phénomènes de cavitation, ce qui augmente la génération de quantités plus élevées de radicaux réactifs [49]. Ces radicaux se recombinent généralement pour produire : H_2O , HO^\bullet , H_2O_2 et O_2 (Éq.II.10-14) [50,51] :



En général, un catalyseur dans la sonocatalyse est une substance qui facilite une réaction chimique sans être consommée par la réaction elle-même. Il peut s'agir de métaux, de complexes métalliques, de composés organiques ou inorganiques, selon la nature de la réaction chimique. L'utilisation des ultrasons dans le processus de catalyse peut augmenter la vitesse des

réactions en favorisant la formation de radicaux libres, Cela peut conduire à des temps de réaction plus courts et à de meilleurs rendements dans certaines réactions chimiques.

II.3.1.3.3. Le choix du catalyseur

Le choix du sonocatalyseur dépend de plusieurs facteurs, notamment :

- **Nature de la réaction chimique** : Le sonocatalyseur doit être compatible avec les réactifs et les produits de la réaction chimique. Certains catalyseurs peuvent être plus efficaces pour certaines réactions spécifiques.
- **Activité catalytique** : Le sonocatalyseur doit être capable de catalyser la réaction chimique souhaitée. Son activité catalytique, c'est-à-dire sa capacité à accélérer la réaction, est un facteur crucial.
- **Stabilité** : Le sonocatalyseur doit être stable sous les conditions de réaction, y compris en présence d'ondes ultrasonores. Il doit résister à la dégradation ou à la désactivation pendant la réaction.
- **Coût** : Le coût du sonocatalyseur est également un facteur important à prendre en compte, surtout pour des applications à grande échelle. Des catalyseurs abordables et économiquement viables sont préférés.
- **Facilité de récupération et de recyclage** : Idéalement, le sonocatalyseur devrait être facilement récupérable après la réaction et pouvoir être recyclé pour des utilisations ultérieures, ce qui réduit les coûts et les déchets.
- **Compatibilité avec les ultrasons** : Certains catalyseurs peuvent interagir différemment avec les ultrasons, ce qui peut influencer leur efficacité dans le processus de sonocatalyse.

En fonction de ces facteurs, différents types de catalyseurs peuvent être utilisés en sonocatalyse, tels que les catalyseurs métalliques (palladium, platine, cuivre, etc.), les catalyseurs hétérogènes (oxydes métalliques, matériaux carbonés, etc.) ou les catalyseurs organiques. Le choix spécifique du sonocatalyseur dépendra de l'application et des exigences de la réaction chimique envisagée. Il est important de citer quelques types de sonocatalyseurs couramment utilisés dans ce processus :

- **Catalyseurs à base de métaux et les oxyde-métalliques** : Les catalyseurs métalliques utilisés dans la sonocatalyse peuvent inclure des métaux tels que le palladium, le platine, le cuivre, le nickel, etc. Ces métaux peuvent être déposés sur des supports comme l'alumine, la silice ou le carbone pour améliorer leur activité catalytique et leur stabilité.

Cependant les oxyde-métalliques se sont des catalyseurs contenant des métaux tels que le titane (TiO_2), le zinc (ZnO), le fer (Fe_2O_3), le cuivre (CuO), le nickel (NiO), etc. sont largement étudiés. Des recherches ont montré leurs efficacités dans la dégradation sonocatalytique des polluants organiques. [52-56]

- **Catalyseurs à base d'argiles** : Les argiles, comme la montmorillonite sont également mentionnées dans la littérature. Des études ont examiné son utilisation comme sonocatalyseur pour la dégradation des colorants dans l'eau. [57-60]
- **Catalyseurs à base de matériaux carbonés et les nanocomposites** : Certains matériaux carbonés (matériau composite) à base de charbon activé et les nanocomposite, ont également été étudiés comme catalyseurs. Les recherches ont exploré l'utilisation de ces dernier dans la dégradation sonocatalytique des polluants organiques [61-66].

Ces différents types de sonocatalyseurs ont fait l'objet de nombreuses recherches et peuvent être choisis en fonction des polluants ciblés et des conditions spécifiques de la réaction de dégradation.

II.3.1.4. La dégradation sonocatalytique des polluants organiques

La dégradation sonocatalytique des polluants organiques est une méthode efficace de traitement des eaux contaminées, combinant ultrasons et catalyseurs pour accélérer la décomposition des composés indésirables. Les ultrasons créent des conditions de haute température et de haute pression via la cavitation, favorisant la formation de radicaux libres qui dégradent les polluants. Les catalyseurs abaissent l'énergie d'activation des réactions, améliorant ainsi l'efficacité du processus. Cette approche s'est révélée efficace pour divers polluants organiques, tels que les colorants, les pesticides et les produits pharmaceutiques [67-70].

La dégradation sonocatalytique des polluants organiques peut être décrite comme un effet de cavitation ultrasonore dans un milieu aqueux [45,46]. Cela conduit à la sonoluminescence, au point chaud qui induit la dissociation de la molécule d'eau en un radical hydroxyle ($\cdot\text{OH}$) qui est un puissant oxydant, responsable de la dégradation et de la minéralisation des composés organiques [45].

Les réactions chimiques impliquées dans la dégradation sonocatalytique des polluants organiques peuvent être présentées sous forme d'équations simplifiées. Ci-dessous, une représentation concise du processus de dégradation d'un polluant organique (ROH) en produits moins toxiques (H_2O et CO_2) en présence d'un catalyseur (Cat) sous l'effet des ultrasons (US)

:

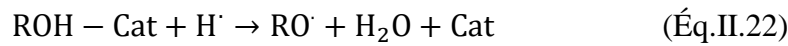
1. Formation de radicaux libres :



2. Adsorption du polluant organique sur le catalyseur :



3. Dégradation du polluant organique par les radicaux libres :



4. Décomposition finale des radicaux organiques :



Ces équations décrivent les étapes principales de la dégradation sonocatalytique des polluants organiques, depuis la formation des radicaux libres par les ultrasons jusqu'à la conversion complète du polluant en produits inoffensifs. Ces réactions sont facilitées par l'interaction entre les radicaux libres, le catalyseur et le polluant organique.

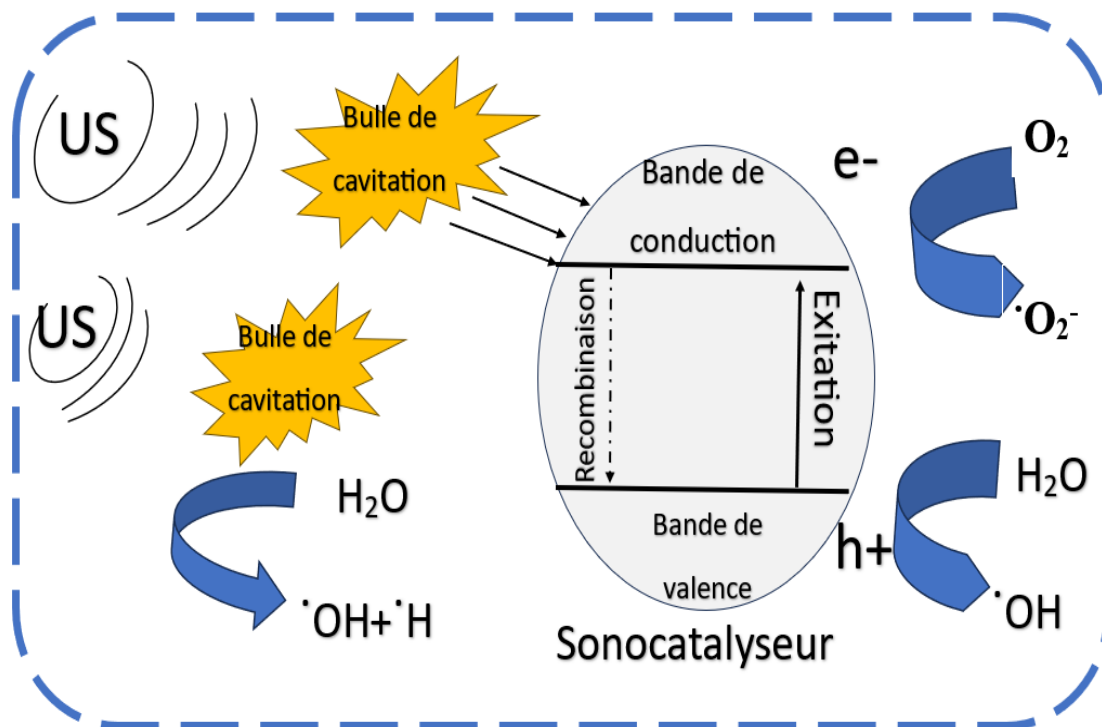


Figure II.4. Mécanisme de dégradation par sonocatalyse.

II.3.1.5. Modèles cinétiques de la sonodégradation

En raison du nombre considérable d'étapes se déroulant simultanément au cours du processus, la cinétique associée au processus sonocatalytique peut revêtir une complexité significative. Cette complexité découle de l'interaction entre plusieurs phénomènes et mécanismes réactionnels qui s'entremêlent pour influencer la vitesse et l'efficacité de la décoloration. Afin de caractériser et de comprendre cette dynamique, plusieurs modèles cinétiques ont été élaborés et utilisés dans la littérature scientifique. Parmi ceux-ci, on trouve notamment les modèles du premier ordre et du second ordre, qui offrent des cadres théoriques différents pour appréhender la cinétique des réactions impliquées dans le processus. En outre, le modèle développé par Behnajady et Modirshahla en 2006 [70], souvent désigné sous le nom de modèle BMG (Behnajady-Modirshahla – Ghanbery), constitue une autre approche importante pour modéliser la cinétique des réactions de dégradation dans le contexte du processus sonocatalytique.

Ces modèles cinétiques sont couramment utilisés pour analyser et interpréter les données expérimentales obtenues à partir des processus de décoloration. Leur utilisation permet de

quantifier et de prédire la vitesse de décoloration, ainsi que d'évaluer l'efficacité du processus dans des conditions variées. Dans des études récentes [71,72], les formes linéaires de ces modèles ont été explicitées dans les équations suivantes, fournissant ainsi un cadre mathématique pour la modélisation et l'analyse des données expérimentales.

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right) = K_1 t \quad (\text{Éq.II.26})$$

$$\frac{1}{C_t} - \frac{1}{C_0} = K_2 t \quad (\text{Éq.II.27})$$

$$t/(1 - \frac{C_t}{C_0}) = m + bt \quad (\text{Éq.II.28})$$

Où :

K_1 et K_2 sont les constantes de vitesse des modèles premier et second ordre respectivement, Les constantes m et b représentent les paramètres du modèle BMG qui concernent les capacités d'oxydation et la cinétique de la réaction.

Les constantes de vitesse de réaction pour la décomposition sonocatalytique des colorants alimentaires ont été déterminées en utilisant la régression linéaire des trois modèles. L'ordre de la réaction se détermine en fonction du degré d'ajustement linéaire grâce au coefficient de détermination R^2 .

Références bibliographiques

- [1] Ruthven, D. M. (1984). Principles of adsorption and adsorption processes. John Wiley & Sons.
- [2] Desjardins, R. (1997). Le traitement des eaux. Presses inter Polytechnique.
- [3] Desjardins, R. (1990). Le Traitement des Eaux. 2e Edition Revue. Ecole Polytechnique.
- [4] Kreuzer, H. J., & Gortel, Z. W. (2012). Physisorption kinetics (Vol. 1). Springer Science & Business Media.
- [5] Aksas, H. (2013). Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels (Doctoral dissertation, Université de Boumerdès-M'hamed Bougara).
- [6] LEFORT, P., & VALETTE, S. (2009). Cinétique des réactions du solide à températures élevées-Notions de base et processus élémentaires.
- [7] Ortega, D. R. (2009). Étude du traitement des siloxanes par adsorption sur matériaux poreux: Application au traitement des biogaz (Doctoral dissertation, Université de Nantes).
- [8] Jacobs, P. H., & Waite, T. D. (2004). The role of aqueous iron (II) and manganese (II) in sub-aqueous active barrier systems containing natural clinoptilolite. *Chemosphere*, 54(3), 313-324. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(03\)00751-3](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00751-3)
- [9] Brunauer, S., Deming, L. S., Deming, W. E., & Teller, E. (1940). On a theory of the van der Waals adsorption of gases. *Journal of the American Chemical society*, 62(7), 1723-1732. <https://doi.org/10.1021/ja01864a025>
- [10] Berkane, N. (2019). Développement et caractérisation de nouveaux adsorbants pour l'élimination des polluants organiques en solution aqueuse (Doctoral dissertation, Université Mouloud MAMMERI Tizi-Ouzou).
- [11] Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical society*, 40(9), 1361-1403. <https://doi.org/10.1021/ja02242a004>
- [12] Freundlich, H., & Kroepelin, H. (1926). Über die Kinetik der Umwandlung von Halogenalkylaminen in heterocyclische Verbindungen. IV. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 122(1), 39-48. <https://doi.org/10.1515/zpch-1926-12204>
- [13] Wang, J., & Guo, X. (2020). Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods. *Journal of Hazardous materials*, 390, 122156. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122156>

[14] Lima, É. C., Adebayo, M. A., & Machado, F. M. (2015). Kinetic and equilibrium models of adsorption. Carbon nanomaterials as adsorbents for environmental and biological applications, 33-69. https://doi.org/10.1007/978-3-319-18875-1_3

[15] W John Thomas, F., & Crittenden, B. (1998). Adsorption technology and design. Butterworth-Heinemann.

[16] Lagergren, S. (1898). Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe.

[17] Ho, Y. S., & McKay, G. (1998). The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solution by sphagnum moss peat. The Canadian journal of chemical engineering, 76(4), 822-827. <https://doi.org/10.1002/cjce.5450760419>

[18] Weber, T. W., & Chakravorti, R. K. (1974). Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbents. AIChE Journal, 20(2), 228-238. <https://doi.org/10.1002/aic.690200204>

[19] Amrhar, O., Nassali, H., & Elyoubi, M. S. (2015). Application of nonlinear regression analysis to select the optimum absorption isotherm for Methylene Blue adsorption onto Natural Illitic Clay. *Bulletin de la Société Royale des Sciences de Liège*. <https://popups.uliege.be/0037-9565/index.php?id=4865>.

[20] Kumar, K. V., & Sivanesan, S. (2006). Isotherm parameters for basic dyes onto activated carbon: Comparison of linear and non-linear method. *Journal of hazardous materials*, 129(1-3), 147-150. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.08.022>

[21] Pivokonsky, M., Kopecka, I., Cermakova, L., Fialova, K., Novotna, K., Cajthaml, T., ... & Pivokonska, L. (2021). Current knowledge in the field of algal organic matter adsorption onto activated carbon in drinking water treatment. *Science of The Total Environment*, 799, 149455. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149455>

[22] Sultana, M., Rowanok, M. H., Sabrin, M., Rahaman, M. H., & Alam, S. N. (2022). A review on experimental chemically modified activated carbon to enhance dye and heavy metals adsorption. *Cleaner engineering and technology*, 6, 100382. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2021.100382>

[23] Wang, Y., Peng, C., Padilla-Ortega, E., Robledo-Cabrera, A., & López-Valdivieso, A. (2020). Cr (VI) adsorption on activated carbon: mechanisms, modeling and limitations in water treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(4), 104031. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104031>

[24] Aftab, R. A., Zaidi, S., Khan, A. A. P., Usman, M. A., Khan, A. Y., Chani, M. T. S., & Asiri, A. M. (2023). Removal of congo red from water by adsorption onto activated carbon derived from waste black cardamom peels and machine learning modeling. *Alexandria Engineering Journal*, 71, 355-369. <https://doi.org/10.1016/j.aej.2023.03.055>

[25] Haciosmanoğlu, G. G., Mejías, C., Martín, J., Santos, J. L., Aparicio, I., & Alonso, E. (2022). Antibiotic adsorption by natural and modified clay minerals as designer adsorbents for wastewater treatment: A comprehensive review. *Journal of Environmental Management*, 317, 115397. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.115397>

[26] Es-Sahbany, H., Hsissou, R., El Hachimi, M. L., Allaoui, M., Nkhili, S., & Elyoubi, M. S. (2021). Investigation of the adsorption of heavy metals (Cu, Co, Ni and Pb) in treatment synthetic wastewater using natural clay as a potential adsorbent (Sale-Morocco). *Materials Today: Proceedings*, 45, 7290-7298. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.12.1100>

[27] Paredes-Quevedo, L. C., González-Caicedo, C., Torres-Luna, J. A., & Carriazo, J. G. (2021). Removal of a textile azo-dye (Basic Red 46) in water by efficient adsorption on a natural clay. *Water, Air, & Soil Pollution*, 232, 1-19. <https://doi.org/10.1007/s11270-020-04968-2>

[28] Yates, M., Martín-Luengo, M. A., Argomaniz, L. V., & Velasco, S. N. (2012). Design of activated carbon–clay composites for effluent decontamination. *Microporous and Mesoporous Materials*, 154, 87-92. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.07.006>

[29] Le, V. T., Tran, T. K. N., Tran, D. L., Le, H. S., Doan, V. D., Bui, Q. D., & Nguyen, H. T. (2019). One-pot synthesis of a novel magnetic activated carbon/clay composite for removal of heavy metals from aqueous solution. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 40(12), 1761-1776. <https://doi.org/10.1080/01932691.2018.1541414>

[30] Kunwar, B., Mondal, S., Saini, V. K., Bahukhandi, K. D., & Kumar, A. (2023). Utilization of barks of *Araucaria columnaris*: Preparation of activated carbon/clay composite beads and adsorptive treatment of phenolic wastewater. *Industrial Crops and Products*, 197, 116534. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2023.116534>

[31] Ullah, N., Ali, Z., Ullah, S., Khan, A. S., Adalat, B., Nasrullah, A., ... & Ahmad, Z. (2022). Synthesis of activated carbon-surfactant modified montmorillonite clay-alginate composite membrane for methylene blue adsorption. *Chemosphere*, 309, 136623. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136623>

[32] Glaze, W.H., Kang, J.-W., Chapin, D.H. (1987) *The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation*. *Ozone: Science & Engineering* 9, 335-352. <https://doi.org/10.1080/01919518708552148>

[33] Robert, D., & Malato, S. (2002). Solar photocatalysis: a clean process for water detoxification. *Science of the total environment*, 291(1-3), 85-97. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(01\)01094-4](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(01)01094-4)

[34] Belhalfaoui, B. F., Bessaha, H., Benkhemkhem, K. N., Bouraada, M., Hijazi, A., & Azambre, B. (2021). Photocatalytic oxidation of cationic dyes in single and binary solutions in presence of Zn-Cd oxides obtained from calcined LDH. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(40), 56092-56104. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-13545-x>

[35] Abdessalem, A. K., Bellakhal, N., Oturan, N., Dachraoui, M., & Oturan, M. A. (2010). Treatment of a mixture of three pesticides by photo-and electro-Fenton processes. *Desalination*, 250(1), 450-455. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.09.072>

[36] Ayoub, H. (2018). Procédé photo-Fenton hétérogène pour l'élimination des micropolluants à très faible concentration de la rivière Meurthe (Doctoral dissertation, Université de Lorraine).

[37] Choi, K., Ghosh, S., Lim, J., & Lee, C. M. (2003). Removal efficiency of organic contaminants on Si wafer by dry cleaning using UV/O₃ and ECR plasma. *Applied Surface Science*, 206(1-4), 355-364. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(02\)01215-1](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(02)01215-1)

[38] Luo, C., Ma, J., Jiang, J., Liu, Y., Song, Y., Yang, Y., ... & Wu, D. (2015). Simulation and comparative study on the oxidation kinetics of atrazine by UV/H₂O₂, UV/HSO₅⁻ and UV/S₂O₈²⁻. *Water Research*, 80, 99-108. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.05.019>

[39] Krishna, S., Maslani, A., Izdebski, T., Horakova, M., Klementova, S., & Spatenka, P. (2016). Degradation of Verapamil hydrochloride in water by gliding arc discharge. *Chemosphere*, 152, 47-54. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.02.083>

[40] Sanito, R. C., You, S. J., & Wang, Y. F. (2022). Degradation of contaminants in plasma technology: An overview. *Journal of hazardous materials*, 424, 127390. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127390>

[41] Liu, P., Wu, Z., Abramova, A. V., & Cravotto, G. (2021). Sonochemical processes for the degradation of antibiotics in aqueous solutions: A review. *Ultrasonics Sonochemistry*, 74, 105566. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2021.105566>

[42] Sathishkumar, P., Mangalaraja, R. V., & Anandan, S. (2016). Review on the recent improvements in sonochemical and combined sonochemical oxidation processes—A powerful tool for destruction of environmental contaminants. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 55, 426-454. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.10.139>

[43] Ince, N. H. (2018). Ultrasound-assisted advanced oxidation processes for water decontamination. *Ultrasonics sonochemistry*, 40, 97-103. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.04.009>

[44] Torres-Palma, R. A., & Serna-Galvis, E. A. (2018). Sonolysis. In *Advanced oxidation processes for waste water treatment* (pp. 177-213). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-810499-6.00007-3>

[45] Crum, L. A., Mason, T. J., Reisse, J. L., & Suslick, K. S. (Eds.). (1998). *Sonochemistry and sonoluminescence* (Vol. 524). Springer Science & Business Media.

[46] Suslick, K. S. (1989). The chemical effects of ultrasound. *Scientific American*, 260(2), 80-87.

[47] Gholami, P., Khataee, A., Soltani, R. D. C., & Bhatnagar, A. (2019). A review on carbon-based materials for heterogeneous sonocatalysis: fundamentals, properties and applications. *Ultrasonics Sonochemistry*, 58, 104681. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.104681>

[48] Zhao, T., Li, P., Tai, C., She, J., Yin, Y., & Zhang, G. (2018). Efficient decolorization of typical azo dyes using low-frequency ultrasound in presence of carbonate and hydrogen peroxide. *Journal of hazardous materials*, 346, 42-51. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.12.009>

[49] Abdurahman, M. H., Abdullah, A. Z., & Shoparwe, N. F. (2021). A comprehensive review on sonocatalytic, photocatalytic, and sonophotocatalytic processes for the degradation of antibiotics in water: Synergistic mechanism and degradation pathway. *Chemical Engineering Journal*, 413, 127412. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127412>

[50] Khataee, A., Honarnezhad, R., & Fathinia, M. (2018). Degradation of sodium isopropyl xanthate from aqueous solution using sonocatalytic process in the presence of chalcocite nanoparticles: insights into the degradation mechanism and phyto-toxicity impacts. *Journal of environmental management*, 211, 225-237. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.01.054>

[51] Adewuyi, Y. G. (2001). *Sonochemistry: environmental science and engineering applications*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40(22), 4681-4715. <https://doi.org/10.1021/ie010096l>

[52] Nuengmatcha, P., Chanthai, S., Mahachai, R., & Oh, W. C. (2016). Sonocatalytic performance of ZnO/graphene/TiO₂ nanocomposite for degradation of dye pollutants (methylene blue, texbrite BAC-L, texbrite BBU-L and texbrite NFW-L) under ultrasonic irradiation. *Dyes and Pigments*, 134, 487-497. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2016.08.006>

[53] Biswas, A., Saha, S., & Jana, N. R. (2019). ZnSnO₃ nanoparticle-based piezocatalysts for ultrasound-assisted degradation of organic pollutants. *ACS Applied Nano Materials*, 2(2), 1120-1128. <https://doi.org/10.1021/acsanm.9b00107>

[54] Wang, J., Jiang, Z., Zhang, Z., Xie, Y., Wang, X., Xing, Z., ... & Zhang, X. (2008). Sonocatalytic degradation of acid red B and rhodamine B catalyzed by nano-sized ZnO powder under ultrasonic irradiation. *Ultrasonics sonochemistry*, 15(5), 768-774. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2008.02.002>

[55] Wang, J., Jiang, Z., Zhang, L., Kang, P., Xie, Y., Lv, Y., ... & Zhang, X. (2009). Sonocatalytic degradation of some dyestuffs and comparison of catalytic activities of nano-sized TiO₂, nano-sized ZnO and composite TiO₂/ZnO powders under ultrasonic irradiation. *Ultrasonics sonochemistry*, 16(2), 225-231. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2008.08.005>

[56] Mehrdad, A., & Hashemzadeh, R. (2010). Ultrasonic degradation of Rhodamine B in the presence of hydrogen peroxide and some metal oxide. *Ultrasonics sonochemistry*, 17(1), 168-172. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2009.07.003>

[57] Karaca, S., Önal, E. Ç., Açıışlı, Ö., & Khataee, A. (2021). Preparation of chitosan modified montmorillonite biocomposite for sonocatalysis of dyes: Parameters and degradation mechanism. *Materials Chemistry and Physics*, 260, 124125. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.124125>

[58] Fatimah, I., Nurillahi, R., Sahroni, I., Fadillah, G., Nugroho, B. H., Kamari, A., & Muraza, O. (2020). Sonocatalytic degradation of rhodamine B using tin oxide/montmorillonite. *Journal of Water Process Engineering*, 37, 101418. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101418>

[59] Karaca, M., Kıranşan, M., Karaca, S., Khataee, A., & Karimi, A. (2016). Sonocatalytic removal of naproxen by synthesized zinc oxide nanoparticles on montmorillonite. *Ultrasonics sonochemistry*, 31, 250-256. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.01.009>

[60] Khataee, A., Sheydaei, M., Hassani, A., Taseidifar, M., & Karaca, S. (2015). Sonocatalytic removal of an organic dye using TiO₂/Montmorillonite nanocomposite. *Ultrasonics Sonochemistry*, 22, 404-411. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.07.002>

[61] Pang, Y. L., Lim, S., & Lee, R. K. L. (2020). Enhancement of sonocatalytic degradation of organic dye by using titanium dioxide (TiO₂)/activated carbon (AC) derived from oil palm empty fruit bunch. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(28), 34638-34652. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05373-x>

[62] Uğurlu, M., Yılmaz, S. İ., Köleoğlu, M., & Vaizoğullar, A. İ. (2021). Treatment of olive wastewater by using sonocatalytic oxidation and synthesis of activated carbon supported catalysis systems. *Materials Today: Proceedings*, 46, 7005-7009. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.03.280>

[63] Jun, B. M., Kim, S., Heo, J., Her, N., Jang, M., Park, C. M., & Yoon, Y. (2019). Enhanced sonocatalytic degradation of carbamazepine and salicylic acid using a metal-organic framework. *Ultrasonics Sonochemistry*, 56, 174-182. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.04.019>

[64] Dharman, R. K., Shejale, K. P., & Kim, S. Y. (2022). Efficient sonocatalytic degradation of heavy metal and organic pollutants using CuS/MoS₂ nanocomposites. *Chemosphere*, 305, 135415. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135415>

[65] Zaman, S., Zhang, K., Karim, A., Xin, J., Sun, T., & Gong, J. R. (2017). Sonocatalytic degradation of organic pollutant by SnO₂/MWCNT nanocomposite. *Diamond and Related Materials*, 76, 177-183. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2017.05.009>

[66] Farhadi, S., & Siadatnasab, F. (2016). CoFe₂O₄/CdS nanocomposite: Preparation, characterisation, and application in sonocatalytic degradation of organic dye pollutants. *Chinese Journal of Catalysis*, 37(9), 1487-1495. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(16\)62473-7](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(16)62473-7)

[67] Pang, Y. L., Abdullah, A. Z., & Bhatia, S. (2011). Review on sonochemical methods in the presence of catalysts and chemical additives for treatment of organic pollutants in wastewater. *Desalination*, 277(1-3), 1-14. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.04.049>

[68] Wang, J., Wang, Z., Vieira, C. L., Wolfson, J. M., Pingtian, G., & Huang, S. (2019). Review on the treatment of organic pollutants in water by ultrasonic technology. *Ultrasonics sonochemistry*, 55, 273-278. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.01.017>

[69] Tran, N., Drogui, P., & Brar, S. K. (2015). Sonochemical techniques to degrade pharmaceutical organic pollutants. *Environmental chemistry letters*, 13, 251-268. <https://doi.org/10.1007/s10311-015-0512-8>

[70] Behnajady, M. A., & Modirshahla, N. (2006). Kinetic modeling on photooxidative degradation of CI Acid Orange 7 in a tubular continuous-flow photoreactor. *Chemosphere*, 62(9), 1543-1548. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.05.027>

[71] Tunç, S., Gürkan, T., & Duman, O. (2012). On-line spectrophotometric method for the determination of optimum operation parameters on the decolorization of Acid Red 66 and Direct Blue 71 from aqueous solution by Fenton process. *Chemical Engineering Journal*, 181, 431-442. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.11.109>

[72] INSAF, OULD BRAHIM. Application d'un procédé AD-OX (Adsorption-Oxydation) pour le traitement des colorants alimentaires en milieu aqueux. 2018. Thèse de doctorat. Université des sciences et de la technologie Houari Boumediène (USTHB).



Chapitre III : Procédure expérimentale



Chapitre III : Procédure expérimentale

III.1. Introduction

Ce chapitre compile les informations relatives aux matériels utilisés, aux matériaux synthétisés, aux méthodes employées au cours de l'étude, et les différents montages expérimentaux sont décrits.

Dans le cadre de nos discussions approfondies, nous avons exploré de manière détaillée les protocoles d'élaborations ainsi que les diverses méthodes d'analyse mises en œuvre pour caractériser de manière approfondie les matériaux synthétisés : charbon actif, le catalyseur et le matériau hybride. Notre examen minutieux a permis d'analyser en détail les techniques spécifiques utilisées pour évaluer et comprendre les propriétés, les structures et les caractéristiques des matériaux résultant de la synthèse, contribuant ainsi à une analyse approfondie de leur nature et de leurs comportements.

III.2. Produits chimiques

Les produits chimiques employés dans le cadre de cette thèse sont consciencieusement répertoriés dans le tableau ci-dessous. Cette compilation englobe une gamme diversifiée de réactifs soigneusement sélectionnés en fonction de leurs applications spécifiques, couvrant ainsi un large spectre de domaines. Ces composés chimiques sont choisis en raison de leur pertinence pour différentes applications au sein de la recherche (Tableau III.1). De plus, il convient de souligner la présence délibérée du polluant défini et ciblé de manière précise (2-Mercaptobenzothiazole), visant ainsi à étudier et à comprendre son impact dans le contexte de l'étude entreprise.

Tableau III.1. Les substances chimiques employées durant cette étude.

Composés	Formule chimique	Pureté	Provenance
2-Mercaptobenzothiazole (MBT)	C ₅ H ₇ NS ₂	97 %	Sigma-Aldrich
Acide phosphorique	H ₃ PO ₄	85 %	Sigma-Aldrich
Acide chlorhydrique	HCl	37 %	Sigma-Aldrich
Hydroxyde de sodium	NaOH	98 %	Sigma-Aldrich
Acide sulfurique	H ₂ SO ₄	98 %	Biochem Chemopharma
Peroxyde d'hydrogène	H ₂ O ₂	34.5- 36.5 %	Sigma-Aldrich
Bromure de potassium	KBr	≥ 99 %	Sigma-Aldrich
TiO ₂ -anatase	TiO ₂ -anatase	99.7 %	Alfa Aesar
Chlorure de baryum	BaCl ₂ , 2H ₂ O	≥ 99 %	Sigma-Aldrich
Sulfates de sodium	Na ₂ SO ₄	≥ 99 %	Sigma-Aldrich
Solution de Tween 20	C ₅₈ H ₁₁₄ O ₂₆	10 %	Sigma-Aldrich

III.3. Le choix du polluant « 2-Mecapobenzothiazole »

Le MBT (2-Mercaptobenzothiazole) a été choisi comme polluant pour cette étude d'élimination en raison de son utilisation répandue dans l'industrie et de sa présence fréquente dans l'environnement, comme indiqué dans le chapitre I. Compte tenu de sa toxicité pour les organismes aquatiques et sa persistance, il est essentiel de développer des méthodes efficaces pour son élimination des systèmes aquatiques. Il est à noter que des recherches antérieures ont déjà abordé la question de l'élimination du MBT, mais il reste encore beaucoup à comprendre sur les méthodes les plus efficaces pour cette tâche. Cette étude vise donc à approfondir nos connaissances sur ce sujet et à contribuer à l'élaboration de solutions de dépollution efficaces. En choisissant le MBT comme polluant d'étude, nous contribuons à la compréhension et à l'atténuation des impacts environnementaux des polluants industriels courants.

III.4. Synthèses des matériaux

L'élaboration des matériaux a été réalisée conformément aux protocoles établis au Laboratoire de Structure, Elaboration et Application des Matériaux Moléculaires (SEA2M) de la Faculté des Sciences Exactes et de l'Informatique (FSEI) de l'Université Abdelhamid Ibn Badis à Mostaganem, en Algérie.

III.4.1. Synthèse du charbon actif

Pour élaborer le charbon actif, notre choix s'est porté sur un déchet agricole spécifique, à savoir le marc de raisin, désigné sous l'acronyme GM et prélevé dans la région de Sidi Ali-Mostaganem, située dans le nord-ouest de l'Algérie. Le processus de préparation a débuté par une série d'étapes méticuleuses. Tout d'abord, la matière première a été soumise à un lavage minutieux à l'aide d'eau distillée, suivi d'un séchage à une température de 105 °C tout au long d'une nuit. Par la suite, le matériau a été soumis à un processus de broyage afin de réduire la taille des grains, et les particules résultantes ont été soumises à un tamisage afin d'obtenir une granulométrie inférieure à 250 µm.

Une quantité précise de 40 g de la poudre obtenue a été mise en contact avec 200 mL d'acide phosphorique à une concentration de 40 % m/m. Cette réaction a eu lieu sous chauffage à une température de 170 °C pendant une durée de 3 heures, donnant ainsi naissance au matériau GM-H₃PO₄-170. Après cette étape, le matériau a été filtré et séché. Par la suite, il a été soumis à un processus de pyrolyse dans un four à moufle, atteignant une température de 650 °C, avec une montée en température à un taux de 10 °C.min⁻¹, pour une durée de 2 heures.

Enfin, le matériau a été soumis à un rinçage méthodique, d'abord avec une solution d'acide chlorhydrique à une concentration de 0.1 N, suivi de lavages successifs à l'eau distillée chaude jusqu'à neutralisation. Le charbon résultant de ces étapes a ensuite été soumis à un séchage prolongé dans une étuve de laboratoire à une température de 110 °C, pendant toute une nuit. Le produit final, ainsi obtenu, a été identifié et étiqueté sous l'appellation GMAC-650, représentant ainsi le charbon actif issu du marc de raisin selon cette méthodologie précise (Figure III.1).

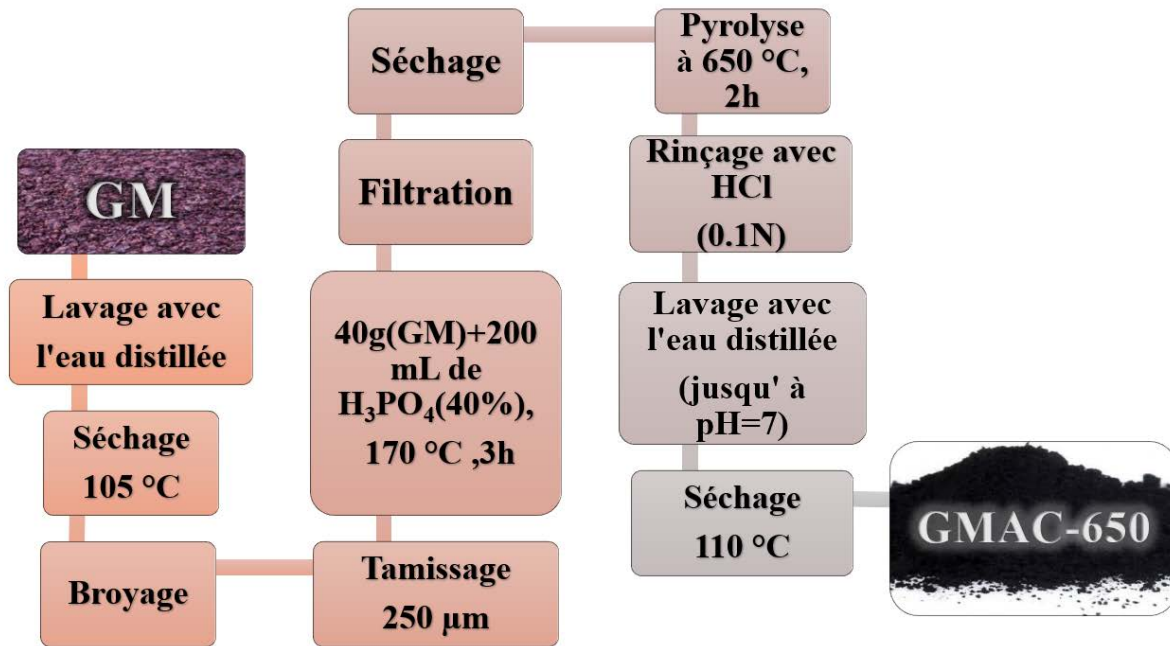


Figure III.1. Schéma du processus de synthèse du charbon actif « GMAC-650 ».

III.4.2. Synthèse du Catalyseur « Maghnite-H⁺ »

La récolte de la montmorillonite a été effectuée à Maghnia, dans la région occidentale de l'Algérie. La préparation de la Maghnite-H⁺ a impliqué un processus méticuleux : 30 g de montmorillonite brute, préalablement purifiée avec l'eau distillée, ont été soigneusement mélangés avec 120 mL d'eau distillée à température ambiante. La suspension obtenue a été soumise à une agitation continue pendant une période de 30 minutes, suivie de l'ajout de 100 mL d'une solution d'H₂SO₄ (0.23 M). Cette phase d'agitation a été maintenue pendant 48 heures. Après une étape de filtration et de lavage approfondi, la maghnite activée a subi un processus de séchage à 105 °C sur une durée de 24 heures. En conclusion, le matériau a été soumis à un traitement de broyage, suivi d'un tamisage, avant d'être soigneusement entreposé à l'abri de l'air et de l'humidité. [1]

III.4.3. Synthèse du matériau « Hybride »

Dans le cadre de la synthèse d'un matériau hybride, ce protocole décrit la combinaison de charbon actif à base de marc de raisin et de la maghnite activée, réalisée par imprégnation séquentielle et agitation mécanique. Ce processus suit une norme établie basée sur un gramme de charbon actif :

1.0 gramme de charbon actif à base de marc de raisin est imprégné avec 10 millilitres d'acide phosphorique (1M) pendant 24 heures sous agitation magnétique. Ensuite, 0.05 gramme de catalyseur est ajouté à la suspension précédente, et le tout est agité pendant 8 heures.

Après cette étape, on effectue une centrifugation pour récupérer un matériau épais. Des lavages successifs à l'eau distillée sont réalisés jusqu'à ce que le pH du dernier lavage atteigne la neutralité. Ensuite, le matériau hybride ainsi obtenu est lavé à l'éthanol en circuit fermé pendant 2 heures. Enfin, on procède au séchage à 105 °C. La figure III.2 illustre les différentes étapes de ce processus.

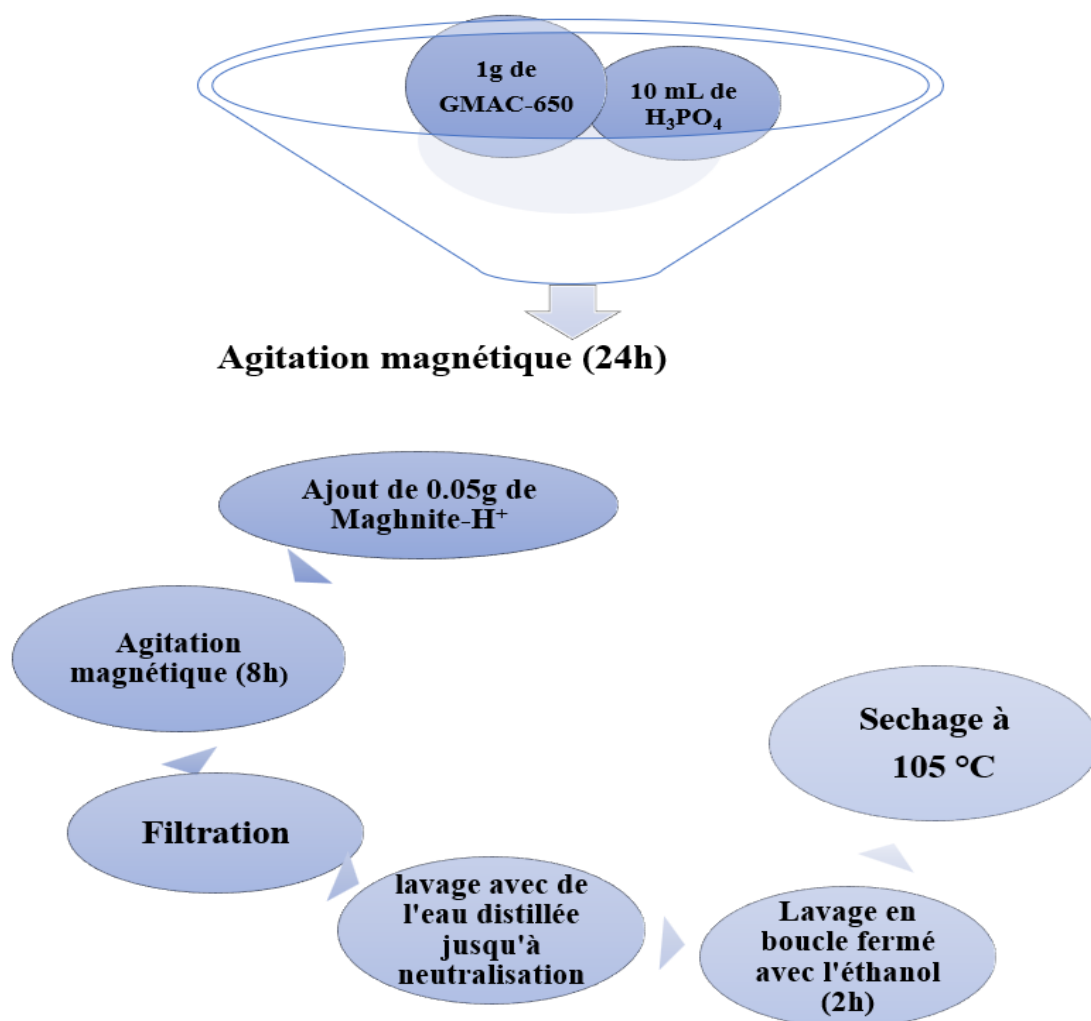


Figure III.2. Schéma du processus d'élaboration du matériau Hybride.

III.5. Caractérisations des matériaux

La compréhension des divers phénomènes implique inévitablement la connaissance des propriétés physico-chimiques et structurales d'un matériau, quel qu'il soit. Dans cette étude, les

matériaux élaborés ont fait l'objet d'une caractérisation approfondie, mettant en œuvre plusieurs techniques décrites ci-dessous.

III.5.1. Analyse Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF)

L'analyse infrarouge par transformée de Fourier (IRTF) est une technique de caractérisation largement utilisée pour étudier les propriétés moléculaires des matériaux. En utilisant la spectroscopie infrarouge, cette méthode mesure l'absorption des ondes infrarouges par les liaisons chimiques dans un échantillon. La transformée de Fourier est ensuite appliquée pour convertir les données brutes en un spectre infrarouge, offrant ainsi des informations sur la composition chimique, la structure moléculaire et les interactions intermoléculaires du matériau étudié [2]. Les spectres IRTF ont été déterminés à l'aide d'un spectromètre Shimadzu IR-Prestige 21 (Figure III.3) dans la plage de longueurs d'onde de 400 à 4000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} . Les pastilles ont été fabriquées à partir d'un mélange d'échantillon et de bromure de potassium sous pression.



Figure III.3. Spectromètre Shimadzu IR-Prestige 21.

III.5.2. Analyse des spectres de diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse des spectres de diffraction des rayons X (DRX) est une méthode clé pour étudier la structure cristalline des matériaux. En utilisant une source de rayons X, les rayons interagissent avec la structure cristalline de l'échantillon, subissant une diffraction mesurée par un goniomètre. Le spectre de diffraction résultant, représentant l'intensité en fonction de l'angle de diffraction, révèle des pics correspondant à des plans cristallins spécifiques. L'identification de ces pics permet d'analyser la structure cristalline tridimensionnelle de l'échantillon, fournissant des informations cruciales sur sa composition et son arrangement atomique. Cette

technique est largement utilisée dans divers domaines pour caractériser des matériaux tels que les métaux, les céramiques et les composés organiques cristallins. Ce phénomène est désigné sous le terme de diffraction, et le résultat graphique obtenu est appelé un diffractogramme.

La condition de diffraction est exprimée par la loi de Bragg, qui stipule que la diffraction constructive se produit lorsque la distance entre les plans cristallins réfléchissants (d), l'angle d'incidence des rayons X (θ), la longueur d'onde des rayons X (λ), et l'ordre de diffraction (n) satisfont l'équation [3] :

$$2d \sin(\theta) = n \lambda \quad (\text{Éq.III.1})$$

Cette équation reflète la condition essentielle pour que les ondes diffractées par les plans cristallins interfèrent de manière constructive, conduisant à l'observation de pics de diffraction sur le diffractogramme. Ainsi, la loi de Bragg est fondamentale dans l'étude de la structure cristalline des matériaux par diffraction des rayons X.

La caractérisation par diffraction des rayons X des échantillons a été réalisée sur un diffractomètre Miniflex-600 (Figure III.4), utilisant une source de rayonnement $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.540593 \text{ \AA}$), les analyses ont été effectuées dans la plage de 2θ allant de 5° à 90° à température ambiante. La taille des cristallites (D) de la Maghnite- H^+ a été calculée en utilisant l'équation de Debye–Scherrer [4] :

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{Éq.III.2})$$

Où :

- D est la taille des cristallites,
- K est une constante, approximativement égale à 0.9 et liée à la forme du domaine,
- λ est la longueur d'onde des rayons X du faisceau incident,
- β est la largeur à mi-hauteur (FWHM) associée à l'angle de Bragg θ .



Figure III.4. Diffractomètre DRX MiniFlex 600.

III.5.3. L'analyse de Brunauer-Emmett-Teller (BET)

L'analyse de Brunauer-Emmett-Teller (BET) est une méthode utilisée pour déterminer la surface spécifique des matériaux, notamment ceux ayant une structure poreuse. Elle implique l'adsorption d'un gaz, généralement de l'azote, sur l'échantillon à des températures basses. Les données d'adsorption sont utilisées pour créer un isotherme d'adsorption, et l'équation BET est appliquée pour calculer la surface spécifique en fonction de la couche monomoléculaire.

L'équation BET est formulée comme suit [5] :

$$\frac{P_0}{(P-P_0)} = \frac{C-1}{C} \left(\frac{V}{V_m} \right) + \frac{1}{C} \quad (\text{Éq.III.3})$$

Où :

- P est la pression d'adsorption à l'équilibre,
- P_0 est la pression relative à la saturation de la monocouche,
- V est le volume d'adsorption,
- V_m est le volume d'adsorption monomoléculaire,
- C est une constante d'adsorption.

L'équation BET est dérivée de l'isotherme d'adsorption multicouche et permet de modéliser l'adsorption de gaz sur des surfaces solides avec des sites d'adsorption multiples. Elle est largement utilisée pour caractériser la surface spécifique des matériaux poreux en fonction de l'adsorption de gaz, fournissant des informations sur la structure et la texture des matériaux [6,7].

Dans cette étude, la surface spécifique, le volume des pores et le diamètre des pores ont été déterminés à l'aide de la méthode de Brunauer-Emmett-Teller (BET) à une température de 77 K. Les mesures ont été effectuées avec un instrument ASAP 2020 de Micromeritics (Figure III.5).

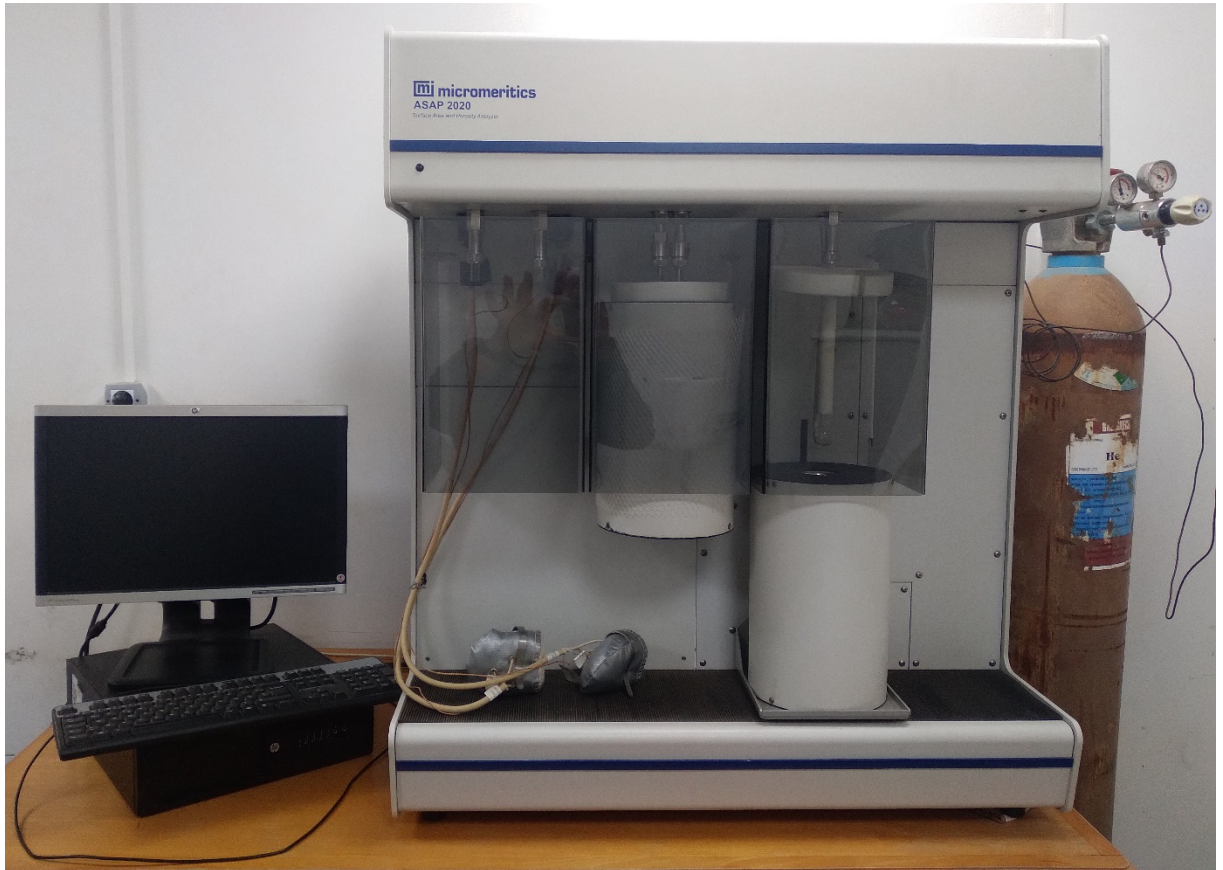


Figure III.5. L'analyseur ASAP 2020 de Micromeritics.

III.5.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La Microscopie Électronique à Balayage (MEB) est une technique d'observation qui utilise un faisceau d'électrons au lieu de la lumière pour visualiser des échantillons à une échelle microscopique. Elle implique le balayage d'un faisceau d'électrons sur la surface de l'échantillon, générant des signaux qui sont détectés et convertis en images à haute résolution de la topographie et de la composition de l'échantillon [8].

Les trois matériaux ont été analysés par microscopie électronique à balayage (MEB) au Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico- Chimiques **CRAPC MOSTAGANEM**, en utilisant un instrument « Thermo Scientific Apreo 2 » (Figure III.6).

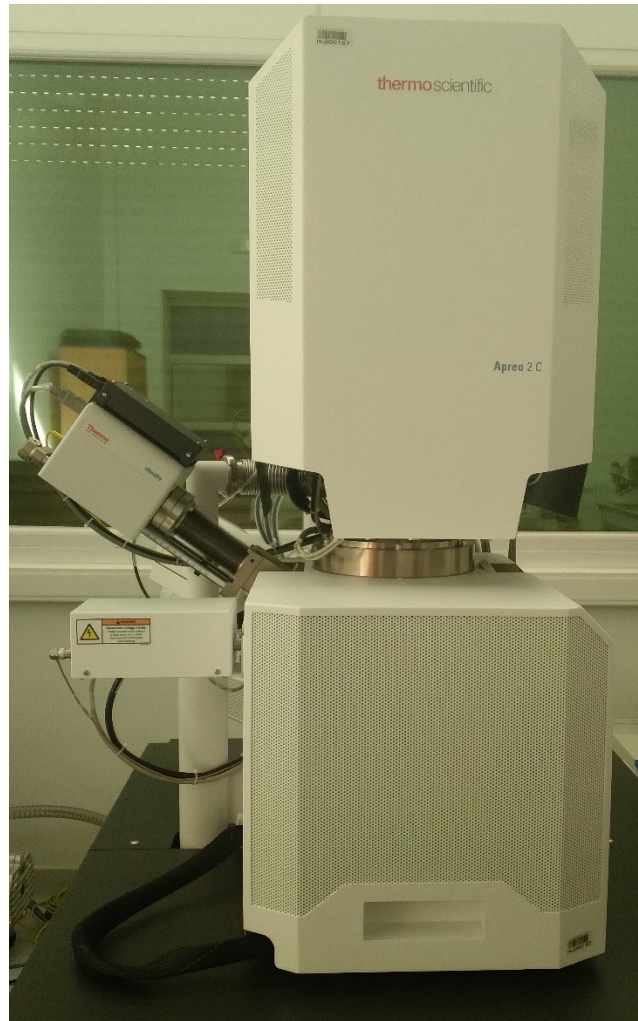


Figure III.6. Thermo Scientific Apreo 2.

III.5.5. Spectrophotomètre UV-Visible

L'analyse UV-visible a été effectuée pour déterminer les concentrations de polluant dans des solutions. Cette méthode repose sur la loi de Beer-Lambert [9] :

$$A = \varepsilon \times l \times C \quad (\text{Éq.III.4})$$

Où l'absorbance (A) est liée à la concentration (C), la longueur du trajet optique (l), et la constante d'absorptivité molaire (ε).

Une analyse UV-Visible solide a été effectuée pour déterminer la bande interdite du catalyseur. Cette méthode mesure l'absorption de la lumière pour déduire la bande gap, fournissant des informations cruciales sur les propriétés électroniques du matériau.

Un spectrophotomètre de la série Shimadzu UV-1280 (Figure III.7), équipé de cellules en quartz (longueur optique = 1.0 cm), a été utilisé pour détecter l'absorption UV de chaque

échantillon. La plage de balayage était de 190 à 600 nm. Pour la détermination de la bande interdite de Maghnite- H^+ , l'analyse par un spectrophotomètre optique UV-visible a été réalisée en utilisant le Spectrophotomètre optique SPECORD 210 PLUS (Figure III.8).



Figure III.7. Spectrophotomètre de la série Shimadzu UV-1280.



Figure III.8. Spectrophotomètre optique SPECORD 210 PLUS.

Dans le cadre du suivi de cette étude par spectroscopie UV-visible, un balayage a été réalisé sur une solution aqueuse contaminée par notre polluant (Figure III.9). Par la suite, une courbe d'étalonnage (à $\lambda_{\text{max}}=320$ nm) a été établie afin de corrélérer l'absorbance mesurée avec la concentration connue du polluant (Figure III.10). Cette courbe sera utilisée dans les calculs ultérieurs pour déterminer la concentration du polluant dans les échantillons.

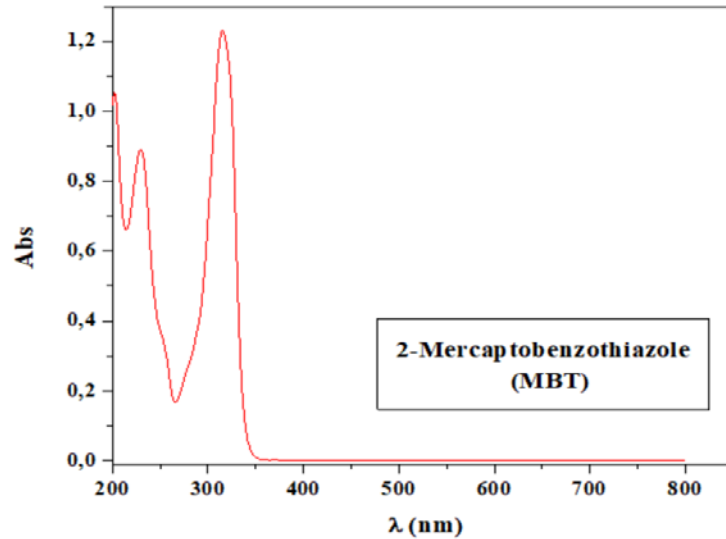


Figure III.9. Spectre UV-Visible du MBT en solution aqueuse.

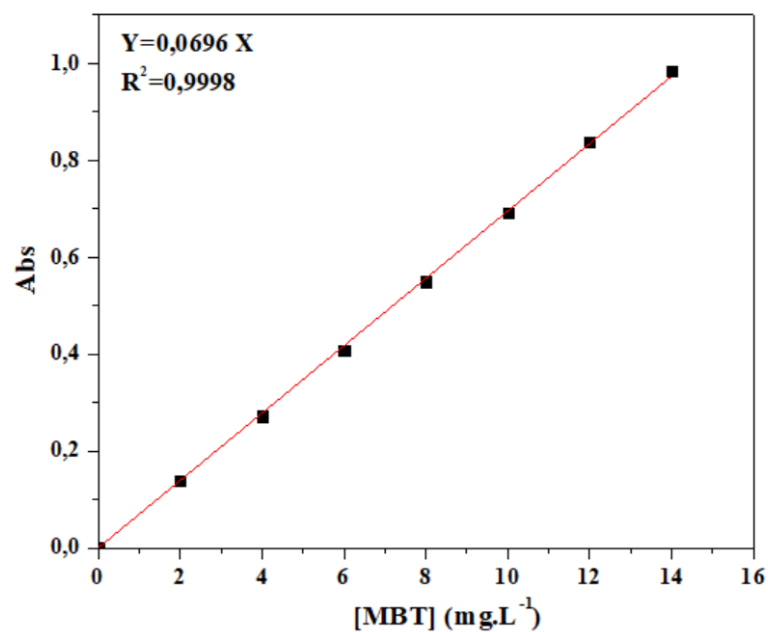


Figure III.10. Courbe d'étalonnage de MBT.

III.5.6. Le Point de Charge Nulle (PCZ)

Le pH_{PCZ} est un paramètre fondamental pour les processus d'adsorption ; la surface du matériau peut acquérir une charge positive ou négative en fonction du pH du milieu. Lorsque le pH de la solution est inférieur au pH_{PCZ} de l'adsorbant ($pH < pH_{PCZ}$), la surface du matériau est chargée positivement favorisant l'adsorption d'espèces anioniques. En revanche, si le pH du milieu est supérieur au pH_{PCZ} du charbon ($pH > pH_{PCZ}$), la surface de matériau est chargée négativement, favorisant ainsi l'adsorption d'espèces cationiques [10,11].

Le Point de Charge Nulle (pH_{PCZ}) a été déterminé selon un protocole basé sur des travaux antérieurs [12]. L'expérience a été menée comme suit : Un volume de 50 mL d'une solution de NaCl (0.01 M) a été placé dans des flacons à bouchons. 0.15 g du matériau à analyser ont été ajoutés aux solutions de NaCl. Ensuite, le pH a été ajusté de 2 à 12 en ajoutant de l'hydroxyde de sodium ou de l'acide chlorhydrique concentré. Après 48 heures d'agitation, le pH final a été mesuré. En traçant le pH final en fonction du pH initial, le point d'intersection avec la ligne $pH(\text{final}) = pH(\text{initial})$ a été identifié comme le pH_{PCZ} de l'adsorbant.

III.6. L'étude de l'adsorption du 2-Mercaptobenzothiazole (MBT)

Différents facteurs, dont le dosage de l'adsorbant, le temps de contact, le pH de la solution, la taille des particules et la température, influent sur l'adsorption des polluants organiques. L'efficacité du processus d'adsorption des trois matériaux synthétisés (GMAC-650, Maghnite- H^+ et Hybride) a été testée pour l'élimination du MBT dans l'eau.

La solution de MBT utilisée dans cette étude a été diluée à partir de la solution mère. En raison de la très faible solubilité du MBT dans l'eau distillée neutre, la solution mère a été préparée à partir du solide de MBT dissous dans une solution aqueuse de pH basique pour favoriser la solubilité de ce dernier [13]. Le temps de contact, le dosage de l'adsorbant, le pH de la solution et la température pour l'élimination du MBT sur le charbon actif préparé, la maghnite activée et l'hybride ont été explorés dans cette étude. En général, une quantité souhaitée d'adsorbant a été ajoutée à 25 mL de solution de MBT avec une certaine concentration dans des erlenmeyers fermés de 50 mL. La suspension résultante a ensuite été agitée à une vitesse de 600 tr/min jusqu'à ce que l'équilibre soit établi (Q_e (mg. g^{-1})) (Éq.III.5). Pour chaque expérience d'adsorption réalisée en utilisant un processus de bain thermostatique, à la fin de l'équilibre, la suspension est centrifugée à 8000 tr/min et le surnageant est analysé à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible. La quantité adsorbée est déterminée par la différence entre les concentrations initiale et finale.

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_{\text{éq}})V}{m} \quad (\text{Éq.III.5})$$

C_0 et $C_{\text{éq}}$ représentent respectivement les concentrations initiales et à l'équilibre du polluant ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), V est le volume de la phase liquide (mL), et m est la masse de l'échantillon de l'adsorbant (mg).

Le pourcentage d'élimination du MBT (R%) a été calculé en utilisant la relation suivante :

$$R\% = ((C_0 - C_{\text{éq}})/C_0) \times 100 \quad (\text{Éq.III.6})$$

III.7. L'étude de la dégradation sonocatalytique du 2-Mercaptobenzothiazole (MBT)

L'activité sonocatalytique des matériaux a été étudiée pour la dégradation du MBT à partir d'une solution aqueuse basique [13] en utilisant un bain à ultrasons avec une fréquence de 40 kHz, une puissance ultrasonore de 120 W (Bains "Ultrasons-HD" avec chauffage, contrôle électronique de la température et du temps, J.P SELECTA Espagne (Figure III.11)), la consommation d'énergie de la machine étant de 195 W. L'appareil expérimental était couvert pour éviter la photocatalyse. Dans chaque expérience, une quantité spécifique de TiO_2 -anatase, Maghnite- H^+ ou de GMAC-650/Maghnite- H^+ (Hybride) a été ajoutée à 25 mL de solution aqueuse de MBT dans une fiole. La solution résultante a été agitée magnétiquement pendant 60 minutes pour assurer une bonne dispersion des particules de matériau ajouté dans la solution de MBT dans le but de fournir une plus grande surface de contact entre le catalyseur ou le matériau hybride et le polluant, puis soumise à une irradiation ultrasonore.

Les expériences de dégradation dans cette étude visaient à déterminer l'effet de la masse du matériau, l'effet de la concentration initiale de la solution, l'effet de l'ajout de H_2O_2 , et l'évolution spectrale de la dégradation après 120 minutes de traitement. Toutes les expériences de dégradation ont été réalisées dans des fioles en verre de 25 mL (avec des bouchons) dans l'obscurité à une température constante de 25 °C, avec un pH naturel (Figure III.12). La température était contrôlée pendant le système de sonocatalyse en utilisant le bouton de contrôle de température sur la machine. Des aliquotes ont été prélevées à intervalles réguliers et examinées avec un spectrophotomètre UV-Vis avec une longueur d'onde maximale du MBT de 320 nm. L'efficacité de dégradation (DE%) a été déterminée à l'aide de l'équation suivante basée sur le changement de concentration de MBT avant et après le traitement :

$$\text{DE} (\%) = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \% \quad (\text{Éq.III.7})$$

Où : C_0 (mg. L^{-1}) est la concentration initiale de la solution de MBT, et C_t (mg. L^{-1}) est la concentration de la solution de MBT à l'équilibre d'adsorption au temps t .



Figure III.11. Bains "Ultrasons-HD", J.P SELECTA Espagne.

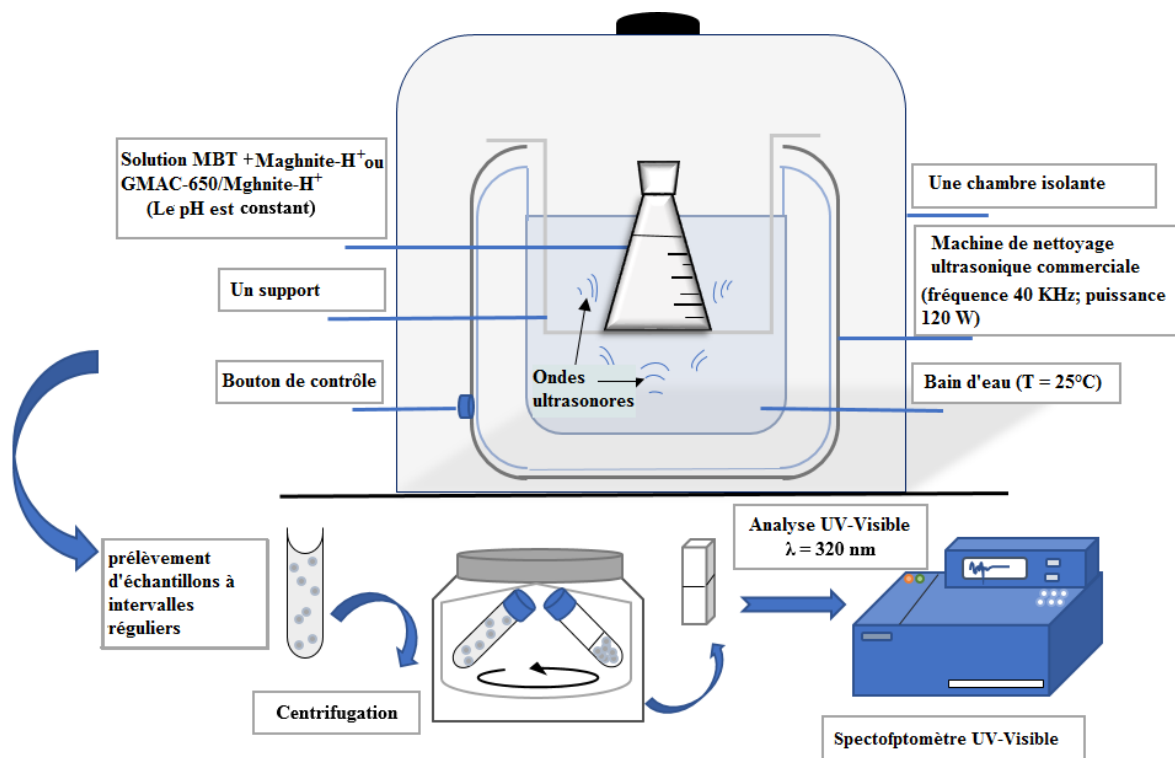


Figure III.12. Illustration schématique du processus de dégradation sonocatalytique du 2-Mercaptobenzothiazole.

III.8. Méthodologie analytique

Nous avons utilisé des méthodes analytiques telles que la demande chimique en oxygène DCO, l'analyse des sulfates, l'analyse des nitrates et la méthode électrochimique pour mesurer le pH.

III.8.1. La demande chimique en oxygène (DCO)

La Demande Chimique en Oxygène (DCO) mesure la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder la matière organique dans l'eau. C'est un indicateur de pollution couramment utilisé, exprimé en mg. L⁻¹ ou g.L⁻¹.

Pour mesurer la Demande Chimique en Oxygène (DCO) dans un échantillon d'eau, on suit un processus précis [14]. Initialement, 5 ml de solution de bichromate de potassium (0.24 N) sont mélangés à l'échantillon, suivi d'une homogénéisation rigoureuse. On ajoute ensuite 15 ml d'acide sulfurique/sulfate d'argent, en refroidissant le mélange pour préserver les substances organiques volatiles. Le mélange est bouilli sous reflux pendant 2 heures, permettant l'oxydation complète des matières organiques. Après avoir refroidi le mélange et ajusté son volume à 75 ml avec de l'eau distillée, une titration est réalisée avec une solution de sulfate de fer (II) et d'ammonium, en présence de l'indicateur ferroïne. Le virage de couleur de vert à rouge violacé signale la fin du dosage, reflétant la quantité de matière organique oxydée par le dichromate de potassium. Cette procédure évalue la pollution organique de l'eau par la DCO.

Il est nécessaire de procéder à la mesure de la Demande Chimique en Oxygène (DCO) simultanément sur les échantillons et sur l'eau pure utilisée pour les diverses dilutions, représentant ainsi un "blanc". Un essai à blanc sera effectué en remplaçant l'eau à analyser par de l'eau distillée.

Lors de l'essai à blanc, une équivalence est généralement obtenue avec du sel de Mohr, oscillant entre 9.6 et 9.8 ml. La valeur de la Demande Chimique en Oxygène (DCO) est ensuite calculée en utilisant la relation suivante :

$$DCO(\text{mg d' O}_2/\text{L}) = \frac{8000 \times C \times (V_1 - V_2)}{V_0} \quad (\text{Éq.III.8})$$

Dans cette équation :

- V₂ représente le volume en millilitres de sel de Mohr versé pour l'échantillon.
- V₁ est le volume en millilitres de sel de Mohr utilisé lors de l'essai à blanc.

- V_0 correspond au volume de la prise d'essai en millilitres.
- C est le titre de la solution de sel de Mohr versé pour l'échantillon, exprimé en millilitres.

III.8.2. Dosage des sulfates [15]

L'analyse des sulfates dans l'eau après la dégradation du polluant organique est une étape importante pour évaluer l'impact des processus de dégradation sur la composition chimique de l'eau. Le principe de l'analyse consiste à doser les sulfates en présence de chlorure de baryum et de bichromate de potassium, ce qui entraîne le développement d'une coloration jaune.

Préparation des Réactifs :

- Chlorure de baryum : Dissoudre 10 g de chlorure de baryum ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) dans une fiole de 100 mL. Ajouter 5 mL de solution de polyvinylpyrrolidone ou 20 mL de solution de Tween 20, puis compléter avec de l'eau distillée.
- Acide chlorhydrique : 10 % (v/v).
- Sulfates de sodium : Solution mère étalon d'ions de sulfates $[\text{SO}_4^{2-}] = 150 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$. Dissoudre 0.2219 g de sulfate de sodium anhydre Na_2SO_4 dans de l'eau distillée dans une fiole de 1 litre.

Courbe d'étalonnage :

Dans une série de béchers de 100 mL, on ajoute progressivement :

Tableau III.2. Paramètres nécessaires à l'élaboration de la courbe d'étalonnage des sulfates.

Numéro de bécher	Témoin	1	2	3	4	5	6
Eau distillée (mL)	50	49	47	45	43	41	40
Solution de Na_2SO_4 (mL)	0	1	3	5	7	9	10
Solution de HCl 10% (mL)	1	1	1	1	1	1	1
Solution BaCl_2 (mL)	5	5	5	5	5	5	5
Correspondance en SO_4^{2-} ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	0	150	450	750	1050	1350	1500

On effectue une agitation pendant 15 minutes, suivi d'une période de repos de 15 minutes, puis on enregistre les valeurs d'absorbance à la longueur d'onde $\lambda = 650 \text{ nm}$ (Figure III.13).

Mesure :

50 mL de l'échantillon sont prélevés auxquels on ajoute 1 mL de l'acide chlorhydrique à 10 % et 5 mL de l'agent stabilisant. La procédure est ensuite poursuivie de la même manière que pour la réalisation de la courbe d'étalonnage.

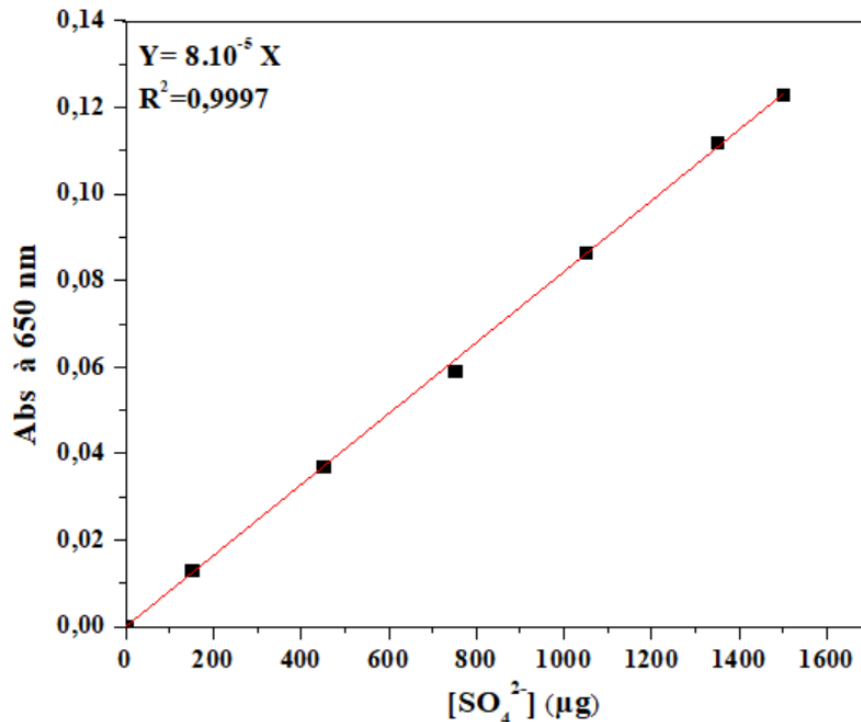


Figure III.13. Courbe d'étalonnage des ions sulfates à 650 nm.

Les normes internationales pour les sulfates dans les rejets d'eaux usées fixent généralement des limites autour de 250 à 500 mg.L⁻¹ (ou 250000 à 500000 µg.L⁻¹) pour prévenir l'impact environnemental et protéger les ressources en eau.

III.8.3. Dosage des nitrates [16]

Le dosage des nitrates dans l'eau après un processus de dégradation peut être nécessaire pour évaluer l'efficacité du traitement ou de la dégradation des nitrates dans un système particulier. La méthode de salicylate de sodium a été effectuée dans le cadre de cette analyse.

Réactifs :

1. Solution de salicylate à 0.5 % : Cette solution doit être renouvelée chaque 24 heures.
2. Acide sulfurique (densité : 1.84).
3. Solution d'hydroxyde de sodium et de tartrate de sodium et potassium :
 - Hydroxyde de sodium : 400 g
 - Tartrate de sodium et potassium : 60 g
 - Eau distillée : 1000 mL (Faire dissoudre les sels et laisser refroidir)
4. Solution mère étalon à 0.1 g. L⁻¹ :
 - Nitrate de potassium : 0.722 g
 - Eau distillée : 1000 mL
5. Solutions filles étalons à 0.005 g. L⁻¹.

Ces réactifs sont utilisés dans un contexte de dosage où la solution de salicylate à 0.5%

joue probablement un rôle réactif dans le processus analytique. L'acide sulfurique et la solution d'hydroxyde de sodium et de tartrate de sodium et potassium sont susceptibles d'être utilisés pour ajuster le pH des solutions ou pour réagir avec les échantillons. La solution mère étalon à 0.1 g. L^{-1} , préparée avec du nitrate de potassium, sert de référence pour le dosage des nitrates. Les solutions filles étalons à 0.005 g. L^{-1} sont probablement obtenues par dilution de la solution mère pour créer une gamme d'étalons de concentrations connues utilisés dans le processus de calibration ou d'étalonnage.

Courbe d'étalonnage :

Pour établir la courbe d'étalonnage, nous préparons des solutions filles étalons dans 7 fioles distinctes.

Tableau III.3. Paramètres requis pour générer la courbe d'étalonnage des nitrates.

Numéro de bécher	Témoin	1	2	3	4	5	6
Solution fille étalon (mL)	0	0.8	1	2	3	5	6
Eau distillée (mL)	10	9.2	9	8	7	5	4
Salicylate de sodium (mL)	1	1	1	1	1	1	1
[NO ₃ ⁻] (mg. L ⁻¹)	0.0	0.4	0.5	1.0	1.5	2.5	3.0

Nous effectuons une évaporation à sec dans un bain-marie porté à une température de 75-80 °C. La matière sèche ainsi obtenue est ensuite humidifiée avec 2 mL de H₂SO₄. Après un temps de repos de 10 minutes, nous ajoutons 15 mL d'eau distillée et 15 mL de la solution d'hydroxyde de sodium et de tartrate de sodium et potassium, provoquant ainsi le développement d'une coloration jaune. La lecture est ensuite effectuée à une longueur d'onde de 415 nm (Figure III.14).

Mesure :

Nous commençons par introduire 10 mL de l'échantillon à analyser dans un récipient. Ensuite, nous ajoutons 1 mL de salicylate de sodium, puis nous procédons de la même manière que pour le dosage effectué lors de l'établissement de la courbe d'étalonnage. Un témoin est également préparé avec 10 mL d'eau distillée. Pour une prise de 10 mL, la courbe d'étalonnage permet directement de déterminer la teneur en azote nitrique, exprimée en mg. L⁻¹. Pour obtenir la concentration des nitrates, nous multiplions par 4.43.

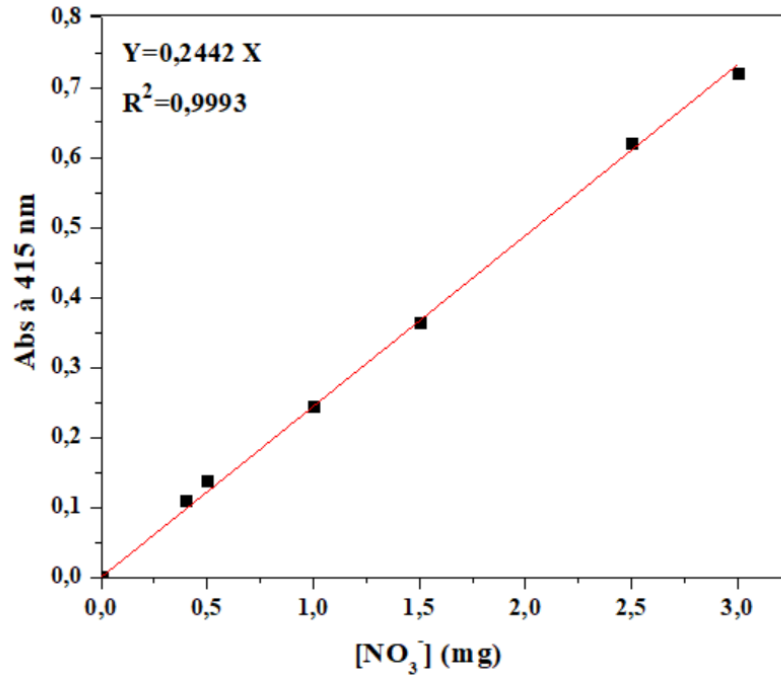


Figure III.14. Courbe d'étalonnage des nitrates à 415 nm.

Les normes internationales pour les nitrates dans les rejets d'eaux usées varient, mais typiquement, les limites sont fixées autour de 10-15 mg.L⁻¹, comme dans l'Union européenne et les États-Unis, pour minimiser l'impact environnemental et protéger les ressources en eau.

Références bibliographiques

- [1] Kherroub, D. E., Belbachir, M., & Lamouri, S. (2018). A new approach for the polymerization of tetraphenyltetramethylcyclotetrasiloxane by an environmentally friendly catalyst called Maghnite-H+. *Green Processing and Synthesis*, 7(4), 296-305. <https://doi.org/10.1515/gps-2017-0033>
- [2] Schmitt, J., & Flemming, H. C. (1998). FTIR-spectroscopy in microbial and material analysis. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 41(1), 1-11. [https://doi.org/10.1016/S0964-8305\(98\)80002-4](https://doi.org/10.1016/S0964-8305(98)80002-4)
- [3] Siegbahn, M. (1925). La réflexion et la réfraction des rayons X. *J. phys. Radium*, 6(7), 228-231. <https://doi.org/10.1051/jphysrad:0192500607022800>
- [4] Belhalfaoui, B. F., Bessaha, H., Benkhemkhem, K. N., Bouraada, M., Hijazi, A., & Azambre, B. (2021). Photocatalytic oxidation of cationic dyes in single and binary solutions in presence of Zn-Cd oxides obtained from calcined LDH. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(40), 56092-56104. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-13545-x>
- [5] Proceeding of the international Symposium of Surface Area Determination School of Chemistry, University of Bristol, U.K. (1969).
- [6] Leofanti, G., Padovan, M., Tozzola, G., & Venturelli, B. J. C. T. (1998). Surface area and pore texture of catalysts. *Catalysis today*, 41(1-3), 207-219. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00050-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00050-9)
- [7] Bardestani, R., Patience, G. S., & Kaliaguine, S. (2019). Experimental methods in chemical engineering: specific surface area and pore size distribution measurements—BET, BJH, and DFT. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 97(11), 2781-2791. <https://doi.org/10.1002/cjce.23632>
- [8] HAFSI, Z. (2018). Etude du comportement du faisceau d'électrons dans un MEB à pression variable—Conséquences sur les électrons rétrodiffusés (Doctoral dissertation).
- [9] Swinehart, D. F. (1962). The beer-lambert law. *Journal of chemical education*, 39(7), 333. <https://doi.org/10.1021/ed039p333>
- [10] Hameed, B. H., Ahmad, A. L., & Latiff, K. N. A. (2007). Adsorption of basic dye (methylene blue) onto activated carbon prepared from rattan sawdust. *Dyes and pigments*, 75(1), 143-149. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2006.05.039>

[11] Ahmad, A. A., Hameed, B. H., & Aziz, N. (2007). Adsorption of direct dye on palm ash: Kinetic and equilibrium modeling. *Journal of hazardous materials*, 141(1), 70-76. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.06.094>

[12] Nemchi, F., Bestani, B., Benderdouche, N., Belhakem, M., & Duclaux, L. (2017). Enhancement of Ni²⁺ removal capacity of activated carbons obtained from Mediterranean *Ulva lactuca* and *Systoceira stricta* algal species. *Journal of environmental chemical engineering*, 5(3), 2337-2345. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.03.027>

[13] Bao, Q., Chen, L., Tian, J., & Wang, J. (2014). Degradation of 2-mercaptobenzothiazole in aqueous solution by gamma irradiation. *Radiation Physics and Chemistry*, 103, 198-202. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2014.06.001>

[14] AFNOR, C. (1999). *la qualité de l'eau, tome II, Analyses organoleptiques. Mesures physico-chimiques. Paramètres globaux. Composés organiques*, NFT, 90-102.

[15] Rodier, J. (2005). *L'analyse de l'eau naturelle, eaux résiduaires, eaux de mer*. 8ème Edition DUNOD technique.

[16] Rodier, J., Legube, B., & Merlet, N. (2009). *L'Analyse de l'eau* 9e édition. Entièrement mise à jour, Dunod, Paris.



Chapitre IV : Résultats et discussions



Chapitre IV : Résultats et discussions

IV.1. Introduction

Ce chapitre se focalise sur la caractérisation physico-chimique des trois matériaux synthétisés : le charbon actif, le catalyseur (Maghnite-H⁺) et le matériau hybride, ainsi que le produit commercial : TiO₂-anatae. L'accent est mis sur leur composition, leur structure et leurs propriétés afin de mieux comprendre leur comportement et leur efficacité.

De plus, ce chapitre abordera également une étude approfondie sur l'élimination d'un polluant organique spécifique, le MBT (2-Mercaptobenzothiazole), par deux techniques différentes : l'adsorption et la dégradation sonocatalytique. Ces deux approches offrent des méthodes prometteuses pour réduire la présence de polluants organiques dans les milieux contaminés. L'analyse des résultats obtenus à travers ces deux techniques permettra d'évaluer leur efficacité respective et de mieux appréhender leur potentiel dans le domaine du traitement des eaux et des effluents industriels.

En combinant les aspects de caractérisation des matériaux avec les résultats des études d'élimination du polluant organique MBT, ce chapitre vise à fournir une compréhension approfondie des processus impliqués dans la dépollution environnementale et à ouvrir la voie à de nouvelles avancées dans ce domaine critique de la recherche scientifique et technologique.

IV.2. Caractérisations des matériaux

IV.2.1. Caractérisations des trois matériaux synthétisés

Les trois matériaux synthétisés, conformément aux protocoles détaillés dans le chapitre III, ont été rigoureusement caractérisés à l'aide d'un éventail de techniques analytiques. Ces méthodes comprennent l'IRTF (spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier), le BET (mesure de la surface spécifique par la méthode de Brunauer-Emmett-Teller), le DRX (diffraction des rayons X), la MEB (Microscopie Électronique à Balayage), l'analyse de l'énergie de bande interdite, ainsi que la détermination du point de charge zéro (pH_{PCZ}).

IV.2.1.1. Analyse Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie IRTF est un outil important qui permet l'identification des groupes fonctionnels contenus dans les échantillons. Les spectres de Maghnite-H⁺, GMAC-650 et Hybride sont présentés dans la figure IV.1. Pour la Maghnite-H⁺, les bandes situées à 3436 et 3630 cm⁻¹ sont caractéristiques des vibrations d'élongation de la liaison OH de l'eau intercalaire et des vibrations d'élongation des groupes OH de la couche octaédrique, respectivement [1]. La bande d'adsorption à 1656 cm⁻¹ est attribuée à la déformation angulaire OH de l'eau, et la bande intense à 1033 cm⁻¹ correspond à la vibration d'élongation de la liaison Si-O [2]. Les bandes à 787, 525 et 467 cm⁻¹ sont attribuées aux vibrations de déformation de la liaison Si-O-M (M désigne les métaux Al, Mg, Si et Fe situés en position octaédrique) [3].

L'analyse du spectre du GMAC-650 montre une large bande entre 3600 et 3200 cm⁻¹ correspondant aux vibrations d'élongation des groupes hydroxyles O-H (issus de carboxyles, phénols ou alcools) et de l'eau adsorbée. Cela correspond également aux vibrations d'élongation O-H de la cellulose, de la pectine et de la lignine. Les bandes à 2888 cm⁻¹, 2850 cm⁻¹ peuvent être attribuées aux vibrations d'élongation symétriques du groupe méthyle d'un alcane [4]. Les bandes détectées entre 1650 et 1430 cm⁻¹ sont attribuées aux vibrations d'étirement C=C d'un cycle aromatique [5,6]. Les bandes observées entre 1350 et 900 cm⁻¹ sont dues aux groupements phosphate. Les bandes multiples situées entre 1270 et 1060 cm⁻¹ sont attribuées au mode de vibration d'élongation du groupe P=O dû à l'hydrogène lié par les phosphates ou polyphosphates et à la vibration d'élongation O-C de la liaison P-O-C et P=OOH [6].

Le spectre IRTF de l'hybride comporte une bande large centré à 3420 cm⁻¹, attribuée à la vibration d'élongation OH d'un alcool intermoléculaire. La bande à 2906 cm⁻¹ est attribuée à la vibration d'élongation du groupe méthyle d'un alcane. Une bande de forte intensité à 1570 cm⁻¹, attribuée à la vibration d'élongation de la liaison C=C d'un cycle aromatique. Les bandes observées entre 1270 et 1064 cm⁻¹ sont attribuées au mode de vibration d'élongation du groupe P=O dû à l'hydrogène lié par les phosphates ou polyphosphates et à la vibration d'élongation O-C de la liaison P-O-C et P=OOH [7]. Les bandes entre 1200 et 1000 cm⁻¹ correspondent aux vibrations d'élongation de Si-O-C, Si-O, Si-O-C₂H₅ et Si-O-CH₃ [8-10], ces vibrations montrent une forte liaison et confirme l'imprégnation de la Maghnite-H⁺ dans le charbon actif

GMAC-650. Les bandes à 787, 525 et 467 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations de déformation de la liaison Si-O-M (M désigne les métaux Al, Mg, Si et Fe situés en position octaédrique) [11,12].

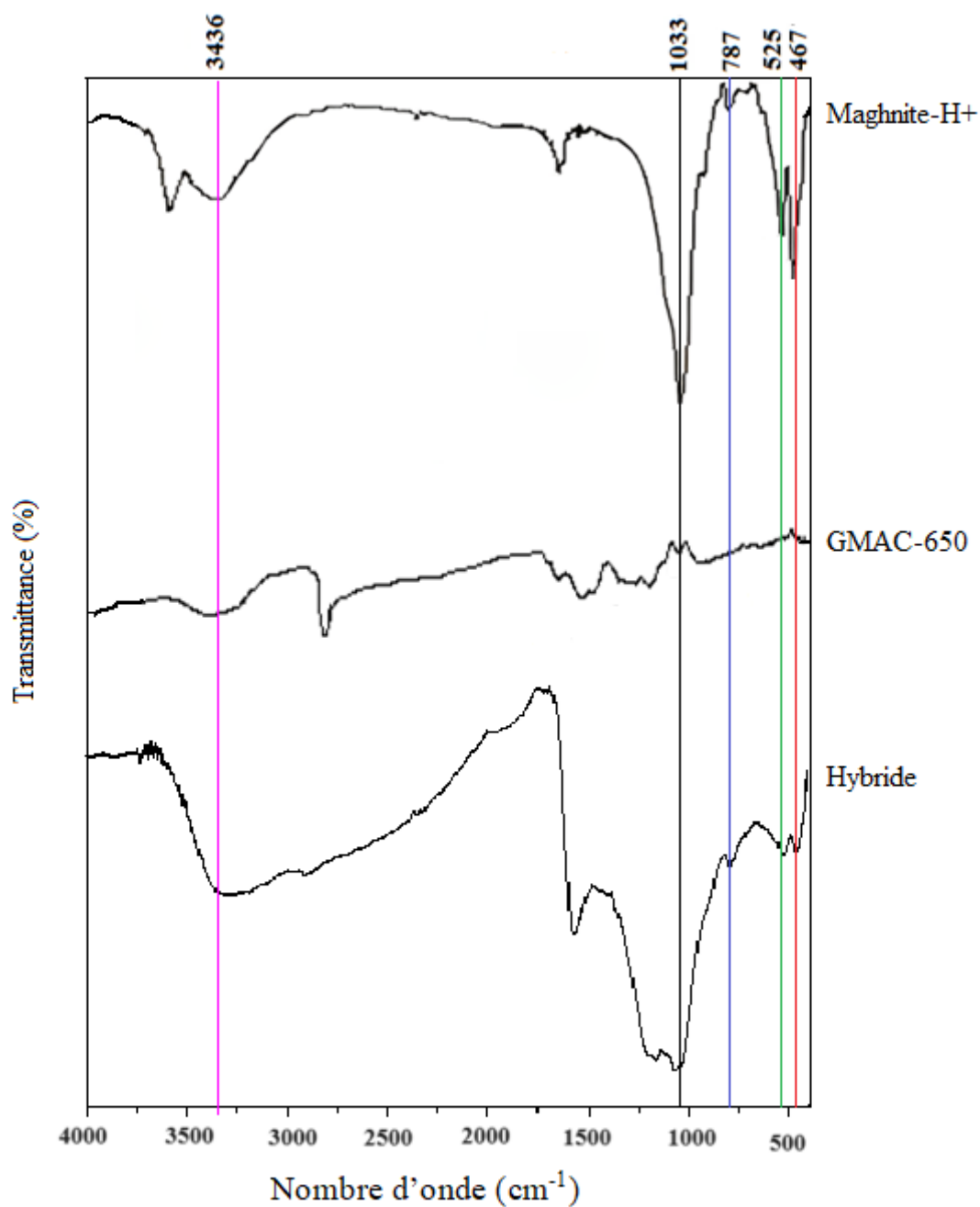


Figure IV.1. Analyse IRTF pour les trois matériaux synthétisés.

IV.2.1.2. Analyse des spectres de diffraction des rayons X (DRX)

Une analyse par diffraction des rayons X (DRX) a été effectuée afin de déterminer la nature cristalline ou amorphe des matériaux synthétisés. La figure IV.2 présente le schéma de diffraction des rayons X : L'angle de diffraction (2θ) a été varié de 10° à 90° . Dans le premier spectre, un pic à 26.44° était caractéristique de la cristallite de graphite du GMAC-650 [13,14]. L'apparition d'un large fond de diffraction et l'absence de pic clair révèlent une structure essentiellement amorphe [15].

Le spectre qui suit Montre le diagramme de diffraction des rayons X de la magnite traitée à l'acide sulfurique. Le diffractogramme du catalyseur montre une série de pics caractéristiques de la phase de montmorillonite, correspondant à des distances entre plans de réseau de 5.95° , 19.85° , 20.83° , 35.01° , 50.07° et 61.73° . Le traitement à l'acide de la magnite élimine toutes traces de calcite [16-18]. Sur le même diffractogramme, la Magnite- H^+ contient des impuretés sous forme de quartz (26.65°) et de feldspath (27.73°) [18]. La taille des cristallites (D) catalyseur a été calculée à partir des largeurs à mi-hauteur maximum en utilisant l'équation de Debye-Scherrer [19] Les résultats et les paramètres structuraux sont regroupés dans le Tableau IV.1.

Tableau IV.1. Les paramètres structuraux de la Magnite- H^+ .

	$2\theta(\text{deg})$	Hkl	FWHM (deg)	D (nm)
Magnite-H^+	5.95	(001)	1.25	6.363984584
	19.85	(110)	1.10	7.331779868
	20.83	(110)	0.90	8.974822
	35.01	(200)	1.90	4.384219026
	50.07	(009)	0.40	21.9200459
	61.73	(060)	0.72	12.85410989

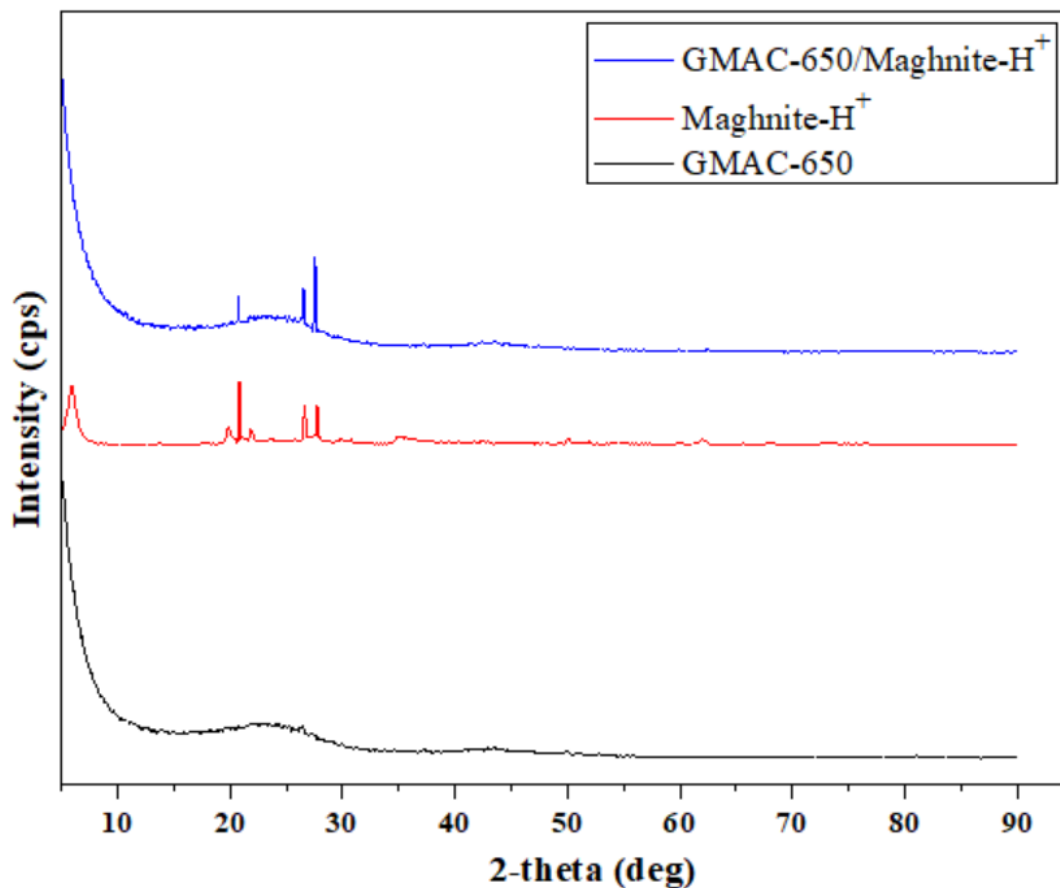


Figure IV.2. Diffractions des rayons X des matériaux synthétisés.

Dans des investigations précédentes, la structure et la composition de la Maghnite-H⁺ ont été décrites [20-22]. La structure de base de la Maghnite-H⁺ est similaire à celle de la montmorillonite, qui appartient à la famille des smectites. Les smectites se caractérisent par une structure en couches, avec une couche centrale d'octaèdres d'aluminium ou de magnésium entourée de deux couches tétraédriques de silice [23]. Ce qui distingue la Maghnite-H⁺ est la présence d'ions hydrogène (protons) dans les sites d'échange cationique entre les couches de silicate, comme illustré dans la figure IV.3.

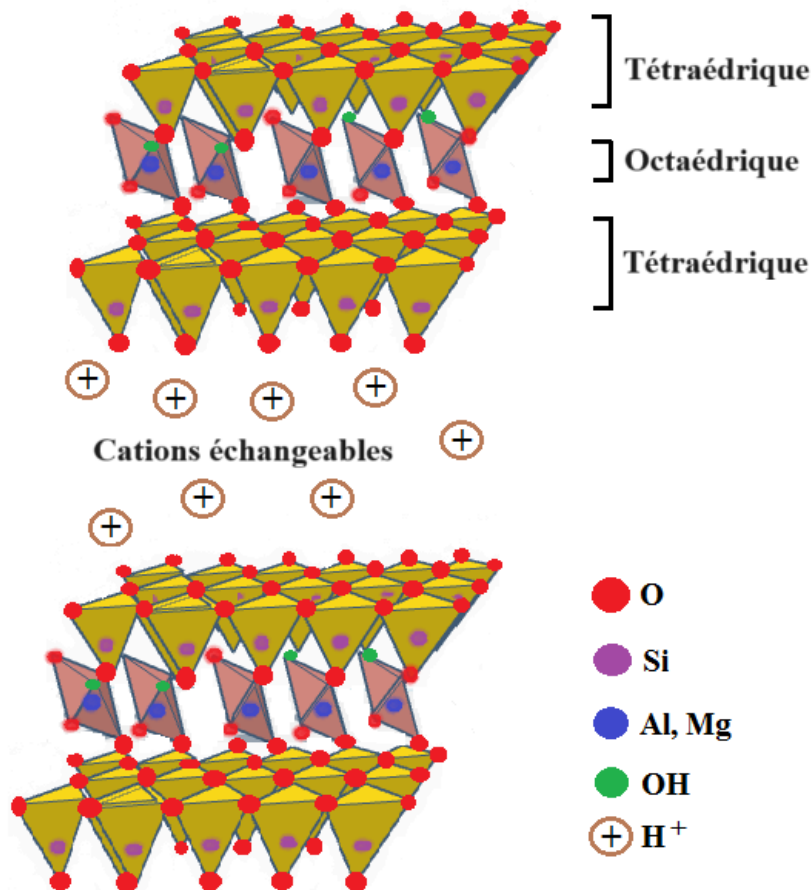


Figure IV.3. Structure de la Maghnite-H⁺.

Finalement, L'examen par diffraction des rayons X du système GMAC-650/Maghnite-H⁺ révèle des pics distincts et bien définis à 20.77°, 27.54° et 26.54°, qui sont indexés comme la structure du système Maghnite-H⁺. Un pic supplémentaire à 26.41° pourrait représenter des carbones graphite ordinaires, ce qui signifie que la synthèse du système l'hybride a été réalisée sans causer de dommages à la structure Maghnite-H⁺ pendant le processus d'imprégnation du catalyseur sur le charbon actif.

IV.2.1.3. L'analyse de Brunauer-Emmett-Teller (BET)

Dans le but de caractériser la surface spécifique des matériaux, l'analyse BET, basée sur la méthode d'adsorption d'azote a été effectuée.

Les surfaces spécifiques des trois matériaux (GMAC-650, Maghnite-H⁺ et Hybride) ont été évaluées à l'aide des isothermes d'adsorption / désorption de N₂, comme présenté dans la figure IV.4, conformément à la classification de l'IUPAC. Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote de nos trois matériaux ont révélé un type II [24] avec une boucle d'hystérésis de type H4, indiquant principalement la présence de mésopores avec une contribution minimale de micropores [25]. Des travaux antérieurs ont trouvé des résultats presque similaires concernant l'analyse BET de la Maghnite-H⁺ [26].

Les caractéristiques texturales des matériaux synthétisés sont résumées dans le tableau IV.2. Le charbon actif a présenté une surface spécifique BET plus élevée que celle de la Maghnite-H⁺ et de l'hybride. Il est à noter que la surface BET du charbon actif GMAC-650 ainsi que l'hybride sont 1346.17 et 1311.08 m². g⁻¹, respectivement témoigne de la haute porosité du charbon actif [27]. Cette réduction de la surface spécifique est imputable à l'incorporation des particules de Maghnite-H⁺ dans les pores du GMAC-650, entraînant ainsi un colmatage partiel de ces pores. Cependant, la surface spécifique BET de la Maghnite-H⁺ était la plus faible, avec une mesure de 58.88 m². g⁻¹ [28,29].

La distribution de la taille des pores est une propriété intrinsèque du charbon actif, influençant directement ses performances d'adsorption. La figure IV.5 illustre les distributions de tailles des pores des trois matériaux, tous présentant une distribution mésoporeuse avec un diamètre moyen des pores supérieur à 5 nm. Le volume total des pores a été analysé, révélant des valeurs de 0.830 cm³.g⁻¹ pour le GMAC-650 et 0.700 cm³.g⁻¹ pour l'hybride. Cette diminution du volume poreux est attribuée à la déposition des particules de Maghnite-H⁺ dans les mésopores du GMAC-650, comme en témoigne la réduction du volume des mésopores de 0.787 à 0.647 cm³.g⁻¹, indiquant que la Maghnite-H⁺ occupe principalement les mésopores.

Tableau IV.2. Surface BET et caractéristiques des pores de GMAC-650, Maghnite-H⁺ et Hybride.

	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	Propriétés de porosité			
		V _t (cm ³ .g ⁻¹)	V _{micro} (cm ³ .g ⁻¹)	V _{més} (cm ³ .g ⁻¹)	d (nm)
GMAC-650	1346.17	0.830	0.043	0.787	5
Maghnite-H⁺	58.88	0.057	0.011	0.046	5.6
Hybride	1311.08	0.700	0.052	0.647	5.3

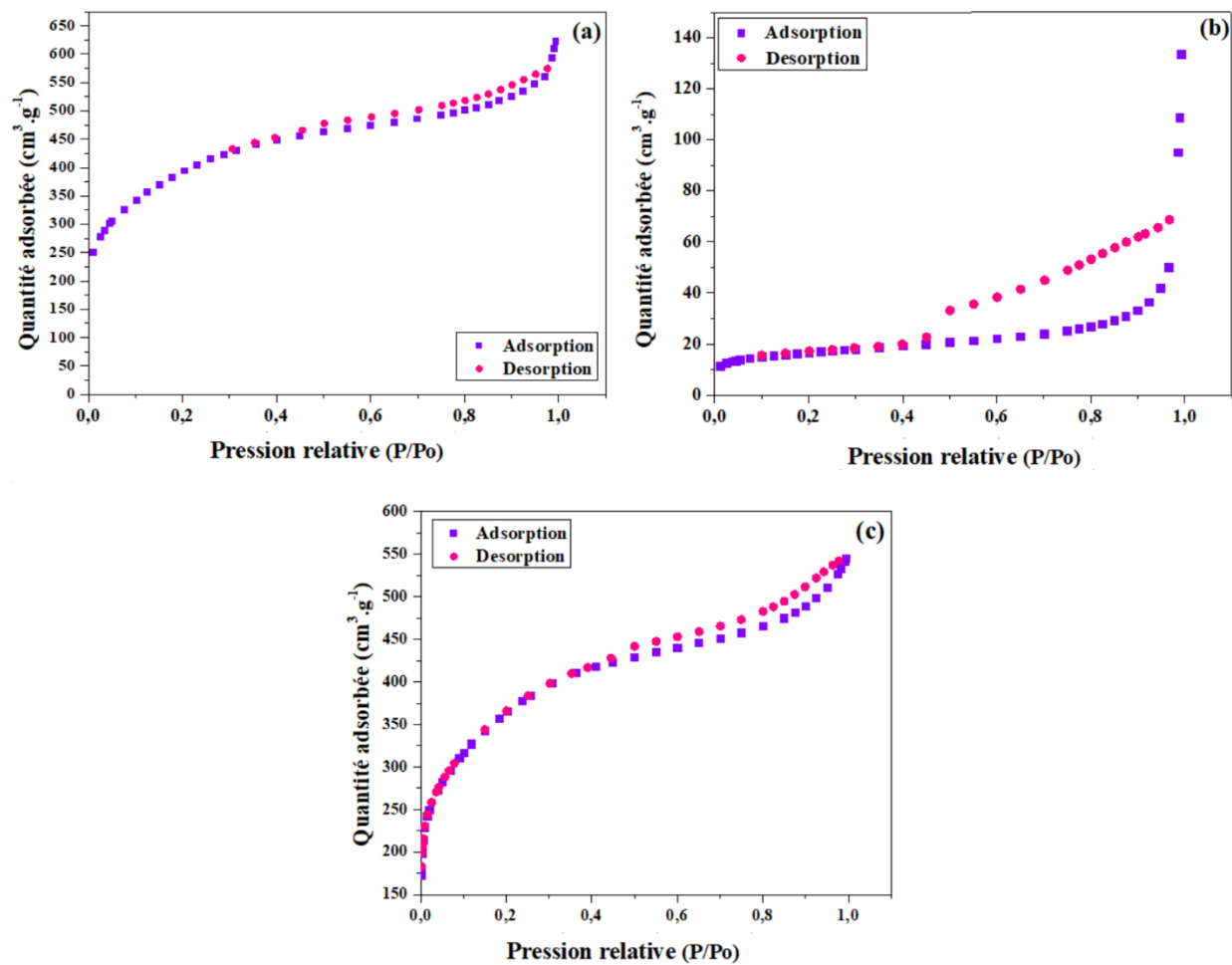


Figure IV.4. L'isotherme d'adsorption/désorption de N₂ à 77 K de (a) GMAC-650, (b) Maghnite-H⁺ et (c) Hybride.

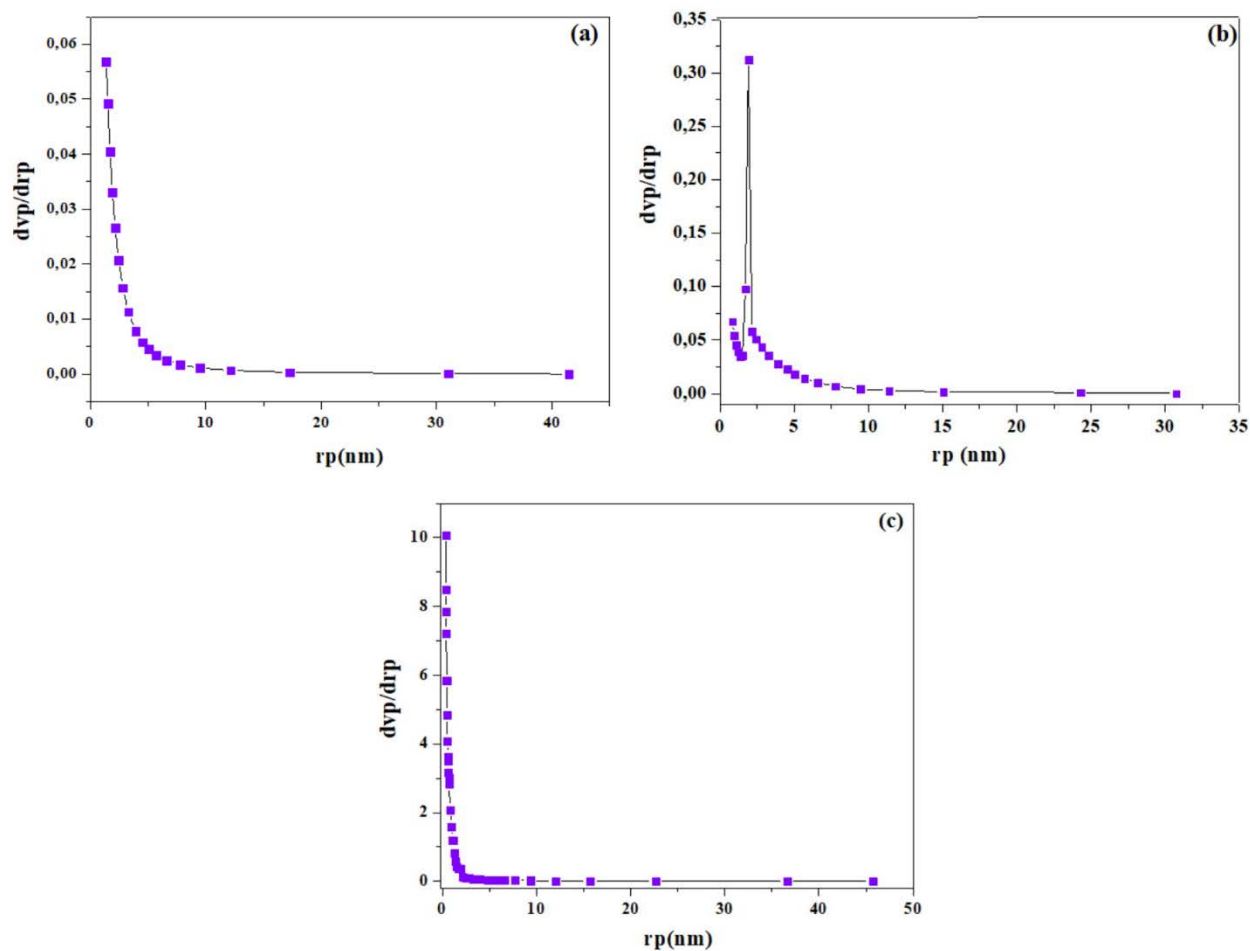


Figure IV.5. La distribution de la taille des pores de (a) GMAC-650, (b) Maghnite- H^+ et (c) Hybride.

IV.2.1.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les caractéristiques morphologiques du GMAC-650 ont été examinées au moyen de l'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB). Les micrographies MEB du charbon activé dérivé du marc de raisin sont illustrées dans la figure IV.6 (a). Les images révèlent une structure hautement poreuse du charbon actif, présentant de nombreuses cavités évoquant une configuration en nid d'abeille, ainsi que des pores de dimensions réduites. Les mésopores présents dans le charbon activé jouent un rôle crucial en tant que sites d'adsorption pour tous les polluants dans l'eau. L'augmentation de la concentration de ces pores a été obtenue par des procédés d'activation thermique et chimique. L'activation chimique, notamment par l'acide phosphorique à

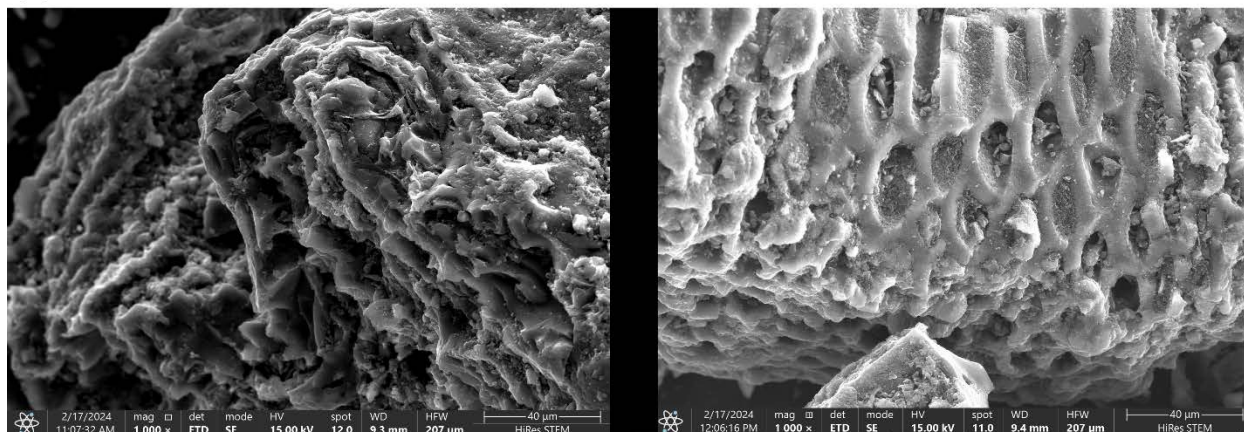
des températures élevées, favorise particulièrement le développement des pores mésopores dans le charbon activé [4,30,31].

Comme illustré dans la figure IV.6 (b), la Maghnite-H⁺ présente une surface écaillée et rugueuse. L'activation avec l'acide augmente la porosité et modifie la composition chimique de l'argile, de sorte qu'une partie des cations échangeables tels que le calcium, le potassium et le sodium, ainsi que le fer et l'aluminium, est réduite dans le processus d'activation de l'argile [32].

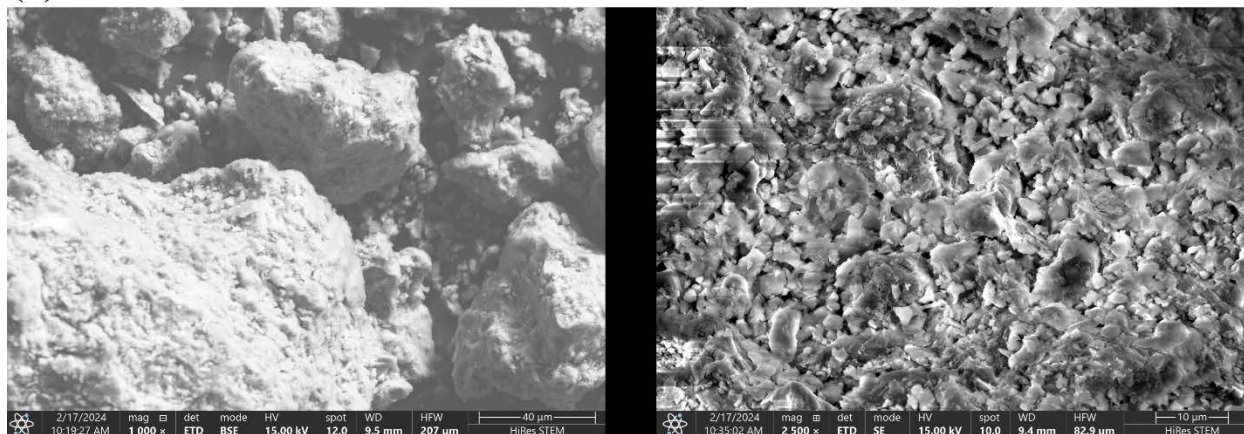
La figure IV.6 (c) présente une image obtenue par microscopie électronique à balayage (MEB) du matériau hybride (GMAC-650/Maghnite-H⁺). Il est notable que suite à l'incorporation de la maghnite activée, la morphologie de la surface du charbon actif a subi des changements significatifs. En effet, la présence de la Maghnite-H⁺ a altéré la structure des pores du charbon actif, les rendant moins visibles et modifiant leur distribution sur la surface. Ces observations indiquent clairement l'impact de la fonctionnalisation sur les propriétés morphologiques du matériau et confirme le processus d'imprégnation [33,34].

Les résultats de l'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) du matériau hybride confirment ceux de l'analyse BET, qui ont rapporté une diminution de la surface spécifique du charbon après le traitement d'imprégnation. Cela renforce l'idée que l'incorporation de la Maghnite-H⁺ a non seulement altéré la morphologie de surface du charbon actif, comme observé par MEB, mais a également eu un impact sur sa surface spécifique, comme indiqué par l'analyse BET. Cette concordance entre les deux techniques d'analyse souligne la cohérence des résultats et confirme l'effet de la fonctionnalisation sur les propriétés structurales du matériau.

(a)



(b)



(c)

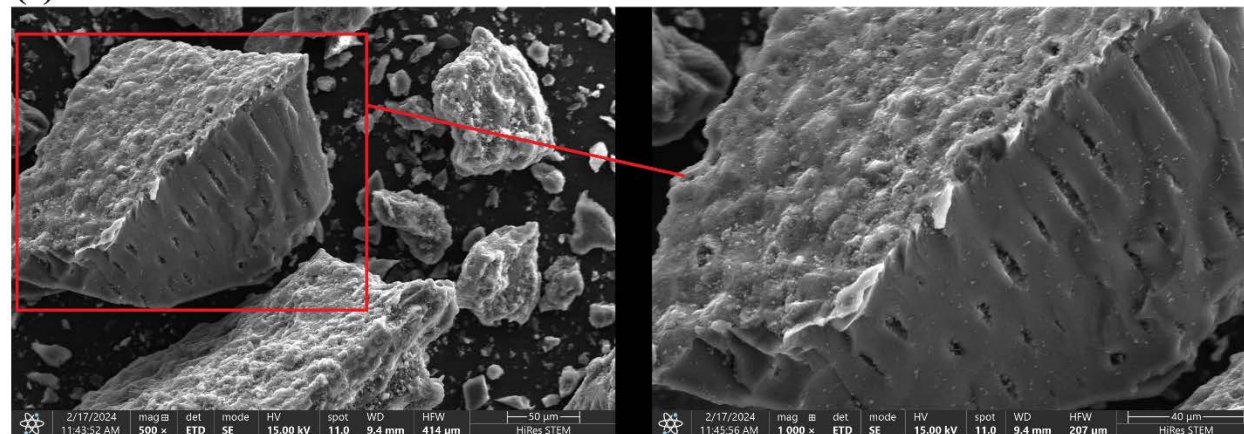


Figure IV.6. Images obtenues par microscopie électronique à balayage. (a) GMAC-650, (b) Maghnite-H⁺ et (c) Hybride.

IV.2.1.5. L'énergie de gap du catalyseur

À l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible solide, on a obtenu les données qui permettent de détecter la bande gap du catalyseur, illustrées dans la figure IV.7. Le spectre révèle une forte absorption dans la région correspondant à l'absorption fondamentale, suivie d'une décroissance du spectre. Cette variation est associée à la bande interdite [35]. Pour déterminer l'énergie de la bande interdite du Maghnite-H⁺, nous avons appliqué la méthode de Tauc conformément à l'équation suivante [36] :

$$(\alpha h\nu)^2 = A (h\nu - E_g) \quad (\text{Éq.IV.1})$$

Où α désigne le coefficient d'absorption, $h\nu$ l'énergie du photon (en eV), A une constante, et E_g l'énergie de la bande interdite. L'énergie de la bande interdite a été déduite en extrapolant la partie linéaire de la courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ (Figure IV.7). De cette analyse, il ressort que la valeur de la bande interdite du Maghnite-H⁺ est de 3.51 eV.

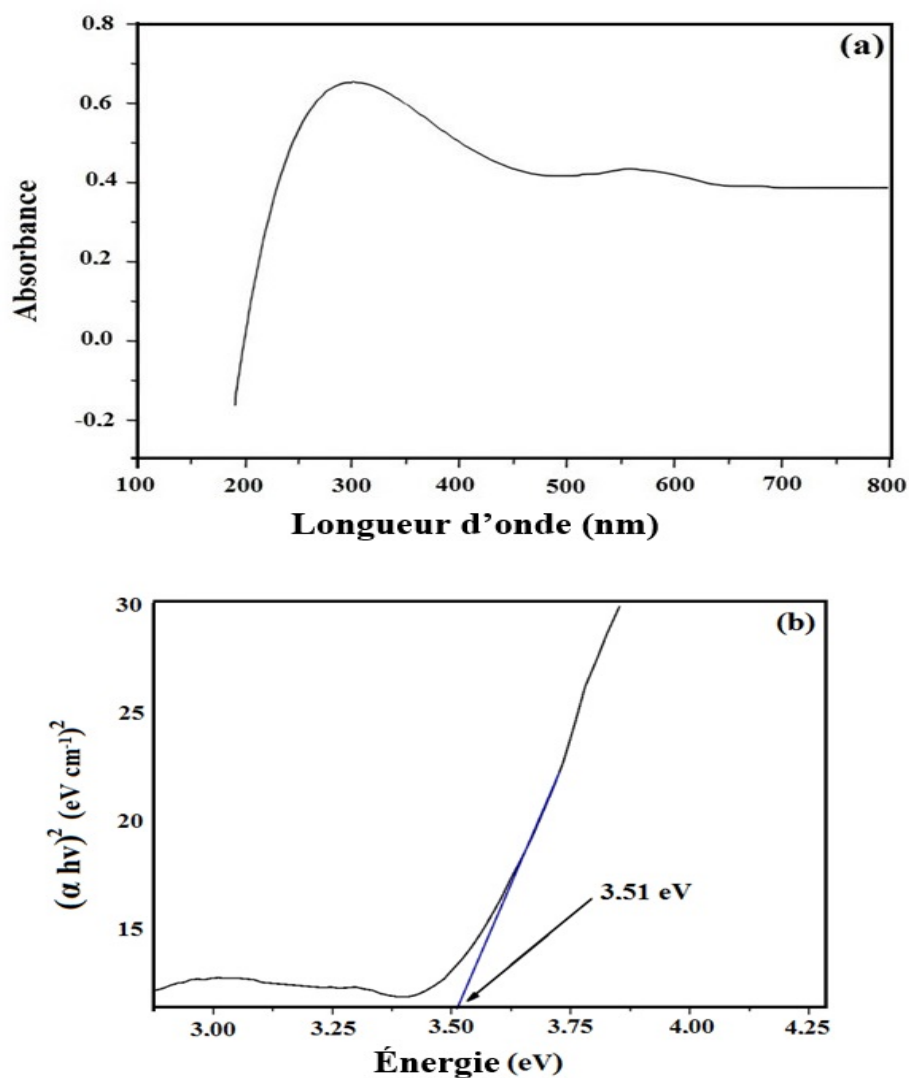


Figure IV.7. (a) Spectre UV-visible et (b) énergie de bande interdite calculée par la méthode Tauc pour la Maghnite-H⁺.

IV.2.1.6. Le Point de Charge Nulle (PCZ)

Afin de déterminer la valeur du pH du point de charge zéro, une série d'expériences ont été réalisées dans lesquelles des solutions de NaCl (0.01M) mélangées avec les trois matériaux (GMAC-650, Maghnite-H⁺ et Hybride) ont été agitées pendant 48 h [37]. À l'issue de cette période, le pH final de chaque solution a été mesuré. Les valeurs obtenues ont été ensuite représentées graphiquement, en traçant le pH final en fonction du pH initial. Le point où la courbe obtenue intersecte la ligne où le pH final est égal au pH initial correspond au pH_{PCZ}. Ces données ont été

présentées sous forme graphique dans la figure IV.8. Pour la présente étude, les valeurs de pH_{PCZ} du charbon actif, de la magnhite activée et du matériau hybride ont été établies à 3.9, 8.0 et 4 respectivement.

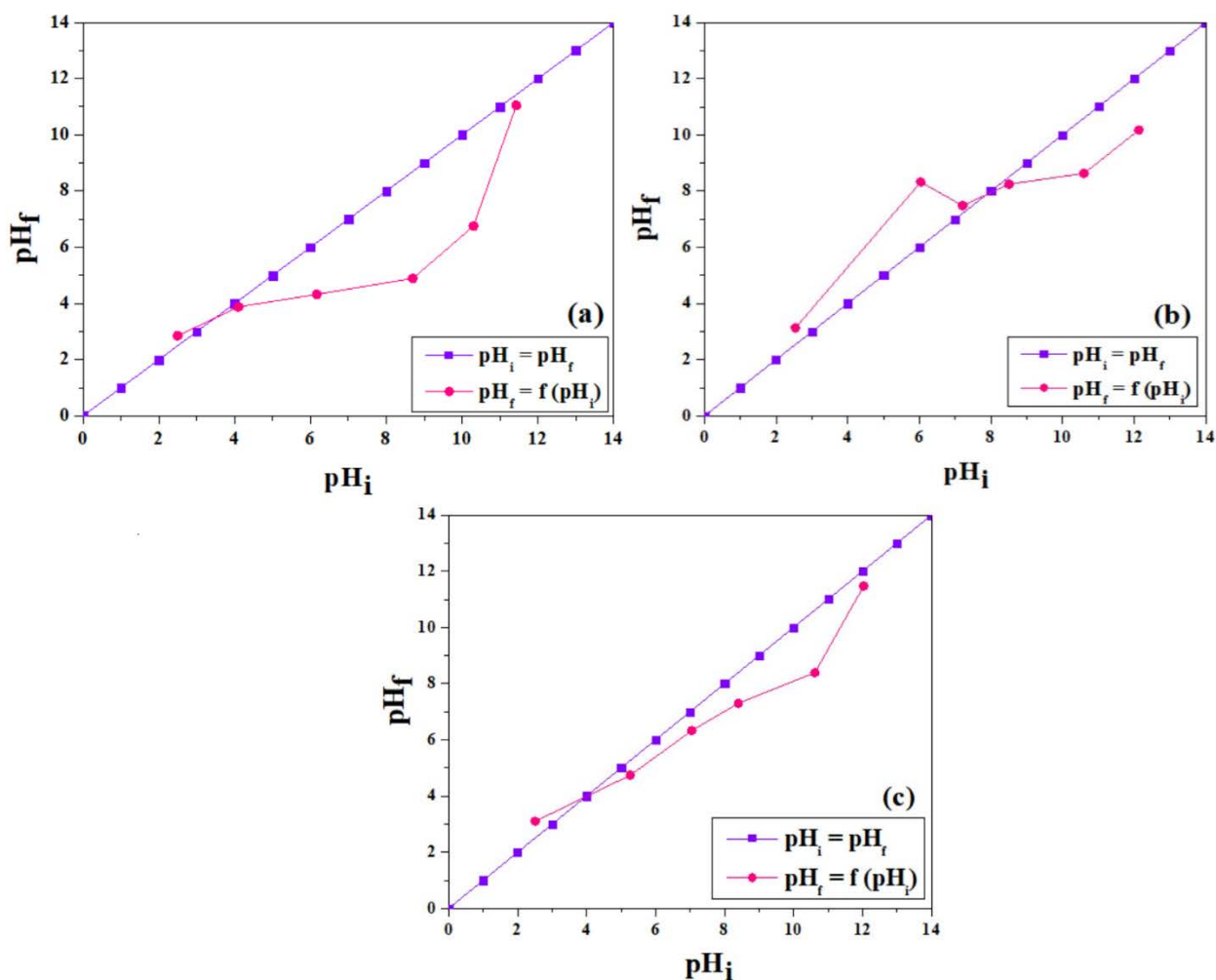


Figure IV.8. Point de charge zéro (pH_{pcz}) du (a) GMAC-650, (b) Magnhite- H^+ et (c) Hybride.

IV.2.2. Caractérisation du TiO_2 -anatase

Dans ce travail, on a effectué une analyse approfondie du TiO_2 -anatase commercial à l'aide de la spectroscopie infrarouge (IR) et de la diffraction des rayons X (DRX). Ces techniques nous ont permis d'explorer la structure cristalline et les liaisons chimiques du matériau, fournissant ainsi des informations cruciales pour comprendre ses propriétés physiques et ses applications potentielles dans des domaines tels que la catalyse.

Le spectre IRTF du TiO₂-anatase (figure IV.9) présente deux pics à 3411 et 1633 cm⁻¹, attribués respectivement aux vibrations d'élongation et à la déformation angulaire de la liaison OH (Ti-OH) résultant de la présence de traces d'eau. À 3218 cm⁻¹, on observe un épaulement caractéristique de la vibration d'élongation des molécules d'eau adsorbées sur le Ti (Ti-OH₂) [2,38]. Le pic intense dans la gamme de 450 à 750 cm⁻¹ est dû aux différents modes de vibration de la liaison Ti-O-Ti [2,39].

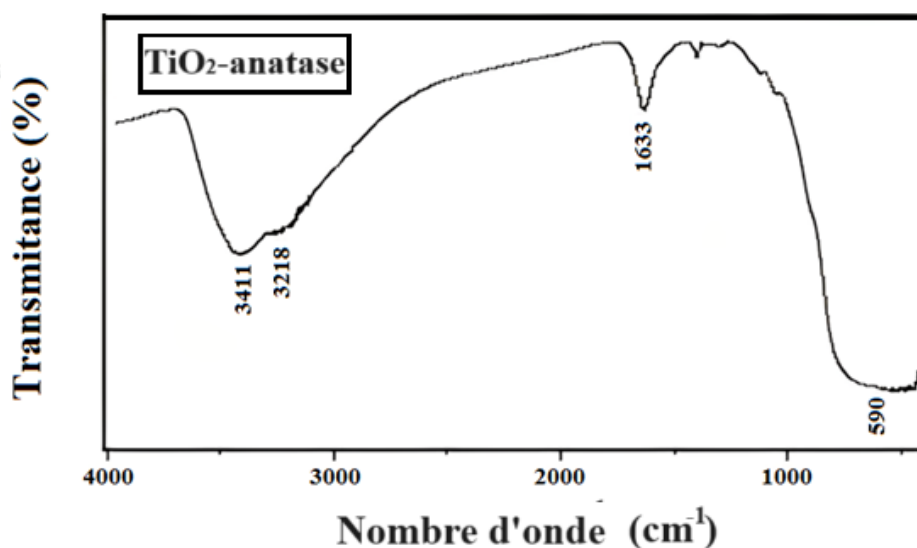


Figure IV.9. Spectre FTIR du TiO₂-anatase

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) du TiO₂-anatase, figurant dans la représentation graphique numéro 10, met en lumière la présence significative d'une phase anatase. Cette phase est caractérisée par l'émergence de pics diffus sur le spectre, apparaissant à des angles de diffraction spécifiques, à savoir 25.56°, 38.20°, 48.17°, 54.28°, 55.26°, et 63.00°. Chacun de ces angles de diffraction correspond à des plans cristallins distincts, à savoir (101), (004), (200), (105), (211), et (204) respectivement [40,41]. Cette observation souligne la nature bien établie de la structure cristalline de la phase anatase présente dans l'échantillon de TiO₂ soumis à cette analyse [42].

La taille des cristallites (D) du TiO₂-anatase a été déterminée en utilisant l'équation de Debye-Scherrer [19], en se basant sur les largeurs à mi-hauteur maximale. Les détails de la

structure cristallographique et les paramètres structuraux pour le TiO₂-anatase sont présentés dans le Tableau IV.3 et la figure IV.11, respectivement.

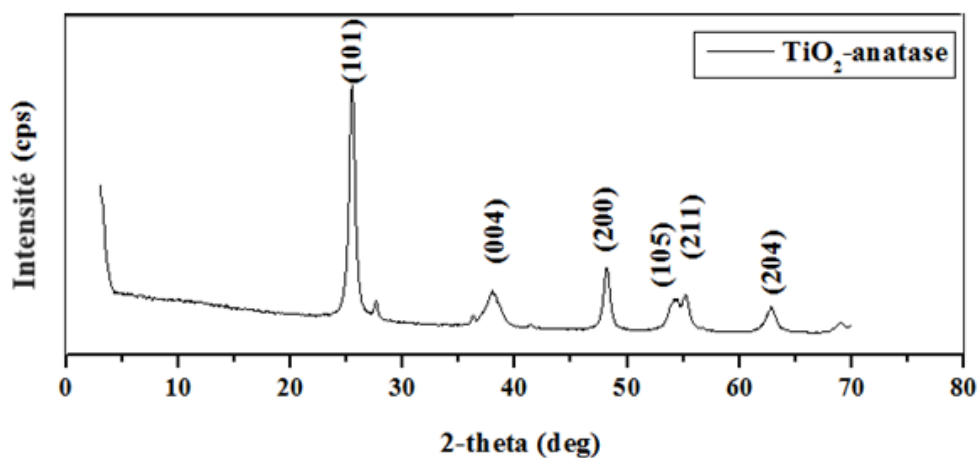


Figure IV.10. Les diagrammes de diffraction des rayons X (DRX) de TiO₂-anatase.

Tableau IV.3. Les paramètres structuraux de TiO₂-anatase.

	2θ (deg)	Hkl	FWHM (deg)	D (nm)
TiO ₂ -anatase	25.56	(101)	0.6272	12.98798591
	38.20	(004)	1.12	7.506319304
	48.17	(200)	0.8201	10.61069459
	54.28	(105)	1.1875	7.517633877
	55.60	(211)	0.7824	11.47854652
	63.00	(204)	0.875	10.64828008

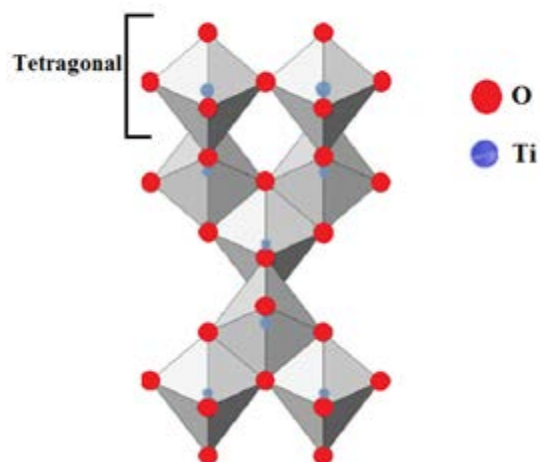


Figure IV.11. La structure cristallographique du TiO₂-anatase.

IV.3. Élimination du 2-Mercaptobenzothiazole par procédé d'adsorption sur le GMAC-650, la Maghnite-H⁺ et l'hybride

Dans cette section du chapitre, nous examinerons l'élimination du 2-Mercaptobenzothiazole par adsorption, tout en procédant à une évaluation comparative de l'efficacité de trois matériaux synthétisés. Nous entreprendrons une exploration méticuleuse de cette méthode, examinant en détail ses mécanismes d'action et ses implications dans le contexte de notre étude.

Pendant cette phase du travail (étude d'adsorption), les indices (a, b et c) dans les figures font référence aux matériaux de la manière suivante :

- (a) : GMAC-650
- (b) : Maghnite-H⁺
- (c) : Hybride

IV.3.1. Optimisation des paramètres d'adsorption

IV.3.1.1. Effet du temps de contact

Le temps nécessaire pour atteindre l'état d'équilibre, désigné sous le terme de temps d'équilibre, est une mesure cruciale dans les études d'adsorption. Il représente la durée requise pour

que le système atteigne un état stable où le processus d'adsorption et de désorption se produisent à des taux égaux. À cet état, la quantité de MBT (2-Mercaptobenzothiazole) adsorbée sur les adsorbants, à savoir le GMAC-650, la Maghnite- H^+ et l'hybride dans ce cas, reflète leur capacité maximale d'adsorption sous les conditions de fonctionnement spécifiques [43].

Dans le cadre de l'expérience, une masse de 25 mg d'adsorbant a été introduite dans une solution de 25 mL de MBT, avec deux concentrations initiales différentes de 100 et 150 $mg.L^{-1}$. Par la suite, la suspension obtenue a été soumise à une agitation magnétique constante jusqu'à ce que l'état d'équilibre soit atteint.

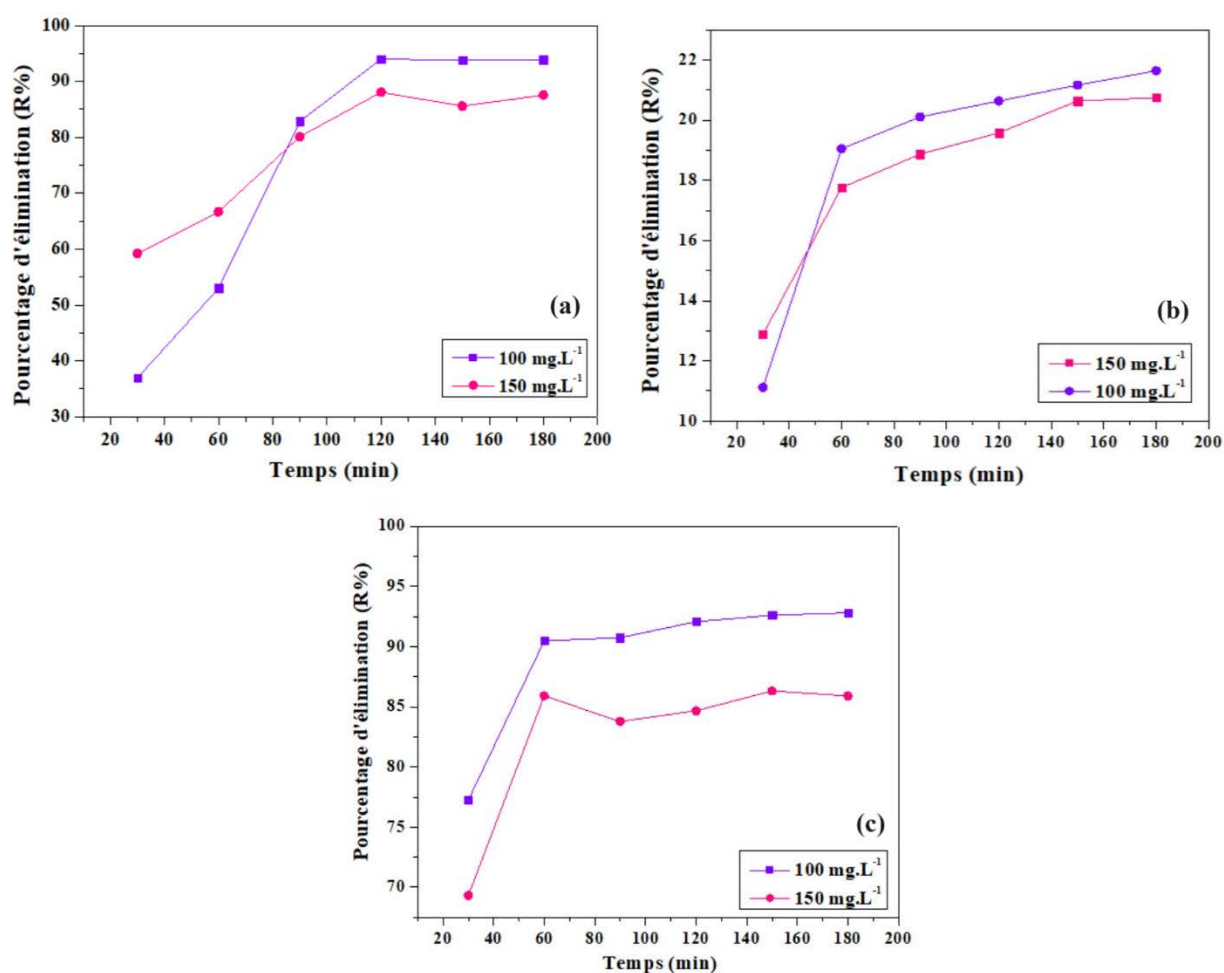


Figure IV.12. Effet du temps de contact sur l'absorption du MBT. ($[GMAC-650] = [Maghnite-H^+] = [Hybride] = 1g.L^{-1}$, $T=25\text{ C}$, pH de la solution).

L'analyse des données (Figure IV.12), montre que le pourcentage d'élimination du MBT (R %) a progressivement augmenté avec le temps jusqu'à atteindre un plateau après environ 120

minutes pour le GMAC-650 et 60 min pour la Maghnite-H⁺ et l'hybride. Ce plateau indique que l'équilibre d'adsorption a été atteint, car la quantité de MBT adsorbée est restée pratiquement constante par la suite. En d'autres termes, à partir de ce moment, l'adsorption du MBT par les trois adsorbants s'est produite à des taux égaux, ce qui caractérise l'état d'équilibre dans le système. Cette observation constitue une étape fondamentale dans l'évaluation de la performance de l'adsorbant et dans la compréhension des mécanismes d'adsorption mis en jeu.

IV.3.1.2. Effet de la dose

Les quantités d'adsorbants utilisées revêtent une importance capitale dans l'estimation du coût total ainsi que du coût associé au recyclage et à la réutilisation du système d'adsorption. L'efficacité de l'adsorption est attendue pour augmenter avec l'augmentation de la quantité de l'adsorbant. Cela s'explique par le fait que le nombre de sites actifs et de sites vides pour l'adsorption augmente lorsque la dose d'adsorbant augmente dans la solution résiduelle.

Pour évaluer cette relation, des expériences ont été menées où un volume de 25 mL de deux solutions avec des concentrations respectives de 100 et 150 mg. L⁻¹ a été mélangé et agité avec différentes quantités d'adsorbant, allant de 0.01 à 0.1 g, correspondant à des concentrations de 0.4 à 4 g.L⁻¹, sur le temps de contact de chaque matériau. Il est important de noter qu'une augmentation de la concentration initiale de charbon actif entraîne une augmentation significative de la quantité adsorbée ainsi pour la maghnite activée et l'hybride. Cette augmentation peut être justifiée par une augmentation du nombre de sites adsorbés avec l'augmentation de la masse d'adsorbant ajoutée. Cependant, il est important de trouver un équilibre, car augmenter continuellement la dose d'adsorbant peut devenir prohibitif en termes de coût, ce qui nécessite la détermination d'un dosage optimal pour tout processus d'adsorption [44].

Les résultats révèlent que la quantité optimale de particules de GMAC-650 et Hybride est de 0.02 g (0.8 g. L⁻¹) pour cette étude, tandis que celle de la Maghnite-H⁺ est de 0.025 g (1 g.L⁻¹), comme indiqué dans la figure IV.13. Ces quantités d'adsorbants se sont avérées suffisantes pour obtenir une adsorption optimale de MBT en solution, ce qui suggère une efficacité maximale de l'adsorption à ces valeurs de doses.

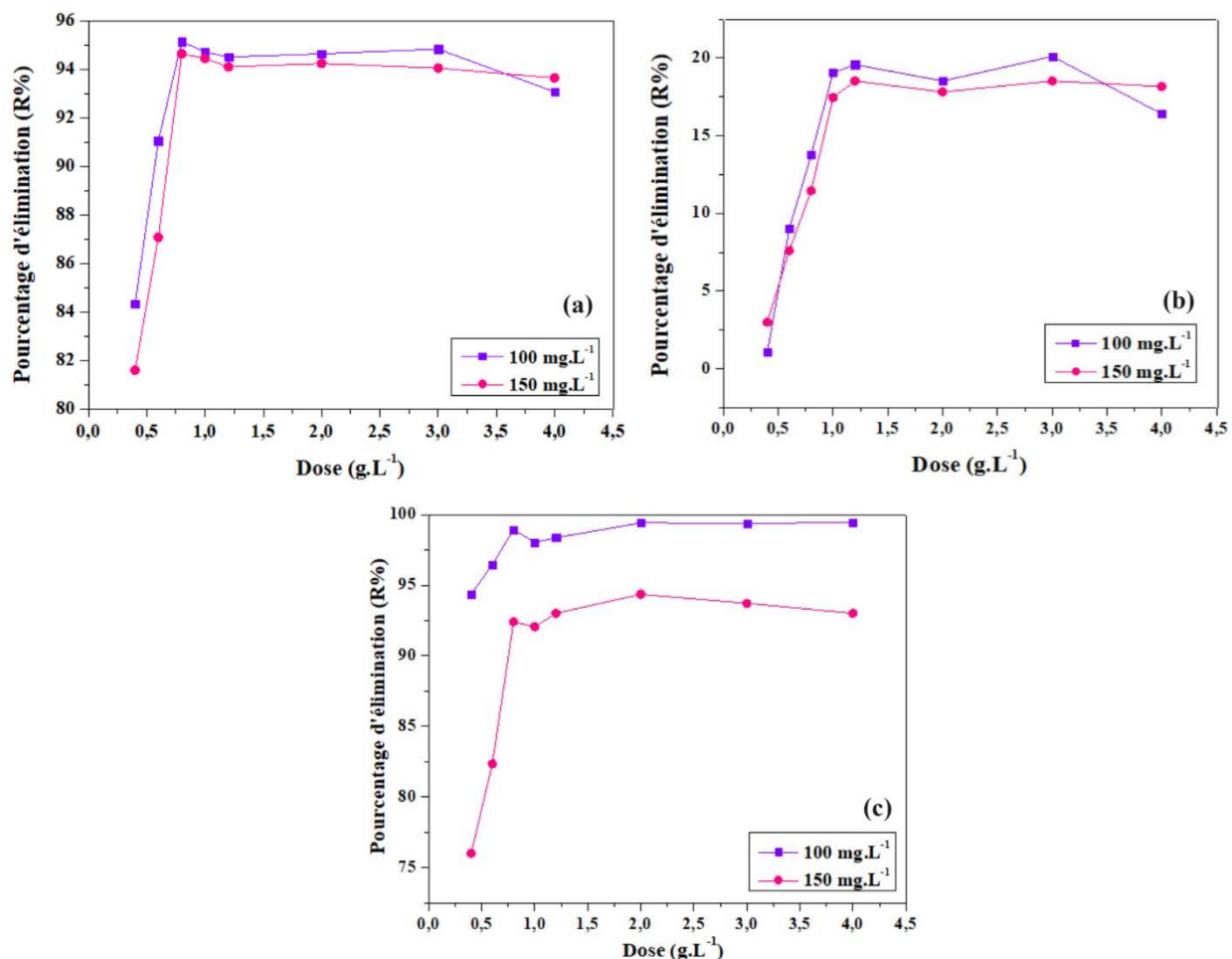


Figure IV.13. Effet de la dose des adsorbants sur l'adsorption du MBT. (Temps $GMAC-650=120min$, temps $Maghnite-H^+$ et $Hybride =60min$, $T=25\text{ }^{\circ}C$, pH de la solution).

IV.3.1.3. Effet du pH de la solution

Pour étudier l'effet du pH de la solution sur l'adsorption du MBT par les trois matériaux synthétisés, des séries d'expériences ont été menées. Chaque expérience a impliqué une suspension distincte, contenant soit 20 mg de GMAC-650, soit la même quantité d'hybride, soit 25 mg de Maghnite-H⁺, dans une solution de MBT avec des concentrations initiales fixes de 150 et 200 mg.L⁻¹. Ces suspensions individuelles ont ensuite été exposées à des plages de pH allant de 6 à 12. Après agitation soignée à température ambiante pour atteindre l'équilibre, chaque suspension a été centrifugée pour séparer les solides des liquides. Les résultats, présentés dans la figure IV. 14, ont démontré une influence significative de la valeur du pH sur la rétention du MBT par les adsorbants.

Il est remarquable que, dans les systèmes (charbon actif/MBT) et (Hybride/MBT), l'augmentation du pH de la solution se traduit par une meilleure rétention du MBT jusqu'à un pH de 8.0 (environ 96 et 99 %), au-delà duquel on observe une diminution de l'efficacité d'adsorption. D'autre part, l'élimination du MBT était jusqu'à ~17 % en 60 minutes lorsque le pH était de 10.0 (Figure IV.14), et diminuait lorsque le pH dépassait cette valeur en présence de la Maghnite-H⁺. Cette observation s'explique par les différentes propriétés physico-chimiques des deux formes du MBT. Plusieurs études antérieures ont démontré que la solubilité des composés organiques augmente considérablement avec l'élévation du pH [45,46]. En effet, un pH plus élevé favorise une nature plus hydrophile des composés organiques, tandis que des milieux acides sont associés à une plus grande hydrophobicité [46,47].

Il est également important de noter que la forme cationique du MBT présente une meilleure rétention que sa forme anionique, comme le confirme la valeur de pH_{pzc} (pH > pH_{pzc}). Cette valeur indique que la surface de l'adsorbant est chargée négativement, ce qui la rend plus propice à l'adsorption des cations.

Sur la base de ces résultats, un pH de 8.0 a été choisi comme condition optimale pour la suite de l'expérimentation pour le GMAC-650 et Hybride ainsi que valeur de 10.0 pour la Maghnite-H⁺. Ces deux valeurs de pH offrent une efficacité d'adsorption maximale du MBT, fournissant ainsi des informations essentielles pour la conception et l'optimisation des processus d'adsorption dans ce contexte spécifique.

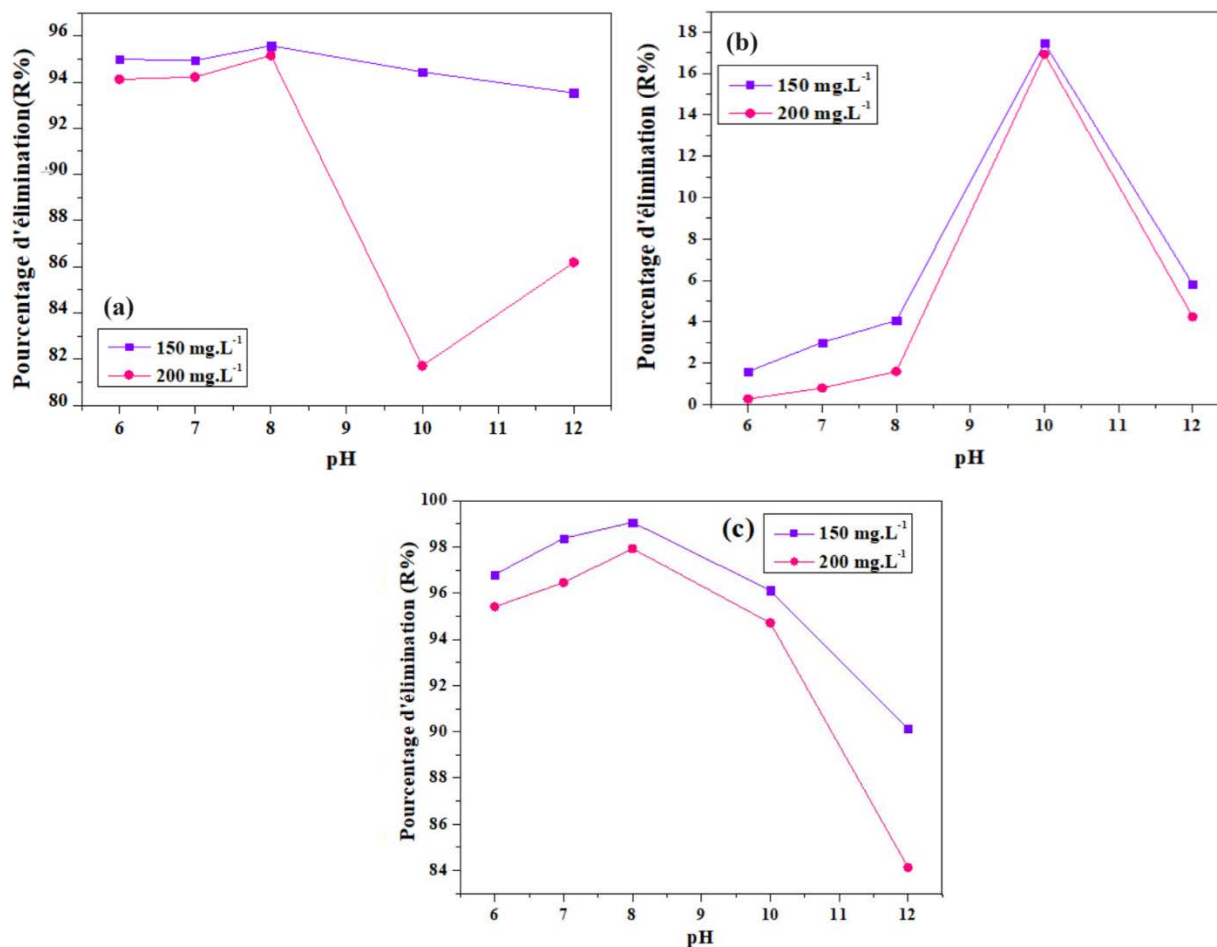


Figure IV.14. Effet du pH de la solution. ($[GMAC-650] = [Hybride] = 0.8 \text{ g.L}^{-1}$, $[Maghnite-H^+] = 1 \text{ g.L}^{-1}$, temps $GMAC-650 = 120 \text{ min}$, temps $Maghnite-H^+$ et $Hybride = 60 \text{ min}$, $T = 25^\circ \text{C}$, pH de la solution).

IV.3.1.4. Effet de la température

L'effet de la température a été minutieusement examiné sur des suspensions contenant du GMAC-650, de la Maghnite-H⁺ et d'autres contenant l'hybride dans des solutions de MBT, avec des concentrations initiales de 200 mg.L⁻¹ et 250 mg.L⁻¹. Ces suspensions ont été soumises à une agitation constante pendant la période d'équilibre à trois températures distinctes : 25 °C, 35 °C et 45 °C. Après cela, les suspensions ont été centrifugées et les concentrations résiduelles ont été déterminées conformément aux méthodes établies précédemment.

Comme illustré dans la figure IV.15, pour les matériaux étudiés, le taux d'élimination a manifestement augmenté à mesure que la température augmentait. Ce résultat suggère que

L'augmentation de la température a favorisé la réaction d'adsorption, améliorant ainsi les capacités d'adsorption du système. Cette observation est cohérente avec la théorie thermodynamique de l'adsorption, selon laquelle une augmentation de la température peut accroître l'efficacité d'adsorption des adsorbants. Toutefois, il convient de noter que l'augmentation de la capacité d'adsorption était également liée à des mécanismes physico-chimiques complexes.

En effet, l'activation de la surface de l'adsorbant et l'élargissement de la taille des pores avec l'augmentation de la température ont joué un rôle important dans l'amélioration de l'adsorption. Cette activation peut conduire à une augmentation de la surface spécifique disponible pour l'adsorption, ainsi qu'à une amélioration de la diffusion des molécules de MBT à travers les pores de l'adsorbant. Ces modifications structurales favorisent une interaction plus étroite entre le MBT et le GMAC-650, la maghnite activée aussi le matériau hybride d'un autre part, ce qui conduit à une adsorption plus efficace à des températures élevées [48].

En résumé, l'effet de la température sur l'adsorption du MBT montre une réponse significative, mettant en évidence la pertinence de prendre en compte ce paramètre dans la conception et l'optimisation des processus d'adsorption pour le traitement des polluants dans les systèmes environnementaux.

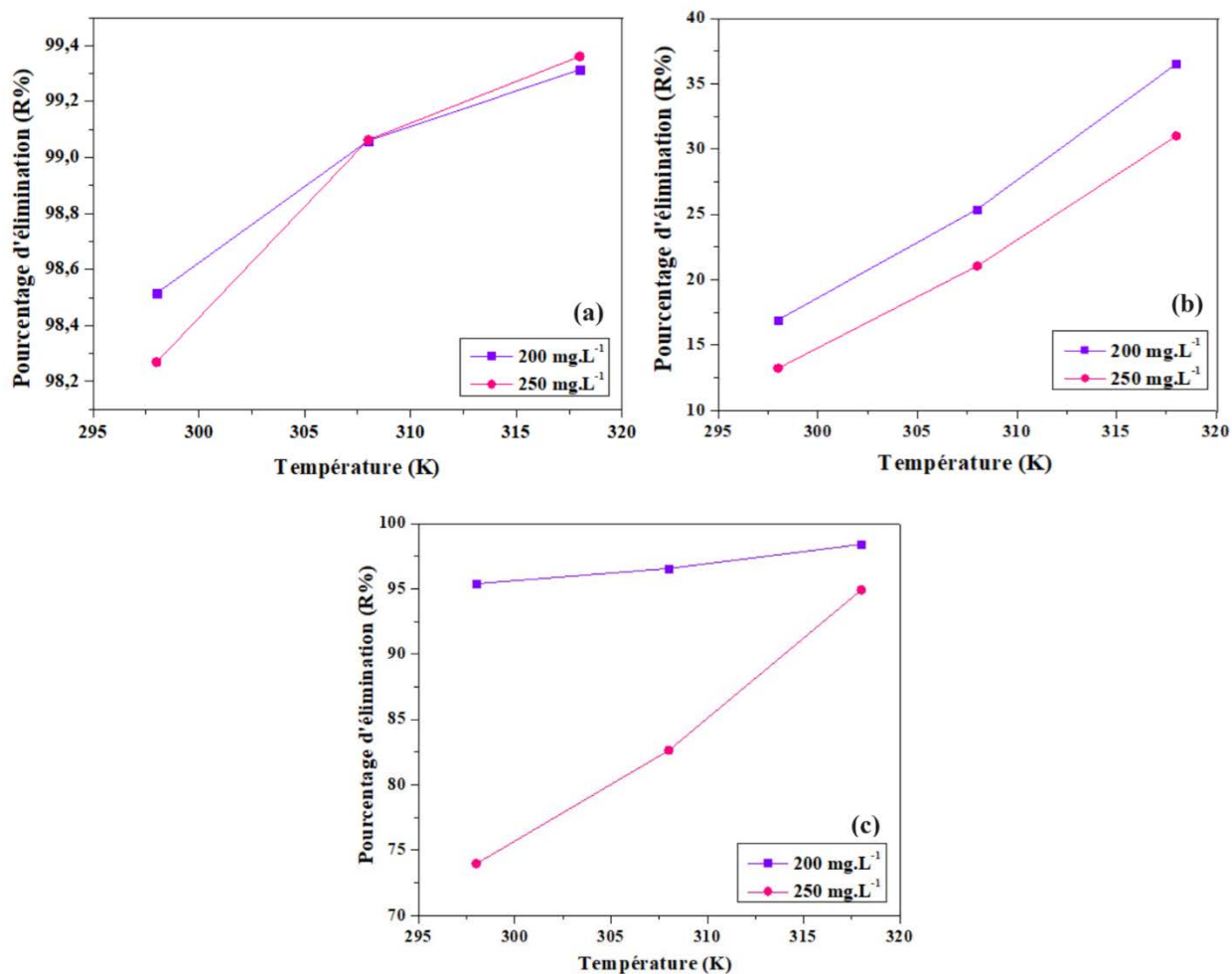


Figure IV.15. Effet de la température. ($[GMAC-650] = [Hybride] = 0.8 \text{ g.L}^{-1}$, $[Maghnite-H^+] = 1 \text{ g.L}^{-1}$, $\text{temps}_{GMAC-650} = 120 \text{ min}$, $\text{temps}_{Maghnite-H^+ \text{ et } Hybride} = 60 \text{ min}$. pH en présence de GMAC-650 et Hybride = 8.0, pH en présence de Maghnite- H^+ = 10.0).

IV.3.1.4.1. Paramètres thermodynamiques

La figure IV.16 illustre la variation du coefficient de distribution en fonction de la température. Ce graphique nous permet d'effectuer le calcul des valeurs des paramètres thermodynamiques ΔH et ΔS , dont les résultats sont synthétisés dans le Tableau IV.4. Le mécanisme d'adsorption du MBT sur les trois matériaux peut être interprété soit comme une physisorption monocouche, soit comme une chimisorption de surface [49]. Les valeurs de l'énergie libre indiquent que l'adsorption du MBT sur les matériaux (charbon actif, Maghnite- H^+ et Hybride) est spontanée, quelle que soit la température [50]. De plus, l'adsorption est endothermique en raison de la valeur positive de ΔH [51]. Par conséquent, le processus est favorisé par une augmentation

de la température, car cela conduit à l'activation des sites d'adsorption. En outre, les valeurs positive de ΔS suggère une augmentation du désordre à l'interface solide-solution. L'évolution de ces paramètres thermodynamiques indique clairement une physisorption [52].

Tableau IV.4. Paramètres thermodynamiques.

	Concentration (mg. L ⁻¹)	Equation	ΔG (KJ.mol ⁻¹)			ΔH (KJ.mol ⁻¹)	ΔS (KJ.mol ⁻¹)
			298	308	318		
GMAC-650	200	Y= -3.7x+16.63 R ² =0.9922	-10.39	-11.92	-13.15	0.030	0.138
	250	Y= -4.8004x+19.953 R ² =0.9867	-9.45	-11.35	-12.74	0.040	0.165
Maghnite-H⁺	200	Y= -4.9118x+14.885 R ² =0.9994	3.94	2.75	1.46	0.0408	0.1237
	250	Y= -5.1227x+15.3097 R ² = 1	4.66	3.38	2.11	0.0425	0.1272
Hybride	200	Y=-5.1654x +20.28 R ² =0.9285	-7.51	-8.53	-10.91	0.0429	0.1686
	250	Y=-8.8778x +30.689 R ² =0.9269	-2.58	-3.99	-7.74	0.074	0.255

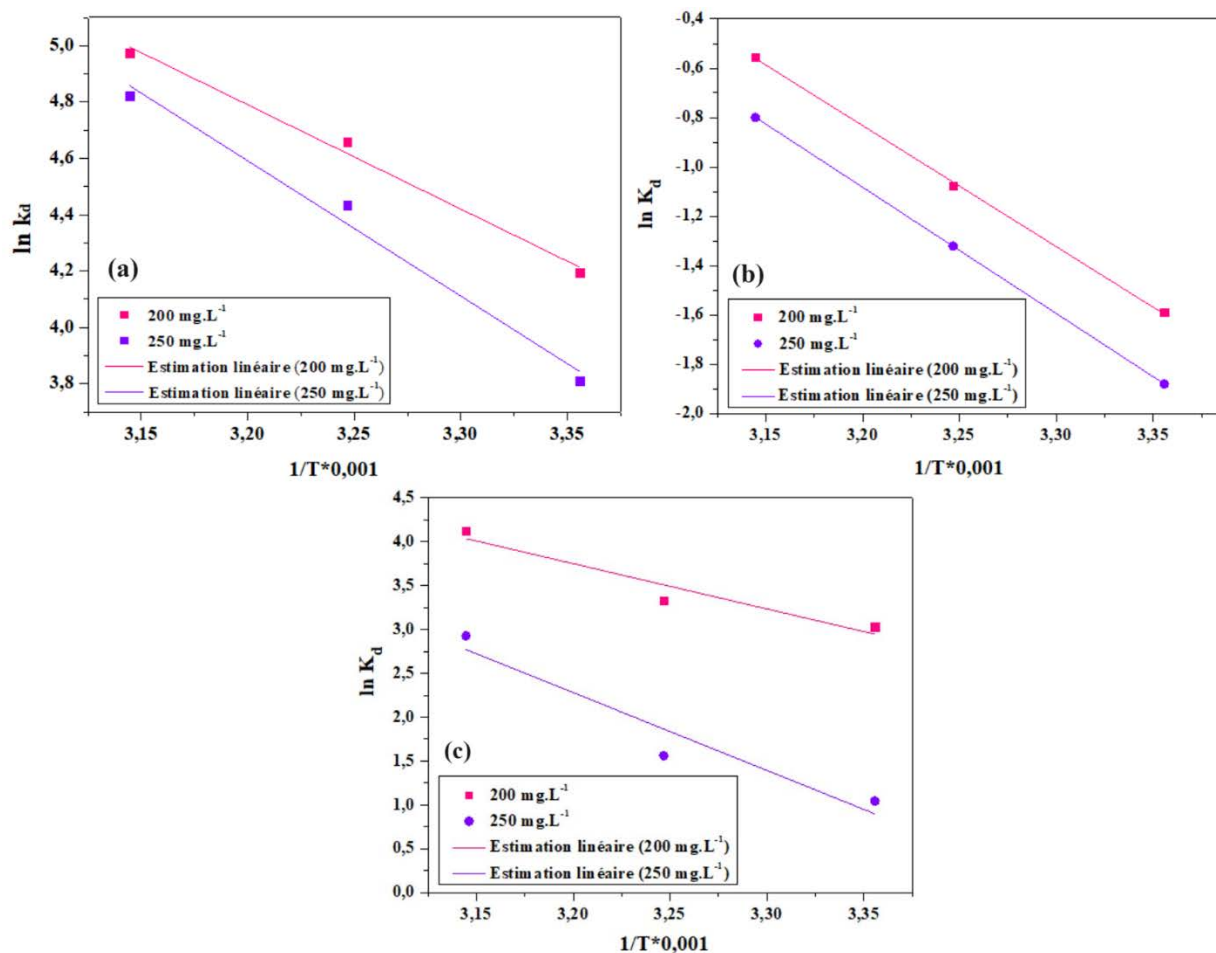


Figure IV.16. Variation du $\ln K_d$ en fonction de $(1/T) \cdot 0.001$ pour l'adsorption de MBT.

IV.3.2. Cinétique d'adsorption

Les paramètres cinétiques obtenus pour deux concentrations différentes, pour trois modèles distincts à une température de 298 K, sont exposés dans le Tableau IV.5. L'étude démontre que le processus d'adsorption de MBT suit le modèle de pseudo-second ordre avec des coefficients de corrélation $R^2 \geq 0.99$. De plus, les quantités adsorbées expérimentales $Q_{e(\text{exp})}$ se sont avérées très proches des quantités calculées $Q_{e(\text{cal})}$. Ces observations suggèrent une conformité significative entre les données expérimentales et le modèle théorique, ce qui renforce la validité du modèle de pseudo-second ordre pour décrire l'adsorption de MBT sur le charbon actif, la magnhite activée et le matériau hybride.

L'analyse des résultats met également en lumière le rôle du couple adsorbant-adsorbat dans le processus d'adsorption. En effet, la concordance entre les valeurs expérimentales et calculées indique que l'adsorption de MBT est principalement due à la physisorption, soulignant ainsi l'importance de l'affinité entre le MBT et les matériaux adsorbants.

Ces conclusions rejoignent d'autres études portant sur l'adsorption de MBT sur différents adsorbants [53], renforçant ainsi la robustesse des résultats obtenus.

Par ailleurs, l'élaboration du modèle de diffusion intraparticulaire à partir des données cinétiques expérimentales confirme la présence de plusieurs étapes limitantes dans le processus d'adsorption. Les valeurs non nulles de l'épaisseur de la couche limite C indiquent que la diffusion intraparticulaire ne constitue pas l'unique étape contrôlante. En effet, les graphiques de diffusion intraparticulaire ne traversent pas l'origine, suggérant l'implication de trois facteurs distincts : l'adsorption de surface externe, la diffusion intraparticulaire et l'équilibre d'adsorption [54,55].

Ainsi, cette étude met en lumière la complexité du processus d'adsorption de MBT sur les matériaux synthétisés et souligne l'importance de prendre en compte plusieurs mécanismes pour une compréhension approfondie de ce phénomène.

Tableau IV.5. Paramètres cinétiques pour l'adsorption de MBT sur le GMAC-650, la Maghnite-H⁺ et l'hybride.

		GMAC-650		Maghnite-H ⁺		Hybride	
C₀ (mg. L⁻¹)		200	250	200	250	200	250
Q_{e(exp)} (mg. g⁻¹)		249.470	310.621	33.333	29.894	194.708	224.60
Pseudo-premier ordre	Q_{e(cal)} (mg. g⁻¹)	77.00	197.242	16.054	10.176	117.950	149.864
	K₁ (min⁻¹)	0.0258	0.0363	0.0235	0.0170	0.0156	0.0274
	R²	0.9268	0.8999	0.95392	0.9876	0.8262	0.7188
	χ²	36.79	84.10	14.64	5.31	155.63	176,40
	SSE	9145.03	26040.38	350.75	153.88	30161.29	39460,51
	RMSE	47.81	80.69	9.36	6.20	86.84	99.32
	Q_{e(cal)} (mg. g⁻¹)	256.41	322.58	27.247	30.48	208.333	250
Pseudo-second ordre	K₂ (g.mg⁻¹.min⁻¹)	0.00088	0.00045	0.0024	0.0051	0.00025	0.00023
	R²	0.9984	0.996	0.98155	0.99291	0.949	0.9815
	χ²	26.49	70.07	4.87	1.70	136.97	156.18
	SSE	6334.65	20974.65	99.00	38.95	25563.22	33424.57
	RMSE	39.80	72.41	4.97	3.12	79.94	91.41
Diffusion intraparticulaire	K_{int}	10.238	14.475	1.975	1.134	14.588	15.966
	C	156.37	164.83	4.99	17.19	32.916	53.734
	R²	0.9775	0.9693	0.9578	0.995	0.9211	0.9601

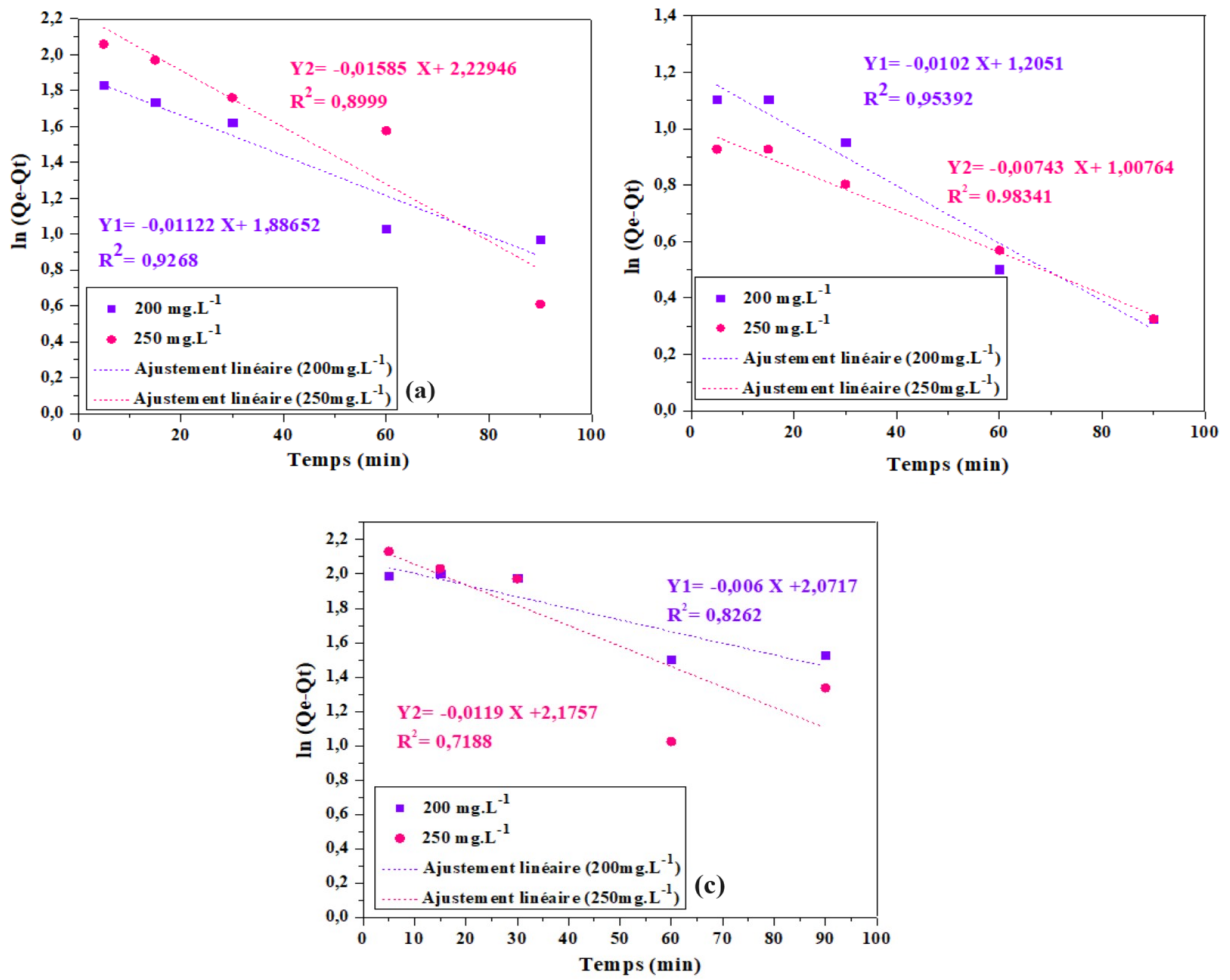


Figure IV.17. Traçage du modèle cinétique pseudo1^{er} ordre.

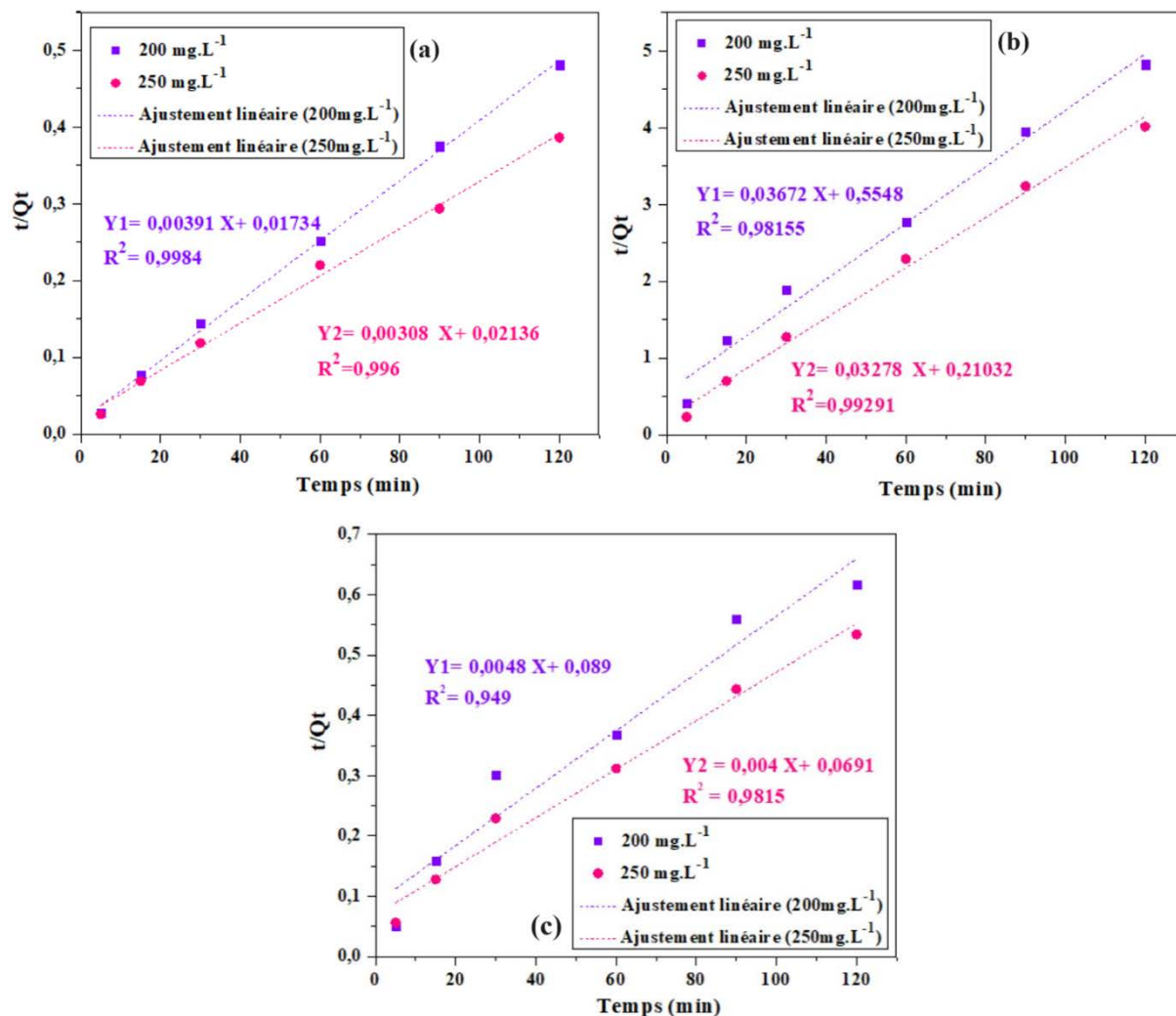


Figure IV.18. Traçage du modèle cinétique pseudo 2nd ordre.

IV.3.3. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont des outils essentiels dans l'étude des interactions entre les adsorbants et les adsorbats. Bien que le processus d'adsorption atteigne un état d'équilibre, les isothermes d'adsorption permettent de comprendre comment les molécules d'adsorbât sont distribuées entre les phases liquide et solide. Elles fournissent également des informations essentielles sur les mécanismes d'adsorption et les caractéristiques de surface des adsorbants, ce qui est fondamental pour la conception et l'optimisation des processus d'adsorption [56].

Lorsque l'on choisit un modèle d'isotherme pour représenter les données expérimentales, il est important de considérer la nature du système et les propriétés de l'adsorbant et de l'adsorbat. Différents modèles d'isothermes, tels que Langmuir, Freundlich, BET, etc., peuvent être utilisés en fonction des conditions spécifiques de l'expérience.

Dans le cas de l'adsorption de MBT sur les adsorbants élaborés à 45 °C, les isothermes d'adsorption obtenues sont de type L (Langmuir) comme illustrée dans la figure IV.19 en coordonnant la quantité d'adsorption par gramme d'adsorbant Q_e (mg. g⁻¹), en fonction de la concentration de soluté résiduel dans la solution à l'équilibre $C_{\text{éq}}$ (mg.L⁻¹). Ce modèle indique que l'adsorption du MBT sur les matériaux synthétisés suit une saturation progressive des sites actifs de l'adsorbant avec l'augmentation de la concentration initiale de MBT dans la solution [57].

En résumé, l'analyse des isothermes d'adsorption fournit des informations nécessaires sur la nature et la cinétique de l'adsorption, ce qui permet d'optimiser les processus d'adsorption pour une efficacité maximale dans diverses applications.

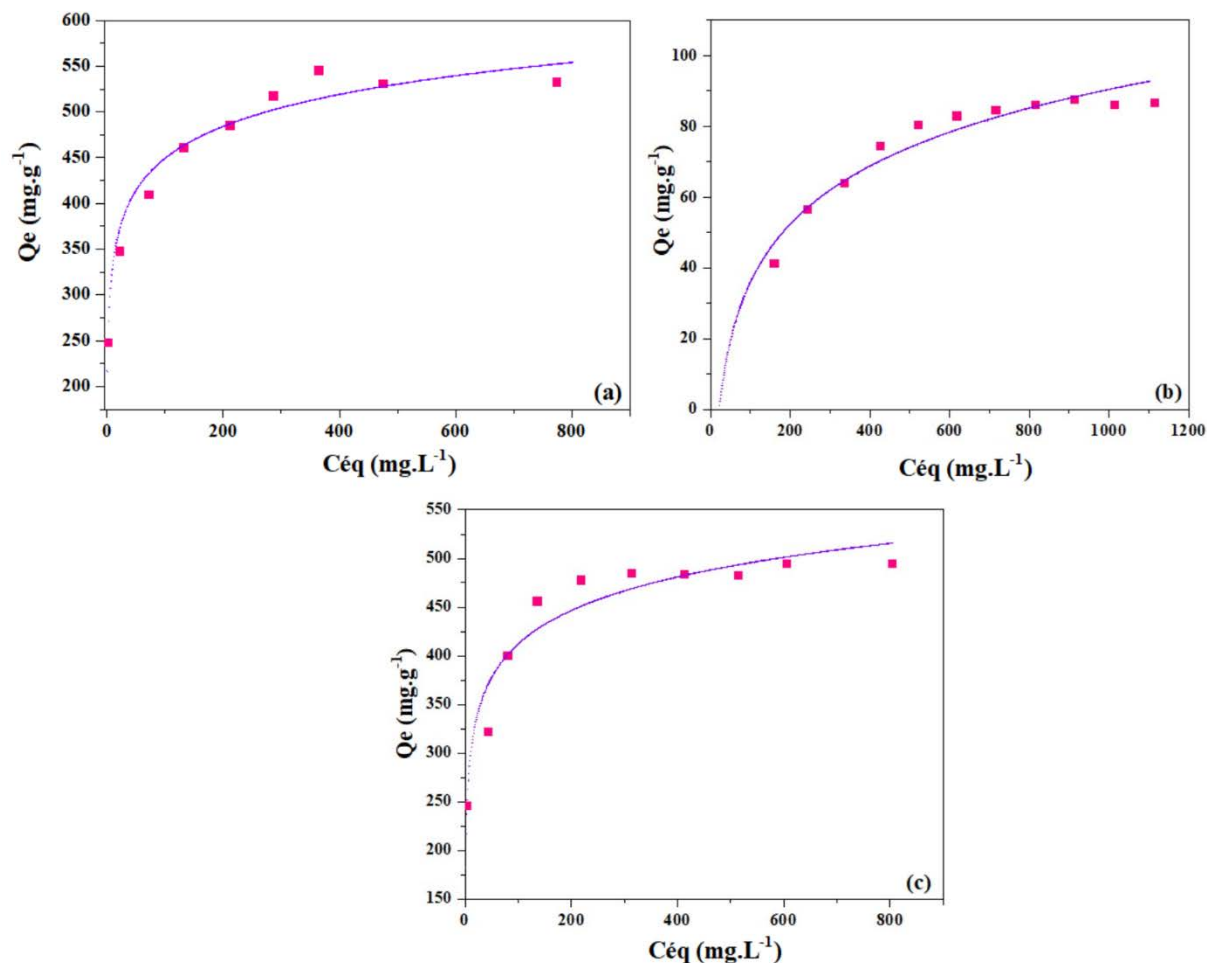


Figure IV.19. Isothermes d'adsorption de MBT sur les adsorbants synthétisés.

IV.3.4. Mécanisme d'adsorption

Le processus d'adsorption est un phénomène complexe influencé par divers paramètres, étroitement liés à la fois à la nature de l'adsorbant et de l'adsorbé. Dans le contexte de l'adsorption impliquant le MBT, il est essentiel de prendre en compte la structure unique de ce composé organique. Le MBT contient des atomes d'azote et de soufre, qui servent de sites actifs pour des interactions potentielles avec les adsorbants. Il se trouve uniquement sous forme ionique dans une solution alcaline [58]. De plus, les valeurs positives de ΔH suggèrent que des énergies élevées sont fondamentales pour une adsorption accrue à des températures plus élevées. Les valeurs de l'énergie libre (ΔG) pour le charbon actif et l'hybride sont négatives et positives pour la Magnérite-H⁺, ces valeurs diminuent avec l'augmentation de la température, indiquant une adsorption plus efficace. Cependant, ils sont inférieurs à 20 KJ.mol⁻¹ qui implique une adsorption physique [59,60]. Les

valeurs d'entropie positives, attribuées au gain d'entropie associé aux interactions hydrophobes, indiquent que le processus se produit spontanément dans un milieu aqueux. Cette compréhension des paramètres thermodynamiques fournit des informations précieuses sur les changements d'énergie et la spontanéité du processus d'adsorption dans différentes conditions [44, 61, 62].

De plus, ces résultats confirment que les interactions entre le MBT et les adsorbants sont principalement de nature physique. La surface du GMAC-650 est fonctionnalisée avec des groupes hydroxyle, facilitant la formation de liaisons hydrogène. De plus, sa structure ionique introduit des champs électriques dans les pores. Par conséquent, l'adsorption du MBT sur le GMAC-650 peut se produire par divers mécanismes, notamment la liaison hydrogène entre le MBT et la surface du GMAC-650, les interactions électrostatiques impliquant le soufre, l'azote et le carbone en position α du MBT avec la surface du GMAC-650, et les interactions hydrophobes conduisant à un gain d'entropie, rendant le processus favorable. La Maghnite- H^+ peut favoriser principalement l'adsorption ionique ou l'adsorption de cations en raison de sa charge positive. L'adsorption ionique implique l'attraction des ions présents dans la solution vers la surface de la Maghnite- H^+ chargée positivement. Cette attraction électrostatique entre les ions et la surface conduit à leur adsorption.

L'adsorption sur l'hybride (charbon actif/Maghnite- H^+) est favorisée par des températures élevées en raison de son caractère endothermique ($\Delta H > 0$). De plus, une augmentation de l'entropie ($\Delta S > 0$) entraîne une augmentation du désordre du système, ce qui favorise le processus d'adsorption.

IV.3.5. Régression des isothermes de Langmuir et de Freundlich linéaires et non linéaires

IV.3.5.1. Méthode linéaire

Afin d'identifier l'isotherme appropriée, traitée par la méthode linéaire, pour décrire le système d'adsorption du MBT par les trois adsorbants, une série d'analyses statistiques ont été effectuées en appliquant les fonctions d'erreur aux valeurs expérimentales et calculées de Q_e . Les résultats de ces analyses sont présentés dans le tableau IV.6 et les figures IV.20, IV.21, IV.22.

Les études statistiques ont permis de rejeter clairement plusieurs modèles d'isothermes en tant que candidats pour une description précise de l'adsorption de MBT [63]. Parmi les modèles évalués, deux modèles, Langmuir I et Freundlich, ont présenté les coefficients de détermination les plus élevés, avec des valeurs de R^2 supérieures à 0.98 dans le cas de GMAC-650. Toutefois,

une analyse plus approfondie révèle que le modèle de Freundlich présente les valeurs les plus faibles pour les différentes fonctions d'erreur telles que χ^2 , SSE et RMSE, ce qui indique une meilleure adéquation avec les données expérimentales.

En revanche, pour le modèle de Langmuir I, les valeurs élevées des fonctions d'erreur suggèrent que cet isotherme n'a pas réussi à ajuster de manière satisfaisante les données d'équilibre expérimentales. Ainsi, bien que ce modèle ait présenté un coefficient de détermination élevé, les analyses des erreurs mettent en évidence son incapacité à représenter de manière précise le processus d'adsorption du MBT sur le GMAC-650.

Dans le cadre de l'adsorption du MBT sur la Maghnite-H⁺ et l'hybride, les coefficients de corrélation sont inférieurs à 0.98, à l'exception du modèle de Langmuir I qui présente un coefficient égal à 0.991 et 0.999 respectivement pour les deux adsorbants, indiquant qu'il est le seul modèle approprié. En même temps, les valeurs des différentes fonctions d'erreur de ce modèle sont les plus faibles, confirmant ce résultat.

En conclusion, les résultats de cette étude confirment que le modèle de Freundlich est le plus approprié pour décrire l'adsorption de MBT sur le charbon actif et le modèle de Langmuir I pour l'adsorption sur la maghnite activée ainsi que l'hybride [64]. Cette conclusion est basée sur une analyse détaillée des performances des différents modèles d'isothermes, tenant compte à la fois des coefficients de détermination et des fonctions d'erreur, garantissant ainsi une description précise et fiable du processus d'adsorption étudié.

Tableau IV.6. Valeurs des paramètres et fonctions d'erreur des isothermes obtenues pour la régression linéaire.

GMAC-650				Maghnite-H ⁺				Hybride			
Modèle de Langmuir		Erreurs		Modèle de Langmuir		Erreurs		Modèle de Langmuir		Erreurs	
Paramètres de Langmuir I				Paramètres de Langmuir I				Paramètres de Langmuir I			
b	K _L	R ²	χ ²	SSE	RMS _E	b	K _L	R ²	χ ²	SSE	RMS _E
555.556	0.067	0.998	885.43	46492.35	81.50	101.010	0.006	0.991	1.46	94.50	3.24
Paramètres de Langmuir II		Erreurs		Paramètres de Langmuir II		Erreurs		Paramètres de Langmuir II		Erreurs	
b	K _L	R ²	χ ²	SSE	RMS _E	b	K _L	R ²	χ ²	SSE	RMS _E
476.190	0.778	0.796	59.05	27397.37	62.56	113.636	0.004	0.979	1.46	120.13	3.65
Paramètres de Langmuir III		Erreurs		Paramètres de Langmuir III		Erreurs		Paramètres de Langmuir III		Erreurs	
b	K _L	R ²	χ ²	SSE	RMS _E	b	K _L	R ²	χ ²	SSE	RMS _E
486.060	0.725	0.604	55.79	26206.42	61.19	486.06	0.725	0.912	1.18	88.73	3.14
Modèle de Freundlich		Erreurs		Modèle de Freundlich		Erreurs		Modèle de Freundlich		Erreurs	
Paramètres de Freundlich				Paramètres de Freundlich				Paramètres de Freundlich			
K _F	N	R ²	χ ²	SSE	RMS _E	K _F	N	R ²	χ ²	SSE	RMS _E
237.674	7.593	0.981	5.30	2802.83	20.01	0.702	2.751	0.893	7380.63	53644.91	77.20
						213.0016	7.331378	0.9324	14.31	6217.01	27.88

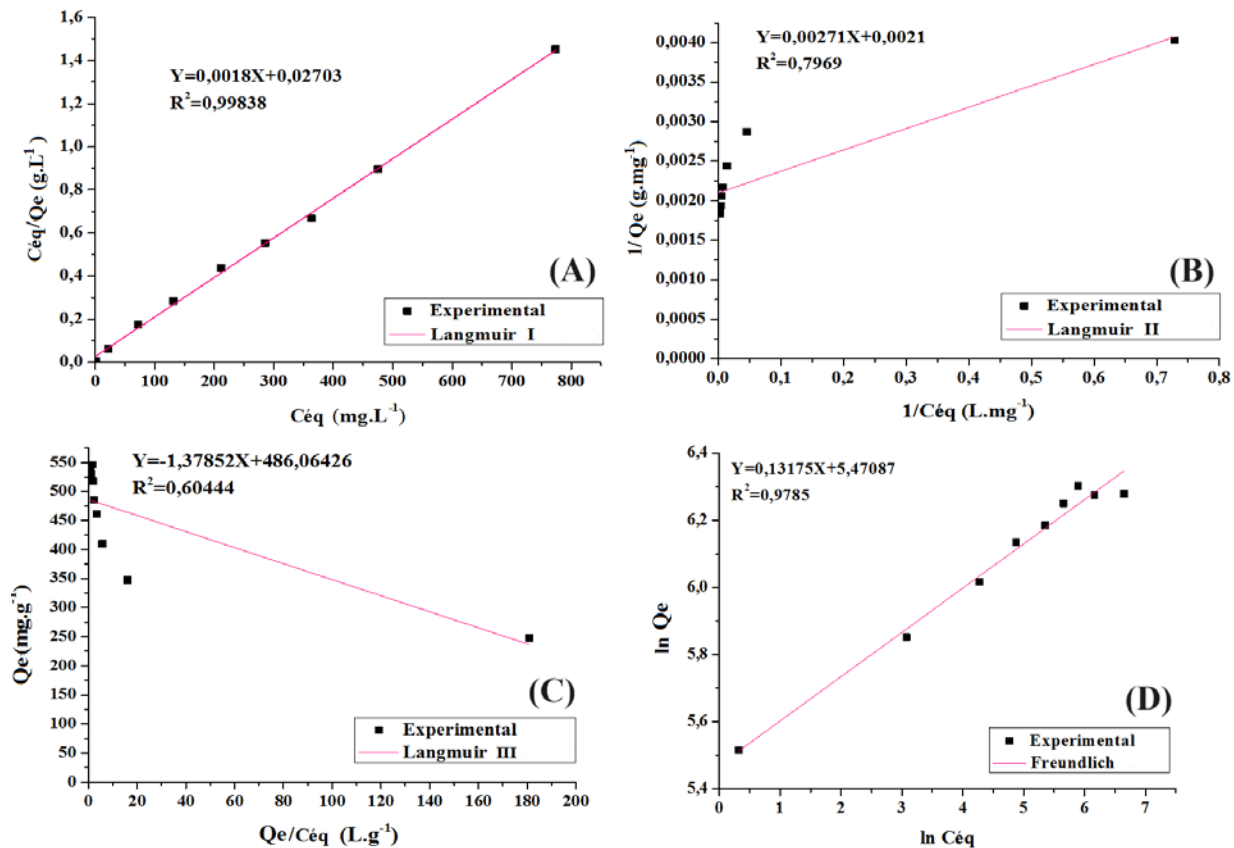


Figure IV.20. Isotherme linéaire de Langmuir I (A), Langmuir II (B), Langmuir III (C) et forme linéaire de l'isotherme de Freundlich (D) pour l'adsorption du MBT sur GMAC-650.

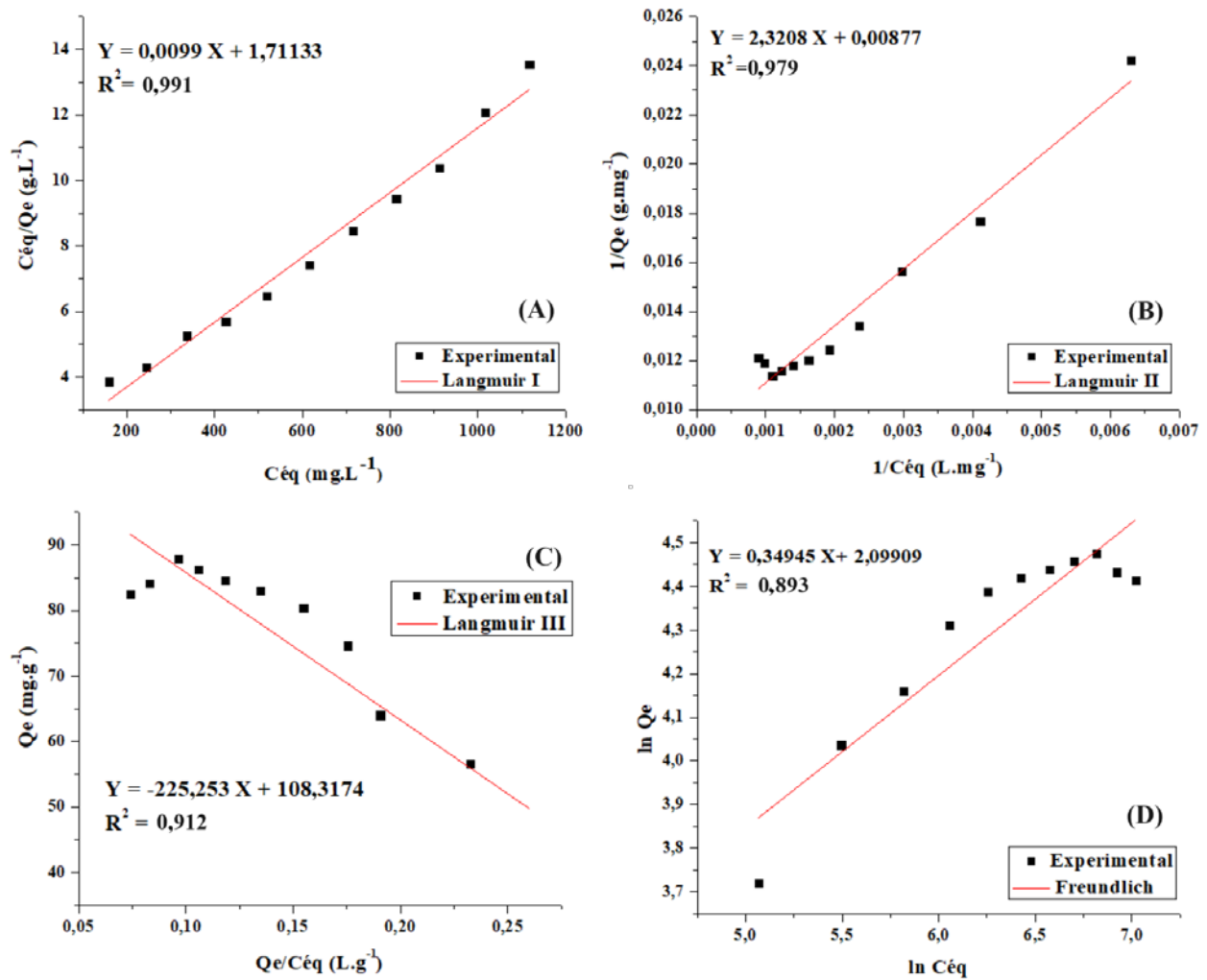


Figure IV.21. Isotherme linéaire de Langmuir I (A), Langmuir II (B), Langmuir III (C) et forme linéaire de l'isotherme de Freundlich (D) de l'adsorption du MBT sur la Maghnite-H⁺.

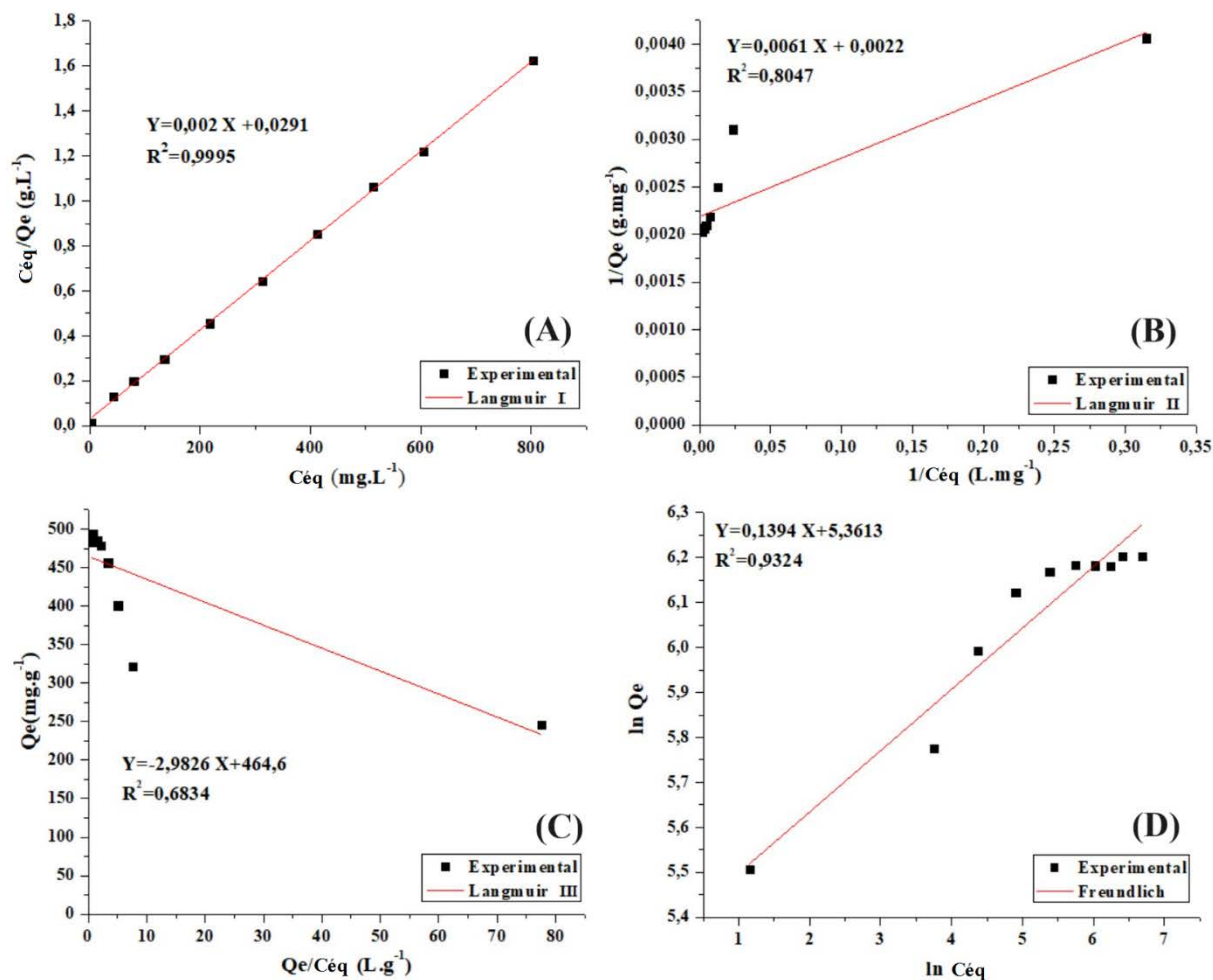


Figure IV.22. Isotherme linéaire de Langmuir I (A), Langmuir II (B), Langmuir III (C) et forme linéaire de l'isotherme de Freundlich (D) de l'adsorption du MBT sur l'hybride.

IV.3.5.2. Méthode non-linéaire

Les fonctions d'erreur sont utilisées afin de déterminer l'isotherme appropriée. L'isotherme ajustée au mieux a été choisie en tenant compte des valeurs de l'équation d'erreur (χ^2 , SSE, RMSE et R^2) basées sur les fonctions d'erreur qui ont produit la distribution d'erreur la plus faible entre les quantités de polluant adsorbées expérimentales et estimées.

Les valeurs des paramètres des isothermes, obtenues grâce à la méthode de régression non linéaire, ainsi que les fonctions d'erreur associées à l'adsorption du 2-Mercaptobenzothiazole, sont présentées dans le Tableau IV.7 [63]. Ce tableau regroupe les données essentielles permettant d'évaluer la performance des modèles d'adsorption étudiés.

En analysant ces données, il est observé que les fonctions d'erreur de régression non linéaire du modèle de Freundlich présentent des réductions significatives par rapport à celles du modèle de Langmuir. En outre, le coefficient de détermination (R^2) du modèle de Freundlich est notablement supérieur à celui du modèle de Langmuir, ce qui suggère une meilleure adéquation du modèle de Freundlich aux données expérimentales.

Les valeurs les plus faibles de χ^2 , SSE et RMSE sont obtenues avec le modèle de Freundlich, dans le cas de charbon actif et Hybride. Ces résultats indiquent que le modèle de Freundlich offre une meilleure concordance entre les données expérimentales et les données de calcul [64,65], ce qui en fait une option plus favorable pour modéliser l'adsorption du MBT par le charbon activé.

Il est important de souligner que la réduction des fonctions d'erreur est associée à un meilleur accord entre les données expérimentales et les prédictions du modèle. Par conséquent, le choix du modèle de Freundlich est justifié par sa capacité à reproduire de manière plus précise le processus d'adsorption du MBT sur ces deux adsorbants.

Cependant, en ce qui concerne la Maghnite- H^+ , les résultats de la régression non linéaire montrent une bonne adéquation avec le modèle de Langmuir I, avec le coefficient de corrélation le plus élevé. Cela est corroboré par les valeurs de χ^2 , SSE et RMSE qui sont respectivement de 1.20, 83.44 et 3.04.

Pour résumer, les résultats et les analyses présentés démontrent l'efficacité du modèle de Freundlich pour représenter l'adsorption du MBT par GMAC-650 et Hybride. Par ailleurs, le modèle Langmuir I est celui qui décrit le mieux la maghnite activé, comme le montre la figure IV.23.

Tableau IV.7. Valeurs des paramètres et des fonctions d'erreur des isothermes obtenues pour la régression non linéaire.

		GMAC-650	Maghnite-H⁺	Hybride
Paramètres non linéaires de Langmuir	b	490.611	108.871	470.180
	K_L	0.560	0.005	0.249
	R²	0.641	0.960	0.695
Erreurs	χ²	57.41	1.20	44.85
	SSE	25492.14	83.44	17996.42
	RMSE	60.35	3.04	47.43
Paramètres non linéaires de Freundlich	K_F	241.939	10.346	224.745
	N	7.789	3.185	7.895
	R²	0.961	0.869	0.899
Erreurs	χ²	5.35	4.10	14.32
	SSE	2765.49	275.72	5949.45
	RMSE	19.88	6.28	27.27

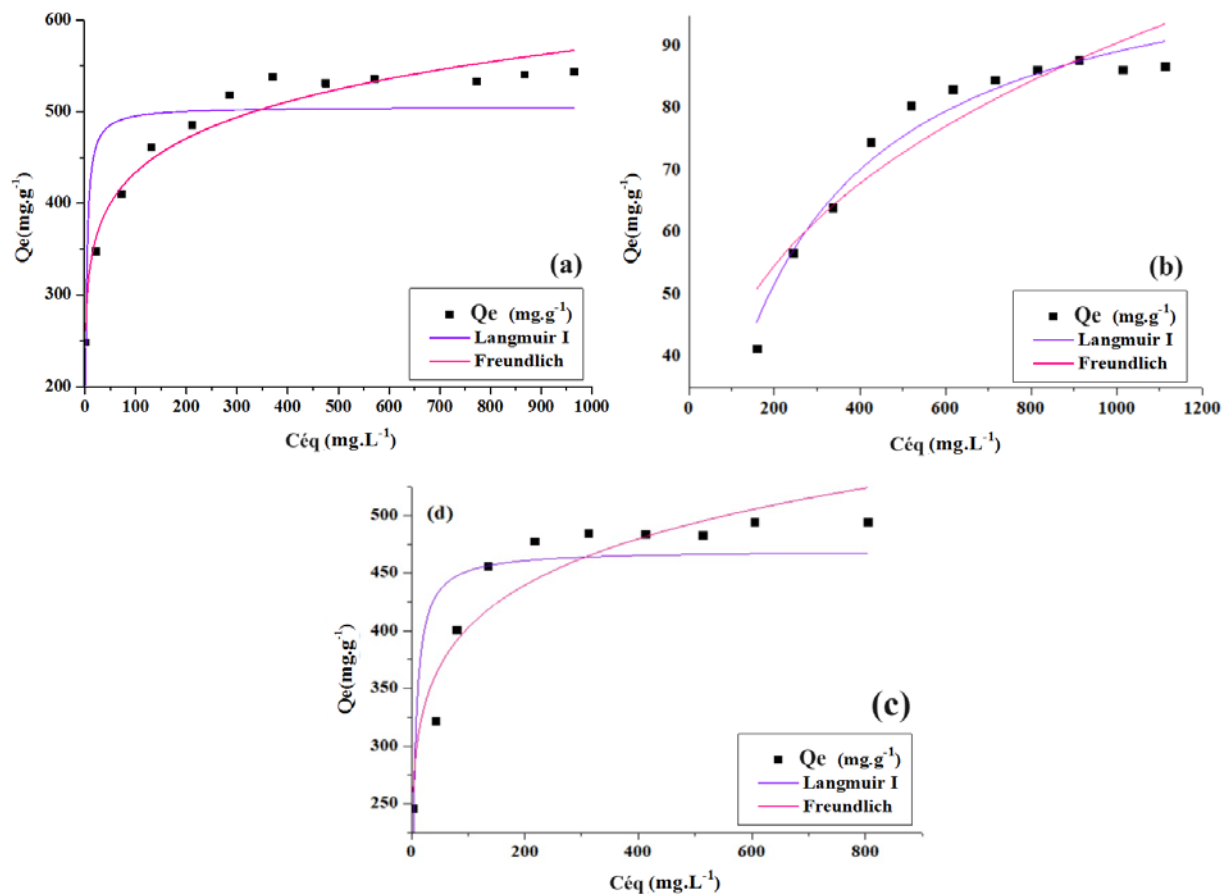


Figure IV.23. Régressions non linéaires des isothermes de Langmuir et de Freundlich.

IV.3.5.3. Comparaison entre les modèles d'isotherme de Langmuir et de Freundlich linéaires et non-linéaires

- Selon les modèles d'isothermes linéaires de Langmuir, le type d'isotherme modèle I est le plus favorable, avec un coefficient de détermination supérieur à 0.99 pour les trois matériaux.
- En comparaison avec les autres modèles non linéaires, le modèle d'isotherme de Langmuir non linéaire associé à l'élimination du MBT par le GMAC-650 et l'hybride présente le plus faible coefficient de détermination (0.641 et 0.695 respectivement) et les plus grandes valeurs de fonction d'erreur. Par contre pour la Maghnite- H^+ le coefficient été le plus élevé ($R^2= 0.961$).

- Pour le modèle d'isotherme linéaire de Freundlich, un coefficient de détermination supérieur ou égale à 0.9 est obtenu, ainsi que les plus grandes valeurs de fonction.
- Le coefficient de détermination pour le modèle d'isotherme de Freundlich non linéaire était également supérieur ou égale à 0.9 pour le charbon actif et l'hybride. Nous pouvons constater que les valeurs de la fonction d'erreur sont similaires à celles de la régression linéaire. En analysant les résultats du Tableau IV.8 et en comparant les isothermes d'adsorption expérimentales et projetées du MBT selon les modèles de Freundlich et de Langmuir, il est clair que le modèle de Freundlich reflète précisément les données expérimentales de l'adsorption des ions MBT sur ces deux adsorbants. En effet, ce modèle produit des valeurs d'erreur R^2 relativement élevées tout en produisant les plus faibles autres valeurs d'erreur. Il révèle la création d'un revêtement monomoléculaire de sites à la surface du charbon activé [66].
- Le coefficient R^2 le plus élevé est supérieur à 0.9 pour le modèle de Langmuir dans le cas de la régression linéaire et non-linéaire en parallèle avec des valeurs de fonction faibles, ce qui confirme que ce modèle est le modèle adéquat pour décrire l'adsorption des molécules de MBT sur la magnérite activée.
- En comparaison avec la régression linéaire, les résultats de cette étude suggèrent que la régression non linéaire était la meilleure stratégie pour obtenir les paramètres d'isotherme et sélectionner l'isotherme optimal [67].

Tableau IV.8. Comparaison entre les modèles d'isothermes linéaires et non linéaires de Langmuir et de Freundlich.

	Adsorbants	Modèles	R ²	χ^2	SSE	RMSE
Régressions linéaires	GMAC-650	Langmuir I	0.998	885.43	46492.35	81.50
		Freundlich	0.981	5.30	2802.83	20.01
	Maghnite-H ⁺	Langmuir I	0.991	1.46	94.05	3.24
		Freundlich	0.893	7380.63	53644.91	77.20
	Hybride	Langmuir I	0.9995	281.74	27688.09	58.83
		Freundlich	0.9324	14.31	6217.01	27.88
Régressions non linéaires	GMAC-650	Langmuir	0.641	57.41	25492.14	60.35
		Freundlich	0.961	5.35	2765.49	19.88
	Maghnite-H ⁺	Langmuir	0.960	1.20	83.44	3.04
		Freundlich	0.869	4.10	275.72	6.28
	Hybride	Langmuir	0.695	44.85	17996.42	47.43
		Freundlich	0.899	14.32	5949.45	27.27

IV.4. Dégradation sonocatalytique du 2-Mercaptobenzothiazole

Dans le domaine du traitement des eaux usées, les ultrasons sont employés pour leur capacité à décomposer les substances organiques, grâce à un phénomène appelé cavitation acoustique. Ce processus génère des bulles dans le liquide qui, lorsqu'elles implosent, libèrent une énergie qui peut dégrader les molécules organiques présentes. Dans notre étude, nous avons examiné l'efficacité des ultrasons dans la dégradation spécifique du MBT.

IV.4.1. Sonolyse direct du MBT

Avant d'étudier les couplages entre la catalyse et les ultrasons, et dans le but de déterminer l'impact individuel de chaque procédé sur la dégradation du polluant organique MBT, nous avons examiné la dégradation du MBT par les ultrasons seuls.

Des expériences ont été réalisées en appliquant des ondes ultrasonores à des solutions de 25 mL contenant respectivement 10 mg. L^{-1} , 15 mg. L^{-1} ou 20 mg. L^{-1} de substance pendant une période de 120 minutes. La figure IV.24 illustre l'évolution des spectres UV-visibles pendant la réaction de dégradation, ainsi que les transformations de la structure du polluant dans le système ultrasonique. Les spectres démontrent une diminution quasiment négligeable de la longueur d'onde d'absorption maximale dans la région UV pour chaque concentration, et aucun décalage spectral n'a été observé.

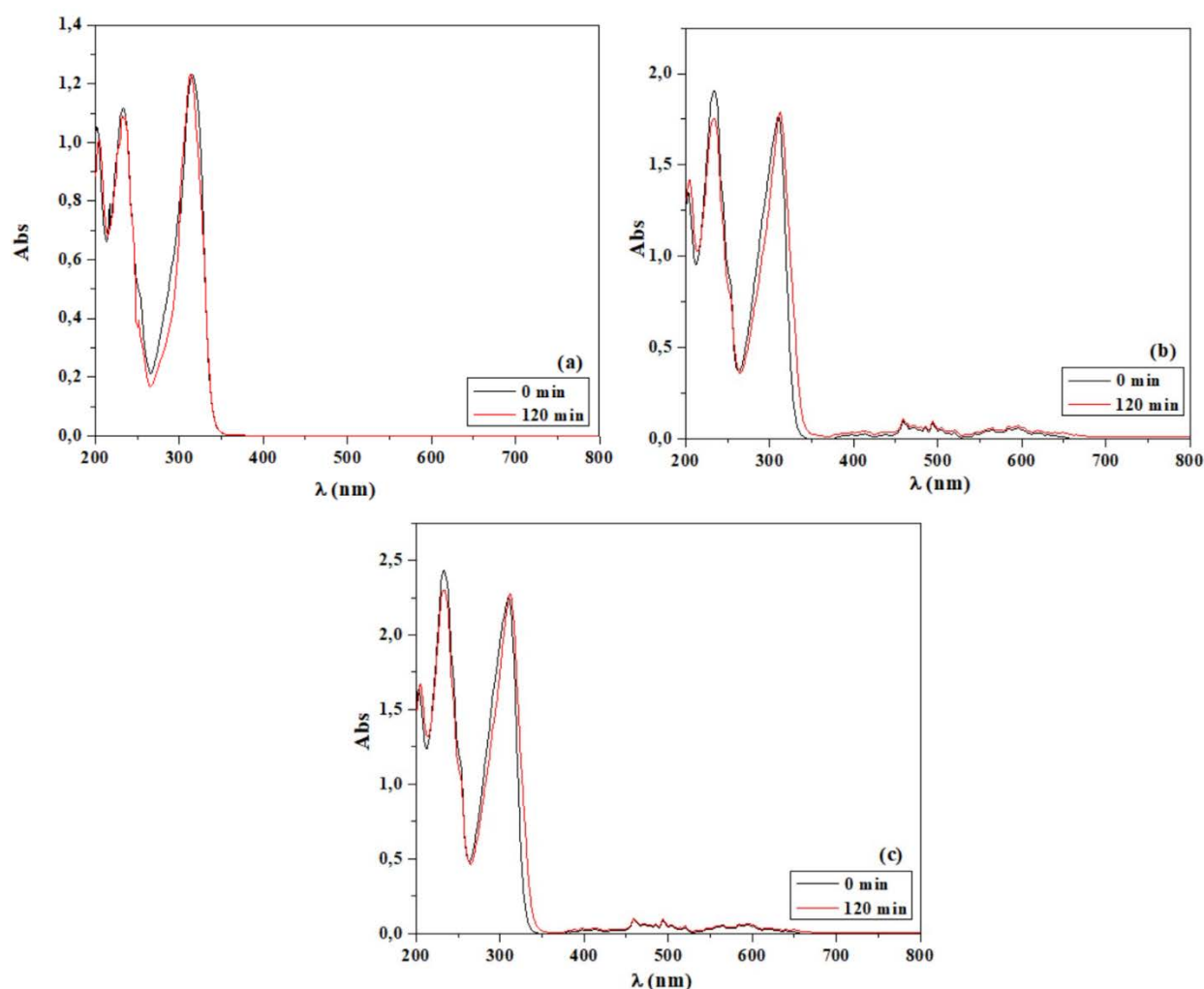


Figure IV.24. Spectre de UV-Visible de solution aqueuse durant le procédé US, [MBT]=(a) 10 mg. L^{-1} , (b) 15 mg. L^{-1} , (c) 20 mg. L^{-1} . pH du milieu, $F= 40 \text{ KHz}$, $P_w= 120 \text{ W}$, $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Les étapes séquentielles de la sonolyse comprennent le chauffage, la pyrolyse, la dissociation et l'ionisation des molécules présentes à l'intérieur de la bulle acoustique [68-70].

La sonolyse de l'eau génère des radicaux hydroxyles qui peuvent réagir pour former du peroxyde d'hydrogène. Ainsi, l'action des ultrasons sur les polluants organiques se déroule comme suit :

- À l'intérieur de la bulle de cavitation pour les composés volatiles, il y a une pyrolyse à haute température.
- À l'interface entre la bulle de cavitation et l'eau, les substances hydrophobes réagissent avec les radicaux hydroxyles produits par la pyrolyse de l'eau à haute pression et température.
- À l'extérieur de la bulle, les substances hydrophiles dans la solution réagissent.

Le 2-Mercaptobenzothiazole (MBT) possède des caractéristiques chimiques qui le rendent plutôt hydrophile, bien qu'il puisse également présenter certaines propriétés hydrophobes selon les conditions spécifiques. Les groupes fonctionnels présents dans sa structure comprennent un noyau benzénique, un groupe thiazole et un groupe sulfhydryle (-SH), qui peuvent tous interagir avec l'eau. Par conséquent, nous supposons que la dégradation de ces derniers par le traitement ultrasonore doit se dérouler au sein de la solution par réaction avec les radicaux hydroxyles, tandis que quelques réactions radicalaires peuvent aussi avoir lieu à l'interface bulle-solution [71].

IV.4.2. Étude de l'efficacité sonocatalytique de la Maghnite-H⁺

Le traitement du polluant organique par ultrasons n'a pas permis d'atteindre le rendement désiré. Pour remédier à cette situation, nous avons amélioré le procédé en ajoutant le catalyseur vert synthétisé Maghnite-H⁺, ainsi que le TiO₂, lors de différentes expérimentations.

L'activité sonocatalytique des particules du sonocatalyseur vert Maghnite-H⁺ a été testée par la dégradation du 2-Mercaptobenzothiazole (MBT) sous irradiation ultrasonique dans un bain à ultrasons avec une fréquence de 40 kHz et une puissance ultrasonique de 120 W pendant 120 minutes à température ambiante, suivie d'une analyse UV-visible. Cette étude a été accompagnée de l'application d'un catalyseur commercial approuvé dans la littérature, le TiO₂-anatase.

Différentes conditions expérimentales telles que la dose du catalyseur, la concentration initiale de MBT et l'ajout de H_2O_2 , ont été étudiées pour déterminer leurs effets sur la dégradation sonocatalytique.

IV.4.2.1. Effet de la dose du catalyseur

La figure IV.25 présente une analyse détaillée de la dégradation sonocatalytique du 2-Mercaptobenzothiazole (MBT) pour les échantillons de Maghnite- H^+ et de TiO_2 -anatase, à différentes doses de catalyseur, allant de 0.4 à 4 $g.L^{-1}$. Les expériences ont été menées sous irradiation ultrasonore à une fréquence de 40 kHz, à une concentration initiale de $[MBT] = 100 \text{ mg. } L^{-1}$ et à une température de 25 °C, dans des conditions d'obscurité totale.

L'analyse des données révèle une tendance significative : l'efficacité de la sonocatalyse augmente proportionnellement à la concentration du catalyseur. Pour les particules de Maghnite- H^+ , on observe une augmentation progressive de l'efficacité jusqu'à ce qu'une dose optimale de 3 $g.L^{-1}$ soit atteinte. Au-delà de cette concentration, bien que la dégradation du MBT continue, elle commence à montrer des signes de diminution de l'efficacité. En revanche, pour le TiO_2 -anatase, une augmentation de l'efficacité est observée jusqu'à une concentration de catalyseur de 1.2 $g. L^{-1}$, au-delà de laquelle la dégradation du MBT diminue. Ces résultats mettent en évidence des différences importantes dans le comportement des deux catalyseurs.

Plus spécifiquement, après 120 minutes de sonocatalyse, les pourcentages de dégradation du MBT sont significativement différents : 65.17 % pour Maghnite- H^+ et 15.98 % pour TiO_2 -anatase. Cette différence substantielle confirme l'efficacité supérieure de Maghnite- H^+ en tant que sonocatalyseur pour la dégradation du MBT par rapport au TiO_2 -anatase.

Une analyse approfondie révèle que l'augmentation de la dose du catalyseur entraîne une augmentation du nombre de sites actifs disponibles pour la réaction de dégradation. Cependant, il convient de noter que l'ajout excessif de catalyseur peut également avoir des effets négatifs. Au-delà d'une certaine concentration, une diminution de l'efficacité est observée, probablement due à une proximité excessive entre les sites actifs, entraînant une diminution de leur activité [72].

Ces résultats mettent en lumière l'importance de l'optimisation de la dose de catalyseur dans les processus de dégradation sonocatalytique et soulignent le potentiel de Maghnite- H^+ comme un catalyseur efficace.

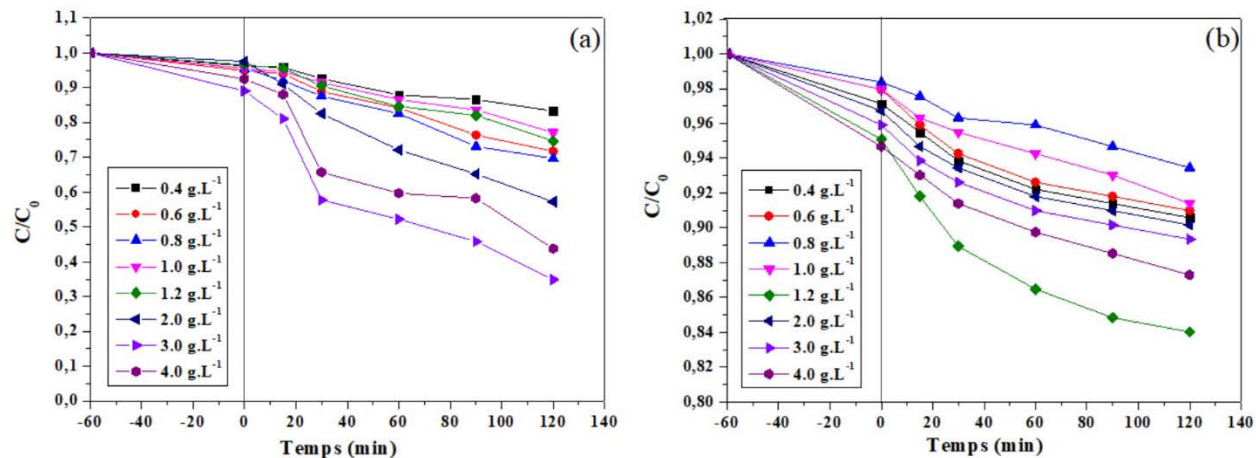


Figure IV.25. Effet de la dose de Maghnite- H^+ (a) et de TiO_2 -anatase (b) sur la dégradation sonocatalytique de MBT. $F = 40$ kHz, $P_w = 120$ W, $[MBT] = 100$ mg. L $^{-1}$, $T = 25$ °C.

IV.4.2.2. Effet de la concentration initiale de la solution de MBT

L'effet de la concentration initiale de MBT sur l'efficacité de la sonocatalyse utilisant les catalyseurs (Maghnite- H^+ et TiO_2 -anatase) a été étudié à une température de 25 °C, avec une concentration de [Maghnite- H^+] de 3 g.L $^{-1}$ et une concentration de [TiO_2 -anatase] de 1.2 g. L $^{-1}$, comme indiqué dans la figure IV.26.

L'observation principale réside dans la diminution de l'efficacité de dégradation du MBT avec l'augmentation de sa concentration initiale. Pour le Maghnite- H^+ , la dégradation du MBT diminue de 94.29 % à 37.40 % sur une période de 120 minutes lorsque la concentration initiale de MBT est augmentée. De manière similaire, pour le TiO_2 -anatase, la dégradation du MBT chute de 40.22 % à 7.88 % dans les mêmes conditions. Cette tendance est cohérente avec des observations antérieures réalisées avec certains polluants organiques [73, 74].

Une explication possible de ce phénomène réside dans la formation de concentrations plus élevées d'intermédiaires réactionnels avec l'augmentation de la concentration initiale de MBT. Il est généralement admis que la plupart des réactions de dégradation se produisent à l'interface bulle-liquide dans les systèmes de sonolyse. Par conséquent, avec une augmentation de la concentration initiale de MBT et des intermédiaires réactionnels correspondants, la surface interfaciale disponible pour les réactions de dégradation du MBT est réduite [75]. Cette réduction de la surface interfaciale limite la disponibilité des sites réactionnels et ralentit ainsi la dégradation du MBT.

Cependant, il convient de noter que la dégradation du MBT en présence de Maghnite-H⁺ est moins affectée par l'augmentation de la concentration initiale de MBT que celle en présence de TiO₂-anatase. Cette différence peut être attribuée à la capacité du Maghnite-H⁺ à favoriser la dégradation du MBT par la production d'espèces réactives sous irradiation. En effet, il est possible que ce dernier produise un plus grand nombre d'espèces réactives, ce qui permettrait de compenser partiellement la réduction de la surface interfaciale disponible pour les réactions de dégradation du MBT. Ces observations soulignent l'importance de prendre en compte la concentration initiale du polluant lors de la conception et de l'optimisation des processus de dégradation sonocatalytique, ainsi que le rôle distinct des différents catalyseurs dans ces processus.

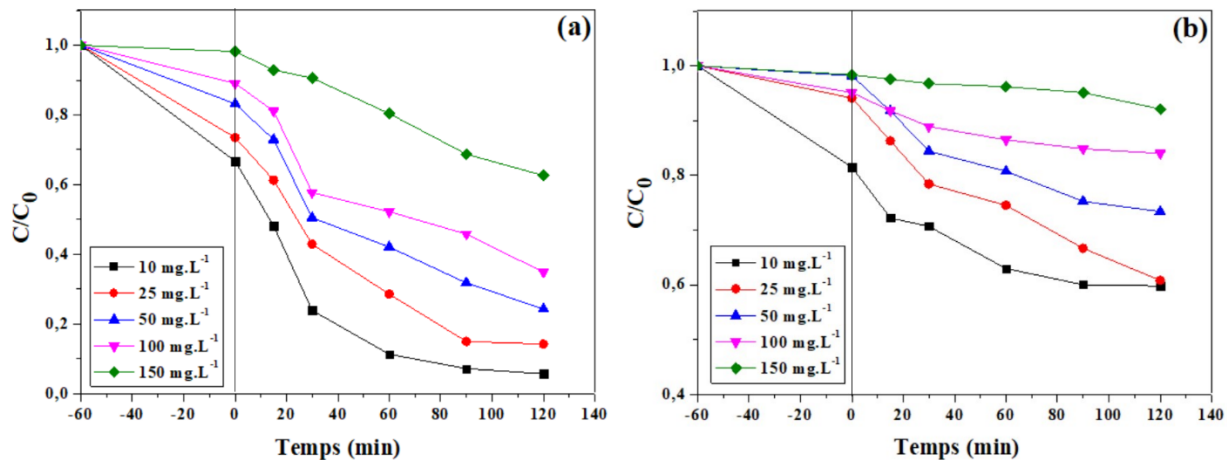


Figure IV.26. Effet de la concentration de MBT sur sa dégradation sonocatalytique par Maghnite-H⁺ (a) et TiO₂-anatase (b). F = 40 kHz, P_w=120 W, [Maghnite-H⁺] = 3 g.L⁻¹, [TiO₂-anatase] = 1.2 g.L⁻¹, T = 25 °C.

IV.4.2.3. Effet de la concentration de H₂O₂

Le pourcentage de dégradation sonocatalytique du MBT par Maghnite-H⁺ et TiO₂-anatase à différentes concentrations (0-0.75 mol. L⁻¹) de peroxyde d'hydrogène a été étudié et les résultats sont présentés dans la figure IV.27. L'histogramme montre que la dégradation du MBT est accélérée en augmentant les concentrations de H₂O₂ avec un taux de dégradation de 97 % et 87.85 % pour les systèmes US-Maghnite-H⁺-H₂O₂ et US-TiO₂-anatase-H₂O₂, respectivement. Les radicaux hydroxyle sont générés avec l'augmentation de la concentration de H₂O₂, Cela est principalement attribué à l'augmentation de la production de radicaux [•]OH due à la décomposition

du H_2O_2 pour former des radicaux libres plus actifs tels que les radicaux $\cdot OH$ [16, 76]. Cependant il reste constant lorsque la concentration augmente davantage. Néanmoins, il a été mentionné dans la littérature qu'une augmentation excessive de la concentration de peroxyde d'hydrogène induit un effet auto-inhibiteur des radicaux hydroxyle. Cependant, l'augmentation de la quantité de H_2O_2 de 0.5 et 0.75 mol. L^{-1} n'a pas conduit à une plus grande dégradation mais a agi comme un piègeur de radicaux hydroxyle et un piègeur de trous (h^+). Ainsi, 0.25 mol. L^{-1} a été choisie comme la quantité optimale pour la dégradation du MBT.

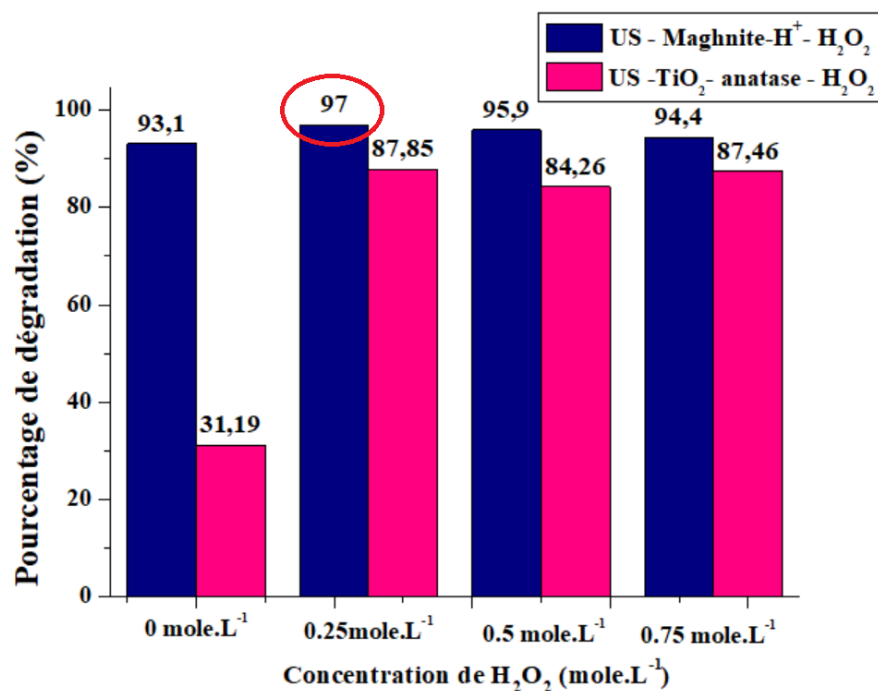


Figure IV.27. Effet de la concentration de H_2O_2 sur la dégradation sonocatalytique de MBT en présence de Maghnite- H^+ et de TiO_2 -anatase. $F= 40$ kHz, $P_w=120$ W, $[MBT] = 10$ mg. L^{-1} , $[Maghnite-H^+] = 3$ g. L^{-1} , $[TiO_2\text{-anatase}] = 1.2$ g. L^{-1} , $T = 25$ °C.

IV.4.3. Étude de la dégradation sonocatalytique par l'hybride

Dans la dégradation, l'utilisation d'un matériau hybride combinant du charbon et un catalyseur offre une approche prometteuse. Ce matériau hybride capitalise sur les propriétés de surface du charbon, qui favorisent l'adsorption des polluants organiques, et les propriétés

catalytiques du catalyseur pour accélérer la dégradation des composés organiques. En combinant ces deux composants, on peut viser une synergie qui améliore l'efficacité globale du processus de dégradation des polluants organiques.

Dans le cadre de cette étude, nous allons détailler l'examen de la dégradation sonocatalytique du MBT (2-Mercaptobenzothiazole) à l'aide de notre matériau hybride. Cette approche combine l'utilisation des ultrasons (sonolyse) avec l'activité catalytique de notre matériau, qui intègre à la fois du charbon et un catalyseur spécifique, pour décomposer efficacement le MBT. Nous explorerons comment l'interaction entre les ultrasons et les propriétés catalytiques du matériau hybride contribue à la dégradation du polluant organique, en analysant les mécanismes sous-jacents, l'efficacité de la dégradation et les produits de décomposition générés au cours du processus.

IV.4.3.1. Effet de la dose de l'hybride

La figure IV.28 représente la dégradation sonocatalytique du 2-Mercaptobenzothiazole en utilisant le matériau synthétique GMAC-650/Maghnite-H⁺ à des doses variant de 0.4 à 4 g.L⁻¹. L'expérience implique une irradiation à 40 kHz, une concentration initiale de MBT de 100 mg. L⁻¹ et une température de 25 °C. L'axe des abscisses représente la durée de l'expérience en minutes, tandis que l'axe des ordonnées indique la dégradation sonocatalytique, mesurée en pourcentage ou en concentration restante. Plusieurs lignes correspondent à différentes doses de l'hybride, illustrant la variation de la dégradation sonocatalytique avec les concentrations changeantes du matériau. Initialement, à mesure que la concentration de particules de l'hybride augmente, l'efficacité du processus sonocatalytique s'améliore. Des concentrations de matériau plus élevées peuvent potentiellement fournir plus de sites actifs pour que la réaction ait lieu, faciliter une meilleure interaction avec les réactifs et améliorer l'efficacité globale du processus catalytique. La dose la plus efficace ou optimale est atteinte à une concentration de 2 g.L⁻¹. Cela implique que bien que l'augmentation de la concentration du catalyseur améliore l'efficacité, il y a un point auquel des augmentations supplémentaires ne contribuent pas significativement à l'amélioration du processus sonocatalytique [72].

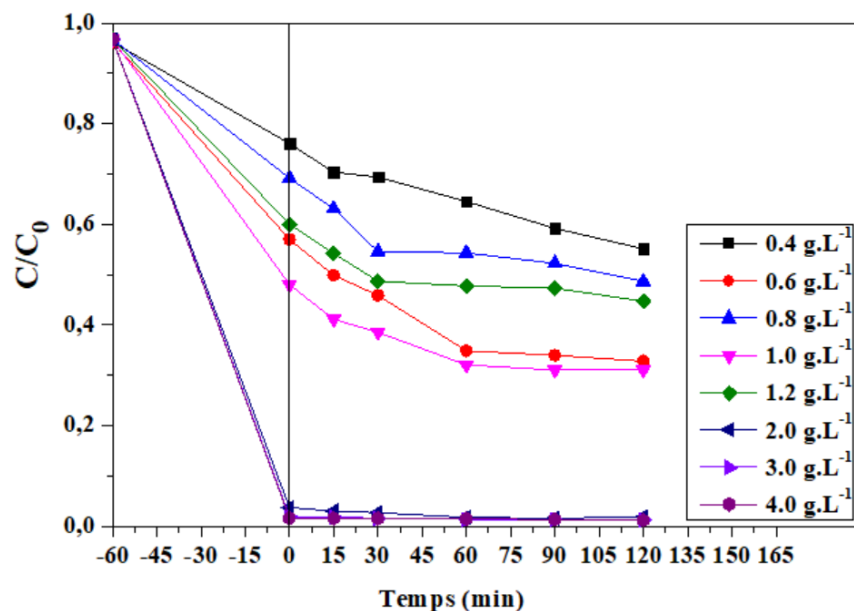


Figure IV.28. Effet de la dose de l'hybride sur la dégradation sonocatalytique du MBT. $F = 40$ kHz, $P_w = 120$ W, $[MBT] = 100$ mg. L⁻¹, $T = 25$ °C.

IV.4.3.2. Effet de la concentration initiale de la solution de MBT

L'expérience a étudié l'impact de la concentration initiale de MBT sur l'efficacité de la sonocatalyse, en utilisant le matériau hybride. Le processus de dégradation a été réalisé à une température constante de 25 °C. La concentration de GMAC-650/Maghnite-H⁺ a été maintenue à 2 g.L⁻¹. Les résultats de cette étude sont représentés dans la figure IV.29. L'augmentation de la concentration initiale de MBT semble avoir provoqué une réduction de la dégradation qui a entraîné une baisse de l'efficacité de 97,49 % à 92,39 %. Ce phénomène a été observé alors que la concentration de [•]OH restait constante, conduisant à une diminution de l'efficacité d'oxydation et, par conséquent, de la dégradation [77]. En parallèle, cette diminution est aussi due à la formation de concentrations accrues d'intermédiaires [75]. Cette observation a été faite sur une période de 120 min. Dans ce contexte, on suppose que la plupart des réactions se produisent à l'interface bulle-liquide. À mesure que la concentration initiale de MBT (et des intermédiaires correspondants) augmente, la dégradation du MBT devient limitée par la surface interfaciale disponible. Cela suggère que le système pourrait atteindre un point où la cinétique de réaction est entravée par la surface disponible pour l'interaction entre les bulles et la phase liquide.

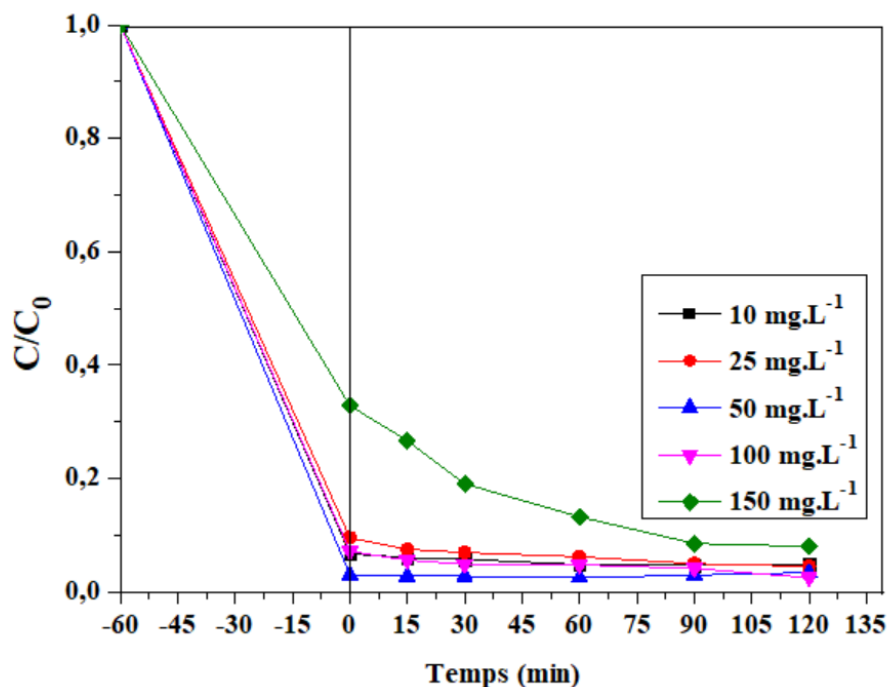


Figure IV.29. Effet de la concentration initiale de MBT sur sa dégradation sonocatalytique. $F=40$ kHz, $P_w=120$ W, $T=25$ °C, $[Hybride]=2$ g.L⁻¹.

IV.4.3.3. Effet de la concentration de H₂O₂

La variation de la concentration en H₂O₂ de 0 à 0.75 M a été étudiée pour évaluer son impact sur l'efficacité de la décomposition d'un polluant organique, en présence d'une solution de MBT à une concentration de 10 mg. L⁻¹. Toutes les autres conditions expérimentales sont restées constantes, comme illustré dans la figure IV.30. La dégradation optimale de MBT a été obtenue pour toutes les concentrations de H₂O₂ après 120 minutes. Les résultats ont révélé qu'en combinant le H₂O₂ avec les ultrasons et les particules de matériau hybride, une augmentation modérée du taux de dégradation de MBT, soit 1 %, a été observée. Les résultats sont presque identiques, la meilleure valeur étant légèrement supérieure et obtenue à une concentration de 0.5 mg. L⁻¹. Une plus grande dose de H₂O₂ produit plus de radicaux hydroxyles et l'excès de H₂O₂ produirait des scavengers (éliminant les radicaux libres •OH). Par conséquent, il existe une concentration maximale de H₂O₂, au-delà de laquelle le H₂O₂ agit comme un piègeur de radicaux, entraînant ainsi une diminution de la dégradation. Il existe plusieurs études concernant l'influence positive du H₂O₂ sur la sonodégradation de différents polluants organiques [78-80].

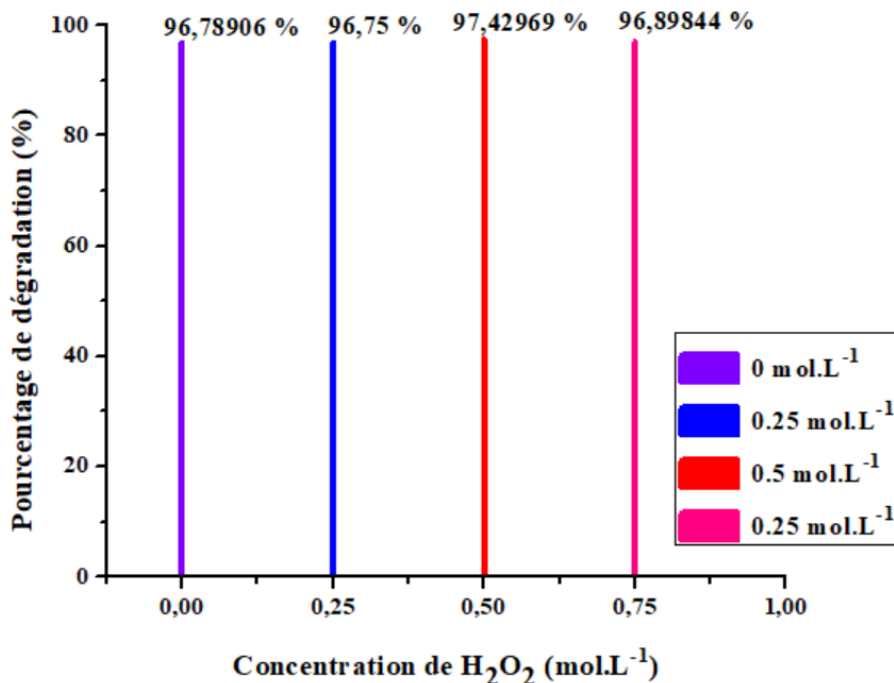


Figure IV.30. Effet de la concentration de H₂O₂ sur la dégradation sonocatalytique de MBT en présence de l'hybride. F= 40 kHz, P_w=120 W, [MBT] = 10 mg. L⁻¹, [Hybride] = 2 g.L⁻¹, T = 25 °C.

La différence dans les concentrations optimales de H₂O₂ peut être attribuée à la différence dans la nature et les sites de dégradation des composés étudiés. Il a été constaté que l'influence du processus d'oxydation intégré US plus H₂O₂ dépend principalement de l'utilisation des radicaux libres par les molécules de polluants, ce qui à son tour dépend de l'efficacité de la collision des radicaux libres avec le polluant sur une période de temps spécifiée [81,82].

IV.4.4. Bilan comparatif

Dans un premier temps, nous avons testé l'efficacité des ultrasons seuls dans le processus de dégradation du MBT, ce qui n'a pas produit des résultats satisfaisants, suggérant ainsi la nécessité d'intervenir avec un matériau catalyseur. Par la suite, nous avons étudié l'efficacité catalytique de la Maghnite-H⁺, où nous avons obtenu des résultats prometteurs d'environ 93 à 94 %. En ajoutant une concentration de 0.25 mol. L⁻¹ d'eau oxygénée, l'efficacité a été améliorée à 97 %. Cependant, l'hybride a apporté des résultats encore meilleurs (96 -97%), ainsi que l'ajout de H₂O₂ n'as pas apporter une amélioration significatif importante, comme illustré dans la figure IV.31.

Par ailleurs, il est important de noter que l'amélioration de la surface de contact, comme présenté dans la section de caractérisation, est un facteur clé. Le charbon actif, en particulier, présente une surface spécifique très importante, ce qui favorise les interactions avec les espèces chimiques impliquées dans le processus de dégradation. Cela pourrait expliquer en partie les résultats améliorés observés lors de l'utilisation de l'hybride catalytique, où le charbon actif joue un rôle significatif dans l'augmentation de l'efficacité du processus de dégradation du MBT.

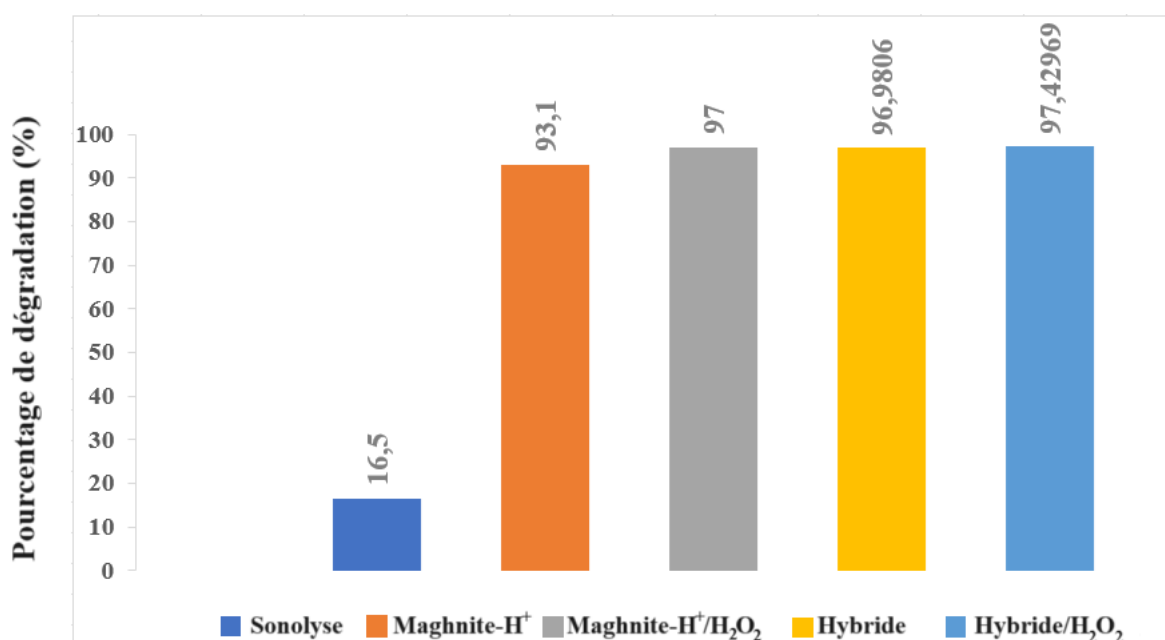


Figure IV.31. Bilan comparatif de l'efficacité ultrasonique en absence de catalyseur et en présence de : Maghnite-H⁺, Maghnite-H⁺/H₂O₂, Hybride et Hybride/H₂O₂.

IV.4.5. Étude des spectres d'absorption UV-visible et mécanisme de dégradation

L'observation spectrale de la dégradation sonocatalytique constitue une méthodologie objective et scientifique permettant d'analyser les transformations moléculaires induites par ce processus. Cette approche fournit une compréhension détaillée des mécanismes réactionnels impliqués dans la dégradation des polluants.

La figure IV.32 présente un aperçu détaillé des spectres d'absorption UV-Vis du MBT en solution, soumis à une irradiation par ultrasons à une fréquence de 40 kHz et dans les conditions initiales de pH et de température ambiante durant 120 minutes, en présence de particules de

Maghnite- H^+ . Dans ce spectre UV-Vis du MBT, nous observons la présence de trois pics d'absorption distincts situés à des longueurs d'onde spécifiques : 203 nm, 230 nm et 315 nm. De plus, une épaulement apparaît à 253 nm.

Ces pics et épaulements d'absorption fournissent des informations précieuses sur la structure et les propriétés du MBT dans la solution soumise à l'irradiation ultrasonique et en présence du catalyseur vert. Ils révèlent également les interactions complexes entre le MBT, les particules de la Maghnite activée et les radicaux réactifs générés par l'irradiation ultrasonique. L'observation d'une diminution significative de l'absorbance maximale du MBT dans le milieu aqueux, suggère une décomposition du MBT sous l'effet de l'irradiation sonocatalytique. Cette réduction de l'absorbance témoigne de l'évolution chimique du MBT en réponse aux conditions expérimentales.

Lors de l'irradiation par ultrasons d'une solution de MBT (10 mg. L^{-1}) contenant une suspension de particules de GMAC-650/Maghnite- H^+ (2 g. L^{-1}) dans des conditions similaires, un phénomène comparable se produit. Il se caractérise par une diminution graduelle des principales bandes d'absorption du substrat, entre 290 nm et 340 nm ainsi qu'entre 220 nm et 250 nm, comme le montre la figure IV.33. La différence réside dans le temps nécessaire pour atteindre la dégradation optimale : dans le cas de l'hybride, 60 minutes suffisaient, grâce aux propriétés texturales (grande surface spécifique) favorisant une rétention maximale du polluant.

En résumé, Cela indique que les ondes ultrasonores qui génèrent l'apparition d'espèces radicalaires réactives telles que $\cdot OH$ [83 - 85] favorisent la dégradation du MBT. L'analyse détaillée du spectre d'absorption UV-Vis présenté dans les figures IV.32 et IV.33 permet de comprendre les changements moléculaires du MBT lors de sa dégradation sous l'effet de l'irradiation ultrasonique et en présence des deux matériaux.

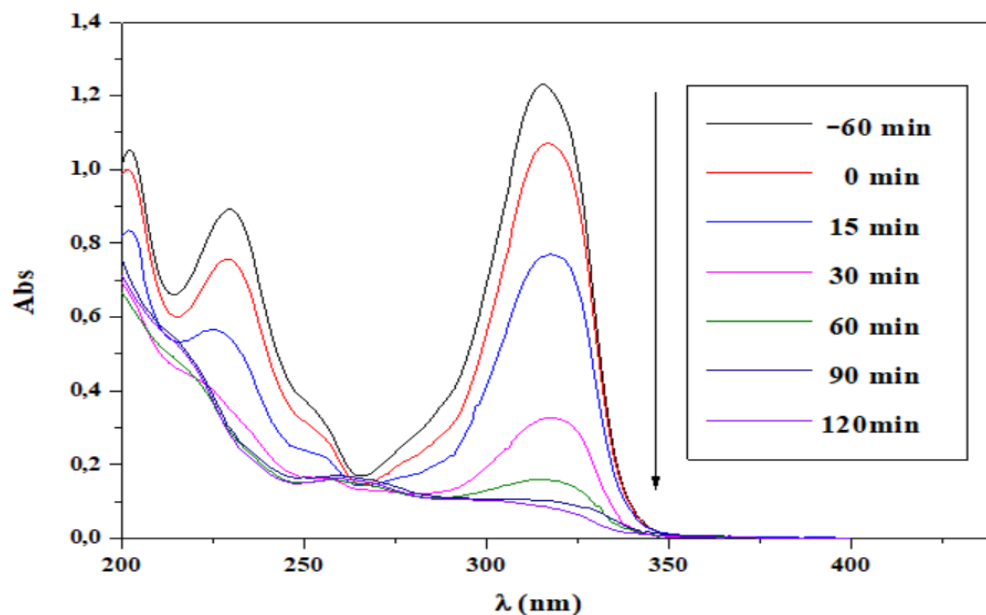


Figure IV.32. Les spectres d'absorption UV-Vis du polluant MBT pour différentes durées d'irradiation ultrasonique en présence de Maghnite-H⁺. F= 40 kHz, P_w=120 W, [Maghnite-H⁺] = 3 g.L⁻¹, [MBT] = 10 mg. L⁻¹, T= 25 °C.

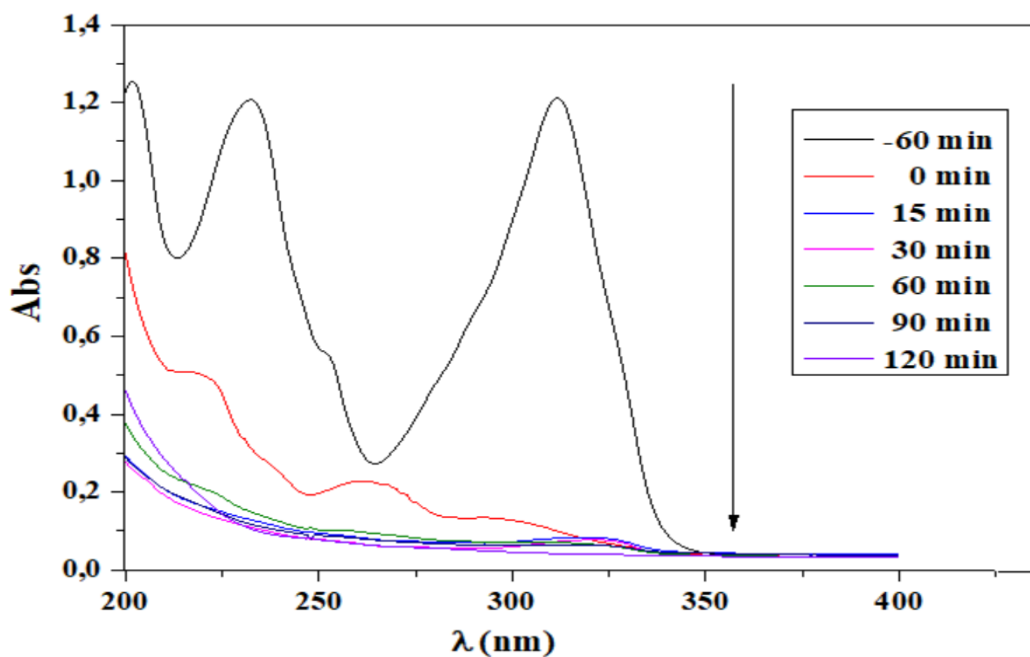
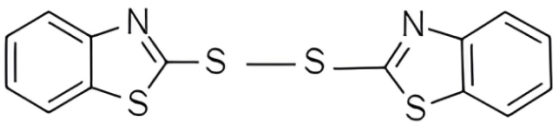
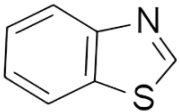
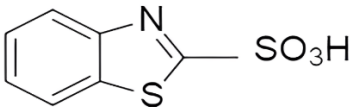


Figure IV.33. Les spectres d'absorption UV-Vis du polluant MBT pour différentes durées d'irradiation ultrasonique en présence de l'hybride. F= 40 kHz, P_w=120 W, [GMAC-650/Maghnite-H⁺] = 2 g.L⁻¹, [MBT] = 10 mg. L⁻¹, T= 25 °C.

Selon les spectres d'évolution UV-visible de la dégradation sonocatalytique du MBT par Maghnite-H⁺ et Hybride (Figures IV.32 et IV.33) et le Tableau IV.9, un mécanisme réactionnel peut être proposé. Deux voies différentes ont été envisagées (Figure IV.34) : La première étape consiste en une réaction de déshydrogénation avec la formation du dimère de MBT, suivie par une oxydation par O₂, ce qui entraînera la formation du produit BT-SO^{•-2}, qui, à son tour, est attaqué par les radicaux hydroxyle pour donner BT-SO₃H jusqu'à l'ouverture des cycles de la molécule et la minéralisation totale (formation de CO₂, H₂O, SO₄²⁻ ...). La deuxième voie correspond à la perte du groupe thiol (-SH), conduisant à la formation de BT attaqué par les radicaux hydroxyle jusqu'à la minéralisation totale.

Tableau IV.9. La structure proposée à chaque longueur d'onde en fonction du temps [86, 87].

Temps (min)	Longueur d'onde (nm)	Structure proposée
15	226 277	 <p>Dimer bis-(2-benzothiazolyl) disulfure</p>
30 60	216 252	 <p>Benzothiazol (BT)</p>
90 120	263	 <p>Acide benzothiazol-2-sulfonique</p>

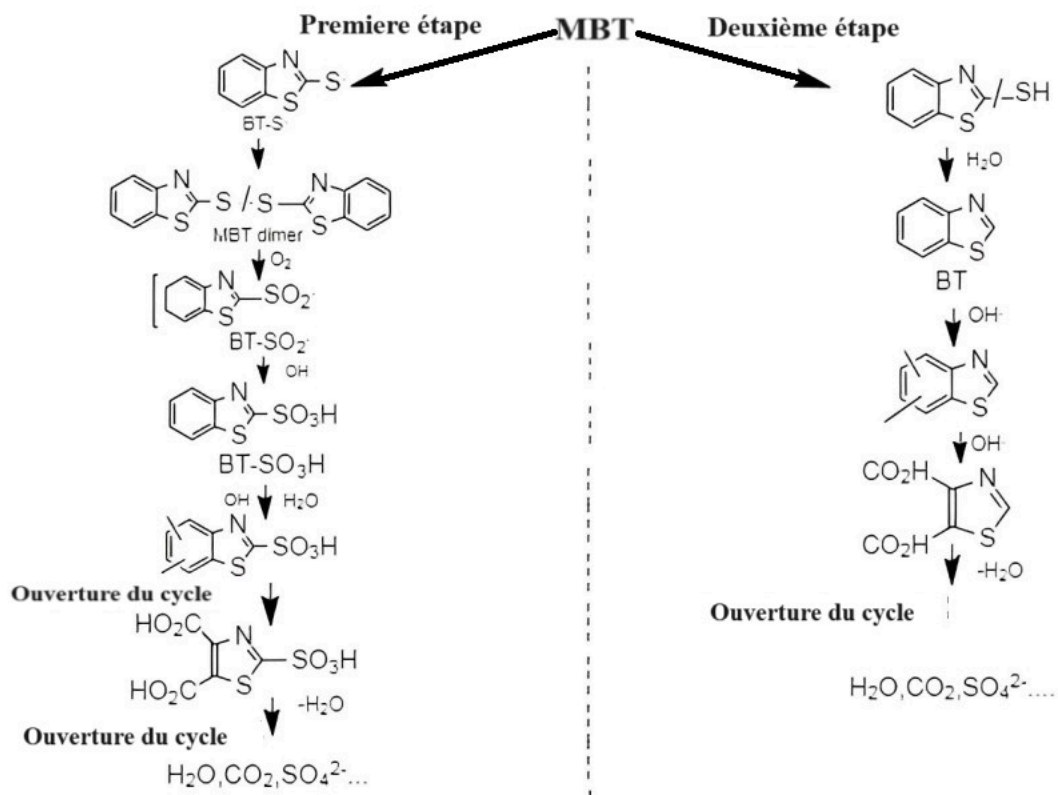


Figure IV.34. Mécanisme proposé de la dégradation du MBT en solution aqueuse sous irradiation ultrasonique.

IV.4.6. Modèles cinétiques de dégradation de 2-Mercaptobenzothiazole dans les systèmes Maghnite-H⁺-US et Hybride-US

Trois modèles cinétiques différents, à savoir le modèle du pseudo premier ordre, le modèle du pseudo deuxième ordre et les équations Behnajady-Modirshahla-Ghanbery (BMG), (équations IV.2, IV.3 et IV.4) [88-91], ont été employés afin d'évaluer l'adéquation des données expérimentales recueillies lors du processus de dégradation.

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right) = K_1 t \quad (\text{Éq.IV.2})$$

$$\frac{1}{C_t} - \frac{1}{C_0} = K_2 t \quad (\text{Éq.IV.3})$$

$$C_t/C_0 = 1 - \frac{t}{m+b} \quad (\text{Éq.IV.4})$$

Pour déterminer les constantes b et m , on peut linéariser l'équation IV.4 :

$$t / (1 - \frac{C_t}{C_0}) = m + bt \quad (\text{Éq.IV.5})$$

Où :

- k_1 est la constante de premier ordre et elle est estimée à partir de la pente en traçant $\ln(C_0 / C_t)$ en fonction du temps t .
- k_2 est la constante du second-ordre déterminée à partir de la pente en traçant $1/C_t - 1/C_0$ en fonction du temps t .
- C_0 est la concentration initiale en colorant alimentaire et C_t est la concentration du polluant organique (MBT) à l'instant t .
- b et m sont deux constantes caractéristiques relatives à la cinétique de réaction et aux capacités d'oxydation pour le model BMG.

Les constantes de vitesse de réaction pour la dégradation sonocatalytique de MBT ont été déterminées en appliquant la régression linéaire aux deux modèles. L'ordre de réaction a été déterminé en se basant sur le coefficient de corrélation R^2 (Tableau IV.10) [91].

Le modèle mathématique développé par Behnajady a été sélectionné pour cette étude afin de modéliser la cinétique de la réaction, comme le démontrent les équations (IV.4 et IV.5)

Les études cinétiques ont été menées en considérant la dégradation dans des conditions optimales pour les deux procédés.

En traçant $(t/(1-C_t/C_0))$ en fonction de t , une corrélation linéaire a été établie. Comme indiqué sur les figures IV.35 et IV.36, les résultats correspondants affichent des valeurs de R^2 élevées ($R^2=0.99766$ et 0.99492) pour la Maghnite- H^+ et ($R^2=0.99969$ et 0.99988) pour l'hybride, respectivement, pour des concentrations de MBT de 10 mg L^{-1} et 25 mg L^{-1} .

Les figures démontrent de manière évidente que la cinétique de la sonodégradation de MBT a été bien représentées par le modèle proposé dans l'équation (IV.5).

Tableau IV.10. Paramètres cinétiques des trois modèles : Pseudo-1^{er} ordre, Pseudo-2nd ordre et BMG pour la sonodégradation du MBT dans la présence de Maghnite-H⁺ et Hybride. [Maghnite-H⁺] = 3 g.L⁻¹, [Hybride] = 2 g.L⁻¹, T= 25°C, F= 40kHz, P_w=120 W.

Modèles	Paramètres	Maghnite-H ⁺		Hybride	
		10 mg. L ⁻¹	25 mg. L ⁻¹	10 mg. L ⁻¹	25 mg. L ⁻¹
Pseudo-1er ordre	K ₁	0.01972	0.01453	0.0066	-0.00193
	R ²	0.89754	0.93007	0.77575	0.35921
Pseudo-2nd ordre	K ₂	0.01299	0.0021	0.01725	-0.00232
	R ²	0.99642	0.92764	0.69194	0.31462
Behnajady-Modirshahla-Ghanbery (BMG)	m	12.47	24.51767	0.96242	0.29101
	b	0.945	0.94705	1.02424	1.02026
	R ²	0.99766	0.99492	0.99969	0.99988

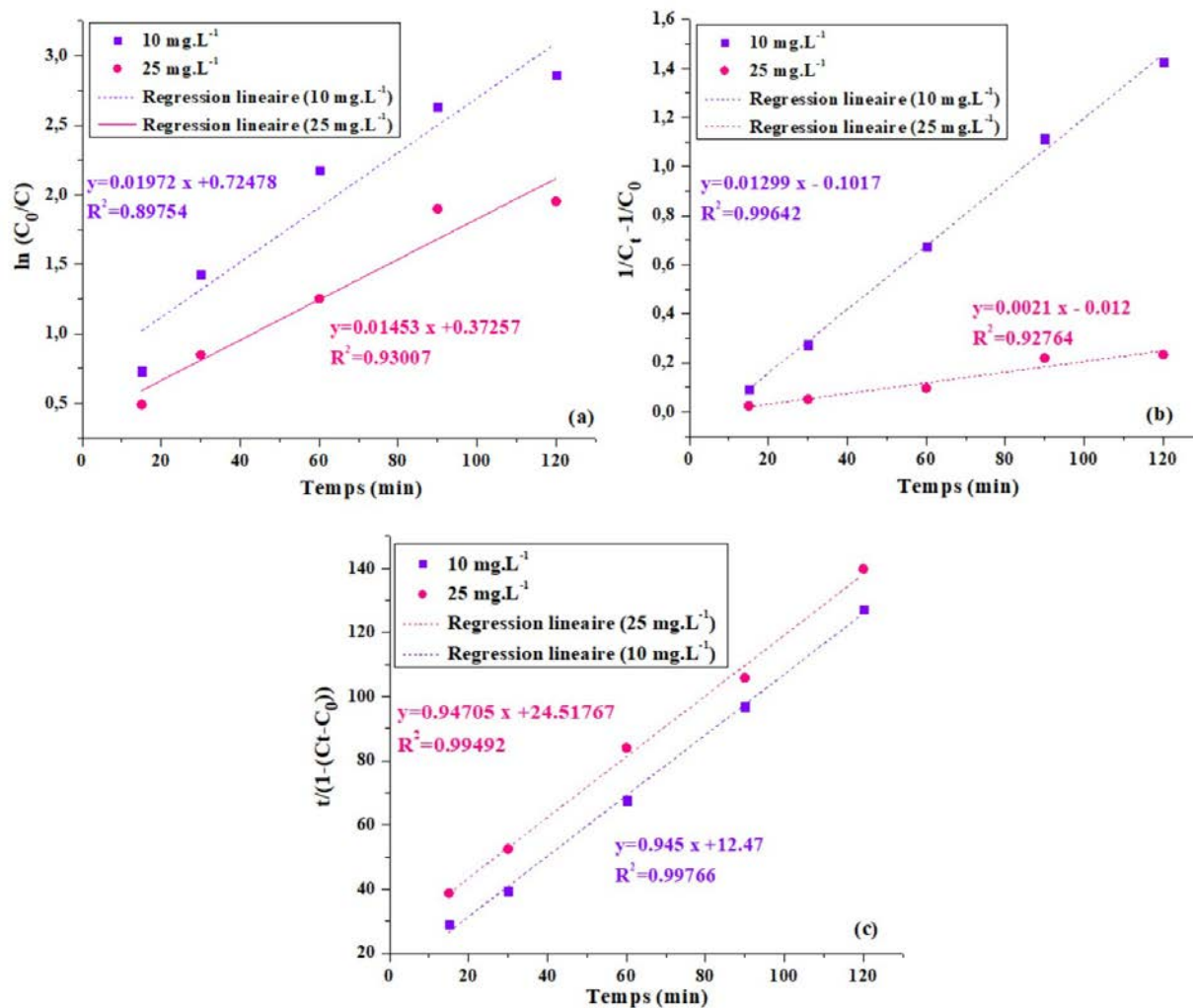


Figure IV.35. Modélisation de la cinétique de la sonodégradation du MBT par (a) pseudo-1^{er} ordre, (b) pseudo-2nd ordre et (c) modèle BMG, en présence de la Maghnite-H⁺.

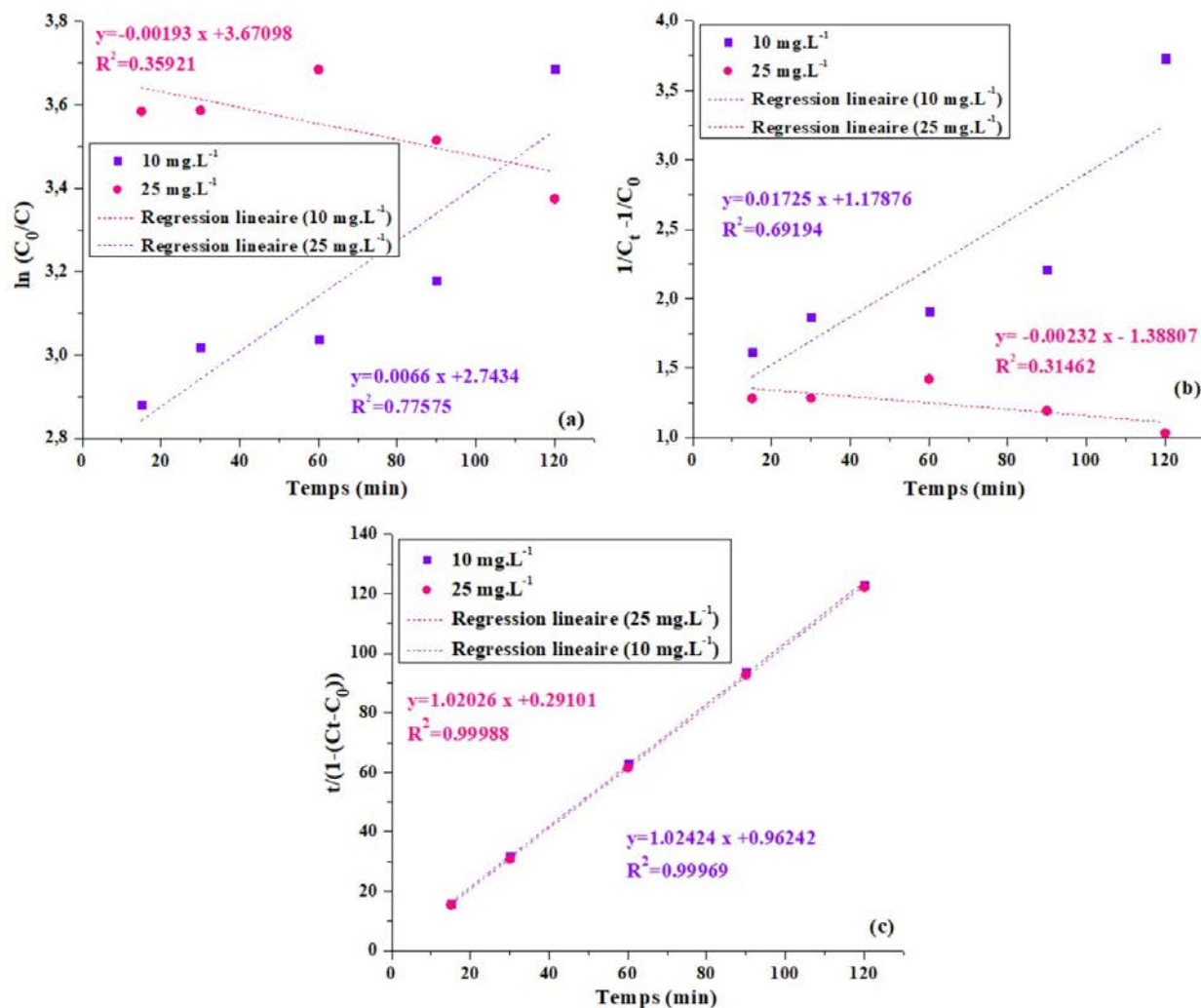


Figure IV.36. Modélisation de la cinétique de la sonodégradation du MBT par (a) pseudo-1^{er} ordre, (b) pseudo-2nd ordre et (c) modèle BMG, en présence de l'hybride.

IV.4.7. La Minéralisation

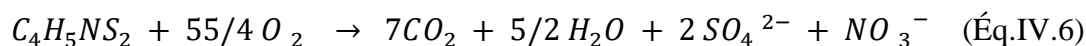
L'étude de la minéralisation revêt une importance particulière lors de l'analyse d'une eau contaminée par le polluant MBT (2-Mercaptobenzothiazole) après sa dégradation. En utilisant des techniques telles que la demande chimique en oxygène (DCO), ainsi que l'analyse spécifique des nitrates et des sulfates, nous avons pu évaluer de manière approfondie la transformation de cette substance et son impact résiduel sur l'environnement. La DCO nous a permis d'estimer la quantité totale de matière organique susceptible de se dégrader dans l'eau, tandis que l'analyse des sulfates et des nitrates nous a fourni des indications sur les résidus inorganiques résultant du processus de dégradation. Cette approche analytique est déterminante pour évaluer l'efficacité des processus de

traitement et pour comprendre les implications environnementales à long terme de la dégradation du MBT.

IV.4.7.1. La demande chimique en oxygène (DCO)

L'analyse de la demande chimique en oxygène (DCO) a été réalisée dans le but de confirmer que la décomposition du polluant MBT en solution ($[MBT]= 10 \text{ mg. L}^{-1}$) est due à la disparition des groupes thiazole, qui sont des groupements chromophores de la molécule.

La demande chimique en oxygène offre une évaluation directe de la concentration totale des substances dissoutes dans la solution, révélant ainsi le degré global de minéralisation des composés oxydables. En envisageant une minéralisation complète du MBT, cela se traduirait par la réaction bilan suivante :



Durant le processus sonocatalytique, des prélèvements sont effectués à des intervalles réguliers de 15 à 120 minutes après filtration. Chaque échantillon de 10 mL ainsi obtenu est ensuite soumis au protocole détaillé dans le chapitre III. Cependant, les tests de détermination de la demande chimique en oxygène (DCO) permettent de mesurer l'efficacité de la minéralisation. Le taux de minéralisation, noté R %, est calculé à l'aide de l'équation suivante :

$$R\% = \left(\frac{DCO_i - DCO_f}{DCO_i} \right) \times 100 \quad (\text{Éq.IV.7})$$

Où :

- DCO_i représente la demande chimique en oxygène initiale.
- DCO_f représente la demande chimique en oxygène de la solution traitée.

Les résultats des rendements de dégradation du polluant organique par les deux procédés Maghnite- H^+ -US et Hybride-US sont présentés dans le Tableau IV.11 et la figure IV.37.

Tableau IV.11. Analyse DCO avant et après traitement sonocatalytique. [Maghnite-H⁺] = 3 g.L⁻¹, [Hybride] = 2 g.L⁻¹, T= 25°C, F= 40 kHz, P_w=120 W.

Procédés	DCO _i (mg d'O ₂ /L)	DCO _f (mg d'O ₂ /L)	R%
Maghnite-H ⁺ -US	432	76.8	82.22
Hybride-US	432	9.6	97.78

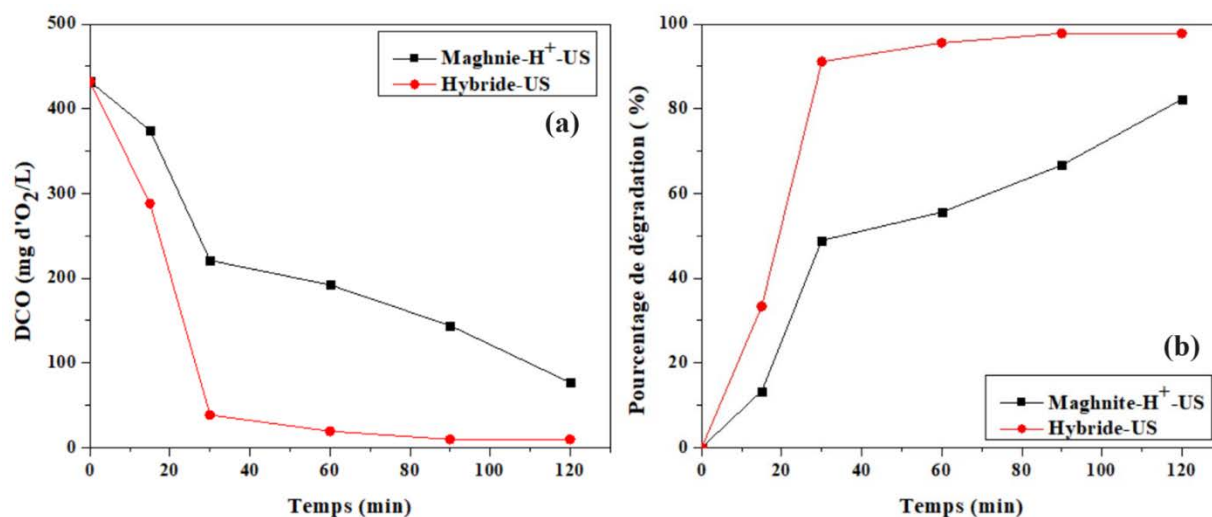


Figure IV.37. (a) Evolution de la DCO avec le temps pour la dégradation du MBT par la Maghnite-H⁺ et Hybride. (b) Le taux de minéralisation.

Les résultats obtenus révèlent que les solutions initiales présentent des valeurs de demande chimique en oxygène (DCO) très élevées. Après le traitement sonocatalytique, les solutions récupérées ont montré une diminution significative de leur DCO par rapport aux valeurs initiales des solutions polluées. En particulier, la plus forte diminution de la concentration de MBT a été observée lors de l'utilisation du procédé de sonocatalyse en présence de matériau hybride. Ce dernier a presque atteint la totalité de la dégradation après 120 minutes (97.78 %), comparé à la Maghnite-H⁺ qui a atteint 82.22 %, cela peut être expliquée par la formation de produits hydrophiles qui restent dans la phase aqueuse et ne s'accumulent pas à la surface de la bulle qui suggère que la maghnite activée pourrait nécessiter plus de temps pour parvenir à une dégradation totale du polluant. Ce résultat s'expliquerait par le fait que le MBT n'est pas directement minéralisé, mais transformé en produits intermédiaires. Ces derniers s'adsorbent sur les mêmes sites que les molécules mères. Ceci expliquant en partie le ralentissement de la minéralisation.

On général, Ces observations mettent en évidence que la DCO de la solution aqueuse diminue considérablement après un traitement sonocatalytique, soulignant ainsi l'efficacité de ce procédé pour dégrader notre polluant organique.

IV.4.7.2. Dosage des sulfates

La dégradation de la structure moléculaire entraîne la libération d'espèces minérales comme les sulfates et les nitrates. En effet, les atomes de soufre ou d'azote sont d'abord présents dans la molécule de MBT. Lorsqu'ils subissent une oxydation, leur degré d'oxydation augmente. La présence d'ions sulfate lors du traitement (Figures IV.38) constitue une autre indication de la minéralisation.

Lors de la sonocatalyse de la solution contenant 10 mg. L^{-1} de 2-Mercaptobenzothiazole (MBT) en présence de 3 g.L^{-1} de la maghnite activée, les résultats montrent une formation de sulfates représentant une concentration de $2556.25 \text{ } \mu\text{g. L}^{-1}$, ainsi que l'allure de la courbe et croissante ce qui veut dire que la formation des ions est en progrès ce qui signifie qu'au bout de 120 min, on n'a pas encore atteint la minéralisation totale. Cependant, avec l'utilisation du matériau hybride (2 g.L^{-1}), seulement une concentration de $681.25 \text{ } \mu\text{g. L}^{-1}$ en sulfates est retrouvée à la fin du traitement remarquant un palier de saturation.

Cet écart peut être attribué à l'adsorption des ions sulfates à la surface importante du matériau hybride. Le matériau GMAC-650/Maghnite- H^+ présente diverses propriétés qui affectent la rétention des sulfates. D'une part, il peut adsorber les sulfates sur sa surface, réduisant ainsi leur concentration dans la solution. Plusieurs auteurs ont déjà souligné que ce phénomène d'adsorption peut jouer un rôle significatif dans la réduction de la quantité de produits minéraux formés [6,13]. Dans le cadre de cette étude, il est donc possible d'attribuer l'écart entre la valeur attendue et celle observée à l'adsorption favorisée des ions sulfates par le matériau utilisé.

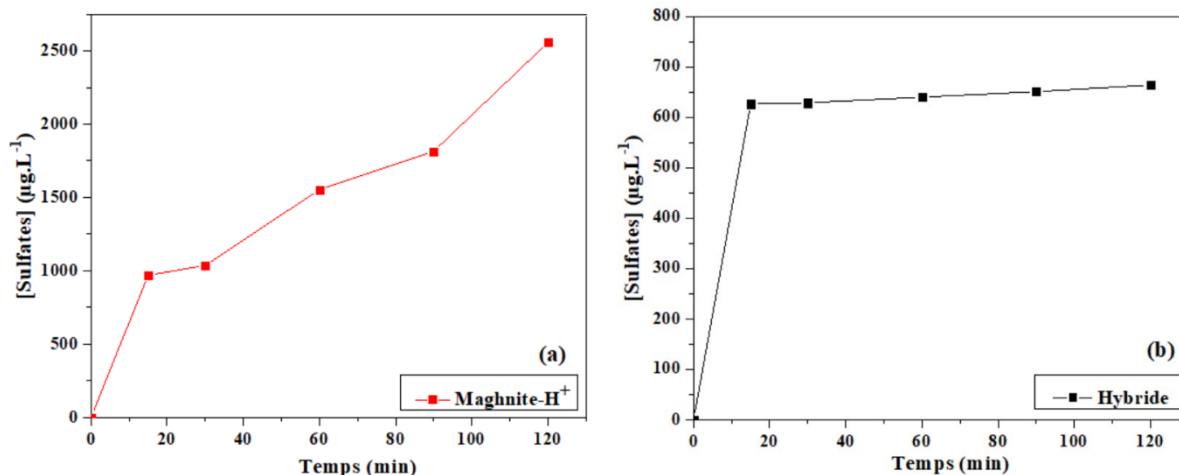


Figure IV.38. Libération des ions sulfates en présence de : (a) Maghnite-H⁺ et (b) Hybride.

IV.4.7.3. Dosage des nitrates

Les résultats de la mesure de la concentration des nitrates après la sonocatalyse du 2-Mercaptobenzothiazole (MBT) à une concentration initiale de 10 mg. L⁻¹ pendant 120 minutes, en utilisant la Maghnite-H⁺ et l'hybride, sont illustrés dans la figure ci-dessous.

La figure IV.39 permet de visualiser l'évolution de la concentration des nitrates au fil du temps et de comparer l'efficacité de la Maghnite-H⁺ et de l'hybride dans la conversion du MBT en nitrates. Les variations observées dans les concentrations de nitrates fournissent des informations précieuses sur l'efficacité du processus de sonocatalyse et sur la performance des différents matériaux catalytiques utilisés.

La différence dans les pourcentages de libération des nitrates entre la Maghnite-H⁺, à 89.2 %, et l'hybride, à 48.65 %, dans des conditions similaires, peut être expliquée par leurs propriétés d'adsorption respectives. Bien que la maghnite activée présente une capacité d'adsorption moindre que l'hybride (charbon actif/catalyseur), ce dernier se distingue par une capacité d'adsorption plus élevée. Ainsi, l'hybride retient une proportion plus importante des nitrates formés, limitant leur libération dans la solution. Ces différences dans les propriétés d'adsorption des matériaux catalytiques utilisés peuvent influencer significativement la répartition des produits de réaction et la libération des nitrates dans le milieu réactionnel.

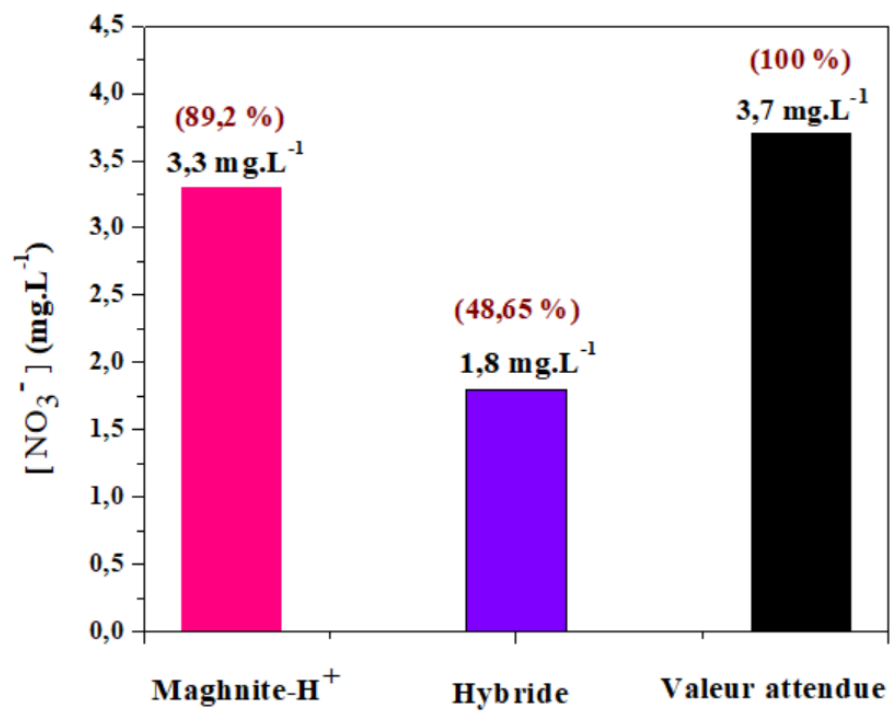


Figure IV.39. L'évolution de la concentration des nitrates.

Références bibliographiques

[1] Su, J., Lin, H. F., Wang, Q. P., Xie, Z. M., & Chen, Z. L. (2011). Adsorption of phenol from aqueous solutions by organomontmorillonite. *Desalination*, 269(1-3), 163-169. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.10.056>

[2] Zaghouane-Boudiaf, H., Boutahala, M., Sahnoun, S., Tiar, C., & Gomri, F. (2014). Adsorption characteristics, isotherm, kinetics, and diffusion of modified natural bentonite for removing the 2, 4, 5-trichlorophenol. *Applied clay science*, 90, 81-87. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.12.030>

[3] Garmia, D., Zaghouane-Boudiaf, H., & Ibhora, C. V. (2018). Preparation and characterization of new low cost adsorbent beads based on activated bentonite encapsulated with calcium alginate for removal of 2, 4-dichlorophenol from aqueous medium. *International journal of biological macromolecules*, 115, 257-265. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.04.064>

[4] Nahil, M. A., & Williams, P. T. (2012). Pore characteristics of activated carbons from the phosphoric acid chemical activation of cotton stalks. *Biomass and bioenergy*, 37, 142-149. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.12.019>

[5] Li, Z., Hou, B., Xu, Y., Wu, D., & Sun, Y. (2005). Hydrothermal synthesis, characterization, and photocatalytic performance of silica-modified titanium dioxide nanoparticles. *Journal of colloid and interface science*, 288(1), 149-154. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.02.082>

[6] Bourahla, S., Harrats, C., Belayachi, H., Nemchi, F., & Belhakem, M. (2018). Grape marc activated carbon/TiO₂ hybrid degradation of RB5 azo dye: FT-IR and UV-visible analysis. *Desalination and Water Treatment*, 104, 324-329. <https://doi.org/10.5004/dwt.2018.21905>

[7] Cherik, D., & Louhab, K. (2018). A kinetics, isotherms, and thermodynamic study of diclofenac adsorption using activated carbon prepared from olive stones. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 39(6), 814-825. <https://doi.org/10.1080/01932691.2017.1395346>

[8] Lecoq, E., Duday, D., Bulou, S., Frache, G., Hilt, F., Maurau, R., & Choquet, P. (2013). Plasma polymerization of APTES to elaborate nitrogen containing organosilicon thin films: influence of process parameters and discussion about the growing mechanisms. *Plasma Processes and Polymers*, 10(3), 250-261. <https://doi.org/10.1002/ppap.201200108>

[9] Sadeghi, N., Foissac, C., & Supiot, P. (2001). Kinetics of N₂ (A 3Σ_u⁺) molecules and ionization mechanisms in the afterglow of a flowing N₂ microwave discharge. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 34(12), 1779. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/34/12/304>

[10] Rai, V. R., & Agarwal, S. (2011). Mechanism of self-catalytic atomic layer deposition of silicon dioxide using 3-aminopropyl triethoxysilane, water, and ozone. *Chemistry of Materials*, 23(9), 2312-2316. <https://doi.org/10.1021/cm103052t>

[11] N. Bensaada, R. Meghabar, M. Belbachir. Conférence Matériaux - Colloque Ecomatériau, Montpellier, France, 2014 hal-01144560f.

[12] Takdastan, A., Sadeghi, H., Dobaradaran, S., Ma, L., Sorooshian, A., Ravanbakhsh, M., & Hazrati Niari, M. (2020). Synthesis and characterization of γ-Fe₂O₃ encapsulated NaY zeolites as solid adsorbent for degradation of ceftriaxone through heterogeneous catalytic advanced oxidation processes. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 17, 725-734. <https://doi.org/10.1007/s13738-019-01809-w>

[13] Belayachi, H., Bestani, B., Benderdouche, N., & Belhakem, M. (2019). The use of TiO₂ immobilized into grape marc-based activated carbon for RB-5 Azo dye photocatalytic degradation. *Arabian Journal of Chemistry*, 12(8), 3018-3027. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.06.040>

[14] Li, Y., Zou, B., Hu, C., & Cao, M. (2016). Nitrogen-doped porous carbon nanofiber webs for efficient CO₂ capture and conversion. *Carbon*, 99, 79-89. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.11.074>

[15] Shamsuddin, M. S., Yusoff, N. R. N., & Sulaiman, M. A. (2016). Synthesis and characterization of activated carbon produced from kenaf core fiber using H₃PO₄ activation. *Procedia Chemistry*, 19, 558-565. <https://doi.org/10.1016/j.proche.2016.03.053>

[16] Harrane, A., Meghabar, R., & Belbachir, M. (2005). Polymerization of ϵ -caprolactone using a montmorillonite clay as catalyst. *Designed monomers and polymers*, 8(1), 11-24. <https://doi.org/10.1163/1568555053084203>

[17] Derkaoui, S., Kherroub, D. E., & Belbachir, M. (2019). Green synthesis, anionic polymerization of 1, 4-bis (methacryloyl) piperazine using Algerian clay as catalyst. *Green Processing and Synthesis*, 8(1), 611-621. <https://doi.org/10.1515/gps-2019-0031>

[18] Kherroub, D. E., Belbachir, M., & Lamouri, S. (2017). Activated bentonite (Maghnite-H+) as green catalyst for ring-opening polymerization of 1, 3, 5, 7-tetravinyltetramethylcyclotetrasiloxane. *Research on Chemical Intermediates*, 43, 5841-5856. <https://doi.org/10.1007/s11164-017-2966-8>

[19] Belhalfaoui, B. F., Bessaha, H., Benkhemkhem, K. N., Bouraada, M., Hijazi, A., & Azambre, B. (2021). Photocatalytic oxidation of cationic dyes in single and binary solutions in presence of Zn-Cd oxides obtained from calcined LDH. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(40), 56092-56104. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-13545-x>

[20] Harrane, A., Meghabar, R., & Belbachir, M. (2002). A protons exchanged montmorillonite clay as an efficient catalyst for the reaction of isobutylene polymerization. *International Journal of Molecular Sciences*, 3(7), 790-800. <https://doi.org/10.3390/i3070790>

[21] Harrane, A., & Belbachir, M. (2007, February). Synthesis of biodegradable polycaprolactone/montmorillonite nanocomposites by direct in-situ polymerization catalysed by exchanged clay. In *Macromolecular symposia* (Vol. 247, No. 1, pp. 379-384). Weinheim: WILEY-VCH Verlag. <https://doi.org/10.1002/masy.200750144>

[22] Aslya, E., Harrane, A., & Belbachir, M. (2016). Polymerization of DL-Lactide induced by Protonated Montmorillonite clay as a solid catalyst: Mechanism study. *Materials Research*, 19, 132-137. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2015-0322>

[23] Ghadiri, M., Chrzanowski, W., & Rohanizadeh, R. (2015). Biomedical applications of cationic clay minerals. *RSC advances*, 5(37), 29467-29481. <https://doi.org/10.1039/C4RA16945J>

[24] Sing, K. S. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and applied chemistry*, 57(4), 603-619. <https://doi.org/10.1351/pac198557040603>

[25] Mohan, V. B., Jayaraman, K., & Bhattacharyya, D. (2020). Brunauer–Emmett–Teller (BET) specific surface area analysis of different graphene materials: a comparison to their structural regularity and electrical properties. *Solid State Communications*, 320, 114004. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2020.114004>

[26] Macht, F., Eusterhues, K., Pronk, G. J., & Totsche, K. U. (2011). Specific surface area of clay minerals: Comparison between atomic force microscopy measurements and bulk-gas (N₂) and-liquid (EGME) adsorption methods. *Applied Clay Science*, 53(1), 20-26. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.04.006>

[27] Adebisi, G. A., Chowdhury, Z. Z., & Alaba, P. A. (2017). Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies of lead ion and zinc ion adsorption from aqueous solution onto activated carbon prepared from palm oil mill effluent. *Journal of Cleaner Production*, 148, 958-968. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.02.047>

[28] Macht, F., Eusterhues, K., Pronk, G. J., & Totsche, K. U. (2011). Specific surface area of clay minerals: Comparison between atomic force microscopy measurements and bulk-gas (N₂) and-liquid (EGME) adsorption methods. *Applied Clay Science*, 53(1), 20-26. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.04.006>

[29] Ayat, M., Belbachir, M., & Rahmouni, A. (2018). Cationic polymerization of poly (α -methylstyrene-block-isobutyl vinyl ether) using Maghnite-H⁺ clay (Algerian MMT) as catalyst. *Polymer Bulletin*, 75(12), 5355-5371. <https://doi.org/10.1007/s00289-018-2328-8>

[30] Lim, W. C., Srinivasakannan, C., & Balasubramanian, N. (2010). Activation of palm shells by phosphoric acid impregnation for high yielding activated carbon. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 88(2), 181-186. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2010.04.004>

[31] Liou, T. H. (2010). Development of mesoporous structure and high adsorption capacity of biomass-based activated carbon by phosphoric acid and zinc chloride activation. *Chemical engineering journal*, 158(2), 129-142. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.12.016>

[32] Akhbarizadeh, R., Moore, F., Mowla, D., & Keshavarzi, B. (2018). Improved waste-sourced biocomposite for simultaneous removal of crude oil and heavy metals from synthetic and real oilfield-produced water. *Environmental Science and Pollution Research*, 25, 31407-31420. Akhbarizadeh, R., Moore, F., Mowla, D. et al. Improved waste-sourced biocomposite for simultaneous removal of crude oil and heavy metals from synthetic and real oilfield-produced water. *Environ Sci Pollut Res* 25, 31407–31420 (2018). <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3136-2>

[33] Lalmunsiam, Lee, S. M., Choi, S. S., & Tiwari, D. (2017). Simultaneous removal of Hg (II) and phenol using functionalized activated carbon derived from areca nut waste. *Metals*, 7(7), 248. <https://doi.org/10.3390/met7070248>

[34] Guo, H., Zhang, S., Kou, Z., Zhai, S., Ma, W., & Yang, Y. (2015). Removal of cadmium (II) from aqueous solutions by chemically modified maize straw. *Carbohydrate polymers*, 115, 177-185. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.08.041>

[35] Bouznit, Y., Begah, Y., Boukerika, A., Lahreche, A., & Ynineb, F. (2013). New co-spray way to synthesize high quality ZnS films. *Applied surface science*, 284, 936-941. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.03.155>

[36] Mehdaoui, R., Chaabane, L., Beyou, E., & Baouab, M. H. V. (2019). Sono-heterogeneous Fenton system for degradation of AB74 dye over a new tetraaza macrocyclic Schiff base cellulose ligand-loaded Fe₃O₄ nanoparticles. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 16, 645-659. <https://doi.org/10.1007/s13738-018-1539-0>

[37] Nemchi, F., Bestani, B., Benderdouche, N., Belhakem, M., & Duclaux, L. (2017). Enhancement of Ni²⁺ removal capacity of activated carbons obtained from Mediterranean *Ulva lactuca* and *Systoceira stricta* algal species. *Journal of environmental chemical engineering*, 5(3), 2337-2345. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.03.027>

[38] Li, Z., Hou, B., Xu, Y., Wu, D., & Sun, Y. (2005). Hydrothermal synthesis, characterization, and photocatalytic performance of silica-modified titanium dioxide nanoparticles. *Journal of colloid and interface science*, 288(1), 149-154. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.02.082>

[39] C.H. Zhou, S. Xu, Y. Yang, B.C. Yang, H. Hu, Z.C. Quan, B. Sebo, B.L. Chen, Q.D. Tai, Z.H. Sun, X.Z. Zhao, *Electrochim. Acta* 56 (2011) 4308–4314.

[40] Palliyaguru, L., Kulathunga, U. S., Jayarathna, L. I., Jayaweera, C. D., & Jayaweera, P. M. (2020). A simple and novel synthetic route to prepare anatase TiO₂ nanopowders from natural ilmenite via the H₃PO₄/NH₃ process. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 27, 846-855. <https://doi.org/10.1007/s12613-020-2030-3>

[41] Toro, R. G., Diab, M., de Caro, T., Al-Shemy, M., Adel, A., & Caschera, D. (2020). Study of the effect of titanium dioxide hydrosol on the photocatalytic and mechanical properties of paper sheets. *Materials*, 13(6), 1326. <https://doi.org/10.3390/ma13061326>

[42] Wang, S., Ding, Z., Chang, X., Xu, J., & Wang, D. H. (2020). Modified nano-TiO₂ based composites for environmental photocatalytic applications. *Catalysts*, 10(7), 759. <https://doi.org/10.3390/catal10070759>

[43] Yu, M., Han, Y., Li, J., & Wang, L. (2017). CO₂-activated porous carbon derived from cattail biomass for removal of malachite green dye and application as supercapacitors. *Chemical Engineering Journal*, 317, 493-502. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.02.105>

[44] Bourahla, S., Nemchi, F., Belayachi, H., Belayachi, A., Harrats, C., & Belhakem, M. (2023). Removal of the AO7 dye by adsorption on activated carbon based on grape marc: Equilibrium, regeneration, and FTIR spectroscopy. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 20(3), 669-681. <https://doi.org/10.1007/s13738-022-02705-6>

[45] Bakir, A., Rowland, S. J., & Thompson, R. C. (2014). Enhanced desorption of persistent organic pollutants from microplastics under simulated physiological conditions. *Environmental pollution*, 185, 16-23. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.10.007>

[46] Ashworth, D. J., & Alloway, B. J. (2008). Influence of dissolved organic matter on the solubility of heavy metals in sewage-sludge-amended soils. *Communications in soil science and plant analysis*, 39(3-4), 538-550. <https://doi.org/10.1080/00103620701826787>

[47] Fu, H., Wei, C., Qu, X., Li, H., & Zhu, D. (2018). Strong binding of apolar hydrophobic organic contaminants by dissolved black carbon released from biochar: a mechanism of

pseudomicelle partition and environmental implications. *Environmental pollution*, 232, 402-410. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.09.053>

[48] Pathania, D., Sharma, S., & Singh, P. (2017). Removal of methylene blue by adsorption onto activated carbon developed from *Ficus carica* bast. *Arabian journal of chemistry*, 10, S1445-S1451. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.04.021>

[49] Rahman, M. S., & Islam, M. R. (2009). Effects of pH on isotherms modeling for Cu (II) ions adsorption using maple wood sawdust. *Chemical Engineering Journal*, 149(1-3), 273-280. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.11.029>

[50] Chu, B. S., Baharin, B. S., Man, Y. C., & Quek, S. Y. (2004). Separation of vitamin E from palm fatty acid distillate using silica: I Equilibrium of batch adsorption. *Journal of Food Engineering*, 62(1), 97-103. [https://doi.org/10.1016/S0260-8774\(03\)00196-1](https://doi.org/10.1016/S0260-8774(03)00196-1)

[51] Qu, W., Yuan, T., Yin, G., Xu, S., Zhang, Q., & Su, H. (2019). Effect of properties of activated carbon on malachite green adsorption. *Fuel*, 249, 45-53. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.03.058>

[52] Atif, M., Haider, H. Z., Bongiovanni, R., Fayyaz, M., Razzaq, T., & Gul, S. (2022). Physisorption and chemisorption trends in surface modification of carbon black. *Surfaces and Interfaces*, 31, 102080. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2022.102080>

[53] Jing, P., Hou, M., Zhao, P., Tang, X., & Wan, H. (2013). Adsorption of 2-mercaptobenzothiazole from aqueous solution by organo-bentonite. *Journal of Environmental Sciences*, 25(6), 1139-1144. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(12\)60166-1](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(12)60166-1)

[54] Watcharabundit, P., & Sawasdee, S. (2020). Application of agricultural waste activated carbon prepared from sugarcane leaves for methyl orange removal in aqueous solution. *Food and Applied Bioscience Journal*, 8(3), 1-18.

<https://li01.tci-thaijo.org/index.php/fabjournal/article/view/240062>.

[55] Tang, Y., Zhao, Y., Lin, T., Li, Y., Zhou, R., & Peng, Y. (2019). Adsorption performance and mechanism of methylene blue by H₃PO₄-modified corn stalks. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(6), 103398. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103398>

[56] Unugul, T., & Nigiz, F. U. (2020). Preparation and characterization an active carbon adsorbent from waste mandarin peel and determination of adsorption behavior on removal of synthetic dye solutions. *Water, Air, & Soil Pollution*, 231(11), 538. <https://doi.org/10.1007/s11270-020-04903-5>

[57] Krobba, A., Nibou, D., Amokrane, S., & Mekatel, H. (2012). Adsorption of copper (II) onto molecular sieves NaY. *Desalination and Water Treatment*, 37(1-3), 31-37. <https://doi.org/10.1080/19443994.2012.661250>

[58] Numata, Y., Takahashi, K., Liang, R., & Wakamatsu, T. (1998). Adsorption of 2-mercaptobenzothiazole onto pyrite. *International journal of mineral processing*, 53(1-2), 75-86. [https://doi.org/10.1016/S0301-7516\(97\)00058-6](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(97)00058-6)

[59] Ahmad, R., & Kumar, R. (2010). Adsorptive removal of congo red dye from aqueous solution using bael shell carbon. *Applied Surface Science*, 257(5), 1628-1633. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.08.111>

[60] Zhang, Z., O'Hara, I. M., Kent, G. A., & Doherty, W. O. (2013). Comparative study on adsorption of two cationic dyes by milled sugarcane bagasse. *Industrial Crops and Products*, 42, 41-49. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.05.008>

[61] Wang, M., Li, G., Huang, L., Xue, J., Liu, Q., Bao, N., & Huang, J. (2017). Study of ciprofloxacin adsorption and regeneration of activated carbon prepared from *Enteromorpha prolifera* impregnated with H₃PO₄ and sodium benzenesulfonate. *Ecotoxicology and environmental safety*, 139, 36-42. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.01.006>

[62] Belhamdi, B., Merzougui, Z., Laksaci, H., & Trari, M. (2019). The removal and adsorption mechanisms of free amino acid l-tryptophan from aqueous solution by biomass-based activated carbon by H₃PO₄ activation: regeneration study. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 114, 102791. <https://doi.org/10.1016/j.pce.2019.07.004>

[63] Djakmo, N.; Bettayab, K.; Bourahla, S. Optimization of adsorption isotherms of 2-Mercaptobenzothiazole on grape poma-based activated carbon by linear and nonlinear methods. *Université de Mostaganem, Algeria* **2021**. <http://e-biblio.univmosta.dz/bitstream/handle/123456789/20443/MCHI117.pdf>.

[64] Okpara, O. G., Ogbeide, O. M., Ike, O. C., Menechukwu, K. C., & Ejike, E. C. (2021). Optimum isotherm by linear and nonlinear regression methods for lead (II) ions adsorption from aqueous solutions using synthesized coconut shell-activated carbon (SCSAC). *Toxin Reviews*, 40(4), 901-914. <https://doi.org/10.1080/15569543.2020.1802596>

[65] Popovici, D. R., Neagu, M., Dutescu-Vasile, C. M., Bombos, D., Mihai, S., & Oprescu, E. E. (2021). Adsorption of p-nitrophenol onto activated carbon prepared from fir sawdust: isotherm studies and error analysis. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 133(1), 483-500. <https://doi.org/10.1007/s11144-021-01997-8>

[66] Benmessaoud, A., Nibou, D., Mekatel, E. H., & Amokrane, S. (2020). A comparative study of the linear and non-linear methods for determination of the optimum equilibrium isotherm for adsorption of Pb²⁺ ions onto Algerian treated clay. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, 39(4), 153-171. DOI : [10.30492/IJCCE.2019.35116](https://doi.org/10.30492/IJCCE.2019.35116)

[67] Hamzaoui, M., Bestani, B., Benderdouche, N., Mekhibes, Z., & Douinat, O. (2020). Adsorption of Nylosan Red onto Grapes Cores-based Activated carbon. *International Journal of Scientific Research in Chemical Sciences (IJSRCS)*, 7(3), 11-19. https://www.isroset.org/pdf_paper_view.php?paper_id=1962&3-IJSRCS-03871.pdf

[68] Gasgnier, M., (1989) *Sonochemistry*. Elsevier.

[69] Margulis, M.i.a.a.e. (1995) *Sonochemistry and cavitation*. Gordon and Breach Publishers.

[70] Miethchen, R. (1992). Selected applications of sonochemistry in organic chemistry. *Ultrasonics*, 30(3), 173-179. [https://doi.org/10.1016/0041-624X\(92\)90069-X](https://doi.org/10.1016/0041-624X(92)90069-X)

[71] Chiha, M. (2011). Destruction sonochimique de perturbateurs endocriniens du type alkylphénol dans l'eau: Influence des matrices minérale et organique et modélisation (Doctoral dissertation, Université de Annaba-Badji Mokhtar).

[72] Zhou, M., Yang, H., Xian, T., Li, R. S., Zhang, H. M., & Wang, X. X. (2015). Sonocatalytic degradation of RhB over LuFeO₃ particles under ultrasonic irradiation. *Journal of hazardous materials*, 289, 149-157. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.02.054>

[73] Fatimah, I., Nurillahi, R., Sahroni, I., Fadillah, G., Nugroho, B. H., Kamari, A., & Muraza, O. (2020). Sonocatalytic degradation of rhodamine B using tin oxide/montmorillonite. *Journal of Water Process Engineering*, 37, 101418. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101418>

[74] Ebrahimzadeh-Rajaei, G. (2022). Removal of Reactive Yellow 145 Dye from Aqueous Solution by Photocatalytic and Sonocatalytic Degradation in the Presence of CuO Nanocatalyst. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 56(6), 1088-1099. <https://doi.org/10.1134/S0040579522060045>

[75] Xu, L., Wang, X., Xu, M. L., Liu, B., Wang, X. F., Wang, S. H., & Sun, T. (2020). Preparation of zinc tungstate nanomaterial and its sonocatalytic degradation of meloxicam as a novel sonocatalyst in aqueous solution. *Ultrasonics Sonochemistry*, 61, 104815. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.104815>

[76] Wang, S., Ding, Z., Chang, X., Xu, J., & Wang, D. H. (2020). Modified nano-TiO₂ based composites for environmental photocatalytic applications. *Catalysts*, 10(7), 759. <https://doi.org/10.3390/catal10070759>

[77] Khataee, A., Sheydaei, M., Hassani, A., Taseidifar, M., & Karaca, S. (2015). Sonocatalytic removal of an organic dye using TiO₂/Montmorillonite nanocomposite. *Ultrasonics Sonochemistry*, 22, 404-411. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.07.002>

[78] Svitelska, G. V., Gallios, G. P., & Zouboulis, A. I. (2004). Sonochemical decomposition of natural polyphenolic compound (condensed tannin). *Chemosphere*, 56(10), 981-987. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.05.022>

[79] Vassilakis, C., Pantidou, A., Psillakis, E., Kalogerakis, N., & Mantzavinos, D. (2004). Sonolysis of natural phenolic compounds in aqueous solutions: degradation pathways and biodegradability. *Water Research*, 38(13), 3110-3118. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.04.014>

[80] Emery, R. J., Papadaki, M., Dos Santos, L. M. F., & Mantzavinos, D. (2005). Extent of sonochemical degradation and change of toxicity of a pharmaceutical precursor (triphenylphosphine oxide) in water as a function of treatment conditions. *Environment international*, 31(2), 207-211. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2004.09.017>

[81]. Hoseini, M., Safari, G. H., Kamani, H., Jaafari, J., Ghanbarain, M., & Mahvi, A. H. (2013). Sonocatalytic degradation of tetracycline antibiotic in aqueous solution by sonocatalysis. *Toxicological & Environmental Chemistry*, 95(10), 1680-1689. <https://doi.org/10.1080/02772248.2014.901328>

[82] Isariebel, Q. P., Carine, J. L., Ulises-Javier, J. H., Anne-Marie, W., & Henri, D. (2009). Sonolysis of levodopa and paracetamol in aqueous solutions. *Ultrasonics sonochemistry*, 16(5), 610-616. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2008.11.008>

[83] Chong, S., Zhang, G., Wei, Z., Zhang, N., Huang, T., & Liu, Y. (2017). Sonocatalytic degradation of diclofenac with FeCeOx particles in water. *Ultrasonics sonochemistry*, 34, 418-425. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.06.023>

[84] Monteagudo, J. M., El-Taliawy, H., Durán, A., Caro, G., & Bester, K. (2018). Sono-activated persulfate oxidation of diclofenac: degradation, kinetics, pathway and contribution of the different radicals involved. *Journal of Hazardous Materials*, 357, 457-465. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.06.031>

[85] de Jesús Ruíz-Baltazar, Á. (2021). Sonochemical activation-assisted biosynthesis of Au/Fe₃O₄ nanoparticles and sonocatalytic degradation of methyl orange. *Ultrasonics sonochemistry*, 73, 105521. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2021.105521>

[86] Allaoui, A., Malouki, M. A., & Wong-Wah-Chung, P. (2010). Homogeneous photodegradation study of 2-mercaptobenzothiazole photocatalysed by sodium decatungstate salts: Kinetics and mechanistic pathways. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 212(2-3), 153-160. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2010.04.010>

[87] Chowanietz, V., Pasel, C., Luckas, M., Eckardt, T., & Bathen, D. (2017). Desorption of mercaptans and water from a silica–alumina gel. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56(2), 614-621. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b04150>

[88] Behnajady, M. A., & Modirshahla, N. (2006). Kinetic modeling on photooxidative degradation of CI Acid Orange 7 in a tubular continuous-flow photoreactor. *Chemosphere*, 62(9), 1543-1548. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.05.027>

[89] Tunç, S., Gürkan, T., & Duman, O. (2012). On-line spectrophotometric method for the determination of optimum operation parameters on the decolorization of Acid Red 66 and Direct Blue 71 from aqueous solution by Fenton process. *Chemical Engineering Journal*, 181, 431-442. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.11.109>

[90] Dehghani, M. H., & Fadaei, A. (2013). Sonochemical kinetic model of diazinon and malathion pesticides degradation in aqueous solution. *Indian Journal of Science and Technology*, 3876-3881. <https://doi.org/10.17485/ijst/2013/v6i1/30558>

[91] INSAF, OULD BRAHIM. Application d'un procédé AD-OX (Adsorption-Oxydation) pour le traitement des colorants alimentaires en milieu aqueux. 2018. Thèse de doctorat. Université des sciences et de la technologie Houari Boumediène (USTHB).



Conclusion Générale et Perspectives



Conclusion Générale et Perspectives

À Travers cette recherche, intitulée « Elaboration et caractérisation d'un matériau hybride pour le traitement des eaux usées », nous avons exploré divers aspects du traitement des eaux contaminées par le 2-Mercaptobenzothiazole (MBT) en utilisant des matériaux synthétisés tels que le charbon actif, la Maghnite-H⁺ et le matériaux hybride.

Notre travail a débuté par une revue bibliographique détaillée, suivie du développement de protocoles de synthèse et de techniques de caractérisation avancées telles que l'IRTF, DRX, BET, MEB et l'analyse de l'énergie de gap. Ces analyses nous ont permis de comprendre la structure et les propriétés des matériaux et de confirmer leur capacité à interagir avec le MBT.

L'analyse IRTF a donc joué un rôle essentiel dans la caractérisation des matériaux synthétisés, en fournissant des informations complètes sur leur identité chimique et leurs propriétés structurales. Le DRX a confirmé la morphologie amorphe du charbon actif et a révélé la cristallinité de la Maghnite-H⁺, ainsi que l'imprégnation du catalyseur dans le charbon actif, confirmant ainsi la formation de l'hybride. La BET a été employée pour déterminer la surface spécifique des matériaux. Les résultats ont montré une surface spécifique importante pour le charbon actif (1346.17 m². g⁻¹), tandis que l'hybride présentait une surface spécifique légèrement inférieure (1311.08 m². g⁻¹), ce qui peut être attribué à l'imprégnation de la Maghnite-H⁺ sur le charbon actif. Les analyses par MEB ont fourni un aperçu clair de la morphologie des trois matériaux. Elles ont confirmé les résultats de l'analyse BET concernant la porosité élevée du charbon actif et la porosité moindre de l'hybride, en raison de l'incorporation du catalyseur dans les pores du charbon. Enfin, l'analyse de l'énergie de gap a permis de déterminer la valeur de la bande interdite de la Maghnite-H⁺, qui s'est avérée être de 3.51 eV, offrant ainsi des informations sur les propriétés électroniques du matériau.

Conclusion générale et perspectives

En ce qui concerne l'adsorption, nos résultats ont révélé des performances remarquables des matériaux synthétisés. Tout d'abord, le temps d'équilibre d'adsorption a été établi à 120 minutes pour le charbon actif, tandis qu'il était de 60 minutes pour l'hybride et la Maghnite-H⁺. De plus, nos résultats ont montré que l'efficacité d'adsorption était d'environ 35 % pour la Maghnite-H⁺ et presque totale pour le charbon actif et l'hybride (~99 %), dans les conditions optimales. Cette efficacité élevée pourrait être attribuée à la grande surface spécifique, qui offre une superficie importante pour l'adsorption des molécules de polluant. Les paramètres thermodynamiques ont confirmé qu'il s'agissait d'une physisorption, le processus d'adsorption suit le modèle cinétique pseudo-second ordre pour tous les matériaux synthétisés. De plus, les isothermes d'adsorption ont été modélisées en utilisant à la fois des approches linéaires et non linéaires, ainsi que le calcul des fonctions d'erreur. Les résultats ont indiqué que l'isotherme d'adsorption suit le modèle de Freundlich pour le charbon actif et l'Hybride, tandis que la Maghnite-H⁺ suit le modèle de Langmuir I.

Nous avons également étudié la sonocatalyse comme méthode de traitement des eaux contaminées par le MBT. Dans un premier temps, une étude comparative entre la Maghnite-H⁺ et le TiO₂-anatase commercial a été menée pour évaluer l'efficacité de la Maghnite-H⁺, étant donné que le TiO₂ est déjà largement utilisé dans ce domaine. En parallèle, nous avons examiné l'effet de la dose de catalyseur, de la concentration du polluant ainsi que de l'ajout de H₂O₂ sur le processus de sonocatalyse. Les résultats ont démontré une efficacité remarquable de la Maghnite-H⁺, avec un taux de dégradation d'environ 94 % au bout de 120 minutes, supérieur à celui du TiO₂.

En outre, nous avons étudié l'efficacité sonocatalytique de l'hybride dans la dégradation du MBT, qui s'est avérée être supérieure à celle de catalyseur (environ 97%) dans les conditions expérimentales. Cette amélioration peut être attribuée aux propriétés texturales de l'hybride, telles que l'augmentation de la surface de contact, qui a favorisé et accéléré le processus de dégradation.

Enfin, le suivi de la dégradation par UV-visible a permis de proposer un mécanisme de dégradation du MBT. Le processus sonocatalytique a été confirmé par l'analyse de la DCO et le dosage des sulfates et des nitrates. Il est également à noter que la cinétique de dégradation sonocatalytique par les deux matériaux synthétisés suit le modèle de Behnajady-Modirshahla-Ghanbery.

Conclusion générale et perspectives

Dans les perspectives, on peut envisager plusieurs axes de développement :

- Exploration de nouveaux polluants : Il serait intéressant d'explorer l'efficacité des matériaux synthétisés et des techniques de traitement étudiées sur une gamme élargie de contaminants organiques, afin de mieux répondre aux défis variés posés par la pollution de l'eau.
- L'optimisation d'autres paramètres du processus sonocatalytique : Approfondir l'étude des mécanismes de dégradation des polluants organiques par sonocatalyse, en examinant d'autres paramètres de traitement tels que la puissance ultrasonore, le pH, le temps ou encore l'effet de la co-présence d'autres polluants.



ANNEXE 1






Study of the adsorption isotherm of 2-mercaptobenzothiazole by activated carbon based on grape marc: linear and non-linear method

Kawther Nesrine Benkhemkhem, Sarra Bourahla, Hanane Belayachi, Fadela Nemchi & Mostefa Belhakem

To cite this article: Kawther Nesrine Benkhemkhem, Sarra Bourahla, Hanane Belayachi, Fadela Nemchi & Mostefa Belhakem (17 Apr 2024): Study of the adsorption isotherm of 2-mercaptobenzothiazole by activated carbon based on grape marc: linear and non-linear method, Journal of Dispersion Science and Technology, DOI: [10.1080/01932691.2024.2340680](https://doi.org/10.1080/01932691.2024.2340680)

To link to this article: <https://doi.org/10.1080/01932691.2024.2340680>

 [View supplementary material](#) 

 [Published online: 17 Apr 2024.](#)

 [Submit your article to this journal](#) 

 [View related articles](#) 

 [View Crossmark data](#) 



Study of the adsorption isotherm of 2-mercaptobenzothiazole by activated carbon based on grape marc: linear and non-linear method

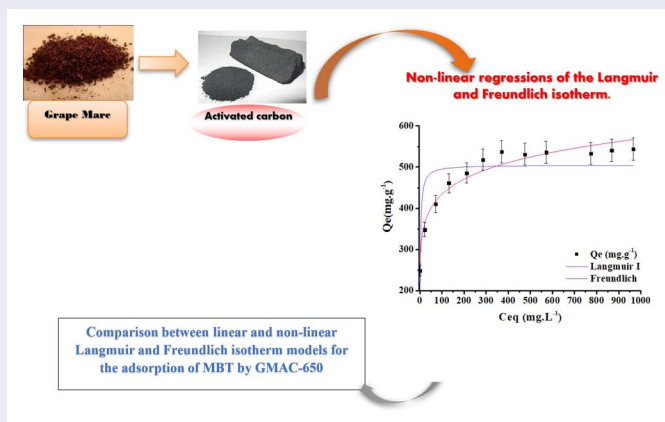
Kawther Nesrine Benkhemkhem , Sarra Bourahla , Hanane Belayachi , Fadela Nemchi , and Mostefa Belhakem

Laboratoire de Structure, Elaboration et Application des Matériaux Moléculaires (SEA2M), Faculté des Sciences Exactes et de l'Informatique (FSEI), Université Abdelhamid Benbadis, Mostaganem, Algeria

ABSTRACT

The adsorption performance of 2-mercaptobenzothiazole from an aqueous solution on activated carbon synthesized through grape marc was explored. In this research, the agricultural waste was chemically treated with phosphoric acid (40% H_3PO_4 , 170 °C, 3 h), then pyrolyzed at 650 °C for 2 h, to obtain the GMAC-650 to be used as an adsorbent. The resulting material was characterized by Fourier-transform infrared spectroscopy, X-ray diffraction, and Brunauer–Emmett–Teller (BET). Maximum uptake (~99%) is obtained under ideal conditions: an adsorbent dose of 0.8 g L^{-1} and pH = 8 for an initial concentration of 10 mg L^{-1} at 45 °C. The adsorption equilibrium data were fitted to the following isotherm models: Langmuir and Freundlich. For optimal equilibrium isotherm selection, a comparison of linear and non-linear methods for the adsorption of MBT. It was based on four error functions: the coefficient of determination R^2 , the sum of squared errors, the Chi-square (χ^2), and the root mean square error. The current work has shown that the non-linear method is a more adequate method for estimating the parameters of the isotherm compared with the linear method. The comparative analysis of the models shows that the Freundlich model is more appropriate for describing equilibrium data.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE HISTORY

Received 28 November 2023
Accepted 30 March 2024

KEYWORDS

Adsorption; activated carbon; H_3PO_4 ; 2-mercaptobenzothiazole; isotherms; Langmuir; Freundlich; linear and non-linear regression



1. Introduction


Contamination of environmental sources by organic pollutants is an imminent danger to the well-being of organisms and plants. Both short- and long-term effects of exposure to organic pollutants have been reported. Headaches, sore throats, itchiness, light-headedness, and stress are some of the immediate side effects. Long-term or chronic impacts can cause complications with the neurological, reproductive, and respiratory systems, as well as tumors and cancer, both of which can be fatal.^[1,2]

2-Mercaptobenzothiazole (MBT) is reputed to be a difused, toxic, and poorly biodegradable pollutant. An

important member of the benzothiazole group, it is extensively used as a rubber accelerator, fungicide, bactericide, preservative, and corrosion inhibitor.^[3] As a result of its widespread use and poor biodegradability,^[4] MBT is frequently found in wastewater. It has a potentially allergenic and mutagenic effect on humans and hostile effects on the aquatic environment.

Several technologies have been investigated over the years for the removal of organic pollutants from environmental resources to cater to the wide range of contaminant levels. Broadly, these can be classified as physical, chemical, and biological methods,

CONTACT Sarra Bourahla  sarra.bourahla@univ-mosta.dz  Laboratoire de Structure, Elaboration et Application des Matériaux Moléculaires (SEA2M), Faculté des Sciences Exactes et de l'Informatique (FSEI), Université Abdelhamid Benbadis, Mostaganem, Algeria

 Supplemental data for this article can be accessed online at <https://doi.org/10.1080/01932691.2024.2340680>.

depending on the mechanism of pesticide decontamination.^[5] To eliminate 2-mercaptobenzothiazole (MBT) from water, treatments include chemical oxidation, ozone, UV radiation, activated carbon adsorption, bioremediation, and chemical precipitation. Each method has potential drawbacks, such as the production of undesirable by-products, high costs, energy requirements, and the need for regeneration or replacement. The choice of technique depends on factors like MBT concentration, water characteristics, and regulatory considerations. Adsorption is a widely known and low-cost method of water purification. It is particularly effective in treating some of the contaminants that are harmful to the environment and the public.^[6] Activated carbon (AC) provides an excellent adsorbent with a high surface area capacity for trapping (adsorbing) pharmaceuticals and pesticides in water.^[7]

Among a large variety of waste materials, grape marc, an agricultural waste product initially rich in carbon, can be recycled. As a suitable precursor for the preparation of activated carbon.^[8] This product was the material selected as an adsorbent chemically treated with phosphoric acid.^[9] This type of waste usually requires chemical or physical treatment to improve its adsorption capacity and eliminate the organic pollutants. Sorption processes, including reverse osmosis, electrodialysis, precipitation, and adsorption techniques, have often been developed to improve the adsorption capacity of this type of wastewater.^[7]

In this paper, using the Langmuir and Freundlich isotherm models in their linear and non-linear forms, we have estimated the adsorption processes. To develop a comparative study of the adsorption of the organic pollutant (MBT) on activated carbon. The identification of the best-fit adsorption isotherm using the linear regression method is a widely used technique. The linear regression method is used to evaluate the model parameters and estimate the adsorption efficiency. Depending on how the isotherm equation is linearized, however, the distribution of the error changes in either the worst or the best directions.^[10–12] The non-linear regression method is used by several researchers to determine the adsorption isotherm. It consists of minimizing the distribution of errors between the experimental data and the predicted isotherm. A range of error functions are designed to evaluate isothermal data. The most common error functions are the coefficient of determination R^2 , the sum of squared errors (SSE), the average percentage error (APE), the Chi-square (χ^2), and the root mean square error (RMSE).^[13,14]

2. Materials and methodology

2.1. Chemicals and materials

All the chemicals used in the experimental study were of analytical grade. 2-Mercaptobenzothiazole MBT (97% purity), phosphoric acid H_3PO_4 (85% purity), Hydrochloric acid

HCl (37% purity), Sodium hydroxide NaOH (98% purity) were provided by Sigma-Aldrich, CHEMIE GmbH, a Products of China. Some of the characteristics of MBT are illustrated in Table 1.

2.2. Adsorbent preparation

For the preparation of activated carbon, we chose the agricultural waste “grape marc” noted as GM, collected in the Sidi Ali-Mostaganem region (northwest Algeria). The raw material was successively washed with distilled water and dried at 105 °C overnight before being ground to reduce the grain size. Finally, the ground particles were sieved to obtain a grain size of less than 250 μm . 40 g of the powder obtained is brought into contact with 200 mL of (40%) m/m phosphoric acid under heating at 170 °C for 3 h to obtain GM- H_3PO_4 -170. After filtration and drying, the material undergoes pyrolysis in a muffle furnace at 650 °C for 2 h at a rate of 10 °C min^{-1} . Finally, it is rinsed with a 0.1 N solution of hydrogen chloride, followed by successive washings with hot distilled water until neutralization. The charcoal obtained is then dried overnight in an oven at 110 °C. The resultant activated carbon was labeled as GMAC-650.

2.3. Characterization

The absorbance of the sample was detected using a UV-Visible spectrophotometer (Shimadzu UV-1280) equipped with quartz cells (optical length = 1.0 cm), for a scan interval between 190 and 600 nm. A Shimadzu IR-Prestige 21 spectrometer was used to record the transmission mode FTIR spectra of the three materials (GM, GM- H_3PO_4 -170, and GMAC-650) in the wave-number range from 400 to 4000 cm^{-1} with a resolution of 4 cm^{-1} . Using the KBr pellet technique. XRD analysis for the GMAC-650 was carried out using an X-ray diffractometer (Miniflex-600 in Tokyo, Japan). Adsorbent GMAC-650 specific surface area, pore volume, and pore diameter were determined through the Brunauer–Emmett–Teller (BET) method at 77 K (ASAP 2020 Micrometrics instrument), while pore size distribution was determined by the Barrett–Joyner–Halenda (BJH) method. Therefore, to determine the specific surface area and porosity of GMAC-650 after adsorption, the following relationships apply:^[15–17]

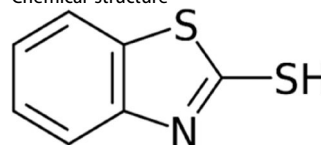
$$S_{\text{BET}} = Q_m \times \sigma \times \mathcal{N}, \quad (1)$$

$$\varepsilon = \frac{V_p}{V_t} \times 100 = \left(\frac{\left(\frac{m_{\text{MBT}}}{\rho_{\text{MBT}}} \right)}{\left(\frac{m_{\text{MBT}}}{\rho_{\text{MBT}}} + \frac{m_{\text{GMAC-650}}}{\rho_{\text{GMAC-650}}} \right)} \right) \times 100, \quad (2)$$

Table 1. Chemical structure and characteristics of 2-Mercaptobenzothiazole.

Chemical formula	$C_7H_5NS_2$
Molecular weight	167.25 g mol^{-1}
Max. wave length (λ_{max})	320 nm
Color	Yellow
pH	6.3

Chemical structure



where \mathcal{N} is the number of Avogadro, σ is the area occupied by an MBT molecule (39.76 \AA^2), Q_m is the amount of MBT needed to saturate a monolayer, m_{MBT} and $m_{\text{GMAC-650}}$ are the mass of MBT and GMAC-650, and ρ_{MBT} and $\rho_{\text{GMAC-650}}$ are the density of MBT and GMAC-650, respectively.

The point of zero charge (pH_{pzc}) was determined according to a protocol based on previous work.^[18,19] The point of zero charge (pH_{pzc}) is a fundamental parameter for the adsorption processes; the surface of the activated carbon can acquire a positive or negative charge depending on the pH of the medium. When the pH of the solution is lower than the pH_{pzc} of the carbon ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$), the latter has a basic behavior that favors the adsorption of anionic species. On the other hand, if the pH of the medium is higher than the carbon's pH_{pzc} ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$), the activated carbon surface has a negative charge, which favors the adsorption of cationic species.^[20]

2.4. Adsorption experiments

Different factors, including adsorbent dosage, contact time, pH levels, particle size, and temperature, influence the adsorption of organic pollutant.^[21] The efficiency of the adsorption process of the synthesized material was tested for the removal of MBT in water and in a basic solution.^[22] Adsorbent dosage, contact time range, pH, and temperature on the adsorptive removal of MBT onto the prepared activated carbon were exploited in this study. In general, a desired quantity of adsorbent was added to 25 mL of MBT solution with a certain concentration in 50 mL closed Erlenmeyer flasks. The resulting suspension was then agitated at a speed of 600 rpm until equilibrium had been established (Q_e (mg g^{-1}) (Eq. 3). For each adsorption experiment carried out using a thermostatic bath process, at the end of equilibrium, the suspension is centrifuged at 8000 rpm, and the supernatant is analyzed using a UV-Visible spectrophotometer. The quantity adsorbed is determined by the difference between the initial and final concentrations.

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_{\text{eq}}) V}{m} \quad (3)$$

C_0 and C_{eq} are the initial and equilibrium pollutant concentrations (mg L^{-1}), respectively, V is the volume of the liquid phase (mL), and m is the mass of the activated carbon sample (mg).

The percentage of MBT removal ($R\%$) was calculated using the following relationship:

$$R\% = ((C_i - C_t)/C_i) \times 100, \quad (4)$$

where C_i (mg L^{-1}) is the initial concentration of the MBT solution, and C_t (mg L^{-1}) is the concentration of the MBT solution at the adsorption equilibrium at time t .

Thermodynamic parameters such as enthalpy (ΔH), standard free energy (ΔG), and entropy (ΔS) can be obtained graphically using equilibrium constants that change with temperature from the Van't Hoff equation, and the variation of the distribution coefficient (k_d) according to the temperature allows us to estimate the values of these parameters based on the following equations:^[23]

$$\ln k_d = (-\Delta H^0/RT) + (\Delta S^0/R), \quad (5)$$

$$K_d = Q_e/C_{\text{eq}}, \quad (6)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = -RT \ln K_d. \quad (7)$$

The kinetics of adsorption of 2-mercaptobenzothiazole (MBT) were studied by applying three kinetic models: pseudo-first-order (8), pseudo-second-order (9, 16, 18, 24¹) and the intraparticle diffusion model (10).^[25]

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \left(\frac{k_1 t}{2.303} \right), \quad (8)$$

$$\frac{t}{Q_t} = \left(\frac{1}{k_2 Q_e^2} \right) + \frac{t}{Q_e}, \quad (9)$$

$$Q_t = K_{\text{int}} t^{0.5} + C \quad (10)$$

Where Q_e and Q_t (mg g^{-1}) are the amounts of pollutant adsorbed at equilibrium and at time t (min), respectively, k_1 (min^{-1}) is the pseudo-first-order adsorption rate constant, t (min) is the contact time, k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) is the rate constant of the second-order equation, k_{int} ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0.5}$) is the intraparticle diffusion rate constant, and C (mg g^{-1}) is a constant related to the thickness of the boundary layer.

The desorption of GMAC-650 was studied to assess its regeneration and recycling capacity. After adsorption, GMAC-650 was used for desorption at 45°C for 120 min with stirring. This adsorption-desorption procedure was repeated with the best eluent until the activated carbon was saturated. The percentage of MBT desorbed was determined as follows:^[26,27]

$$\text{Desorption (\%)} = \frac{\text{masse desorbed}}{\text{masse adsorbed}} \times 100. \quad (11)$$

2.5. Linear and non-linear Langmuir and Freundlich isotherms

To find a suitable model that can be used for design purposes, the isotherm data were investigated using two of the most frequently used equilibrium models, the Langmuir and Freundlich isotherms. The first implies that adsorption takes place on homogeneous, specific sites within the adsorbent, with no lateral interaction between the adsorbed molecules,^[28,29] and the second isotherm is based on multilayer adsorption on the heterogeneous surface.^[29,30] Models were tailored to the experimental data to illustrate the adsorption of 2-mercaptobenzothiazole at the solid-liquid interface. Table 2 lists the linear and non-linear isotherm models used in this study.

Table 2. Linear and non-linear form of the Langmuir and Freundlich isotherms.

Isotherm	Non-linear	Linear	Plot
Langmuir-I	$Q_e = \frac{K_L b C_{\text{eq}}}{1 + K_L C_{\text{eq}}}$	$C_{\text{eq}}/Q_e = C_{\text{eq}} \left(\frac{1}{b} + \frac{1}{bK_L} \right)$	$C_{\text{eq}}/Q_e = f(C_{\text{eq}})$
Langmuir-II		$1/Q_e = \frac{1}{b} + \frac{1}{bK_L C_{\text{eq}}}$	$1/Q_e = f\left(\frac{1}{C_{\text{eq}}}\right)$
Langmuir-III		$Q_e = b - \frac{1}{K_L} \frac{Q_e}{C_{\text{eq}}}$	$Q_e = f\left(\frac{Q_e}{C_{\text{eq}}}\right)$
Freundlich	$Q_e = K_f C_{\text{eq}}^{\frac{1}{n}}$	$\ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_{\text{eq}}$	$\ln Q_e = f(\ln C_{\text{eq}})$

2.6. Error functions analysis

Several error functions are used to assess the validity of mathematical (theoretical) adsorption models with experimental results. In this context, we have chosen three types of error functions from among the most frequently used in the literature. Such as Chi-square (χ^2), Root mean square error (RMSE), and the sum of squared deviations (SSE). Assuming that the model data are similar to the actual experimental data, χ^2 will be a small number, if they are not similar, χ^2 will be a large number, and the smaller the RMSE value, the better the curve fit. Generally, the lower the error function values, the better the fit between the experimental data and the calculated data, and the better the convergence of the model becomes favorable. Their functions are listed below:^[31]

$$\text{SSE} = \sum (Q_{e(\text{cal})} - Q_{e(\text{exp})})_i^2, \quad (12)$$

$$\text{chi-squared statistic} = \chi^2 = \sum \frac{(Q_{e(\text{exp})} - Q_{e(\text{cal})})^2}{Q_{e(\text{cal})}}, \quad (13)$$

$$\text{RMSE} = \sqrt{\left(\frac{1}{N} - 2\right) \times \sum_1^N (Q_{e(\text{exp})} - Q_{e(\text{cal})})^2}. \quad (14)$$

N is the number of observations in the experimental data.

Another parameter was used to assess the validity of the theoretical isotherms. The correlation coefficient R^2 . It is quite clear that the lower the error values, the better the model describes the experimental adsorption results. The greater the agreement between experimental data and the calculation data, the more the model converges and becomes favorable.

3. Results and discussion

3.1. FTIR spectrum study

The FTIR spectra of the three materials, GM, GM-H₃PO₄-170, and GMAC-650, are grouped in Figure 1. Analysis of the GMAC-650 spectrum shows a broad band between 3600 and 3200 cm⁻¹, corresponding to the elongation vibrations of the O-H hydroxyl groups (from carboxyl, phenols, or alcohols) and adsorbed water. This also corresponds to the O-H elongation vibrations of cellulose, pectin, and lignin. The bands at 2888 and 2850 cm⁻¹ can be attributed to the

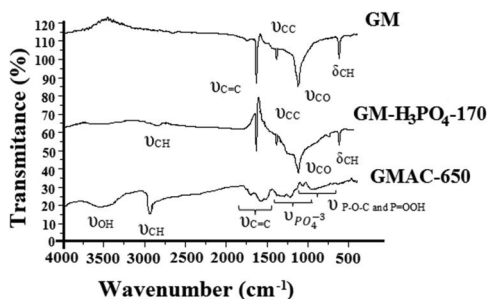


Figure 1. FTIR spectra of GM, GM-H₃PO₄-170 and GMAC-650.

symmetric stretching vibrations of the methyl group of an alkane,^[32] which are undetectable for GM. The bands detected between 1650 and 1430 cm⁻¹ are attributed to the C=C stretching vibrations of an aromatic ring.^[33,34] The bands observed between 1350 and 900 cm⁻¹ are due to the phosphate groups. The multiple bands located between 1270 and 1060 cm⁻¹ are attributed to the stretching vibration mode of the P=O group due to the hydrogen linked by phosphates or polyphosphates and to the O-C stretching vibration of the P-O-C and P=OOH bonds.^[34] The two spectra, GM and GM-H₃PO₄-170, show a band around 1116 cm⁻¹, which is attributed to the elongation vibration of the C-O bond (of carboxylic acid and/or alcohol). A low-intensity band at 1386 cm⁻¹ is attributed to the stretching vibration of the C-C bond of an alkane for GM and GM-H₃PO₄-170. A peak is observed at 620 cm⁻¹ which corresponds to the deformation vibration of C-H. A weak peak at 745 cm⁻¹ corresponds to the phosphoric element in the GM-H₃PO₄-170 spectrum, which is undetectable for GMAC-650.^[33,34]

3.2. Powder X-ray diffraction study

X-ray diffraction analysis (XRD) was performed to determine the crystallinity or amorphous nature. Figure 2 presents the X-ray diffraction pattern (XRD) of GMAC-650. The diffraction angle (2θ) was varied from 10° to 90°. A peak at 26.44° was characteristic of the graphite crystallite of GMAC-650.^[33, 35] The appearance of a broad diffraction background and the absence of a clear peak reveals an essentially amorphous structure.^[8]

3.3. The N₂ adsorption-desorption isotherm

Figure 3 illustrates the adsorption-desorption isotherms of N₂ at 77 K and the pore size distribution of GMAC-650 and GM. Open pores of different sizes and crevices scattered on the surface can increase the contact area, which is beneficial for the adsorption of pollutants. As can be seen in Figure 3, according to the IUPAC classification, the nitrogen adsorption-desorption isotherms of the prepared GMAC-650 and GM were type II.^[36] The large amount of nitrogen adsorbed on TSAC indicates its high porosity for GMAC-650.^[37] GM, on the other hand, demonstrated a non-porous surface morphology. The results of the texture and porosity

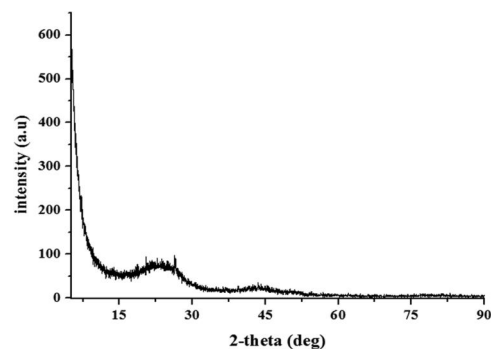


Figure 2. X-ray diffraction of the GMAC-650.

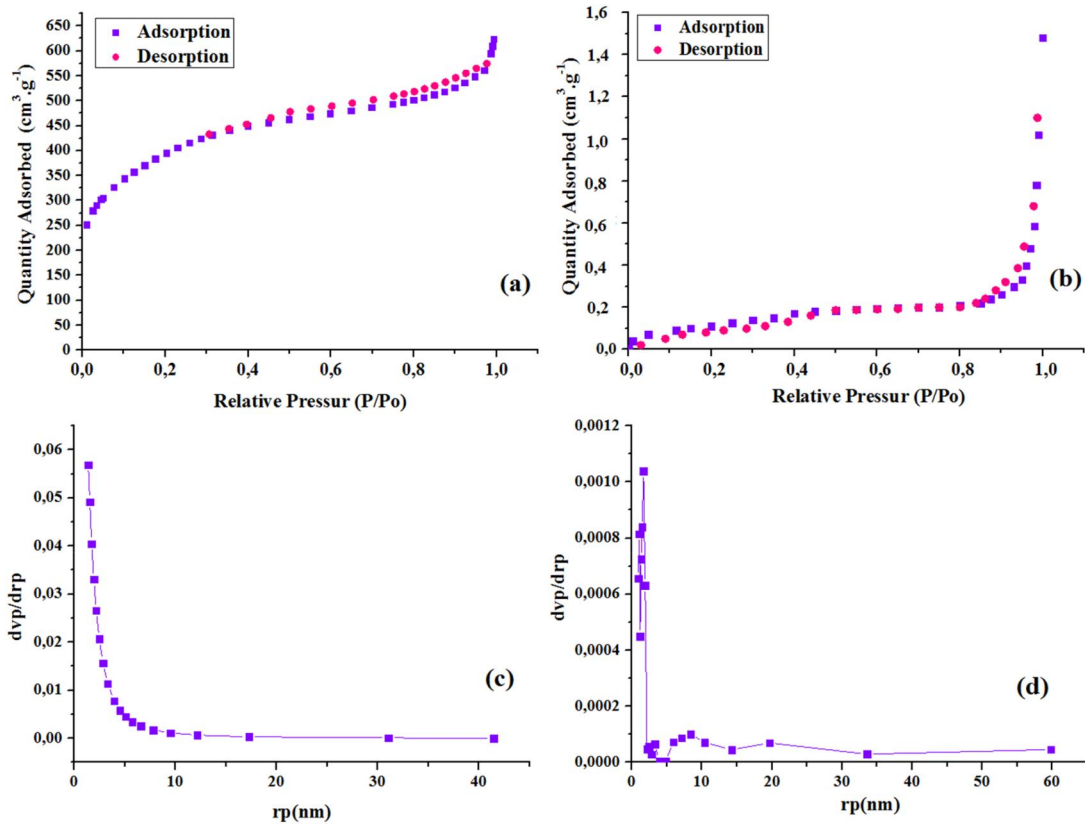


Figure 3. N₂ adsorption/desorption isotherm at 77 K for (a) GMAC-650 and (b) GM. Pore size distribution of (c) GMAC-650 and (d) GM.

Table 3. Surface area and pore characteristics of GMAC-650 and GM.

	Porosity properties				
	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V_t ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	V_{micro} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	V_{meso} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	d_p (nm)
GMAC-650	1346.17	0.830	0.043	0.787	5
GM	0.47	0.001	–	0.001	13.9

properties of GMAC-650 and GM are as follows: a specific surface area of 1346.17 and 0.47 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, a total pore volume of 0.830 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ and 0.001 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$, and a pore width of 5 and 13.9 nm, respectively. The pores of GMAC-650 and GM were mostly larger than 2 nm, indicating that both materials possess an abundance of mesopores. Table 3 summarizes the important results of this analysis.

The BET-BJH method is commonly used to measure the specific surface area and pore size distribution of activated carbon, but it cannot be measured on activated carbon after adsorption (pollutant-loaded). Indeed, BET analysis requires a step of processing the sample to remove impurities and possible traces of humidity. After calculation, we find the specific surface area of GMAC-650 after adsorption equal to 795.464 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ and a porosity of 44%. We notice a reduction in the specific surface area, which can be explained by the trapping of MBT molecules in the pores of GMAC-650 and consequently reduces the porosity.

3.4. Point of zero charge (pH_{pzc})

To determine the pH of the point of zero charges, 50 mL of a NaCl solution (0.01 M) is introduced into covered flasks;

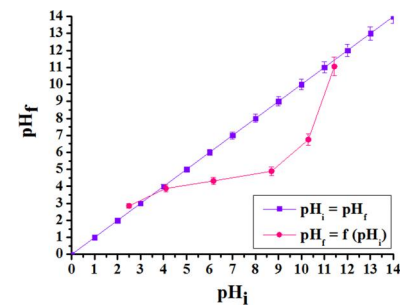


Figure 4. Point of zero charge (pH_{pzc}) of GMAC-650.

the pH is adjusted from 2 to 12 by adding sodium hydroxide or concentrated hydrochloric acid; and 0.15 g of activated carbon is then added to the NaCl solutions. After 48 h of stirring, the final pH is measured. The final pH is plotted against the initial pH. The pH that corresponds to the point of intersection with the line $\text{pH}_{\text{final}} = \text{pH}_{\text{initial}}$ is the pH_{pzc} of the carbon.^[38] The results are shown graphically in Figure 4. The pH_{pzc} value of GMAC-650 in this study is 3.9 ± 0.195 .

3.5. Adsorption study

3.5.1. Effect of contact time

The time required to reach the equilibrium state is called the equilibrium time, and the quantity of MBT adsorbed at equilibrium time reflects the maximum adsorption capacity of the adsorbent under these operating conditions.^[39] An amount of 25 mg of adsorbent was mixed with 25 mL of

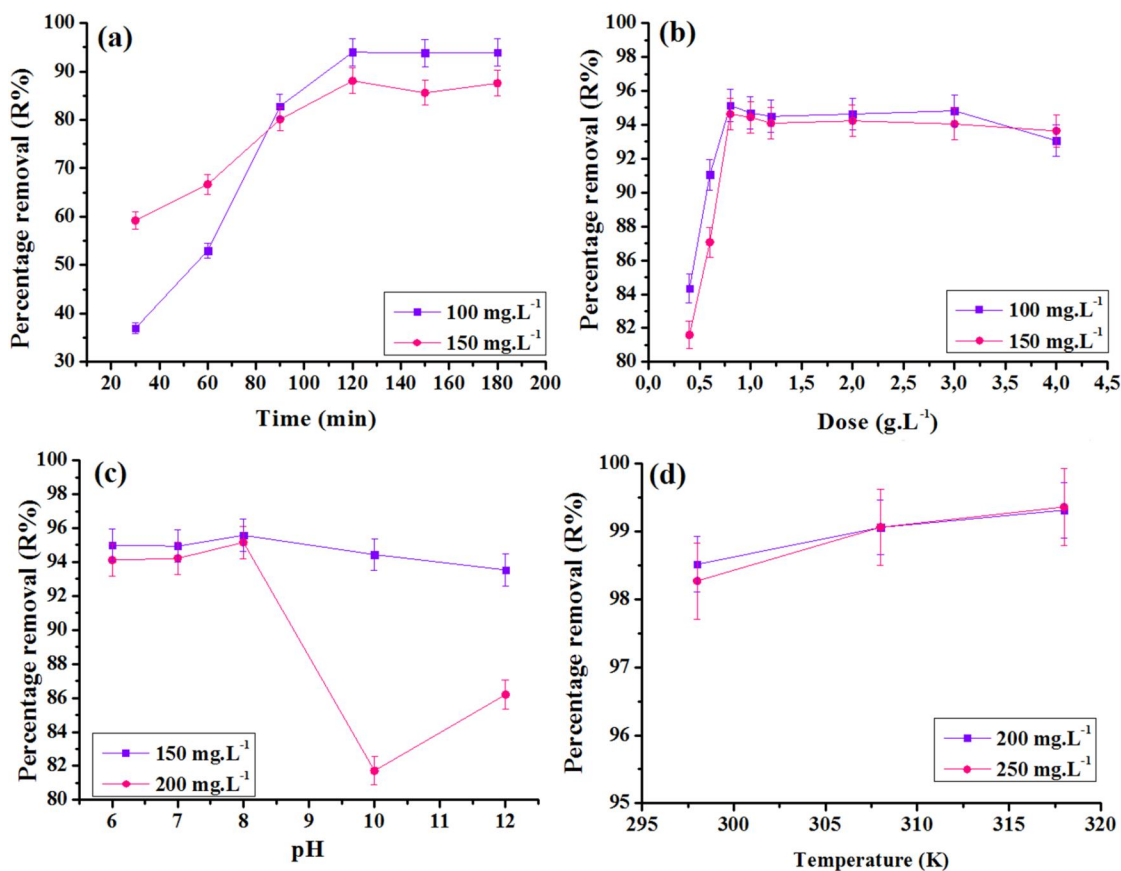


Figure 5. (a) Effect of contact time, (b) Effect of the dose, (c) Effect of the pH of solution and (d) Effect of the temperature on the adsorption of MBT by GMAC-650.

MBT solution with two initial concentrations of 100 and 150 mg L⁻¹. The resulting suspension was then magnetically stirred at a constant speed until equilibrium was reached. As a result, in Figure 5(a), the percentage of MBT removal ($R\%$) increased and remained almost unchanged after 120 min, indicating an equilibrium state.

3.5.2. Effect of adsorbent dose

The adsorbent quantities used are an important factor in estimating the total cost and the cost of recycling and reusing the adsorption system. The adsorption efficiency is expected to increase with increasing adsorbent dosage.^[40,41] The number of active sites and empty sites for adsorption increases when the adsorption dosage increases in the waste solution.

A 25 mL volume of the two solutions with concentrations of 100 and 150 mg L⁻¹ was mixed and stirred respectively with 0.01, 0.15, 0.02, 0.025, 0.03, 0.05, 0.075, and 0.1 g of the adsorbent, which signifies from 0.4 to 4 g L⁻¹, within a time range of 120 min. It is noticeable that increasing the initial concentration of activated carbon leads to an appreciable increase in the quantity adsorbed. This improvement can be justified by an increase in the number of adsorbed sites with the increase in mass. However, to achieve better adsorption, we cannot continue to raise the dose of adsorbent as cost becomes a limiting factor, which requires the determination of an optimum dosage for any adsorption process.^[27] The optimal charge of GMAC-650 particles is obtained at

0.02 ± 0.0001 g (0.8 g L⁻¹) as shown in Figure 5(b). Indeed, this quantity of adsorbent was sufficient to obtain almost complete adsorption of 100 and 150 mg L⁻¹ of MBT in solution.

3.5.3. Effect of solution pH

To check the effect of solution pH on MBT uptake by the activated carbon, experiments were conducted on suspensions of 20 mg of GMAC-650 in MBT solution with initial concentrations of 150 and 200 mg L⁻¹, for pH values in the range of 6 to 12. The suspensions were stirred at room temperature during the equilibrium time and then centrifuged. The results obtained (Figure 5c) showed a considerable influence of the pH value on the retention of MBT by the GMAC-650. It can be noted that for this system, increasing the pH of the solution results in better retention of MBT up to $\text{pH} = 8.0 \pm 0.195$, followed by a decrease. This is due to the different physicochemical properties of the two forms. Several authors have shown that the solubility of organic compounds increases considerably with pH.^[42,43] An increase in pH leads to a greater hydrophilic nature of organic compounds.^[43,44] On the other hand, acidic media are characterized by greater hydrophobicity. We can consequently conclude that the cationic form has better retention than the anionic form, which is confirmed above by the pH_{pzc} value ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$). The adsorbent surface is negatively charged, making it suitable for cation adsorption.^[20,38] And thus, a pH of 8.0 was selected for the next experiment.

3.5.4. Temperature effect

The temperature effect was studied on suspensions of GMAC-650 in MBT solutions with initial pesticide concentrations of 200 and 250 mg L⁻¹. The suspensions were stirred during the equilibrium time at three constant temperatures (25, 35, and 45 °C) and then centrifuged, and the residual concentrations were determined as above. As shown in Figure 5(d), for the substance under study, the elimination rate increased with increasing temperature. Consequently, we can state that the temperature stimulation of the adsorption reaction improved the adsorption capacities. However, the increased adsorption capacity of GMAC-650 was related to the activation of the sorbent surface and pore size enlargement with temperature.^[45]

In general, the use of GMAC-650 for the adsorption of MBT presented in this work is notably better than other adsorbents, as listed in Table 4. It is worthy to state that GMAC-650 is a potential material for the adsorption of MBT. The efficacy of this study in eliminating pollutants can be attributed to the high specific surface area of the synthesized material. This unique characteristic allowed for a substantial concentration of the pollutant to be removed, surpassing the performance of other adsorbents utilized in previous studies. The material's large surface area is a key factor in enhancing its ability to effectively capture and eliminate pollutants, making it more efficient compared to alternative adsorbents tested in earlier research.

3.5.5. Thermodynamic parameters

Figure 6 demonstrates the variation of the distribution coefficient as a function of temperature. The graph permits the calculation of the values of the thermodynamic parameters ΔH and ΔS , the results are summarized in Table 5. The MBT adsorption mechanism on activated carbon can be either monolayer physisorption or surface chemisorption.^[48] The free energy is negative, which indicates that the adsorption of MBT on GMAC-650 is spontaneous, whatever the temperature,^[49] and the adsorption is endothermic due to the positive value of ΔH .^[50] As a result, the process is favored by an increase in temperature through the activation of the adsorption sites. The positive value of ΔS suggests an increase in disorder at the solid-solution interface. The evolution of the values of these thermodynamic parameters indicates physisorption.^[51]

3.5.6. Adsorption kinetics

The kinetic parameters obtained for two different concentrations for three models at 298K are presented in Table 6. The MBT adsorption process follows the pseudo-second-order model with correlation coefficients $R^2 > 0.99$, and the

experimental adsorbed quantities $Q_{e(\text{exp})}$, were closer to the calculated quantities $Q_{e(\text{cal})}$. This model suggests that adsorption depends on the adsorbate-adsorbent couple, confirming the physisorption of MBT on GMAC-650 based on grape marc. These results are similar to the adsorption of MBT on various adsorbents.^[47] The intraparticle diffusion model was constructed by applying the experimental kinetic data of the adsorption of MBT on GMAC-650. The values of boundary layer thickness C were not zero, indicating that the intraparticle diffusion plots did not pass through the origin. These values suggest that intraparticle diffusion was not the only limiting step in the adsorption process and that three factors, including external surface adsorption, intraparticle diffusion, and adsorption equilibrium, could all be involved in influencing the adsorption process.^[52,53]

3.5.7. Adsorption isotherms

Though the adsorption process is in an equilibrium state, the adsorption isotherm reflects the distribution of adsorbate molecules between liquid and solid phases. A suitable model for design purposes can be selected using the various isotherm models and isotherm data. Adsorption isotherms are used to optimize the way the adsorbent interacts with the adsorbate. It provides details on the adsorption mechanism and the surface characteristics of adsorbents.^[54]

The adsorption isotherm for MBT at 45 °C GMAC-650 is illustrated in Figure 7 by coordinating the quantity of adsorption per gram of adsorbent Q_e (mg g⁻¹), in function of the concentration of residual solute in solution at equilibrium C_e (mg L⁻¹). The experimental isotherm obtained is of type L (Langmuir), indicating that when the initial concentration of MBT increases, the quantity adsorbed rises until a level indicating saturation of all the activated carbon sites.^[10] In this type of adsorption, the forces of attraction between the adsorbed molecules are weak.

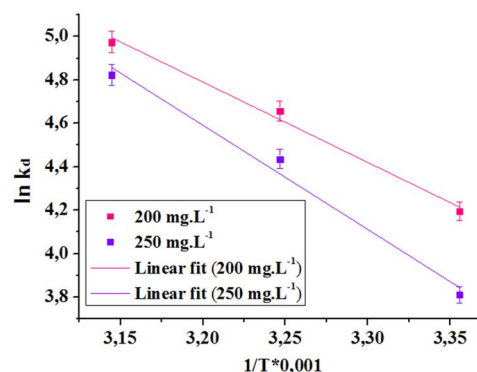


Figure 6. Variation of $\ln K_d$ in function of $(1/T) * 0.001$ for the adsorption of MBT by GMAC-650.

Table 4. Comparison of adsorption efficiency toward MBT using various adsorbents.

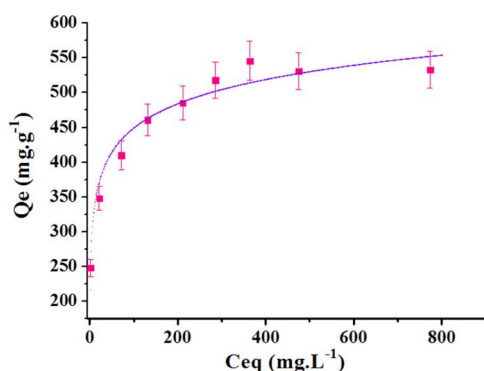
Adsorbents	Initial concentration (mg L ⁻¹)	Masse of adsorbent (g L ⁻¹)	Time (min)	Removal percentage	References
Activated carbon (AC)	20	0.5	20	99.99%	[46]
Bentonite (BN)	20	0.5	5	46%	[46]
Organo-bentonite (GZ-O-Ben)	10	0.25	60	32.5%	[47]
Activated carbon (GMAC-650)	100	0.8	120	95.13%	This study
	150			94.63%	

Table 5. Thermodynamic parameters.

Type of carbon	Concentration (mg L ⁻¹)	Equations	ΔG (kJ mol ⁻¹)			ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔS (kJ mol ⁻¹)
Activated carbon based on grape Marc	200	$y = -3.7x + 16.63$ $R^2 = 0.9922$	298	308	318	0.030	0.138
	250	$y = 4.8004x + 19.953$ $R^2 = 0.9867$	-10.39	-11.92	-13.15	0.04	0.165
			-9.45	-11.35	-12.74		

Table 6. Kinetic parameters for the adsorption of MBT onto GMAC-650.

	C_o (mg L ⁻¹)	200		250	
		$Q_{e(exp)}$ (mg g ⁻¹)	249.470	310.621	
Pseudo 1st order	$Q_{e(cal)}$ (mg g ⁻¹)	77.00	197.242		
	K_1 (min ⁻¹)	0.0258	0.0363		
	R^2	0.9268	0.8999		
	χ^2	36.79	84.10		
	SSE	9145.03	26040.38		
Pseudo 2nd order	RMSE	47.81	80.69		
	$Q_{e(cal)}$ (mg g ⁻¹)	256.41	322.58		
	K_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0.00088	0.00045		
	R^2	0.9984	0.996		
	χ^2	26.49	70.07		
Diffusion intraparticle	SSE	6334.65	20974.65		
	RMSE	39.80	72.41		
	K_{int}	10.238	14.475		
	C	156.37	164.83		
	R^2	0.9775	0.9693		

**Figure 7.** Adsorption isotherm of MBT on GMAC-650.

3.5.8. Adsorption mechanism

The adsorption process is a complex phenomenon influenced by various parameters, which are intricately tied to both the nature of the adsorbent and the adsorbate. In the context of adsorption involving MBT, it is essential to consider the unique structure of this organic compound. MBT contains nitrogen and sulfur atoms, which serve as active sites for potential interactions with adsorbents. It is in its ion form alone in an alkaline solution.^[55] Additionally, the positive ΔH values suggest that elevated energies are required for increased adsorption at higher temperatures. Consequently, the negative ΔG values, decreasing with rising temperature, signify more effective adsorption. The positive entropy values, attributed to the entropy gain associated with hydrophobic interactions, indicate that the process occurs spontaneously in an aqueous medium. This insight into thermodynamic parameters provides valuable information about the energy changes and spontaneity of the adsorption process under different conditions.^[27, 56,57]

Furthermore, these results confirm that the interactions between MBT and GMAC-650 are primarily physical. The surface of GMAC-650 is functionalized with hydroxyl

groups, facilitating the formation of hydrogen bonds. Additionally, its ionic structure introduces electric fields into the pores. Therefore, the adsorption of MBT on GMAC-650 can occur through various mechanisms, including hydrogen bonding between MBT and the GMAC-650 surface, electrostatic interactions involving sulfur, nitrogen, and carbon position α of MBT with the GMAC-650 surface, and hydrophobic interactions leading to entropy gain, making the process favorable.

3.5.9. Desorption and regeneration

Desorption is an important step in the adsorption process. The regeneration and reuse of adsorbents are known to be important parameters from an economic point of view.^[58] Solvents were used to desorb the MBT adsorbed on GMAC-650 (Figure 8a).

The 10% water desorption rate suggests that MBT has a low water affinity. It is a poor regeneration in this instance because the desorption process indicates the nature of the adsorbate-adsorbent interaction and the potential for adsorbent regeneration.^[27, 59] Ethanol exhibited the highest desorption rate, at 70.89%. This desorption rate can be explained by the fact that hydrophobic interactions allow the -OH function of ethanol to replace the adsorbed MBT.^[59]

Desorbent ethanol produced six adsorption-desorption cycles (Figure 8b). As the number of adsorption-desorption cycles expands, a portion of the adsorption sites become permanently occupied by ethanol molecules, explaining why the quantity of MBT adsorbed declines linearly until the fifth cycle, after which it is practically constant.

3.6. Linear and non-linear Langmuir and Freundlich isotherms

3.6.1. Linear method

To identify the appropriate isotherm, treated by the linear method, to describe the adsorption system of MBT by GMAC-650, we apply the above error functions to the experimental and calculated Q_e values. The obtained results are illustrated in Table 7^[60] and Figure 9. The statistical studies reject various isotherm models as candidates for an accurate description of MBT adsorption onto GMAC-650.

From the results, we conclude that the two models, Langmuir I ($R^2 = 0.998$) and Freundlich ($R^2 = 0.981$) have the highest coefficient of determination ($R^2 > 0.98$); on the contrary, we note that the Freundlich model has the lowest values for the various error functions such as χ^2 , SSE, and RMSE. For the other model, the high values of the error functions indicated that the Langmuir I isotherm failed to

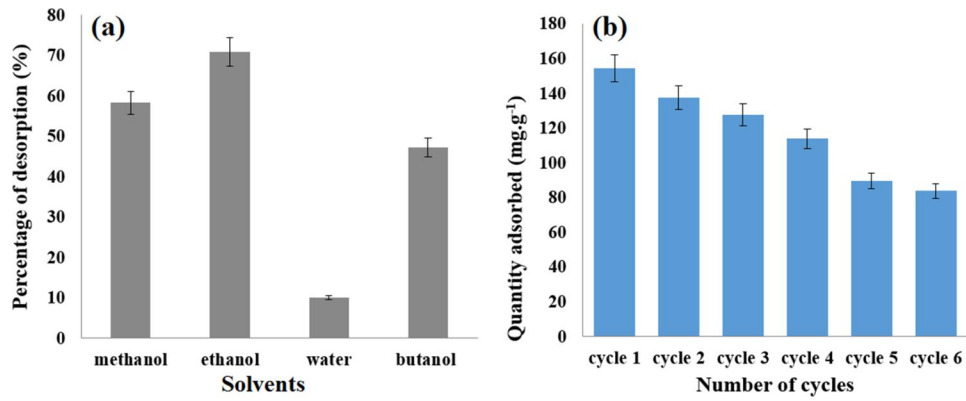


Figure 8. (a) Percentage of desorption of MBT from activated carbon with different solvents. (b) Adsorption quantity of MBT for different cycles.

Table 7. Values of the parameters and error functions of the isotherms obtained for the linear regression.

Linear regression	Langmuir model					
	Langmuir I parameters			Errors		
	b	K_L	R^2	χ^2	SSE	RMSE
	555.556	0.067	0.998	885.43	46492.35	81.50
	Langmuir II parameters			Errors		
	b	K_L	R^2	χ^2	SSE	RMSE
	476.190	0.778	0.796	59.05	27397.37	62.56
	Langmuir III parameters			Errors		
	b	K_L	R^2	χ^2	SSE	RMSE
	486.060	0.725	0.604	55.79	26206.42	61.19
	Freundlich parameters			Errors		
	K_F	N	R^2	χ^2	SSE	RMSE
	237.674	7.593	0.981	5.30	2802.83	20.01

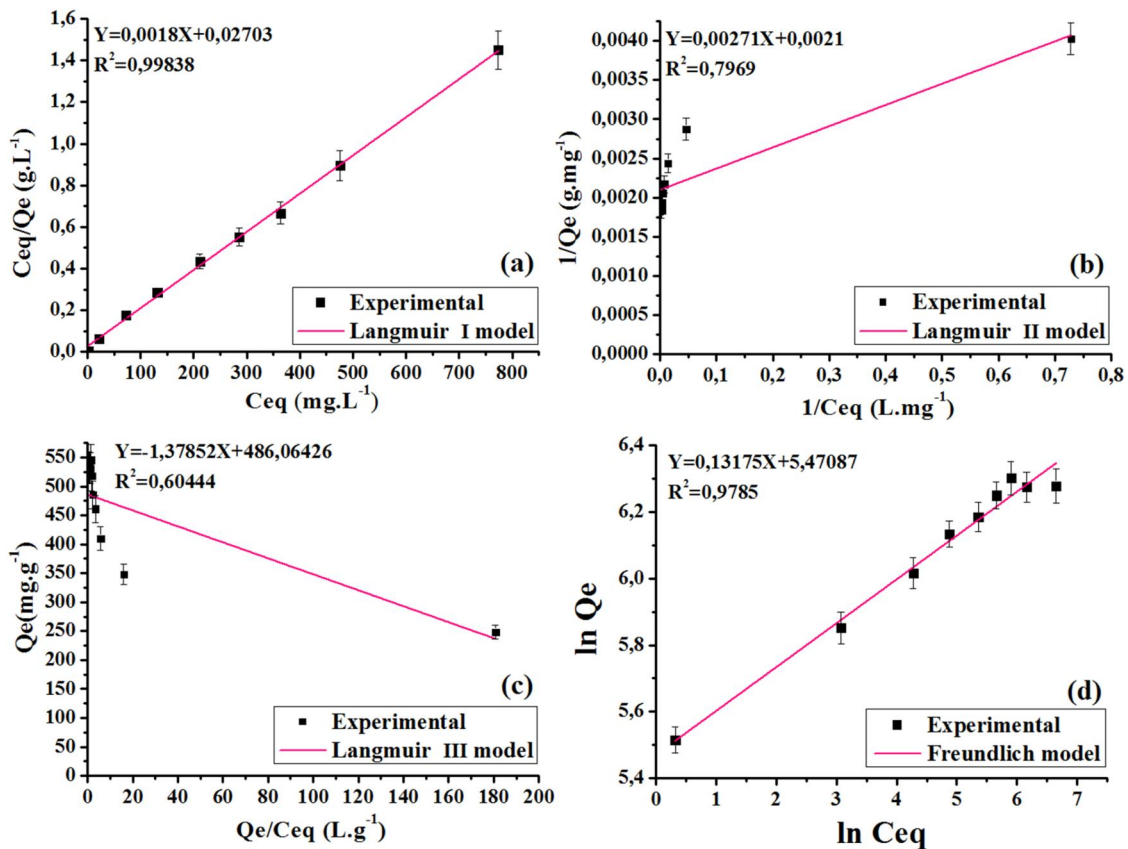
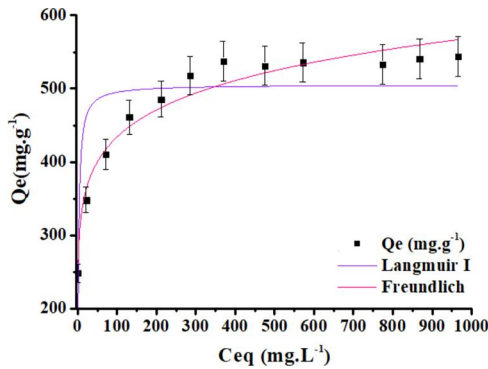


Figure 9. Linear Langmuir isotherm I (a), II (b), III (c) and Linear form of the Freundlich isotherm (d).

Table 8. Values of the parameters and error functions of the isotherms obtained for the non-linear regression.

Non-linear regression	Non-linear Langmuir parameters				Errors	
	b	K_L	R^2	χ^2	SSE	RMSE
	490.611	0.560	0.641	57.41	25492.14	60.35
Non-linear regression	Non-linear Freundlich parameters				Errors	
	K_F	n	R^2	χ^2	SSE	RMSE
	241.939	7.789	0.961	5.35	2765.49	19.88

**Figure 10.** Non-linear regressions of the Langmuir and Freundlich isotherm.

fit the experimental equilibrium data. From these values, we can say that the Freundlich model better represents the experimental data for MBT adsorption on our adsorbent.^[61]

3.6.2. Non-linear method

The error functions are used to determine the appropriate isotherm. The best-fit isotherm was chosen with consideration of the error equation values (χ^2 , SSE, RMSE, and R^2) based on the error functions that produced the lowest error distribution between the experimental and estimated amounts of lead adsorbed.

The parameter values of the isotherms, processed by the non-linear method, and the error functions obtained for the adsorption of MBT by activated carbon are grouped below in Table 8.^[60] The non-linear regression error functions of the Freundlich model are reduced as compared to those of Langmuir and with a higher coefficient of determination ($0.961 > 0.641$) and the lowest χ^2 , SSE, and RMSE values of 5.35, 2765.49, and 19.88, respectively. The smaller the error function the more agreement is achieved between the experimental data and the calculation data.^[61,62] The Freundlich model becomes favorable for modeling the adsorption of MBT by activated carbon, as shown in Figure 10.

3.6.3. Comparison between linear and non-linear Langmuir and Freundlich isotherm models for the adsorption of MBT by GMAC-650

- According to the linear Langmuir isotherm models, isotherm model type-I is the most favorable, with a coefficient of determination of 0.998.
- In comparison to the other non-linear models, the non-linear Langmuir isotherm model associated to MBT removal by GMAC-650 has the lowest coefficient of determination (0.641) and greatest error function values.

Table 9. Comparison between linear and non-linear Langmuir and Freundlich isotherm models.

	Models	R^2	χ^2	SSE	RMSE
Linear regressions	Langmuir I	0.998	885.43	46492.35	81.50
	Freundlich	0.981	5.30	2802.83	20.01
Non-linear regressions	Langmuir	0.641	57.41	25492.14	60.35
	Freundlich	0.961	5.35	2765.49	19.88

- For the linear Freundlich isotherm model, a coefficient of determination greater than 0.9 is achieved, as are the greatest and lowest function values.
- The coefficient of determination for the non-linear Freundlich isotherm model was equally greater than 0.9. We can see that the error function values are similar to those for linear regression.

Analyzing the results in Table 9 and comparing the experimental and projected adsorption isotherms of MBT according to the Freundlich and Langmuir models, it is clear that the Freundlich model accurately reflects the experimental data of MBT ion adsorption onto GMAC-650. Indeed, this model produces relatively high R^2 error values while producing the lowest other error values. It reveals the creation of a monomolecular covering of sites on the activated carbon's surface.^[63] In comparison to linear regression, the findings of this study suggest that nonlinear regression was the best strategy for obtaining isotherm parameters and selecting the optimum isotherm.^[64]

4. Conclusions

This study has explored the potential of activated carbon synthesized from grape marc as a suitable precursor for formulating an adsorbent for wastewater treatment, especially for the remediation of MBT (2-mercaptobenzothiazole).

Both FTIR and BET analysis, confirm how the chemical and thermal treatment facilitated the development of a well-developed porous adsorbent (GMAC-650) having selective surface sites, which were found to be favorable for improving the adsorption capacity. X-ray diffraction analysis (XRD) indicates the amorphous nature of GMAC-650.

The results showed that MBT could be eliminated by the adsorption process by varying the experimental parameters: equilibrium time, dose, pH, and temperature.

The percentage of MBT adsorption increased with increasing contact time and adsorbent mass. Similarly, the adsorption capacity of MBT increases with increasing initial solution concentration. A closer observation of the effect of temperature reveals that an increase in temperature favors the retention of MBT by GMAC-650.

According to the BET analysis, the specific surface area of our material is very high, which has facilitated a significant retention of MBT at elevated concentrations compared to other mentioned adsorbents. This implies that GMAC-650 is a superior adsorbent.

According to thermodynamic studies, the created system is both spontaneous and practical. Under a kinetics study, the adsorbate-adsorbent system can be better described by the intra-particle diffusion and pseudo-second-order model.

The adsorption mechanism confirms the thermodynamic parameters, indicating physisorption.

Ethanol was used in six adsorption-desorption cycles, leading to a linear decrease in MBT adsorption until stabilization in the fifth cycle, due to ethanol molecules occupying adsorption sites with increasing cycles.

The modeling of the two adsorption isotherms investigated, the Langmuir and Freundlich models, was examined based on the sum of deviations (SSE), the chi-square statistic (χ^2), the root mean square error (RMSE), and the correlation coefficients R^2 .

The simulation curves for the adsorption isotherms of MBT on GMAC-650 allow us to conclude that, in the concentration range used, there is a good correlation between the experimental data and the Freundlich model. This indicates the formation of a monomolecular covering of sites on the surface of the activated carbon.

In perspective, it is desirable to use other models to compare the linear and non-linear methods of this substance.

Disclosure statement

No potential conflict of interest was reported by the authors.

ORCID

Kawther Nesrine Benkhemkhem  <http://orcid.org/0009-0005-7640-0259>

Sarra Bourahla  <http://orcid.org/0000-0001-9557-4610>

Hanane Belayachi  <http://orcid.org/0009-0003-6942-1719>

Fadela Nemchi  <http://orcid.org/0009-0004-2807-7461>


References

- [1] Ponnuchamy, M.; Kapoor, A.; Senthil Kumar, P.; Vo, D.-V. N.; Balakrishnan, A.; Mariam Jacob, M.; Sivaraman, P. Sustainable Adsorbents for the Removal of Pesticides from Water: A Review. *Environ. Chem. Lett.* **2021**, *19*, 2425–2463. DOI: [10.1007/s10311-021-01183-1](https://doi.org/10.1007/s10311-021-01183-1).
- [2] Pereira, H. A.; Hernandez, P. R. T.; Netto, M. S.; Reske, G. D.; Vieceli, V.; Oliveira, L. F. S.; Dotto, G. L. Adsorbents for Glyphosate Removal in Contaminated Waters: A Review. *Environ. Chem. Lett.* **2021**, *19*, 1525–1543. DOI: [10.1007/s10311-020-01108-4](https://doi.org/10.1007/s10311-020-01108-4).
- [3] Zhu, Z.; Fan, W.; Liu, Z.; Yu, Y.; Dong, H.; Huo, P.; Yan, Y. Fabrication of the Metal-Free Biochar-Based Graphitic Carbon Nitride for Improved 2-Mercaptobenzothiazole Degradation Activity. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2018**, *358*, 284–293. DOI: [10.1016/j.jphotochem.2018.03.027](https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.03.027).
- [4] Luo, Y.; Lu, Z.; Jiang, Y.; Wang, D.; Yang, L.; Huo, P.; Da, Z.; Bai, X.; Xie, X.; Yang, P.; et al. Selective Photodegradation of 1-Methylimidazole-2-Thiol by the Magnetic and Dual Conductive Imprinted Photocatalysts Based on TiO₂/Fe₃O₄/MWCNTs. *Chem. Eng. J.* **2014**, *240*, 244–252. DOI: [10.1016/j.cej.2013.11.088](https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.11.088).
- [5] Saravanan, A.; Kumar, P. S.; Govarthanan, M.; George, C. S.; Vaishnavi, S.; Mouliswaran, B.; Kumar, S. P.; Jeevanantham, S.; Yaashikaa, P. R. Adsorption Characteristics of Magnetic Nanoparticles Coated Mixed Fungal Biomass for Toxic Cr(VI) Ions in Aquatic Environment. *Chemosphere* **2021**, *267*, 129226. DOI: [10.1016/j.chemosphere.2020.129226](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129226).
- [6] Al-Ghouti, M. A.; Da'ana, D. A. Guidelines for the Use and Interpretation of Adsorption Isotherm Models: A Review. *J. Hazard. Mater.* **2020**, *393*, 122383. DOI: [10.1016/j.jhazmat.2020.122383](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122383).
- [7] Marican, A.; Durán-Lara, E. F. A Review on Pesticide Removal through Different Processes. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* **2018**, *25*, 2051–2064. DOI: [10.1007/s11356-017-0796-2](https://doi.org/10.1007/s11356-017-0796-2).
- [8] Shamsuddin, M. S.; Yusoff, N. R. N.; Sulaiman, M. A. Synthesis and Characterization of Activated Carbon Produced from Kenaf Core Fiber Using H₃PO₄ Activation. *Procedia Chem.* **2016**, *19*, 558–565. DOI: [10.1016/j.proche.2016.03.053](https://doi.org/10.1016/j.proche.2016.03.053).
- [9] Yakout, S. M.; Sharaf El-Deen, G. Characterization of Activated Carbon Prepared by Phosphoric Acid Activation of Olive Stones. *Arab. J. Chem.* **2016**, *9*, S1155–S1162. DOI: [10.1016/j.arabjc.2011.12.002](https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2011.12.002).
- [10] Krobba, A.; Nibou, D.; Amokrane, S.; Mekatel, H. Adsorption of Copper (II) onto Molecular Sieves NaY. *Desalin. Water Treat.* **2012**, *37*, 31–37. DOI: [10.1080/19443994.2012.661250](https://doi.org/10.1080/19443994.2012.661250).
- [11] Aid, A.; Amokrane, S.; Nibou, D.; Mekatel, E.; Trari, M.; Hulea, V. Modeling Biosorption of Cr (VI) onto Ulva Compressa L. from Aqueous Solutions. *Water Sci. Technol.* **2018**, *77*, 60–69. DOI: [10.2166/wst.2017.509](https://doi.org/10.2166/wst.2017.509).
- [12] Blanchard, G.; Maunay, M.; Martin, G. Removal of heavy metals from Waters by Means of Natural Zeolites. *Water Res.* **1984**, *18*, 1501–1507. DOI: [10.1016/0043-1354\(84\)90124-6](https://doi.org/10.1016/0043-1354(84)90124-6).
- [13] Gunay, A. Application of Nonlinear Regression Analysis for Ammonium Exchange by Natural (Bigadic) Clinoptilolite. *J. Hazard. Mater.* **2007**, *148*, 708–713. DOI: [10.1016/j.jhazmat.2007.03.041](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.03.041).
- [14] Langmuir, I. The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids, Part 1. *Solids. J. Am. Chem. Soc.* **1916**, *38*, 2221–2295. DOI: [10.1021/ja02268a002](https://doi.org/10.1021/ja02268a002).
- [15] Kra, D. O.; Allou, N. B.; Atheba, P.; Drogui, P.; Trokourey, A. Preparation and Characterization of Activated Carbon Based on Wood (Acacia Auricleaformis, Côte D'Ivoire). *JEAS.* **2019**, *09*, 63–82. DOI: [10.4236/jeas.2019.92004](https://doi.org/10.4236/jeas.2019.92004).
- [16] Ouoba, S.; Cousin, B.; Cherblanc, F.; Kouliadiati, J.; Bénét, J. C. A Mechanical Method to Determine the Total Porosity of a Soil. *C. R. Mecanique* **2014**, *342*, 732–738. DOI: [10.1016/j.crme.2014.07.003](https://doi.org/10.1016/j.crme.2014.07.003).
- [17] Guillot, X.; Al-Mukhtar, M.; Bergaya, F.; Fleureau, J.-M. Porosity Assessments in a Clay Material. *C. R. Geosci.* **2002**, *334*, 105–109. DOI: [10.1016/S1631-0713\(02\)01705-4](https://doi.org/10.1016/S1631-0713(02)01705-4).
- [18] Nemchi, F.; Bestani, B.; Benderdouche, N.; Belhakem, M.; Duclaux, L. Enhancement of Ni²⁺ Removal Capacity of Activated Carbons Obtained from Mediterranean Ulva Lactuca and Systoceira Stricta Algal Species. *J. Environ. Chem. Eng.* **2017**, *5*, 2337–2345. DOI: [10.1016/j.jece.2017.03.027](https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.03.027).
- [19] Bao, Q.; Chen, L.; Tian, J.; Wang, J. Degradation of 2-Mercaptobenzothiazole in Aqueous Solution by Gamma Irradiation. *Radiat. Phys. Chem.* **2014**, *103*, 198–202. DOI: [10.1016/j.radphyschem.2014.06.001](https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2014.06.001).
- [20] Carvalho, J. T. T.; Milani, P. A.; Consonni, J. L.; Labuto, G.; Carrilho, E. N. V. M. Nanomodified Sugarcane Bagasse Biosorbent: Synthesis, Characterization, and Application for Cu (II) Removal from Aqueous Medium. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* **2021**, *28*, 24744–24755 DOI: [10.1007/s11356-020-11345-3](https://doi.org/10.1007/s11356-020-11345-3).
- [21] Trivedi, N. S.; Mandavgane, S. A. Fundamentals of 2, 4 Dichlorophenoxyacetic Acid Removal from Aqueous Solutions. *Sep. Purif. Rev.* **2018**, *47*, 337–354. DOI: [10.1080/15422119.2018](https://doi.org/10.1080/15422119.2018).
- [22] Boudechiche, N.; Yazid, H.; Trari, M.; Sadaoui, Z. Valorization of Crataegus Azarolus Stones for the Removal of Textile Anionic Dye by Central Composite Rotatable Design Using Cubic Model: Optimization, Isotherm, and Kinetic Studies. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* **2017**, *24*, 19609–19623. DOI: [10.1007/s11356-017-9606-0](https://doi.org/10.1007/s11356-017-9606-0).
- [23] Douinat, O.; Bestani, B.; Benderdouche, N.; Boucherdoud, A. Use of Olea europaea Leaves-Based Activated Carbon for Pollutant Removal from Liquid Effluents, *Desalin. DWT.* **2021**, *210*, 258–272. DOI: [10.5004/dwt.2021.2655](https://doi.org/10.5004/dwt.2021.2655).

- [24] Koolivand, A.; Badieli, A.; Arab, P.; Ziarani, G. M. Adsorptive Recovery of an Essential Rose Oil Component from Aqueous Solution by Nanoporous Carbon (CMK-3). *J. Iran. Chem. Soc.* **2016**, *13*, 1315–1324. DOI: [10.1007/s13738-016-0846-6](https://doi.org/10.1007/s13738-016-0846-6).
- [25] Ali, M. M. S.; Imam, D. M.; El-Nadi, Y. A. Vanadium(V) removal and Recovery by Adsorption onto Modified Activated Carbon Derived from Natural Hydroxyapatite. *J. Iran. Chem. Soc.* **2021**, *18*, 2771–2784. DOI: [10.1007/s13738-021-02227-7](https://doi.org/10.1007/s13738-021-02227-7).
- [26] Cherik, D.; Louhab, K. A Kinetics, Isotherms and Thermodynamic study of Diclofenac Adsorption Using Activated Carbon Prepared from Olive Stones. *J. Dispers. Sci. Technol.* **2018**, *39*, 814–825. DOI: [10.1080/01932691.2017.1395346](https://doi.org/10.1080/01932691.2017.1395346).
- [27] Bourahla, S.; Nemchi, F.; Belayachi, H.; Belayachi, A.; Harrats, C.; Belhakem, M. Removal of the AO7 Dye by Adsorption on Activated Carbon Based on Grape Marc: Equilibrium, Regeneration, and FTIR Spectroscopy. *J. Iran. Chem. Soc.* **2023**, *20*, 669–681. DOI: [10.1007/s13738-022-02705-6](https://doi.org/10.1007/s13738-022-02705-6).
- [28] Langmuir, I. The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica, and Platinum. *J. Am. Chem. Soc.* **1918**, *40*, 1361–1403. DOI: [10.1021/ja02242a004](https://doi.org/10.1021/ja02242a004).
- [29] Nemchi, F.; Bestani, B.; Benderdouche, N.; Belhakem, M.; de Minorval, L. C. Adsorption of Supranol Yellow 4GL from Aqueous Solution onto Activated Carbons Prepared from Seawater Algae. *Adsorpt. Sci. Technol.* **2012**, *30*, 81–95. DOI: [10.1260/0263-6174.30.1.81](https://doi.org/10.1260/0263-6174.30.1.81).
- [30] Berrazoum, A.; Marouf, R.; Ouadjenia, F.; Schott, J. Bioadsorption of a Reactive Dye from Aqueous Solution by Municipal Solid Waste. *Biotechnol. Rep. (Amst)* **2015**, *7*, 44–50. DOI: [10.1016/j.btre.2015.04.005](https://doi.org/10.1016/j.btre.2015.04.005).
- [31] Benderdouche, N.; Bestani, B.; Hamzaoui, M. The Use of Linear and Nonlinear Methods for Adsorption Isotherm Optimization of Basic Green 4-Dye onto Sawdust-Based Activated Carbon. *J. Mater. Environ. Sci.* **2018**, *9*, 1110–1118. DOI: [10.26872/jmes.2018.9.4.122](https://doi.org/10.26872/jmes.2018.9.4.122).
- [32] Nahil, M. A.; Williams, P. T. Pore Characteristics of Activated Carbons from the Phosphoric Acid Chemical Activation of Cotton Stalks. *Biomass Bioenergy* **2012**, *37*, 142–149. DOI: [10.1016/j.biombioe.2011.12.019](https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.12.019).
- [33] Li, Z.; Hou, B.; Xu, Y.; Wu, D.; Sun, Y. Hydrothermal Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Performance of Silica Modified Titanium Dioxide Nanoparticles. *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *288*, 149–154. DOI: [10.1016/j.jcis.2005.02.082](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.02.082).
- [34] Bourahla, S.; Harrats, C.; Belayachi, H.; Nemchi, F.; Belhakem, M. Grape Marc Activated Carbon/TiO₂ Hybrid Degradation of RB5 Azo Dye: FT-IR and UV-Visible Analysis. *Desalin. Water. Treat.* **2018**, *104*, 324–329. DOI: [10.5004/dwt.2018.21905](https://doi.org/10.5004/dwt.2018.21905).
- [35] Li, Y.; Zou, B.; Hu, C.; Cao, M. Nitrogen-Doped Porous Carbon Nanofiber Webs for Efficient CO₂ Capture and Conversion. *Carbon* **2016**, *99*, 79–89. DOI: [10.1016/j.carbon.2015.11.074](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.11.074).
- [36] Sing, K. S. W. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure Appl. Chem.* **1982**, *54*, 2201–2218. DOI: [10.1351/pac198557040603](https://doi.org/10.1351/pac198557040603).
- [37] Adebisi, G. A.; Chowdhury, Z. Z.; Alaba, P. A. Equilibrium, Kinetic, and Thermodynamic Studies of Lead Ion and Zinc Ion Adsorption from Aqueous Solution onto Activated Carbon Prepared from Palm Oil Mill Effluent. *J. Clean. Prod.* **2017**, *148*, 958–968. DOI: [10.1016/j.jclepro.2017.02.047](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.02.047).
- [38] Hassan, A. F.; Abdel-Mohsen, A. M.; Fouda, M. M. Comparative Study of Calcium Alginate, Activated Carbon, and Their Composite Beads on Methylene Blue Adsorption. *Carbohydr. Polym.* **2014**, *102*, 192–198. DOI: [10.1016/j.carbpol.2013.10.104](https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.10.104).
- [39] Yu, M.; Han, Y.; Li, J.; Wang, L. CO₂-Activated Porous Carbon Derived from Cattail Biomass for Removal of Malachite Green Dye and Application as Supercapacitors. *Chem. Eng. J.* **2017**, *317*, 493–502. DOI: [10.1016/j.cej.2017.02.105](https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.02.105).
- [40] Gupta, V. K.; Gupta, B.; Rastogi, A.; Agarwal, S.; Nayak, A. Pesticides Removal from Waste Water by Activated Carbon Prepared from Waste Rubber Tire. *Water Res.* **2011**, *45*, 4047–4055. DOI: [10.1016/j.watres.2011.05.016](https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.05.016).
- [41] Miguel, G. S.; Fowler, G. D.; Sollars, C. J. A Study of the Characteristics of Activated Carbons Produced by Steam and Carbon Dioxide Activation of Waste Tyre Rubber. *Carbon* **2003**, *41*, 1009–1016. DOI: [10.1016/S0008-6223\(02\)00449-9](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00449-9).
- [42] Bakir, A.; Rowland, S. J.; Thompson, R. C. Enhanced Desorption of Persistent Organic Pollutants from Microplastics under Simulated Physiological Conditions. *Environ. Pollut.* **2014**, *185*, 16–23. DOI: [10.1016/j.envpol.2013.10.007](https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.10.007).
- [43] Ashworth, D. J.; Alloway, B. J. Influence of Dissolved Organic Matter on the Solubility of Heavy Metals in Sewage-Sludge-Amended Soils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* **2008**, *39*, 538–550. DOI: [10.1080/00103620701826787](https://doi.org/10.1080/00103620701826787).
- [44] Fu, H.; Wei, C.; Qu, X.; Li, H.; Zhu, D. Strong Binding of Apolar Hydrophobic Organic Contaminants by Dissolved Black Carbon Released from Biochar: A Mechanism of Pseudomicelle Partition and Environmental Implications. *Environ. Pollut.* **2018**, *232*, 402–410. DOI: [10.1016/j.envpol.2017.09.053](https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.09.053).
- [45] Pathania, D.; Sharma, S.; Singh, P. Removal of Methylene Blue by Adsorption onto Activated Carbon Developed from Ficus carica Bast. *Arab. J. Chem.* **2017**, *10*, S1445–S1451. DOI: [10.1016/j.arabjc.2013.04.021](https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.04.021).
- [46] Bouziane, N.; Aloui, A.; Behloul, S. Kinetic Models of Aqueous 2-Mercaptobenzothiazole Adsorption on Local Clay and Activated Carbon. *Rev. Roum. Chim.* **2021**, 479–491. DOI: [10.33224/rrech.2021.66.6.01](https://doi.org/10.33224/rrech.2021.66.6.01).
- [47] Jing, P.; Hou, M.; Zhao, P.; Tang, X.; Wan, H. ; Adsorption of 2-Mercaptobenzothiazole from Aqueous Solution by Organo-Bentonite. *J. Environ. Sci. (China)* **2013**, *25*, 1139–1144. DOI: [10.1016/s1001-0742\(12\)60166-1](https://doi.org/10.1016/s1001-0742(12)60166-1).
- [48] Rahman, M. S.; Islam, M. R. Effects of pH on Isotherms Modeling for Cu (II) Ions Adsorption Using Maple Wood Sawdust. *Chem. Eng. J.* **2009**, *149*, 273–280. DOI: [10.1016/j.cej.2008.11.029](https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.11.029).
- [49] Chu, B. S.; Baharin, B. S.; Che Man, Y. B.; Quek, S. Y. Separation of Vitamin E from Palm Fatty Acid Distillate Using Silica: I Equilibrium of Batch Adsorption. *J. Food Eng.* **2004**, *62*, 97–103. DOI: [10.1016/S0260-8774\(03\)00196-1](https://doi.org/10.1016/S0260-8774(03)00196-1).
- [50] Qu, W.; Yuan, T.; Yin, G.; Xu, S.; Zhang, Q.; Su, H. Effect of Properties of Activated Carbon on Malachite Green Adsorption. *Fuel* **2019**, *249*, 45–53. DOI: [10.1016/j.fuel.2019.03.058](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.03.058).
- [51] Atif, M.; Haider, H. Z.; Bongiovanni, R.; Fayyaz, M.; Razaq, T.; Gul, S. Physisorption and Chemisorption Trends in Surface Modification of Carbon Black. *Surf. Interfaces* **2022**, *31*, 102080. DOI: [10.1016/j.surfin.2022.102080](https://doi.org/10.1016/j.surfin.2022.102080).
- [52] Sawasdee, S.; Suwanputa, S.; Seesaiya, C.; Sritotesporn, S.; Tosri, N.; Sawangsup, N.; Pumpikun, R.; Watcharabundit, P. Application of Agricultural Waste Activated Carbon Prepared from Sugar Cane Leaves for Methyl Orange Removal in Aqueous Solution. *Food Appl. Biosci. J.* **2020**, *8*, 1–18.
- [53] Tang, Y.; Zhao, Y.; Lin, T.; Li, Y.; Zhou, R.; Peng, Y. Adsorption Performance and Mechanism of Methylene Blue by H₃PO₄-Modified Corn Stalks. *J. Environ. Chem. Eng.* **2019**, *7*, 103398. DOI: [10.1016/j.jece.2019.103398](https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103398).
- [54] Unugul, T.; Nigiz, F. U. Preparation and Characterization an Active Carbon Adsorbent from Waste Mandarin Peel and Determination of Adsorption Behavior on Removal of Synthetic Dye Solutions. *Water. Air. Soil Pollut.* **2020**, *231*, 1–14. DOI: [10.1007/s11270-020-04903-5](https://doi.org/10.1007/s11270-020-04903-5).
- [55] Numata, Y.; Takahashi, K.; Liang, R.; Wakamatsu, T. Adsorption of 2-Mercaptobenzothiazole onto Pyrite. *Int. J. Miner. Process.* **1998**, *53*, 75–86. DOI: [10.1016/S0301-7516\(97\)00058-6](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(97)00058-6).
- [56] Wang, M.; Li, G.; Huang, L.; Xue, J.; Liu, Q.; Bao, N.; Huang, J. Study of Ciprofloxacin Adsorption and Regeneration of Activated Carbon Prepared from Enteromorpha Prolifera Impregnated with H₃PO₄ and Sodium Benzene Sulfonate.

- Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2017**, *139*, 36–42. DOI: [10.1016/j.ecoenv.2017.01](https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.01).
- [57] Belhamdi, B.; Merzougui, Z.; Laksaci, H.; Trari, M. The Removal and Adsorption Mechanisms of Free Amino Acid L-Tryptophan from Aqueous Solution by Biomass-Based Activated Carbon by H₃PO₄ Activation: Regeneration Study. *Phys. Chem. Earth* **2019**, *114*, 10279. DOI: [10.1016/j.pce.2019.07.004006](https://doi.org/10.1016/j.pce.2019.07.004006).
- [58] Belhamdi, B.; Merzougui, Z.; Trari, M.; Addoun, A. A Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Study of L-Phenylalanine Adsorption Using Activated Carbon Based on Agricultural Waste (Date Stones). *J. Appl. Res. Technol.* **2016**, *14*, 354–366. DOI: [10.1016/j.jart.2016.08004](https://doi.org/10.1016/j.jart.2016.08004).
- [59] Chern, J. M.; Wu, C. Y. Desorption of Dye from Activated Carbon Beds: Effects of Temperature, pH, and Alcohol. *Water Res.* **2001**, *35*, 4159–4165. DOI: [10.1016/S0043-1354\(01\)00127-0](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00127-0).
- [60] Djakmo, N.; Bettayab, K.; Bourahla, S. *Optimization of Adsorption Isotherms of 2-Mercaptobenzothiazole on Grape Poma-Based Activated Carbon by Linear and Nonlinear Methods*; Université de Mostaganem: Algeria, **2021**.
- [61] Okpara, O. G.; Ogbeide, O. M.; Ike, O. C.; Menechukwu, K. C.; Ejike, E. C. Optimum Isotherm by Linear and Nonlinear Regression Methods for Lead (II) Ions Adsorption from Aqueous Solutions Using Synthesized Coconut Shell-Activated Carbon (SCSAC). *Toxin Rev.* **2021**, *40*, 901–914. DOI: [10.1080/15569543.2020.1802596](https://doi.org/10.1080/15569543.2020.1802596).
- [62] Popovici, D. R.; Neagu, M.; Dutescu-Vasile, C. M.; Bombos, D.; Mihai, S.; Oprescu, E.-E. Adsorption of p-Nitrophenol onto Activated Carbon Prepared from Fir Sawdust: Isotherm Studies and Error Analysis. *Reac. Kinet. Mech. Cat.* **2021**, *133*, 483–500. DOI: [10.1007/s11144-021-01997-8](https://doi.org/10.1007/s11144-021-01997-8).
- [63] Benmessaoud, A.; Nibou, D.; Mekatel, E. H.; Amokrane, S. A Comparative Study of the Linear and Non-Linear Methods for Determination of the Optimum Equilibrium Isotherm for Adsorption of Pb²⁺ Ions onto Algerian Treated Clay. *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)* **2020**, *39*, 153–171. DOI: [10.30492/IJCCE.2019.35116](https://doi.org/10.30492/IJCCE.2019.35116).
- [64] Hamzaoui, M.; Bestani, B.; Benderdouche, N. Adsorption of Nylosan Red onto Grapes Cores-Based Activated Carbon. *Int. J. Sci. Res. Chem. Sci. (IJSRCS)* **2020**, *7*, 11–19.

Sonocatalytic degradation of 2-Mercaptobenzothiazole (MBT) in aqueous solution by a green catalyst Maghnite-H⁺

Kawther Nesrine Benkhemkhem , Sarra Bourahla* , Hanane Belayachi ,
Fadela Nemchi , Mostefa Belhakem 

Laboratoire de Structure, Elaboration et Application des Matériaux Moléculaires (SEA2M), Faculté des Sciences Exactes et de l'Informatique (FSEI), Université Abdelhamid Benbadis, Mostaganem, Algeria.

*Corresponding author: sarra.bourahla@univ-mosta.dz

Original Research

Received:
14 December 2023
Revised:
26 January 2024
Accepted:
03 April 2024
Published online:
17 May 2024

© The Author(s) 2024

Abstract:

The sonocatalytic activity of the particles of the green Maghnite-H⁺ sonocatalyst was tested by the degradation of 2-Mercaptobenzothiazole (MBT) under ultrasonic irradiation was performed in an ultrasonic bath with a frequency of 40 kHz, and an ultrasonic power of 120 W for 120 min at room temperature followed by UV-visible analysis. This study was accompanied by the application of a commercial catalyst approved in the literature, TiO₂-anatase. The catalysts used were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), Brunauer–Emmett–Teller (BET), and the band gap energy of Maghnite-H⁺ was determined by the Tauc method. Different experimental conditions, such as the dose of the catalyst, the initial concentration of MBT, and the addition of H₂O₂, were studied to determine their effects on sonocatalytic degradation. At a concentration of [MBT] = 10 mg.L⁻¹, the degradation rates of MBT after 120 min of sonocatalysis are 94.29% for Maghnite-H⁺ and 40.22% for TiO₂-anatase. The effect of the concentration of MBT is proportional to the rate of degradation. The addition of H₂O₂ (0.5 mol. L⁻¹) improved the efficiency of the degradation to 97% for the Maghnite-H⁺ and 87.85% for the TiO₂-anatase. For an initial MBT concentration of 10 mg.L⁻¹, the total organic carbon (TOC) measurement revealed that after 120 minutes, 82.79% and 28.54% mineralization was observed for US/Maghnite-H⁺ and US/TiO₂ systems, respectively.

Keywords: Sonocatalytic degradation; Maghnite-H⁺; TiO₂-anatase; 2-Mercaptobenzothiazole; UV-visible analysis

1. Introduction

With the rapid development of the chemical industry, environmental pollution by organic compounds remains a major concern, as the presence of these compounds and their increased concentration led to toxicity risks for aquatic organisms and humans [1–4]. Mercaptans, as a class of chemicals, have been widely applied in many areas [5, 6]. 2-Mercaptobenzothiazole (MBT) is a mercaptan and an important chemical additive involved in the synthesis of industrial products. It is widely used as a vulcanization accelerator in the rubber industry and also serves as a

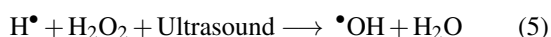
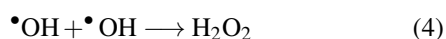
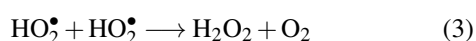
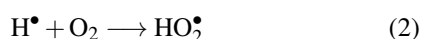
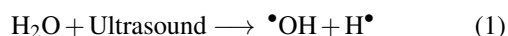
sensitive reagent for testing herbicides and cephalosporin synthesis intermediates [7]. Moreover, it should be noted that inhaling low concentrations of MBT causes nausea and headaches, as MBT has certain toxicity and is difficult to eliminate [8].

Over the last few decades, the removal of pollutants from the environment has been researched as an economically viable procedure. This is achieved by reducing contaminants through the use of semiconductors, sonocatalysts, and photocatalysts with advanced oxidation processes. Advanced oxidation processes (AOPs) are particularly efficient at degrading complex pollutants in water, outperforming

conventional methods in the treatment of resistant and toxic compounds. These processes rely on highly reactive species, enabling more advanced degradation than standard treatments [9].

However, this research concentrated on an advanced oxidation technique for degrading MBT in industrial effluent. Among various advanced oxidation processes, ultrasonic degradation is a promising technique which has been broadly used over the last two decades [10–12], proven due to its simple equipment, high efficiency, stable operation, safety, and no secondary pollution [13, 14].

The sonocatalytic degradation of organic pollutants can be described as an ultrasonic cavitation effect in an aqueous medium [15]. This leads to sonoluminescence, to the hot spot which induces the dissociation of the water molecule into a hydroxyl radical ($\bullet\text{OH}$) (Eq. 1-5) which is a powerful oxidant, responsible for the degradation and mineralization of organic compounds [16–18].



The sonocatalytic degradation of wastewater can be used in the presence of a sonocatalyst. In this study, we used a chemically modified clay, Maghnite- H^+ , as a green sonocatalyst.

The purpose of this research was to develop products that reduce the use of hazardous substances in line with the concept of green chemistry [19–21]. In addition, the availability of bentonite deposits in Algeria, particularly the Maghnia quarry (Hammam Boughrara), with reserves estimated at 1 million tonnes [22, 23].

Based on the literature, few works use Maghnite- H^+ as a green sonocatalyst for the degradation of organic pollutants. However, the application of Maghnite- H^+ particles for the sonocatalytic degradation process has not been considered so far.

In order to prove the catalytic efficiency of the decomposition of MBT using a natural source sonocatalyst: Maghnite- H^+ , a comparative study between the latter and TiO_2 -anatase was carried out.

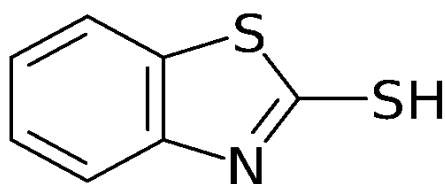


Figure 1. Topological structure of 2-Mercaptobenzothiazole.

2. Experimental

2.1 Materials

The nanoparticles of TiO_2 -anatase (99.7% purity) of size 25 nm and specific surface of $220 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, supplied by Sigma-Aldrich, were used. 2-Mercaptobenzothiazole was provided by Sigma-Aldrich, CHEMIE GmbH, a Product of China, with 97% purity. Aqueous solutions of MBT at various concentrations were prepared in a basic medium [24]. Other chemicals used are sulfuric acid (98%, Biochem Chemopharma) and hydrogen peroxide (34.5–36.5%, Sigma-Aldrich). Table 1 shows some characteristics of MBT. Figure 1 shows the chemical structure of the pesticide.

2.2 Preparation of Maghnite- H^+

The montmorillonite was collected in Maghnia, western Algeria. Maghnite- H^+ was prepared as follows: 30 g of raw Maghnite was mixed with 120 ml of distilled water at room temperature. The suspension obtained is left under stirring for 30 min, after which 100 ml of a solution of H_2SO_4 (0.23 M) will be added. Stirring is maintained for 48 h. After filtration and washing, the activated Maghnite was dried at 105°C for 24 hours. Finally, grind, sieve, and store away from air and humidity [25].

2.3 Samples characterizations

FTIR spectra were determined using a Shimadzu IR-Prestige 21 spectrometer in the wavelength range of $400\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$ and a resolution of 4 cm^{-1} . The pellets were made from a mixture of sample and potassium bromide under pressure. Characterization by X-ray diffraction of the samples was carried out on a Miniflex-600 diffractometer in Tokyo, Japan. Textural characteristics were studied using N_2 adsorption-desorption analysis at 77 K on an ASAP 2020 Micrometrics instrument. The UV-vis DRS of the samples were recorded using a Shimadzu UV-2550 (Japan) spectrophotometer. A Shimadzu UV-1280 series spectrophotometer equipped with quartz cells (Optical length=1.0 cm) was used to detect the UV absorption of each sample. The scan range was 190~600 nm. For the determination of the band gap of Maghnite- H^+ , analysis by a UV-visible solid spectrophotometer was performed. The mineralization was measured through the determination of the total organic carbon concentration (TOC) via Analytik-Jena multi-N/C, the 2100S.

2.4 Sonocatalytic degradation

The sonocatalytic activity of the materials was studied for MBT degradation from basic aqueous solution [24] using an ultrasonic bath with a frequency of 40 kHz, an ultrasonic

Table 1. Some characteristics of 2-Mercaptobenzothiazole.

chemical formula	$\text{C}_7\text{H}_5\text{NS}_2$
molecular weight ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	167.25
λ_{max}	320 nm
color	yellow
pH	6.3

power of 120 W ("Ultrasonic-HD" baths with heating, digital electronic temperature, and time control, J.P SELECTA Spain), the machine's energy consumption is 195 W. The experimental apparatus was covered to prevent photocatalysis. In each experiment, a specific amount of catalyst was added to 0.025 L of MBT aqueous solution in a beaker. The resulting solution was magnetically stirred for 60 min to make a good dispersion of Maghnite-H⁺ particles into the MBT with the aim of providing a larger contact surface between the catalyst and the pollutant and then submitted to ultrasonic irradiation. The following degradation experiments aimed to determine the effect of mass, the effect of initial concentration, the effect of adding H₂O₂, and the spectral evolution of degradation after 120 min of treatment. All degradation experiments were performed in 0.025 L glass vials (with caps) in the dark at a constant temperature of 25 °C at natural pH (Fig. 2); the temperature was controlled during the sonocatalysis system using the temperature control button on the machine. Aliquots were taken at regular intervals and examined with a UV-Vis spectrophotometer with a maximum MBT wavelength of 320 nm. The degradation efficiency (DE%) was determined using the following equation [26] based on the change in MBT concentration before and after treatment:

$$DE(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad (6)$$

where C_0 and C_t are the dye concentrations at reaction time $t=0$ and t , respectively. Using a Shimadzu TOC analyzer, the total organic carbon concentration (TOC) was determined in order to quantify the mineralization. The extent of mineralization for the MBT solution was calculated by evaluating the percentage of Total Organic Carbon removed, using the formula provided in equation [27]:

$$\%TOC_{\text{removal}} = \frac{(TOC_0 - TOC_t)}{TOC_0} \times 100\% \quad (7)$$

The values TOC_t and TOC_0 represent the TOC value at time t and the initial TOC value, respectively.

3. Results and discussion

3.1 Characterization of Maghnite-H⁺ and TiO₂-anatase

FTIR spectroscopy is an important tool that allows the identification of functional groups contained in samples. Maghnite-H⁺ and TiO₂-anatase spectra are shown in Fig. 3. For Maghnite-H⁺, the bands located at 3436 and 3630 cm⁻¹ are characteristic of the stretching vibrations of the OH bond of the interlayer water and the stretching vibrations of the OH groups of the octahedral layer, respectively [28]. The adsorption band at 1656 cm⁻¹ is attributed to the angular deformation OH of water, and the intense band at 1033 cm⁻¹ corresponds to the stretching vibration of the Si-O bond [29]. The bands at 787, 525, and 467 cm⁻¹ are attributed to the deformation vibrations of the Si-O-M bond (M denotes the metals Al, Mg, Si, and Fe located in octahedral position) [30].

The FTIR spectrum of TiO₂-anatase contains two bands at 3411 and 1633 cm⁻¹, which are attributed, respectively, to elongation vibrations and angular deformation of the OH bond (Ti-OH) resulting from the presence of water traces. 3218 cm⁻¹ is a characteristic shoulder of the stretching vibration of adsorbed water molecules on Ti (Ti-OH₂) [31, 32]. The intense band in the 450-750 cm⁻¹ range is due to the different vibrational modes of the Ti-O-Ti bond [32, 33].

In previous investigations, the structure and composition of Maghnite-H⁺ were described [34–36]. The basic structure of Maghnite-H⁺ is similar to that of montmorillonite, which belongs to the smectite family. Smectites are characterized by a layered structure, with a central layer of aluminum or magnesium octahedra surrounded by two tetrahedral layers of silica [37]. What distinguishes Maghnite-H⁺ is the presence of hydrogen ions (protons) in the cation exchange sites between the silicate layers, as illustrated in Fig. 4. TiO₂-anatase has a tetragonal structure and also has a low energy crystal plane, so it can show as a truncated octahedron [38].

Fig. 5 shows the X-ray diffraction pattern of the sulfuric acid-treated Maghnite. The diffractogram of the ac-

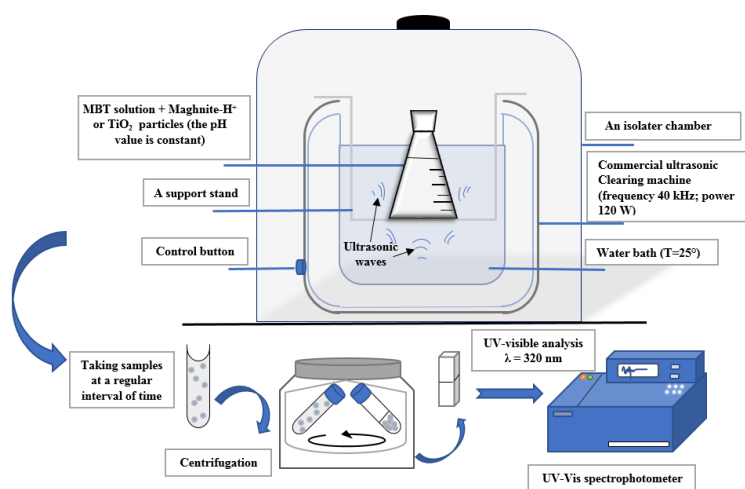


Figure 2. Schematic illustration of the sonocatalytic degradation process of 2-Mercaptobenzothiazole by Maghnite-H⁺ and TiO₂.

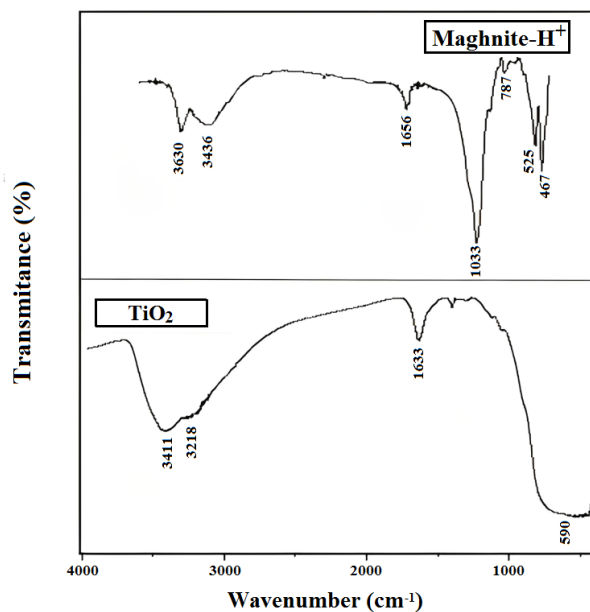


Figure 3. FT-IR transmission spectra of Maghnite-H⁺ and TiO₂-anatase.

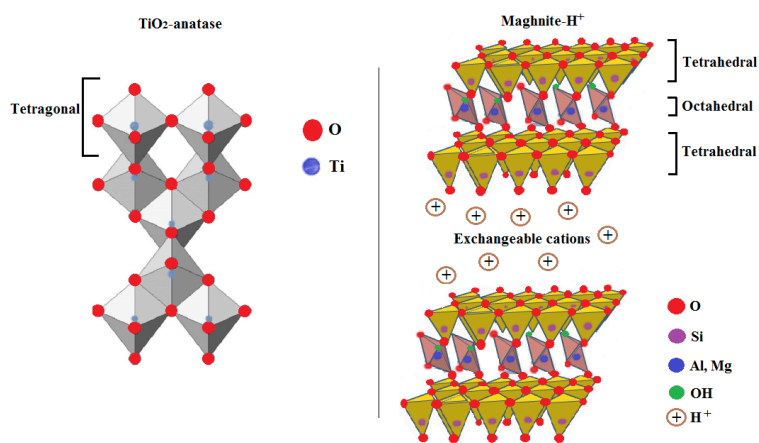


Figure 4. Crystallographic structure of Maghnite-H⁺ and TiO₂-anatase.

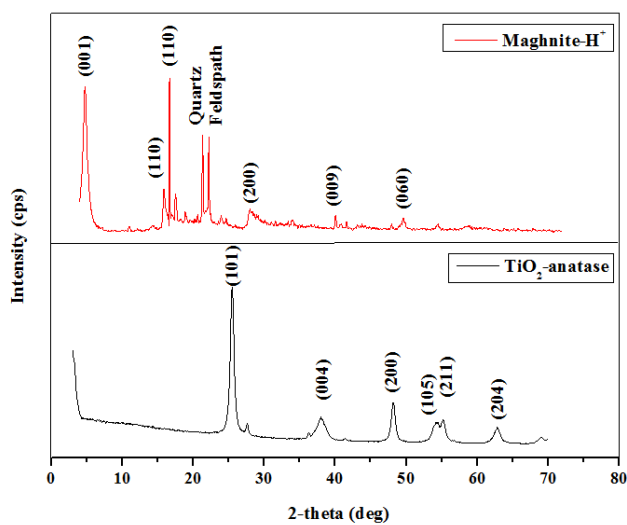


Figure 5. XRD patterns of Maghnite-H⁺ and TiO₂-anatase.

tivated Maghnite shows a series of peaks characteristic of the montmorillonite phase, which correspond to lattice distances 5.95° (001), 19.85° (110), 20.83° (110), 35.01° (200), 50.07° (009) and 61.73° (060) (Table 2), the acid treatment of Maghnite eliminates all traces of calcite [39, 40]. In the same diffractogram, Maghnite-H⁺ contains impurities in the form of Quartz (26.65°) and Feldspath (27.73°) [41].

XRD analysis of TiO₂-anatase (Fig. 5) shows the presence of an anatase phase with broad peaks appearing at 25.56°, 38.20°, 48.17°, 54.28°, 55.26°, and 63.00°, which corresponded to the crystal planes (101), (004), (200), (105), (211), and (204), respectively [42, 43].

The crystallites size (D) of the Maghnite-H⁺ and TiO₂-anatase was respectively calculated from the widths at half maximum height using the Debye-Scherrer equation [44]:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (8)$$

where λ is the X-ray wavelength of the incident beam (1.540593Å), θ is the Bragg angle, the FWHM is the strain, and K is a constant, approximately equal to 0.9, related to the domain shape. The structural parameters for Maghnite-H⁺ and TiO₂-anatase are represented in Table 2.

Fig. 6 shows the adsorption-desorption isotherms of N₂ (77 K) and the pore size distribution of the Maghnite-H⁺. According to the IUPAC classification, the isotherm is type II with H4 hysteresis loop; this explains that the Maghnite-H⁺ contains mostly mesopores with only a small contribution of micropores (Table 3) [45]. The BET surface (SBET) of the Maghnite-H⁺ is 58.88 m².g⁻¹, and the pore size distribution indicates the presence of mesoporous structures with an average pore diameter of 5.6 nm (Table 3), which were respectively similar to other reported Maghnite-H⁺ [46, 47].

The absorbance spectrum of Maghnite-H⁺ is shown in Fig. 7. The spectrum shows a region of strong absorption corresponding to the fundamental absorption, after which the spectrum begins to decrease. This variation corresponds to the band gap [48]. The band gap energy of Maghnite-H⁺ was determined through the Tauc method according to the following equation [49]:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (9)$$

where α is the absorption coefficient, $h\nu$ is the photon energy (eV), A is a constant, and E_g is the band gap. The band gap energy was obtained by extrapolating the linear portion of the $(\alpha h\nu)^2$ curve versus $h\nu$ (Fig. 7). From this, the band gap value of Maghnite-H⁺ is 3.51 eV. According to the literature, the band gap of TiO₂-anatase is ~3.20 eV [50].

3.2 Degradation study

3.2.1 Dose effect

Figure 8 shows the sonocatalytic degradation of MBT for the samples studied (Maghnite-H⁺ and TiO₂-anatase) at variable doses ranging from 0.4 to 4 g.L⁻¹ versus time (min) under irradiation of 40 kHz, [MBT] = 100 mg.L⁻¹ and temperature of 25°C, in dark conditions. The efficiency of sonocatalysis increases with increasing catalyst concentration. The optimal dose of Maghnite-H⁺ particles is obtained at 3 g.L⁻¹. For TiO₂-anatase, efficiency increases up to a catalyst concentration of 1.2 g.L⁻¹, but decreases above this dose. The percentages of MBT degradation after 120 min of sonocatalysis is 65.17% and 15.98% for Maghnite-H⁺ and TiO₂-anatase, respectively. In general, appropriately increasing the catalyst dosage increases the active sites of the sonocatalyst and increases pollutant removal. However, the excessive addition of catalyst reduces the number of active sites due to proximity and aggregation between active sites [57].

3.2.2 Effect of initial MBT concentration on the degradation of MBT

The effect of the initial concentration of MBT on the efficiency of sonolysis using catalysts (Maghnite-H⁺ and TiO₂-anatase) was performed at T= 25 °C, [Maghnite-H⁺]=3 g.L⁻¹ and [TiO₂-anatase]=1.2 g.L⁻¹ is presented in Fig. 9. Increasing the initial concentration of MBT reduced the degradation from 94.29% to 37.40% for a time of 120 min in the presence of Maghnite-H⁺ and from 40.22% to 7.88% for TiO₂-anatase, as has been observed previously with certain organic dyes [58, 59]. This behavior can be explained by the fact that higher concentrations of intermediates are formed with increasing MBT initial concentration. Assuming that most reactions take place at the bubble-liquid interface, with

Table 2. The structural parameters for Maghnite-H⁺ and TiO₂-anatase.

	2θ (deg)	Hkl	FWHM (deg)	D (nm)
Maghnite-H ⁺	5.95	(001)	1.25	6.363984584
	19.85	(110)	1.10	7.331779868
	20.83	(110)	0.90	8.974822
	35.01	(200)	1.90	4.384219026
	50.07	(009)	0.40	21.9200459
	61.73	(060)	0.72	12.85410989
TiO ₂ -anatase	25.56	(101)	0.6272	12.98798591
	38.20	(004)	1.12	7.506319304
	48.17	(200)	0.8201	10.61069459
	54.28	(105)	1.1875	7.517633877
	55.60	(211)	0.7824	11.47854652
	63.00	(204)	0.875	10.64828008

Table 3. Production of **4e** via various solvents^a.

	S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	porosity properties			
		V_t ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	V_{micro} ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	V_{meso} ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	d_p (nm)
Maghnite- H^+	58.88	0.057	0.011	0.046	5.6

Table 4. The proposed structure at each wavelength as a function of time [7, 51].

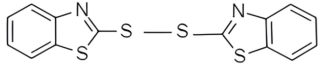
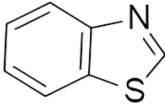
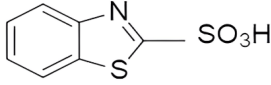
time (min)	wavenumber (nm)	proposed structure
15	226 277	
30 60	216 252	
90 120	263	

Table 5. Comparative table of different catalysts used in the sonocatalytic degradation process.

catalyst	pollutant	concentration pollutant	catalyst dosage	ultrasonic power/frequency	reaction time	degradation efficiency	reference
Bismuth tungstate Bi_2WO_6	Methyl Orange MO	10 mg. L^{-1}	1.0 g. L^{-1}	400 W/40kHz	30 min	80%	[52]
Zinc Oxide on Montmorillonite (MMT-ZnO)	Naproxen	10 mg. L^{-1}	0.5 g. L^{-1}	650 W/60 kHz	120 min	73.60%	[53]
Porous trigonal TiO_2 nanoflakes (p- TiO_2)	Rhodamine B (RhB)	5 mg. L^{-1}	0.5 g. L^{-1}	80 W/40 kHz	180 min	81%	[54]
Maghnite- H^+	2-Mercaptobenzothiazole	10 mg. L^{-1}	3 g. L^{-1}	120 W/40 kHz	120 min	94.29%	this work
TiO_2 -anatase	2-Mercaptobenzothiazole	10 mg. L^{-1}	1.2 g. L^{-1}	120 W/40 kHz	120 min	40.22%	this work
$CoFe_2O_4$ /mpg C_3N_4	Methylene blue	8 mg. L^{-1}	0.25 g. L^{-1}	665 W/40 kHz	45 min	92.81%	[55]
Tungsten disulfide (WS2)	Basic violet 10	10 mg. L^{-1}	1.0 g. L^{-1}	400 W	150 min	94.01%	[56]

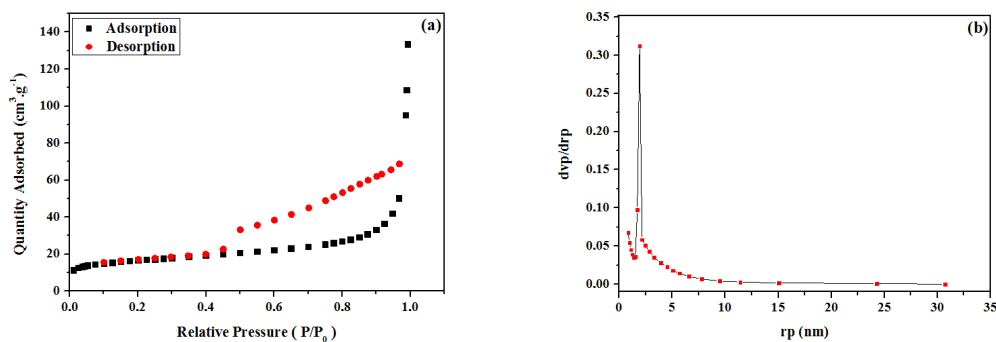


Figure 6. (a) N₂ adsorption-desorption isotherm at 77 K and (b) Pore size distribution of Maghnite-H⁺.

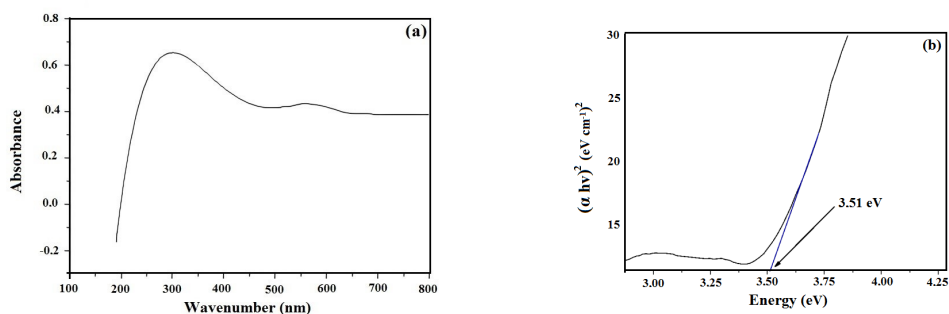


Figure 7. UV-visible spectrum (a) calculated band gap energies by the Tauc method and (b) for Maghnite-H⁺.

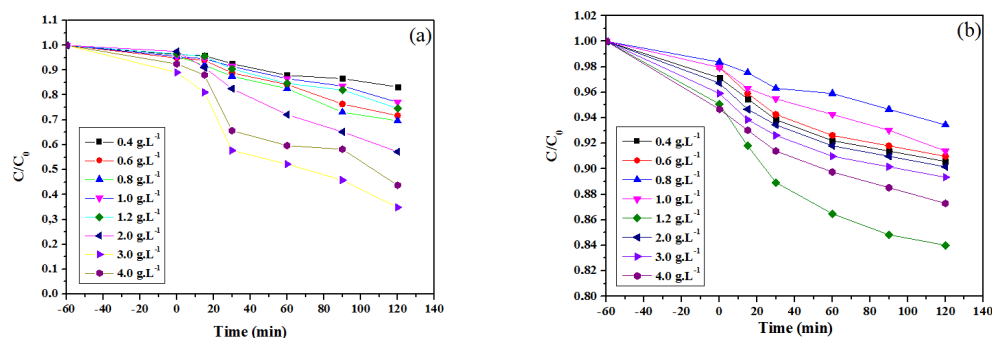


Figure 8. (a) Effect of the dose of Maghnite-H⁺ and (b) TiO₂-anatase on the sonocatalytic degradation of MBT. F= 40 kHz, [MBT] = 100 mg. L⁻¹, T = 25 °C.

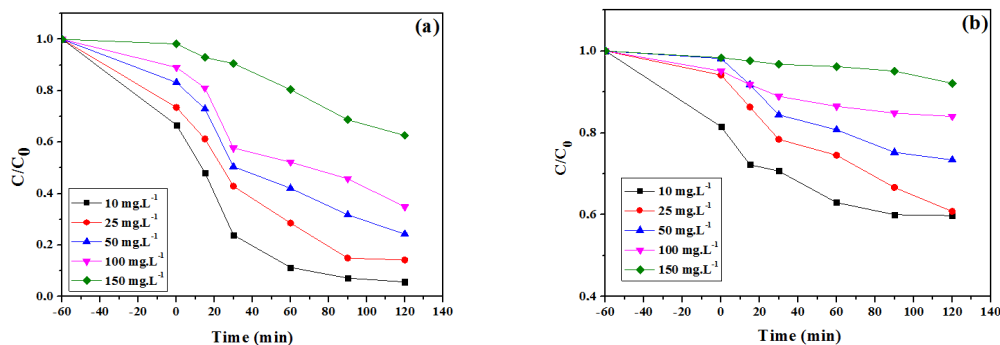


Figure 9. (a) Effect of MBT concentration on its sonocatalytic degradation by Maghnite-H⁺ and (b) TiO₂-anatase F= 40 kHz, [Maghnite-H⁺] = 3 g.L⁻¹, [TiO₂-anatase] = 1.2 g.L⁻¹, T = 25 °C.

increasing initial concentration of MBT and corresponding intermediates, MBT degradation was limited by the available interfacial area [60]. However, Maghnite- H^+ favors the degradation of MBT, probably by the production of reactive species under irradiation.

3.2.3 Effect of H_2O_2 concentration

The percentage of sonocatalytic degradation of MBT by Maghnite- H^+ and TiO_2 -anatase at different H_2O_2 concentrations (0–0.75 mol.L⁻¹) was investigated, and the results are shown in Fig. 10. The histogram shows that the degradation of MBT is accelerated by increasing the concentrations of hydrogen peroxide with a degradation rate of 97% and 87.85% for the system US-Maghnite- H^+ - H_2O_2 and US- TiO_2 -anatase- H_2O_2 , respectively. The hydroxyl radicals are generated with increasing concentration of H_2O_2 but remain constant when the concentration increases further. Nevertheless, it has been mentioned in the literature that an excessive increase in the concentration of H_2O_2 induces a self-inhibitory effect of hydroxyl radicals [61]. However, increasing the amount of H_2O_2 by 0.5 and 0.75 mol.L⁻¹ did not lead to greater degradation but acted as a hydroxyl radical scavenger and the hole scavenger (h^+) [62, 63]. Thus, 0.25 mol.L⁻¹ was chosen as the optimal amount of H_2O_2 for MBT degradation.

3.3 Study of UV-visible absorption spectra and reaction mechanism

Figure 11 shows the UV-Vis spectra of MBT in solution irradiated by ultrasound for 120 min in the presence of Maghnite- H^+ particles. The UV-vis spectrum of the MBT (Fig. 11) contains three absorption peaks (203, 230, and 315 nm) and one shoulder at 253 nm. Figure 8 shows a sufficiently large decrease in the maximum absorbance of MBT in an aqueous medium to indicate the decomposition of the latter under sonocatalytic irradiation. This indicates that the ultrasonic waves which generate the appearance

of reactive radical species such as $\bullet OH$ [64–66] favor the degradation of MBT with an efficiency of 94.29% after 120 min of ultrasonic irradiation.

According to the UV-visible evolution spectrum of the sonocatalytic degradation of MBT by Maghnite- H^+ (Fig. 11) and Table 4, a reaction mechanism could be proposed. Two different paths were considered (Fig. 12): The first step consists of a dehydrogenation reaction with the formulation of MBT-dimer, followed by oxidation by O_2 , which will result in the product BT-SO₂, which, in turn, is attacked by hydroxyl radicals to give BT-SO₃H until the opening of the cycles of the molecule and total mineralization (formation: CO_2 , H_2O , $SO_4^{(-2)}$, ...). The second way corresponds to the loss of the thiol group (-SH), leading to the formation of BT attacked by hydroxyl radicals until total mineralization.

3.4 Mineralization efficiency

The mineralization of MBT in both of US/Maghnite- H^+ and US/ TiO_2 systems was investigated in terms of TOC removal under certain conditions (pH natural, MBT concentration of 10 mg.L⁻¹, Maghnite- H^+ dosage of 3 g.L⁻¹ and 1.2 g.L⁻¹ for the TiO_2 -anatase, reaction time of 120 min, frequency of 40 kHz and an ultrasonic power of 120 W). According to the results in Fig. 13, 94.29% MBT removal was obtained during a 120 min, but the degradation of TOC reached to 82.79% after 120 min, this could be related to MBT's oxidation to stable organic molecules and intermediates, which are quantified as TOC [27]. However, only 28.54% TOC was removed even if the reaction time was as long as 120 min, while over 40.22% degradation efficiency was achieved for the US/ TiO_2 system. Mineralization generally proceeds significantly more slowly than the degradation of the target compound since degradation is a gradual process, leading first to the formation of organic intermediates and finally to the complete decomposition of the target into CO_2 and inorganic compounds [67].

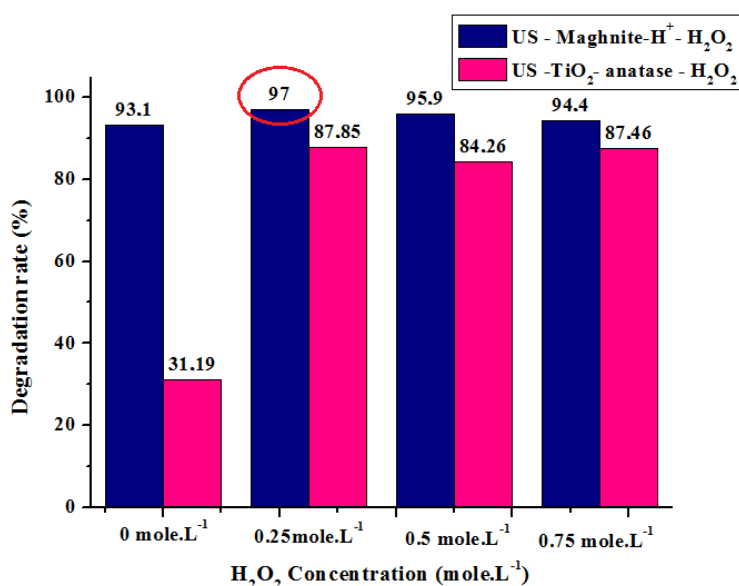


Figure 10. Effect of H_2O_2 concentration on the sonocatalytic degradation of MBT in the presence of Maghnite- H^+ and TiO_2 -anatase. $F = 40$ kHz, $[MBT] = 10$ mg.L⁻¹, $[Maghnite-H^+] = 3$ g.L⁻¹, $[TiO_2-anatase] = 1.2$ g.L⁻¹, $T = 25$ °C.

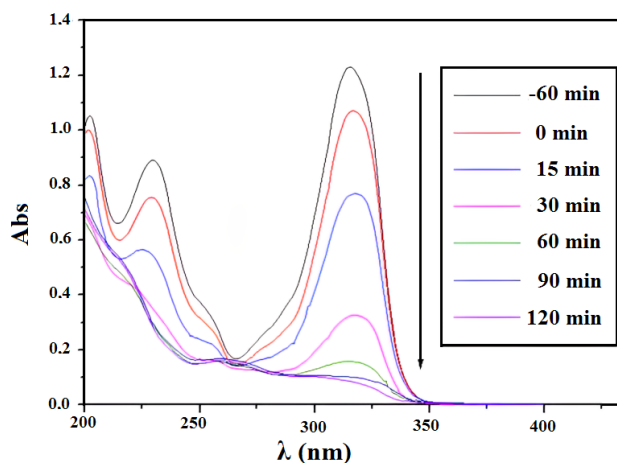


Figure 11. UV-Vis absorption spectra of the MBT pollutant for different ultrasonic irradiation times in the presence of Maghnite- H^+ . $F=40\text{ kHz}$, $[Maghnite-H^+]=3\text{ g.L}^{-1}$, $[MBT]=10\text{ mg.L}^{-1}$, $T=25\text{ }^\circ\text{C}$.

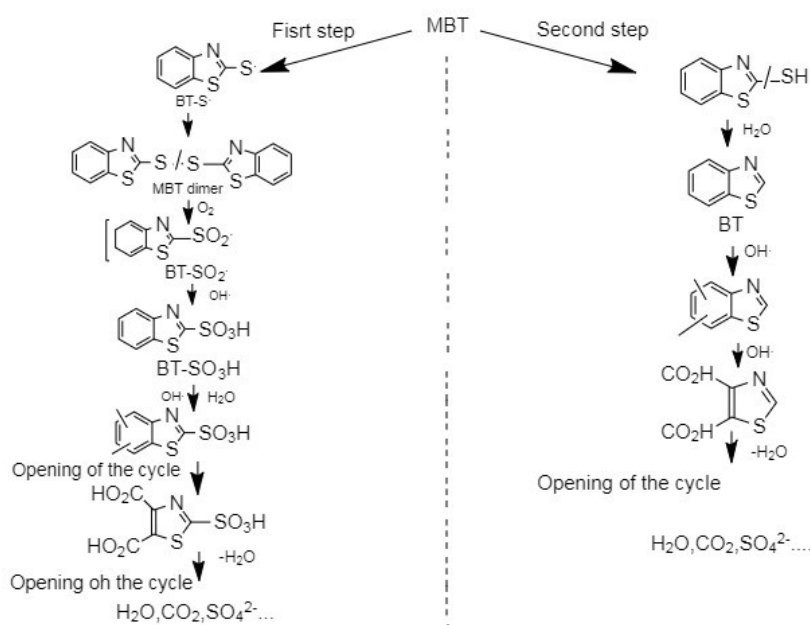


Figure 12. Mechanism proposed of MBT degradation in aqueous solution in the presence of Maghnite- H^+ under ultrasonic irradiation.

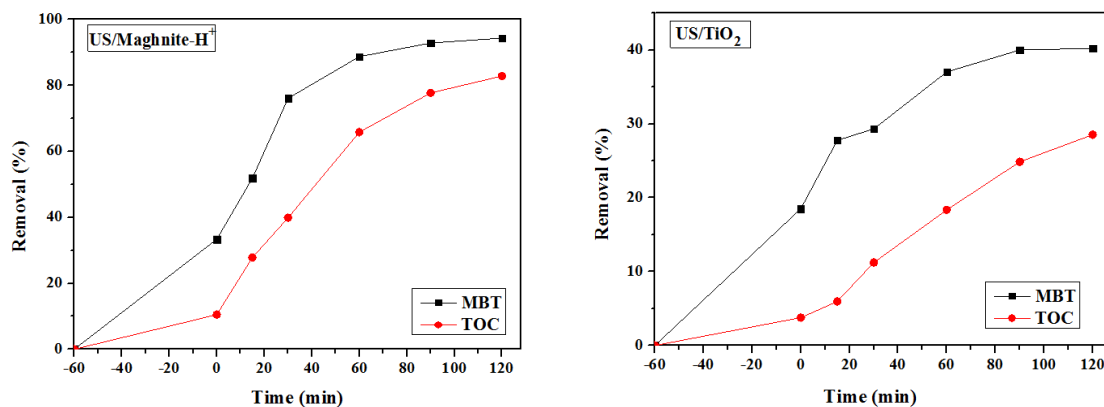


Figure 13. Mineralization and degradation of MBT in US/Maghnite- H^+ and US/ TiO_2 systems.

3.5 Comparison with other catalysts

Based on the literature, Table 5 presents a comparative study of different catalysts used in the sonocatalytic degradation process. In this sense, it is possible to confirm, conclusively, that it is possible to obtain a natural source material with catalytic properties and high degradation efficiency using Maghnite-H⁺ as a green catalyst.

4. Conclusion

In this work, Maghnite-H⁺ particles were used as a new green sonocatalyst for the sonocatalytic degradation of 2-Mercaptobenzothiazole (MBT) in an aqueous solution. The results show a better sonocatalytic activity of Maghnite-H⁺ compared to that of TiO₂-anatase via the degradation under ultrasonic irradiation of the organic pollutant MBT. The study carried out showed that the sono-degradation of the latter depends on the dose of the catalyst as well as the initial concentration of MBT. The degradation rate of MBT by Maghnite-H⁺ after sonocatalysis for 120 min is 94.29%, and that of TiO₂-anatase is 40.22%. The addition of H₂O₂ at a concentration of 0.25 mol.L⁻¹ shows an improvement in the rate of sonocatalyst degradation due to the production of hydroxyl radicals •OH. The monitoring of the evolution of the absorption spectra of the sonocatalytic degradation of MBT in solution allows two reaction mechanisms of degradation of the MBT molecule to be determined. The TOC removal for MBT in an aqueous solution was achieved at 82.79% and 28.54%, respectively, for US/Maghnite-H⁺ and US/TiO₂ systems under the same conditions.

Acknowledgement

The authors would like to express their sincere thanks to (DGRSDT) the Algerian General Directorate of Scientific Research and Technological Development.

Authors Contributions

All authors have contributed equally to prepare the paper.

Availability of Data and Materials

The data that support the findings of this study are available from the corresponding author upon reasonable request.

Conflict of Interests

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Open Access

This article is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License, which permits use, sharing, adaptation, distribution and reproduction in any medium or format, as long as you give appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative

Commons license, and indicate if changes were made. The images or other third party material in this article are included in the article's Creative Commons license, unless indicated otherwise in a credit line to the material. If material is not included in the article's Creative Commons license and your intended use is not permitted by statutory regulation or exceeds the permitted use, you will need to obtain permission directly from the OICCPress publisher. To view a copy of this license, visit <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0>.

References

- [1] H. Huang, C. Ma, Z. Zhu, X. Yao, Y. Liu, Z. Liu, C. Li, and Y. Yan. *Chem. Eng. J.*, **338**(2018):218–229. DOI: <https://doi.org/10.1021/cs501631n>.
- [2] S. Bourahla, F. Nemchi, H. Belayachi, A. Belayachi, C. Harrats, and M. Belhakem. *J. Iran. Chem. Soc.*, **20**(2023):669–681, . DOI: <https://doi.org/10.1007/s13738-022-02705-6>.
- [3] L. Li, H. Lin, and S. Qiao. *Light. Sci. Appl.*, **7**(2018): 17138, . DOI: <https://doi.org/10.1038/lsa.2017.138>.
- [4] J. Di, J. Chen, M. Ji, Q. Zhang, L. Xu, J. Xia, and H. Li. *Chem. Eng. J.*, **313**(2017):1477–1485. DOI: <https://doi.org/10.1039/C4TA02400A>.
- [5] J. Li, X. Li, Y. Liu, and J. Zhang. *Chinese J. of Chem. Eng.*, **25**(2)(2010):171–174, . DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2016.08.031>.
- [6] V. Chowanietz, C. Pasel, M. Luckas, T. Eckardt, and D. Bathen. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **56**(2017):614–621. DOI: <https://doi.org/10.1021/i260055a023>.
- [7] F.B. Li, X.Z. Li, and K.H. Ng. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**(2006):1–7, . DOI: <https://doi.org/10.1021/ie050139o>.
- [8] Y. Luo, Z. Lu, Y. Jiang, D. Wang, L. Yang, P. Huo, and P. Yang. *Chem. Eng. J.*, **240**(2014):244–252. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.11.088>.
- [9] P. Eghbali, A. Hassani, B. Sündü, and Ö. Metin. *J. Mol. Liq.*, **290**(2019):111208. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111208>.
- [10] S. Anandan, V. K. Ponnusamy, and M. Ashokkumar. *Ultrason. Sonochem.*, **67**(2020):105130. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2020.105130>.
- [11] A. Hassani, M. Malhotra, A.V. Karim, S. Krishnan, and P.V. Nidheesh. *Environ. Res.*, **205**(2022):112463, . DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.112463>.
- [12] M.V. Bagal and P.R. Gogate. *Ultrasonics Ultrason. Sonochem.*, **21**(1)(2014):1–14. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2013.07.009>.

- [13] L. Sr, S. Taherian, M.H. Entezari, and N. Ghows. *Ultrason. Sonochem*, **20**(2013):1419–1427. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2013.03.009>.
- [14] N.H. Ince. *Ultrason. Sonochem*, **40**(2018):97–103. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.04.009>.
- [15] S. Tangestaninejad, M. Moghadam, and V. Mirkhani. *J. Iran. Chem. Soc*, **7**(Suppl 2)(2008):S161–S174. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF03246195>.
- [16] O. Acisli, A. Khataee, R.D.C. Soltani, and S. Karaca. *Ultrason. Sonochem*, **35**(2017):210–218. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.09.020>.
- [17] J.M. Monteagudo, H. El-taliawy, A. Durán, G. Caro, and K. Bester. *J. Hazard. Mater*, **357**(2018):457–465, . DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.06.031>.
- [18] F. Liu, P. Yi, X. Wang, H. Gao, and H. Zhang. *Sep. Purif. Technol*, **194**(2018):181–187. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.10.072>.
- [19] R. Abdelkader and B. Mohammed. *Bull. Chem. React. Eng. Cata*, **11**(2)(2016):170. DOI: <https://doi.org/10.9767/bcrec.11.2.543.170-175>.
- [20] A. Rahmouni. *Bull. Chem. React. Eng. Cata*, **13**(2)(2018). DOI: <https://doi.org/10.9767/bcrec.13.2.1308.262-274>.
- [21] S. Bennabi and M. Belbachir. *J. Inorg. Organom. Polym. Mater*, (2017):1–13. DOI: <https://doi.org/10.1080/10601325.2017.1339558>.
- [22] H. Khalaf, O. Bouras, and V. Perrichon. *Microporous Mater*, **8**(1997):141–150. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0927-6513\(96\)00079-X](https://doi.org/10.1016/S0927-6513(96)00079-X).
- [23] O. Bouras, M. Houari, and H. Khalaf. *Toxicol. Environ. Chem*, **70**(1999):221–227. DOI: <https://doi.org/10.1080/02772249909358750>.
- [24] Q. Bao, L. Chen, J. Tian, and J. Wang. *Radiat. Phys. Chem*, **103**(2014):198–202. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2014.06.001>.
- [25] N. Bensaada, R. Meghabar, and M. Belbachir. *Conférence Matériaux - Colloque Ecomatériau, Montpellier, France*, (2014):hal-01144560f. URL <https://enpc.hal.science/hal-01144560>.
- [26] A. Takdastan, H. Sadeghi, and S. Dobaradaran. *J. Iran. Chem. Soc*, **17**(2020):725–734. DOI: <https://doi.org/10.1007/s13738-019-01809-w>.
- [27] N. Jaafarzadeh, A. Takdastan, S. Jorfi, F. Ghanbari, M. Ahmadi, and G. Barzegar. *J. Mol. Liq*, **256**(2018):462–470. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.02.047>.
- [28] S. Jin, L. Hong-fu, W. Qing-Ping, X. Zheng-Miao, and C. Zu-liang. *Desalination*, **280**(2011):167–173. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.10.056>.
- [29] H. Zaghouane-Boudiaf, M. Boutahala, S. Sahnoun, C. Tiar, and F. Gomri. *Appl. Clay Sci*, **90**(2014):81–87. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.12.030>.
- [30] D. Garmia, H. Zaghouane-Boudiaf, and C.V. Ibbora. *Int. J. Biol. Macromol*, **115**(2018):257–265. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.04.064>.
- [31] Z. Li, B. Hou, Y. Xu, D. Wu, and Y. Sun. *J. Colloid Interface Sci*, **288**(2005):149–154, . DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.02.082>.
- [32] S. Bourahla, C. Harrats, H. Belayachi, F. Nemchi, and M. Belhakem. *Desalin. Water Treat*, **104**(2018):324–329, . DOI: <https://doi.org/10.5004/dwt.2018.21905>.
- [33] C.H. Zhou, S. Xu, Y. Yang, B.C. Yang, H. Hu, Z.C. Quan, B. Sebo, B.L. Chen, Q.D. Tai, Z.H. Sun, and X.Z. Zhao. *Electrochim. Acta*, **56**(2011):4308–4314, . DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.01.054>.
- [34] A. Harrane, R. Meghabar, and M. Belbachir. *Int. J. Mol. Sci*, **3**(2002):790–800, . DOI: <https://doi.org/10.3390/i3070790>.
- [35] A. Harrane and M. Belbachir. *Macromol. Symp*, **247**(1)(2007):379–384. DOI: <https://doi.org/10.1002/masy.200750144>.
- [36] E. Aslyya, A. Harrane, and M. Belbachir. *Mater. Res*, **19**(2016):132–137. DOI: <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2015-0322>.
- [37] M. Ghadiri, W. Chrzanowski, and R. Rohanizadeh. *RSC Adv*, **5**(2015):29467–29481. DOI: <https://doi.org/10.1039/C4RA16945J>.
- [38] W. Shuo, D. Zhu, C. Xue, X. Jun, and W. Dan-Hong. *Catalysts*, **10**(7)(2020):759. DOI: <https://doi.org/10.3390/catal10070759>.
- [39] A. Harrane, R. Meghabar, and M. Belbachir. *Des. Monomers Polym*, **8**(1)(2005):11–24, . DOI: <https://doi.org/10.1163/1568555053084203>.
- [40] D.E. Kherroub, M. Belbachir, and S. Lamouri. *Green Process. Synth*, **7**(4)(2018):296–305, . DOI: <https://doi.org/10.1515/gps-2017-0033>.
- [41] D.E. Kherroub, M. Belbachir, and S. Lamouri. *Res. Chem. Intermed*, **43**(10)(2017):5841–5856, . DOI: <https://doi.org/10.1007/s11164-017-2966-8>.
- [42] L. Palliyaguru, U.S. Kulathunga, and L.I. Jayarathna. *Int. J. Miner. Metall. Mater*, **27**(2020):846–855. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12613-020-2030-3>.
- [43] R.G. Toro, M. Diab, T. De Caro, M. Al-Shemy, A. Adel, and D. Caschera. *Materials*, **13**(6)(2020):1326. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma13061326>.
- [44] S.A. Hamdan, I.M. Ibrahim, , and I.M. Ali. *Dig. J. Nanomater. Bios*, **15**(4)(2020):1001–1008. DOI: <https://doi.org/10.15251/DJNB.2020.154.1001>.

- [45] V.B. Mohan, K. Jayaraman, and D. Bhattacharyya. *Sol. State Commun*, **320**(2020):114004. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2020.114004>.
- [46] F. Macht, K. Eusterhues, G.J. Pronk, and K.U. Totsche. *Appl. Clay. Sci*, **53**(2011):20–26. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.04.006>.
- [47] M. Ayat, M. Belbachir, and A. Rahmouni. *Polym. Bull*, **75**(2018):5355–5371. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00289-018-2328-8>.
- [48] Y. Bouznit, Y. Beggah, A. Boukerika, and F. Lahreche. *Appl. Surf. Sci*, **284**(2013):936–941. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.03.155>.
- [49] R. Mehdaoui, L. Chaabane, and E. Beyou. *J. Iran. Chem. Soc*, **16**(2019):645–659. DOI: <https://doi.org/10.1007/s13738-018-1539-0>.
- [50] Y. Zhang and X. Xu. *ACS Publications*, **5**(25)(2020):15344–15352. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c01438>.
- [51] A. Allaoui, M.A. Malouki, and P. Wong-Wah-Chung. *J. Photochem. Photobiol*, **A212**(2010):153–160. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2010.04.010>.
- [52] L.L. He, X.P. Liu, Y.X. Wang, Z.X. Wang, Y.J. Yang, Y.P. Gao, B. Liu, and X. Wang. *Ultrason. Sonochem*, **33**(2016):90–98. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.04.028>.
- [53] M. Karaca, M. Kiransan, S. Karaca, A. Khataee, and A. Karimi. *Ultrason. Sonochem*, **31**(2016):250–256. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.01.009>.
- [54] L. Song, S. Zhang, X. Wu, and Q. Wei. *Ultrason. Sonochem*, **19**(6)(2012):1169–1173. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2012.03.011>.
- [55] A. Hassani, P. Eghbali, and O. Metin. *Environ. Sci. Pollut. Res*, **25**(32)(2018):32140–32155. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3151-3>.
- [56] A. Khataee, P. Eghbali, M.H. Irani-Nezhad, and A. Hassani. *Ultrason. Sonochem*, **48**(2018):329–339. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.06.003>.
- [57] M. Zhou, H. Yang, T. Xian, R.S. Li, H.M. Zhang, and X.X. Wang. *J. Hazard. Mater*, **289**(2015):149–157. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.02.054>.
- [58] I. Fatimah, R. Nurillahi, I. Sahroni, G. Fadillah, B.H. Nugroho, A. Kamari, and O. Muraza. *J. Water Process. Eng*, **37**(2020):101418. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101418>.
- [59] M. Chauhan, N. Kaur, P. Bansal, R. Kumar, S. Srinivasan, and G.R. Chaudhary. *J. Nanomater*, **vol. 2020**(2020):15. DOI: <https://doi.org/10.1155/2020/6123178>.
- [60] L. Xu, X. Wang, M.L. Xu, B. Liu, X.F. Wang, S.H. Wang, and T. Sun. *Ultrason. Sonochem*, **61**(2020):104815. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.104815>.
- [61] A. Touati, L. Jlaiel, W. Najjar, and S. Sayadi. *Euro-Mediterr. J. Environ. Integr*, **4**(2019):4. DOI: <https://doi.org/10.1007/s41207-018-0086-5>.
- [62] F. Siadatnasab, S. Farhadi, and A. Khataee. *Ultrason. Sonochem*, **44**(2018):359–367. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.02.051>.
- [63] F. Siadatnasab, S. Farhadi, M. Dusek, V. Eigner, A.A. Hoseini, and A. Khataee. *Ultrason. Sonochem*, **64**(2020):104727. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.104727>.
- [64] S. Chong, G. Zhang, Z. Wei, N. Zhang, T. Huang, and Y. Liu. *Ultrason. Sonochem*, **34**(2017):418–425. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.06.023>.
- [65] A.J. Ruíz-Baltazar. *Ultrason. Sonochem*, **73**(2021):105521. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2021.105521>.
- [66] J.M. Monteagudo, H. El-taliawy, A. Durán, G. Caro, and K. Bester. *J. Hazard. Mater*, **357**(2018):457–465. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.06.031>.
- [67] M. Magureanu, N. Bogdan Mandache, and Vasile I. Parvulescu. *Water Res*, **81**(2015):124–136. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.05.037>.



ANNEXE 2



Communications internationales

➤ **International Conference: Solar Energy Materials/Energy-Water Nexus**

<https://www.ansole.com/>

Date : 2-4 février 2021, Lieu : Tunisie

Auteur principal : BENKHEMKHEM Kawther Nesrine

Co-auteurs: Nawel MOUSSA, Halima DELALI, Aicha MEDJDOUB, Fadela NEMCHI.

Titre: Removal of an azo dye by adsorption on a green alga (ulva lactica).

➤ **International Conference on Water and Energy ICWE'21**

https://icwe-2020.webnode.co.uk/?fbclid=IwAR0lgTJbpI6L82X4D0baURG7LE-_2xHL9gCTDw9s6jYVnYoTpEi94Vksg_c

Date : 25-26 mai 2021, Lieu : Hassiba Benbouali université de Chlef, Algérie.

Auteur principal : BENKHEMKHEM Kawther Nesrine

Co-auteurs : Fadela NEMCHI, Sarra BOURAHLA, Hassiba BESSAHA, Aicha

MEDJDOUB, Mostefa BELHAKEM

Titre: PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF THE RHODAMINE B DYE WITH THE SYNTHETIC DOUBLE LAMELLAR HYDROXIDE CZF4.

➤ **1^{er} Webinaire International sur la Biodiversité et la Valorisation Végétales et Microbiennes (WIBVVM)**

<https://www.univ-usto.dz/wp-content/uploads/2022/09/Depliantfrançais2022.pdf>

Date : 13-15 Décembre 2022, Lieu : Oran, Algérie

Auteur principal : BENKHEMKHEM Kawther Nesrine

Co-auteurs : Sarra BOURAHLA, Fadela NEMCHI, Mostefa BELHAKEM

Titre : L'ELABORATION ET VALORISATION D'UN BIOMATERIAU A PARTIR D'UN DECHET VEGETAL POUR L'ELIMINATION D'UN POLLUANT ORGANIQUE.

Communications nationales

➤ **Séminaire National sur Les Pesticides : Législation, Environnement et Santé (SNP)**

<https://www.univ-boumerdes.dz/SNP2021/>

Date : 24 - 25 Novembre 2021, Lieu : Boumerdes, Algérie

Auteur principal : BENKHEMKHEM Kawther Nesrine

Co-auteurs : Fadela NEMCHI, Sarra BOURAHLA, Rym SAYOUD, Halima DELALI, Mostefa BELHAKEM

Titre : Élimination du 2-Mercaptobenzothiazole par adsorption sur le charbon actif en poudre.

➤ **1^{er} Séminaire National sur Plantes, Molécules Bioactives et Valorisation (SN-PMBV-2022)**

<https://journals.univ-tlemcen.dz/JNPRA/index.php/JNPRA/article/view/44/35>

Date : 22 et 23 Novembre 2022, Lieu : Skikda, Algérie.

Auteur principal : BENKHEMKHEM Kawther Nesrine

Co-auteurs : Sarra BOURAHLA, Fadela NEMCHI, Mostefa BELHAKEM

Titre : ÉLIMINATION DU PESTICIDE 2-MERCAPTOBENZOTHIAZOLE PAR ADSORPTION SUR BIOMATERIAU EN POUDRE ACTIVE CHIMIQUEMENT.