

N° D'ORDRE : D-...../2019

# THESE

Présentée pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTORAT 3eme cycle  
SPECIALITE: GENIE DES PROCEDES  
OPTION : Matériaux et ingénierie chimique

Par

**Mme BELARBI Ilhem**

**Elimination de composés aromatiques  
par une dolomie modifiée.**

Soutenue le : / /2019 devant le jury composé de :

<b>Président:</b>	A.KHELIFA	Professeur	U. Mostaganem
<b>Examineur:</b>	A.HASNAOUI	Professeur	U. Oran
<b>Examineur:</b>	D.R.MEROUANI	Professeur	U. Mostaganem
<b>Examinatrice:</b>	R.HAMACHA	Professeur	U. Oran
<b>Dir. de thèse:</b>	K.MAROUF	Professeur	U. Mostaganem

# Remerciements

*Je remercie tout d'abord Dieu le tout puissant de m'avoir donné la force et la volonté pour mener à bien ce travail.*

*Ce travail a été réalisé au Laboratoire de structure, élaboration et application des matériaux moléculaires (SEA2M) sous la direction de Monsieur **A. BELOUATEK**, Professeur à l'Université de MOSTAGANEM. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.*

*J'adresse mes sincères remerciements à ma directrice de thèse Madame **K. MAROUF-KHELIFA**, Professeure à l'Université de MOSTAGANEM. Je lui exprime toute ma reconnaissance pour l'intérêt qu'elle a porté à ce travail, pour son aide précieuse, sa disponibilité, ses conseils et ses encouragements.*

*J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur **A. KHELIFA**, professeur à l'université de MOSTAGANEM pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury de ma soutenance. Je tiens à lui exprimer ma reconnaissance de m'avoir accueillie au sein du laboratoire et d'avoir mis à ma disposition tous les moyens nécessaires à la réalisation de cette thèse.*

*Je tiens à exprimer mes remerciements à Madame **R. HAMACHA**, Professeure à l'Université d'ORAN, non seulement pour avoir bien voulu examiner ce travail en dépit de ses nombreuses occupations, mais également pour son aide et sa gentillesse.*

*Je remercie vivement Monsieur **A. HASNAOUI**, Professeur à l'Université d'ORAN, pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail en acceptant de faire partie du jury. Qu'il trouve ici l'expression de ma sincère gratitude pour avoir bien voulu se détacher, pour quelque temps, de ses activités très prenantes afin d'examiner ce travail*

*Mes remerciements vont également à Monsieur **D.R. MEROUANI**, professeur à l'Université de MOSTAGANEM, pour avoir très aimablement accepté de faire partie de ce jury.*

*J'adresse également mes remerciements à tous les membres du laboratoire SEA2M pour leur sympathie qui a permis la réalisation de ce travail dans une ambiance agréable.*

## *Sommaire*

INTRODUCTION GENERALE.....	1
----------------------------	---

### *Chapitre I- Considérations théoriques*

I.1. INTRODUCTION .....	5
I.2. DOLOMIE .....	5
I.3. ORIGINE DE LA DOLOMIE.....	7
I.4. DOMAINE D'APPLICATION.....	7
I.5. LES PUBLICATION SUR LA DOLOMIE.....	8
I.6. LADOLOMIE DE DJEBEL TIOUALET.....	8
I.7. MODIFICATION DE LA DOLOMIE.....	9
I.8. LA CATALYSE .....	10
I.9. PHOTOCATALYSE OU DEGRADATION CATALYTIQUE .....	13
I.10. LE PENTACHLOROPHENOL.....	15
I.11. TETRACYCLINE .....	19
CONCLUSION .....	24
BIBLIOGRAPHIE .....	25

### *Chapitre II- Caractérisation de la dolomie.*

II.1. INTRODUCTION .....	30
II.2. TRAITEMENT THERMIQUE DE LA DOLOMIE.....	30
II.3. CARACTERISATION TEXTURALE .....	38

II.4. MODIFICATION CHIMIQUE DE LA DOLOMIE .....	43
II.5. ANALYSE PAR SPECTROPHOTOMETRE UV SOLIDE .....	46
CONCLUSION.....	50
BIBLIOGRAPHIE.....	51

### ***Chapitre III- Récupération de Pentachlorophénol et Tétracycline***

III-1 INTRODUCTION.....	55
-------------------------	----

#### ***PARTIE III.A : RECUPERATION DE PENTACHLOROPHENOL.***

III.A.1. INTRODUCTION .....	55
III.A.2. CONDITIONS OPERATOIRES .....	55
III.A.3. OBTENTION DE LA COURBE D'ETALONNAGE .....	57
III.A.4. CINETIQUE D'ADSORPTION .....	59
III.A.5. ISOTHERME D'ADSORPTION .....	73
III.A.6. DESCRIPTION DES ISOTHERMES .....	75
III.A.7. GRANDEURS THERMODYNAMIQUES .....	84
III.A.8. COMPARAISON AVEC D'AUTRES ADSORBANTS .....	87

#### ***PARTIE III.B : RECUPERATION DE TETRACYCLINE PAR LES SOLIDES DOLOMITIQUES***

III.B.1. INTRODUCTION .....	88
III.B.2. CONDITIONS OPERATOIRES .....	89
III.B.3. OBTENTION DE LA COURBE D'ETALONNAGE .....	90
III.B.4. CINETIQUE D'ADSORPTION .....	92

III.B.5. ISOTHERME D'ADSORPTION .....	98
III.B.6. AFFINITE D'ADSORPTION .....	100
III.B.7. DESCRIPTION DES ISOTHERMES .....	101
III.B.8. GRANDEURS THERMODYNAMIQUES .....	105
III.B.9. COMPARAISON AVEC D'AUTRES ADSORBANTS .....	106
CONCLUSION .....	107
BIBLIOGRAPHIE.....	109

***Chapitre IV- Photodégradation catalytique de Pentachlorophénol et Tétracycline.***

IV.1. INTRODUCTION.....	114
IV.2. TRAITEMENT PHOTOCHEMIQUE.....	115
IV.2.1. Principe.....	115
IV.2.2. Méthodes analytiques utilisées .....	116

***PARTIE IV.A : PHOTODEGRADATION DE PENTACHLOROPHENOL***

IV.A.1. PHOTODEGRADATION DE PCP EN ABSENCE DE CATALYSEUR .....	117
IV.A.2. PHOTODEGRADATION DU PCP EN PRESENCE DE CATALYSEUR OU PHOTOCATALYSE .....	123
IV.A.3. ANALYSES PAR FTIR .....	134

***PARTIE IV.B: PHOTODEGRADATION CATALYTIQUE DE TETRACYCLINE***

IV.B.1. INTRODUCTION.....	136
IV.B.2. PHOTODEGRADATION DE TC EN ABSENCE DE CATALYSEUR .....	136
IV.B.3. PHOTODEGRADATION CATALYTIQUE DE TC EN PRESENCE DE CATALYSEURS .....	140

IV.B.4. ANALYSES PAR FTIR DE TC/CAD800 .....	146
IV.5. L'ACTIVITE CATALYTIQUE .....	147
CONCLUSION .....	150
BIBLIOGRAPHIE .....	151

### **INTRODUCTION GENERALE**

Durant ces dernières décennies, l'émission de ce qu'on appelle «contaminants émergents» préoccupe de plus en plus la communauté scientifique. Le mot émergent est attribué aux polluants d'origine chimique ou biologique sans statut réglementaire. Il s'agit, principalement, de substances utilisées en grandes quantités dans la vie quotidienne, comme les produits d'origine pharmaceutiques à usage humain et vétérinaire, les produits de soins personnels, les agents tensio-actifs, les pesticides et différents additifs.

L'élimination de ces contaminants émergents lors de l'épuration des eaux usées étant faible en raison du fait que la plupart d'entre eux sont résistants à la dégradation biologique. Ces rejets d'origine urbaine ou/et industrielle deviennent, donc, la principale source de contamination des eaux [1]. Cette situation est une conséquence directe de l'industrialisation du monde moderne, du développement des cultures intensives dans le domaine agricole et du boom démographique du vingtième siècle.

Comme l'eau est une ressource vitale pour tous les écosystèmes, un grand effort a été fourni afin de remédier au problème de pollution. Ceci vient à la suite de la prise de conscience du monde scientifique, industriel et politique qui s'est rendu compte de l'urgence de la situation. C'est pourquoi durant ces trente dernières années, cette recherche a reçu une importance capitale, pour l'élimination des substances nocives, en suggérant des traitements de rejets adéquats.

Pour traiter ces polluants, nous pouvons utiliser soit des techniques "propres" ou confinés, c'est-à-dire des solutions préventives, soit des traitements directs c'est-à-dire des procédés curatifs. Dans ce dernier cas, les procédés de traitement se classent en deux catégories: ceux détruisant le polluant et ceux permettant sa récupération.

La récupération a suscité l'intérêt de nombreux auteurs. A titre d'exemple, nous citons l'adsorption de métaux lourds [2], l'arsenic [3], les colorants [4], les produits pharmaceutiques [5], les pesticides [6]... Cette adsorption est rendue possible grâce à l'utilisation de matériaux naturels, tels que les argiles, les dolomies, les matières agricoles (sciure de bois, déchet agricole, charbon actif), en raison de leurs disponibilités et de leurs faibles coûts [7-8].

Parmi les techniques destructives, un grand nombre de nouveaux procédés, appelés procédés avancés d'oxydation (PAO), ont fait leur apparition durant ces dernières années. Ces

## *Introduction générale*

---

procédés font appel à des sources d'espèces oxygénées très réactives, comme les radicaux OH<sup>•</sup> et superoxyde (O<sub>2</sub><sup>•-</sup>), le peroxyde d'hydrogène [9]... Parmi les procédés avancés d'oxydation, nous trouvons la photodégradation catalytique ou photocatalyse qui apparaît comme une technique prometteuse facile à mettre en œuvre et peu onéreuse.

La photocatalyse hétérogène consiste en une excitation par un rayonnement ultra-violet ou solaire des eaux contaminées par des polluants organiques, en présence d'un semi-conducteur comme catalyseur. L'action des rayonnements UV combinée à celle d'un semi-conducteur accélère la dégradation des composés les plus dangereux du fait qu'il y a une génération importante de radicaux OH<sup>•</sup> provenant à la fois des UV et de l'excitation du semi-conducteur.

L'objectif de ce travail est l'élimination de pentachlorophénol et tétracycline par une dolomie traitée thermiquement et chimiquement. Dans un premier temps, ce matériau sera utilisé comme adsorbant afin de récupérer ces deux polluants. Dans une seconde étape, il sera question de la photodégradation de ces composés en présence de la dolomie comme catalyseur.

La dolomie doit son nom au minéralogiste Deodat de Dolomieu (1750-1801) qui l'identifia et la différença de la calcite. L'élément essentiel de la dolomie est la dolomite. Il s'agit d'un minéral incolore à blanc jaunâtre, constitué d'un double carbonate de calcium et de magnésium. Elle est utilisée dans de nombreux secteurs industriels grâce à son apport en chaux et/ou en magnésie. Les secteurs qui nécessitent l'emploi de la dolomie sont ceux de la fabrication du verre, de la céramique, de la peinture, de la métallurgie, le domaine agricole, elle est également employée pour l'obtention des briques réfractaires magnésiennes.

Il y'a plusieurs années que le laboratoire de Sciences, Elaboration et Application des Matériaux Moléculaires (SEA2M), s'intéresse à la dolomie comme adsorbant. En effet, cette dernière a été utilisée dans la récupération d'un certain nombre de polluants dont les travaux ont été couronnés par des publications dans des revues internationales [10-11].

La dolomie est une matière abondante qui existe dans de nombreux pays du monde, l'Algérie possède un grand gisement, situé à Djbel Teiouelet, Ain M'lila wilaya de Om El Bouaghi (l'est algérien). Cette dernière sera traitée thermiquement, à 700 °C et 800 °C, suivi par une modification chimique avec des cations Ca<sup>2+</sup>. Les solides obtenus seront caractérisés par diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), analyse thermique (ATD/TG), microscopie électronique à balayage (MEB), EDS, analyse texturale par adsorption/désorption d'azote à 77 K, et spectrophotométrie UV du solide.

## *Introduction générale*

---

L'étude présentée dans ce manuscrit, est divisée en quatre chapitres. Le premier chapitre est dédié à une étude bibliographique relative à l'adsorption, la catalyse en particulier, la photocatalyse et les caractéristiques physicochimiques du pentachlorophénol (PCP) et de la tétracycline (TC) ainsi que leurs utilisations et toxicités. Le deuxième chapitre est consacré au traitement thermique et chimique de la dolomie ainsi que sa caractérisation. Le troisième chapitre porte sur la récupération de pentachlorophénol et la tétracycline, par les solides dolomitiques. L'étude sera menée à travers une approche cinétique et thermodynamique et la modélisation des isothermes. Le quatrième porte sur la photodégradation de pentachlorophénol et tétracycline en présence de la dolomie comme catalyseur (Dolomie/UV). Les techniques analytiques utilisées seront la mesure de la demande chimique en oxygène (DCO) et la spectrophotométrie UV/Vis ainsi que le dosage des chlorures pour le PCP. L'étude sera complétée par une étude cinétique de dégradation. Une attention particulière sera portée au mécanisme de la photocatalyse à travers l'analyse des échantillons par FTIR avant et après photocatalyse.

### **BIBLIOGRAPHIE**

- [1] S. Chen, D. Wu, Adapting ecological risk valuation for natural resource damage assessment in water pollution, *Environ. Res.*, 164 (2018), 85-92.
- [2] S. Kadi, S. Lellou, K. Marouf-Khelifa, J. Schott, A. Khelifa, Cadmium(II) and lead(II) removal from aqueous solutions by heat-treated Algerian halloysite, *Desalination and Water Treatment*, 113 (2018), 213–226.
- [3] T. Yue, Z. Niu, Y. Hu, H. Han, W. Sun, J. Tian, Z. Xu, L. Wang, Y. Yang, Arsenic(V) adsorption on ferric oxyhydroxide gel at high alkalinity for securely recycling of arsenic-bearing copper slag, *App. Surf. Sci.*, 478 1 (2019), 213-22.
- [4] F. Bessaha, N. Mahrez, K. Marouf- Khelifa, A. Çoruh, A. Khelifa, Removal of Congo red by thermally and chemically modified halloysite: equilibrium, FTIR spectroscopy, and mechanism studies, *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 16 (2019), 4253–4260.
- [5] W. Bunmahotama, T. F. Lin, X. Yang, Prediction of adsorption capacity for pharmaceuticals, personal care products and endocrine disrupting chemicals onto various adsorbent materials, *Chemosphere*, 238 (2020), 124658.
- [6] A. Derylo-Marczewska M. Blachnio, A. W. Marczewski, M. Seczkowska, B. TarasiukPhenoxyacid pesticide adsorption on activated carbon – Equilibrium and kinetics, *Chemosphere*, 214 (2019), 349-360.
- [7] R. Kumar, M.A. Barakat E. M.Soliman, Removal of tannic acid from aqueous solution by magnetic carbohydrate natural polymer, *Ind. Eng. Chem.*, 20 (2014), 2992-2997.
- [8] N. M. Mahmoodi, M. Taghizadeh, A. Taghizadeh, Mesoporous activated carbons of low-cost agricultural bio-wastes with high adsorption capacity: Preparation and artificial neural network modeling of dye removal from single and multicomponent (binary and ternary) systems, *Mol. Liq.*, 269 (2018), 217-228.
- [9] K. Marouf-Khelifa, F. Abdelmalek, A. Khelifa, A. Addou, TiO<sub>2</sub>-assisted degradation of perfluorinated surfactant in aqueous solutions treated by gliding arc discharge, *Chemosphere*, 70 (2008), 1995–2001.
- [10] S. Ziane, F. Bessaha, K. Marouf-Khelifa, A. Khelifa, Single and binary adsorption of reactive black 5 and Congo red on modified dolomite: Performance and mechanism, *Mol. Liq.*, 249 (2018), 1245-1253.
- [11] A. Khalfa, S. Mellouk, K. Marouf-Khelifa, A. Khelifa, Removal of catechol from water by modified dolomite: performance, spectroscopy, and mechanism, *Water Sci. Technol.*, 77 (2018), 1920-1930.

## *Chapitre I- Considérations théoriques*

I.1. INTRODUCTION .....	5
I.2. DOLOMIE .....	5
I.3. ORIGINE DE LA DOLOMIE.....	7
I.4. DOMAINE D'APPLICATION.....	7
I.5. LES PUBLICATION SUR LA DOLOMIE.....	8
I.6. LADOLOMIE DE DJEBEL TIOUALET.....	8
I.7. MODIFICATION DE LA DOLOMIE.....	9
I.8. LA CATALYSE .....	10
I.8.1. Différents types de catalyse .....	10
I.8.2. Les différents types de catalyseurs.....	12
I.9. PHOTOCATALYSE OU DEGRADATION CATALYTIQUE .....	13
I.9.1. Facteur influençant la photocatalyse hétérogène .....	13
I.9.2. Avantage de la photocatalyse .....	15
I.10. LE PENTACHLOROPHENOL.....	15
I.10.1. Définition .....	15
I.10.2. Propriétés physico-chimique .....	16
I.10.3. Principe de production .....	17
I.10.4. Utilisation .....	17
I.10.5. Toxicité .....	18
I.11. TETRACYCLINE .....	19
I.11.1 Structure et propriétés physico-chimiques.....	19
I.11.2. Classification de tetracycline .....	21
I.11.3. Utilisation .....	22
I.11.4. Devenir des antibiotiques tétracyclines dans l'environnement.....	22

CONCLUSION .....	24
BIBLIOGRAPHIE .....	25

**CHAPITRE I :****CONSIDERATIONS THEORIQUES****I.1. INTRODUCTION**

De nombreux processus physiques et chimiques se produisent en milieu hétérogène, c'est-à-dire une phase liquide ou gazeuse au contact d'une phase solide. Les particularités de ces processus naissent du caractère anisotrope de l'interface ; dans cette région, se développent des actions qui confèrent, à l'ensemble du système, des propriétés et une réactivité qui ne se rencontrent pas dans les phases solide, liquide ou gazeuse, isolées. D'où, l'étude des interactions interfaciales est fondamentale pour la compréhension de mécanismes régissant d'importants procédés en physico-chimie, en sciences de la vie...

La recherche de nouveaux matériaux, susceptibles de développer des propriétés physicochimiques intéressantes et utiles au domaine industriel, est toujours nécessaire surtout en catalyse ou adsorption. Durant ces dernières années, les recherches se sont orientées vers de nouveaux matériaux bon marché et disponibles avec des capacités adsorptives et catalytiques intéressantes. Ce sont surtout des matériaux avec une structure poreuse tels que l'aluminate de calcium [1], CaO et Ca(OH)<sub>2</sub> [2]. Or, il se trouve que le CaO est l'un des principaux composants de la dolomie.

**I.2. LA DOLOMIE [3]**

Une dolomie est une roche sédimentaire formée principalement par la minéral dolomite (CaMg (CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), il s'agit d'un double carbonate de calcium et de magnésium. Elle existe en gisements fort importants et constitue parfois des montagnes entières. Cette roche est également connue sous le nom de pierre à chaux dolomitique ou magnésienne. Elle contient principalement le minéral « dolomite », mais aussi souvent d'autres substances, telles que la calcite, le quartz, les carbonates, les oxydes comme celui du fer, et matière argileuse.

La dolomite, du nom du minéralogiste français Deodat Guy Dolomieu, est un minéral cristallisant dans le système rhomboédrique (**Fig.I.2**). Sa formule, CaMg (CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, correspond à un rapport molaire Ca/Mg=1 ; soit un rapport pondéral Ca/Mg =1,648. La dolomite est une pierre à chaux de magnésium. Elle contient 47,8% de CO<sub>2</sub> (dioxyde de carbone), 30,4% de CaO (chaux) et 21,8% de MgO (oxyde de magnésium).



Figure I.1: formes de dolomie.

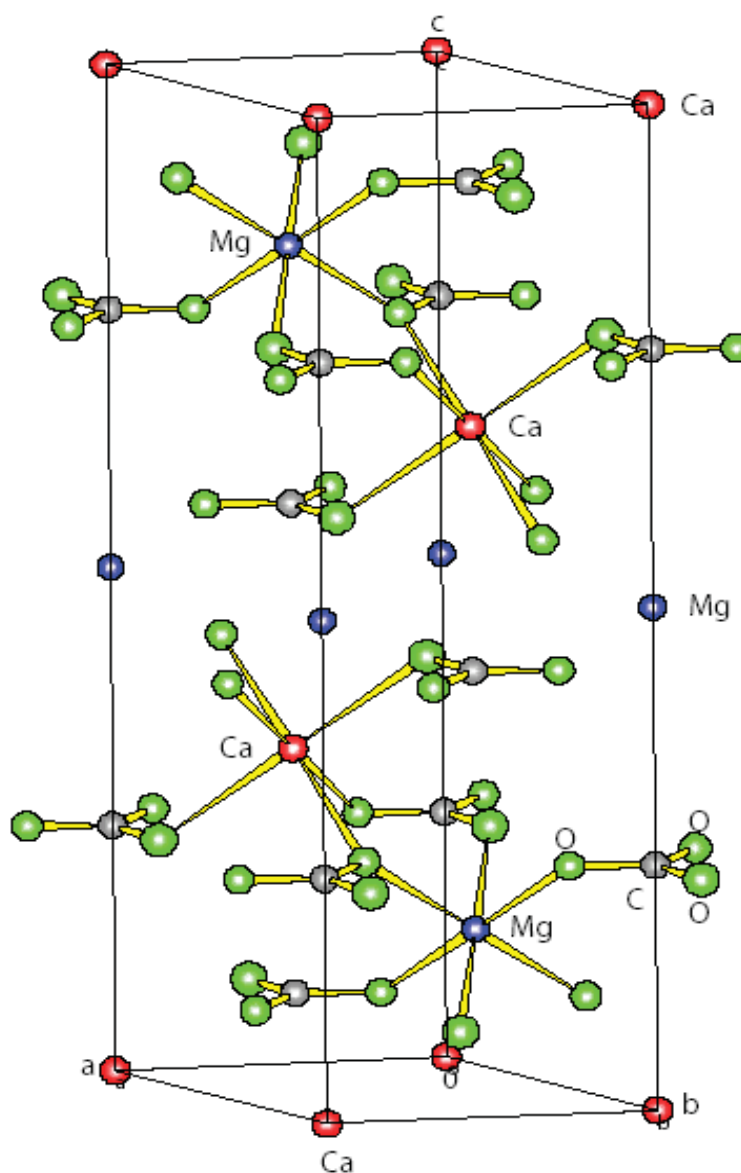
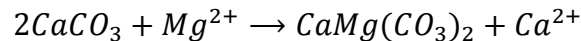


Figure I.2: Structure de la dolomite contenant des couches alternant des octaèdres  $Mg^{2+}$  et  $Ca^{2+}$  entre les couches de  $CO_3^{2-}$  [4].

**I.3. ORIGINE DE LA DOLOMIE**

Selon le mode de formation, les dolomies peuvent être divisées en deux groupes : la dolomie primaire et la dolomie secondaire. La dolomie primaire précipite directement de la solution aqueuse, principalement à température ambiante (20-35°C). La dolomie secondaire résulte du remplacement des ions  $Ca^{2+}$  par des ions  $Mg^{2+}$  par l'apport des solutions magnésiennes. Ce phénomène est connu sous le nom de dolomitisation qui est un processus géologique par lequel la dolomie est formée selon :



Les sources potentielles de  $Mg^{2+}$  sont l'eau de mer, l'eau souterraine et océanique et/ou météorique. L'addition de magnésium peut provenir de calcite et d'argiles à haute teneur en magnésium. Néanmoins, l'eau de mer reste la principale source d'ions magnésium pour la surface diagénétique précoce et la dolomitisation près de la surface [5].

**I.4. DOMAINES D'APPLICATION**

A l'échelle industrielle, la dolomie est utilisée dans différents secteurs tels que la sidérurgie où elle est employée en tant que fondant pour abaisser la température de fusion, en verrerie comme stabilisant.

Les dolomies blanches de hautes qualité et pureté sont utilisées dans l'industrie du papier, peinture et plastique. Pour les peintures, la dolomie doit son emploi à sa grande résistance aux attaques acides et à la corrosion. En plastique, elle améliore l'extrusion et l'isolation ainsi que les propriétés de résistance des plastiques. Elle est également utilisée en métallurgie pour la fabrication du magnésium, élément essentiel dans les alliages.

L'utilisation de la dolomie dans le domaine agricole permet de corriger l'acidité du sol (relèvement du pH), d'améliorer sa structure, de restituer la fertilité biologique et de favoriser l'assimilation des éléments extérieurs apportés à la plante. Le pouvoir neutralisant de MgO est 1,4 fois plus grand que celui de CaO.

Le secteur de l'alimentation animale qui utilise le carbonate, dans la fabrication des aliments pour la volaille, les poules pondeuses, les veaux, permet aussi un apport naturel en calcium.

Le génie-civil et la construction sont des utilisateurs de ce matériau pour la construction des assises de chaussées, pour la fabrication des bétons et des agrégats de maçonnerie, pour les enrochements et les ouvrages d'art...

En pharmacie, la dolomie entre dans la fabrication des dentifrices comme élément abrasif doux et également dans la production du carbonate de magnésium qui entre dans la composition des médicaments comme excipient ou adsorbant [6].

La dolomie est aussi utilisée dans la conception des céramiques réfractaires telles que les briques réfractaires, un mélange de dolomie calcinée avec du goudron, conçues pour les fours en sidérurgie [7].

### **I.5. LES PUBLICATIONS SUR LA DOLOMIE**

Ce matériau attire de plus en plus d'auteurs à orienter leur recherche vers son application en tant qu'adsorbant ou catalyseur. A titre illustratif, il y a eu 40 articles qui sont apparus en 2018, 53 en 2019 et 3 en 2020. Ces chiffres sont reportés d'après sciences direct.

En adsorption, la dolomie a été utilisée dans la récupération de l'arsenic [8], phosphates [9], métaux lourds [10], le catéchol [11], les colorants [12], les asphaltènes [13]...

La dolomie en catalyse, citons l'oligomérisation du glycérol [14], la production de biodiesel [15], la production du gaz de synthèse [16], pyrolyse d'huile [17], la cogazéification [18], l'élimination de goudron [19]...

### **I.6. LA DOLOMIE DE DJEBEL TEIOUALT [20]**

Le massif du Téioualt est situé à une quarantaine de km au sud-ouest de Constantine à Aïn M'lila wilaya d'Oum El Bouaghi. Les travaux de prospection sur les dolomies du Téioualt ont été l'œuvre de la SONAREM (Société nationale de recherche et d'exploitation minière : société étatique des années 1970). Les réserves actuelles de Djebel Teioualt en dolomie est de huit millions de tonnes. Dans le même contexte, la société en question a effectué des analyses sur plusieurs échantillons prélevés de plusieurs endroits. Les résultats sont regroupés dans le tableau I.1.

**Tableau I.1:** Analyse chimique de la dolomie de Télioulat

	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	P.F	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	F <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
%	30,87	21,13	0,36	46,64	0,01-0,3	0,05-0,55	<0,04	<0,23	<0,05	<0,07

Avec des teneurs optimales en MgO et CaO (respectivement 21,13% et 30,87% en moyenne) et des teneurs négligeables en éléments indésirables (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>...), la dolomie de Télioualt est de composition presque idéale. Sa pureté élevée en fait d'elle un produit propice à de nombreuses applications...

L'analyse granulométrique de la dolomie montre que la fraction granulométrique la plus importante est comprise entre 63 µm et 250 µm avec un taux de 82,32% comme le montre le tableau I.2.

**Tableau I.2:** Analyse granulométrique de la dolomie de Djbel Teioualt

X(µm)	Mi(g)	Mi(%)
45	01,13	02,27
63	19,53	39,18
125	21,50	43,14
250	05,24	10,51
500	01,72	03,45
1000	00,72	01,44

### **I.7. MODIFICATION DE LA DOLOMIE**

A l'état brut, les propriétés de la dolomie sont peu significantes mais peuvent être améliorées par un simple traitement thermique. Ce dernier constitue la technique la plus utilisée pour activer un solide. Il permet l'augmentation de la surface accessible aux réactifs tout en la rendant réactionnelle. Les traitements thermiques peuvent, en effet, enrichir la surface en défauts et donc augmenter son activité spécifique. C'est ainsi que Khalfa a étudié le comportement d'une dolomie, de provenance de Djbel Télioualt, en fonction des températures 600, 800, 900 et 1000 °C. Les solides obtenus sont nommés D600, D800, D900 et D1000 (D : dolomie ; 600, 800, 900 et 1000 °C = température de calcination) [21].

L'analyse par DRX a montré que jusqu'à 600°C, il n'y a aucun changement. La décomposition de la dolomie s'achève à 800°C. A cette température, la calcination de la dolomie est complète, générant deux oxydes : ceux de magnésium et de calcium (CaO MgO). La décomposition est accompagnée par une perte de masse de 45,2%. Cette perte est due au départ de CO<sub>2</sub> associé à CaCO<sub>3</sub> et MgCO<sub>3</sub>. A 900°C, le résultat est identique à celui obtenu à 800°C. En revanche, le traitement thermique à 1000°C conduit à une fragmentation des particules de la dolomie.

En parallèle, le traitement thermique provoque un changement des propriétés d'interface c'est-à-dire une augmentation de la porosité des adsorbants dolomitiques. Une caractéristique bénéfique pour l'application de ces solides dans le domaine d'adsorption ou catalyse.

La détermination de la surface spécifique par BET a abouti à une valeur de 31,89 m<sup>2</sup>/g pour D800, suivi de D900 ensuite D1000 et D600. La plus petite valeur 0,79 m<sup>2</sup>/g est attribuée à Dbrute [21].

## I.8. LA CATALYSE

La catalyse est un processus réactionnel permettant d'obtenir les produits de la réaction avec beaucoup moins d'énergie qu'en chauffant les réactifs. Autrement dit, pour faciliter les réactions chimiques, une substance appelée catalyseur, que l'on introduit dans le milieu réactionnel en quantités infimes, joue un rôle d'aiguilleur, en facilitant le chemin réactionnel. Ce catalyseur aura pour rôle de diminuer le temps de la réaction tout en augmentant la vitesse. Il n'apparaît pas dans l'équation de la réaction où à la fin il se retrouve intact [22].

### I.8.1. Différents types de catalyse

Il existe deux types de catalyse: la catalyse hétérogène et la catalyse homogène :

- **La catalyse homogène**

Lorsque le catalyseur et les réactifs sont tous gazeux ou tous en solution (dans l'eau ou dans un autre solvant), on parle de catalyse homogène. Le catalyseur et les réactifs sont donc dans la même phase. En catalyse homogène, l'efficacité d'un catalyseur est d'autant plus grande que sa concentration en solution est élevée. Cependant, une fois la concentration limite de catalyseur atteinte, l'efficacité de celui-ci n'évolue plus [23].

Beaucoup de réactions en chimie organique sont à base de catalyse homogène. La réaction d'hydroformylation des alcènes permet, par exemple, la préparation d'aldéhydes (R—

CO—H) linéaires et ramifiés. Pour réaliser cette réaction, un mélange d'alcène, de monoxyde de carbone CO et de dihydrogène H<sub>2</sub> est porté à une température comprise entre 120 et 170°C, sous une pression de 150 bar, en présence de cobalt comme catalyseur: Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>. Le catalyseur et les réactifs sont tous en phase gazeuse. Si l'alcène choisi est le propène H<sub>3</sub>C—CH=CH<sub>2</sub>, on peut préparer du butanal (aldéhyde linéaire) ainsi que du 2-méthylpropanal (aldéhyde ramifié). Cependant, le produit majoritairement obtenu est le butanal H<sub>3</sub>C—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CO—H. La réaction prépondérante est la suivante: H<sub>3</sub>C—CH=CH<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> + CO = H<sub>3</sub>C—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CO—H. En effet, le cobalt est suffisamment sélectif pour que la formation du produit secondaire ramifié soit relativement faible [24].

- **La catalyse hétérogène**

Lorsque le catalyseur est solide et les réactifs sont gazeux ou en solution aqueuse, on parle de catalyse hétérogène. Les réactifs et le catalyseur n'évoluent alors pas dans la même phase. En catalyse hétérogène, la surface du catalyseur solide en contact avec les réactifs joue un rôle primordial dans la réaction. En effet, c'est à ce niveau que les espèces réagissent entre elles et se transforment pour finalement libérer les produits de la réaction. La surface du catalyseur en contact avec les réactifs est appelée surface active. Un catalyseur est d'autant plus efficace que sa surface active est grande. Certaines configurations permettent d'augmenter la surface active. C'est pourquoi on utilise souvent les catalyseurs sous des formes très divisées : poudres, mousses ou fils très fins tissés sous forme de toile.

A titre d'exemple, dans l'industrie chimique, la synthèse de l'ammoniac NH<sub>3</sub> résulte d'une réaction en catalyse hétérogène. Les réactifs sont N<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> en phase gazeuse et le catalyseur en phase solide. Il s'agit du fer métallique Fe. Son action permet d'abaisser la température du milieu, qui s'élève tout de même à 450°C [25].

La catalyse hétérogène s'applique également à l'industrie de l'automobile. Pour lutter efficacement contre la pollution atmosphérique, les voitures sont aujourd'hui équipées de pots catalytiques. En effet, les voitures à essence contribuent à la pollution de l'air car le moteur ne réalise pas une combustion parfaite du mélange air-essence. Le moteur produit, ainsi, de l'eau H<sub>2</sub>O, du dioxyde de carbone CO<sub>2</sub> mais aussi des gaz nocifs tels que le monoxyde de carbone CO, des hydrocarbures et des oxydes d'azote NO<sub>x</sub>. Pour remédier à ces émissions polluantes, un mélange de catalyseurs solides, composé de palladium Pd, de platine Pt et de rhodium Rh,

est ajouté sur le trajet de ces gaz, c'est-à-dire dans le pot d'échappement. Les gaz nocifs sont ainsi réduits ou oxydés, selon les cas, en gaz inoffensifs ( $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$ ) [26].

### **I.8.2. Les différents types de catalyseur**

#### **✓ Olivine**

L'olivine est une alternative à la dolomite. Ce minéral abondant dans la croûte terrestre contient de l'oxyde de magnésium, de l'oxyde de fer et de la silice. Sa formule générale est  $(Mg_{1-x}Fe_x)_2SiO_4$  avec une teneur en fer (x) qui peut varier d'un gisement à l'autre mais qui reste proche de 0,1 pour la plupart des olivines. L'olivine a été reconnue comme étant le matériau le plus prometteur pour le craquage en lit fluidisé. L'olivine, dont la dureté est comparable à celle du sable, est plus résistante à l'attrition que la dolomite.



**Figure I.3:** Photo d'olivine.

Propriétés de l'olivine :

L'olivine est une solution solide dont la composition varie entre celle de  $Mg_2SiO_4$  (forstérite) et celle de  $Fe_2SiO_4$  (fayalite). Ce matériau, le plus abondant de la croûte terrestre, est de préférence situé dans les roches ignées. Son point de fusion élevé (entre  $1205^{\circ}C$  pour la fayalite et  $1890^{\circ}C$  pour la forstérite) fait de l'olivine riche en Mg un matériau réfractaire utilisé dans les industries céramiques et métallurgiques. L'olivine possède une dureté élevée, comparable à celle de la silice, procurant une bonne résistance à l'attrition. Ces propriétés font de ce matériau un excellent catalyseur [27].

#### **✓ Catalyseurs métalliques**

\* Le platine

Utilisé dans la production de l'acide nitrique, l'ammoniac est oxydé, en présence du platine rhodié comme catalyseur, pour former du monoxyde d'azote (NO).

\*Le nickel

Une grande diversité de catalyseurs à base de nickel est disponible sur le marché grâce à leurs applications dans l'industrie pétrochimique notamment lors du reformage du méthane pour former le méthanol.

\*Le fer

Utilisé sous forme  $Fe_3O_4$ , le fer est un excellent catalyseur pour la réaction de synthèse d'ammoniac.

En tant que catalyseur, la dolomie a été utilisée dans la réaction de transésterification de l'huile de colza [28], d'arachide [29] et de glycérol [30], la décomposition de l'acide acétique [31].

## **I.9. PHOTOCATALYSE OU DEGRADATION CATALYTIQUE**

La photocatalyse hétérogène est un processus catalytique qui repose sur l'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement lumineux conduisant à l'accélération de la photoréaction en faisant intervenir des réactions entre les paires électron/trou et les produits organiques adsorbés à la surface du semi-conducteur. Le processus de la photocatalyse hétérogène peut se décomposer en 5 étapes indépendantes comme tout procédé de catalyse hétérogène [32]:

- 1 - Transfert des réactifs de la phase fluide vers la surface du catalyseur;
- 2 - Adsorption d'au moins d'un réactif;
- 3 - Réactions en phase adsorbée;
- 4.- Désorption des produits intermédiaires et/ou finals;
- 5 - Transfert de ces produits de la région de surface dans la phase fluide.

### **I.9.1. Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène**

Les principaux facteurs influençant la photocatalyse hétérogène sont :

- Concentration en catalyseur

La concentration optimale en catalyseur dépend des conditions expérimentales et de la géométrie du photoréacteur. Il a été reporté que la vitesse initiale de dégradation d'une grande variété de matières organiques, en utilisant un photoréacteur statique ou dynamique, est directement proportionnelle à la concentration du catalyseur à faible concentration puis devient indépendante de la concentration du catalyseur. Un optimum est atteint correspondant à l'absorption complète des photons s'il s'agit d'un semi-conducteur tel que le  $\text{TiO}_2$ . Pour des grandes concentrations en catalyseur, la solution devient opaque et un effet d'écran apparaît empêchant la pénétration de la lumière au centre du réacteur et par conséquent affecte le rendement photocatalytique de la réaction [32].

- pH

Selon le pH de la solution, la surface du catalyseur peut être chargée positivement, négativement ou neutre. En effet, le pH pour lequel la charge de surface d'un catalyseur est nulle s'appelle Point de zéro Charge (pHPZC) ou point isoélectrique (PIE). Pour une valeur de  $\text{pH} < \text{pHPZC}$ , la surface de catalyseur se charge positivement. Au contraire, pour un  $\text{pH} > \text{pHPZC}$ , la surface devient négative. Ainsi, le milieu acide, favorise l'adsorption des anions par attraction électrostatique. Alors qu'en milieu basique, c'est la fixation des cations qui est favorisée [32].

- Structure cristalline

Le rendement photocatalytique du catalyseur varie considérablement en fonction de sa structure cristalline. A titre d'exemple le dioxyde de titane  $\text{TiO}_2$  existe sous trois principales formes: anatase, rutile, et brookite. La brookite n'est pas suffisamment stable pour être utilisé en photocatalyse. La structure cristalline du rutile est plus dense, sa bande interdite a une largeur de 3,0 eV, tandis que celle de l'anatase est de 3,2 eV. Les photons absorbés ont donc une longueur d'onde inférieure à 414 nm pour le rutile et 388 nm pour l'anatase. Des travaux comparant l'activité photocatalytique de l'anatase et du rutile ont montré que la vitesse de recombinaison des paires ( $e^-/h^+$ ) est plus importante pour le rutile que pour l'anatase [33] ce qui limite la formation des radicaux et ralentit par la suite la dégradation des polluants. L'anatase est considéré comme la forme la plus photoactive, tandis que le rutile est considéré comme ayant une faible activité photocatalytique.

- Surface spécifique et taille des particules

La taille des particules est un point important en catalyse. La surface d'échange doit être la plus grande possible pour permettre d'améliorer la réaction de catalyse. Plus les particules sont fines, plus la surface spécifique augmente. Mais une taille trop fine ne permet pas de capter les molécules non traitées ce qui inhibe la réaction de catalyse. Le but est alors de trouver le meilleur compromis entre la taille et l'activité de la réaction catalytique [34-35].

- Composition de la solution aqueuse

L'efficacité du traitement photocatalytique est idéale dans de l'eau déminéralisée car la présence de certains anions et cations comme  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  et  $\text{Mg}^{2+}$  liés aux particules de  $\text{TiO}_2$  ou près de sa surface diminue l'adsorption des polluants et peut diminuer la dégradation des polluants [36]. Certains anions peuvent également piéger les espèces réactives. Par exemple, les bicarbonates ( $\text{HCO}_3^{2-}$ ) réagissent avec les radicaux  $\text{OH}\cdot$  et forment des radicaux carbonates ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) moins actifs [37].

- Température

Le système photocatalytique ne nécessite pas l'apport de chaleur, du fait qu'il s'agit d'un processus d'activation photonique. La majorité des photoréactions sont non sensibles aux petites variations de température. La diminution de la température favorise l'adsorption qui est un phénomène spontanément exothermique. Au contraire, quand la température augmente au-dessus de  $80^\circ\text{C}$ , l'adsorption exothermique des polluants est défavorisée.

### 1.9.2. Avantages de la photocatalyse

La photocatalyse présente plusieurs avantages parmi lesquelles on peut citer :

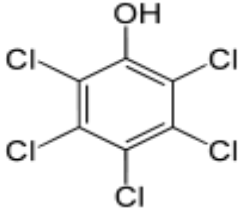
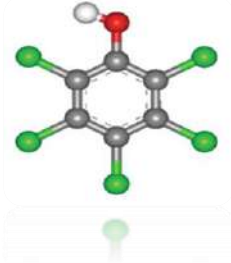
- C'est une technologie destructive et non sélective ;
- Minéralisation totale possible: formation de  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CO}_2$  et autres espèces ;
- Elle fonctionne à température et pression ambiante ;
- Catalyseur utilisé non toxique, actif sous différentes formes physiques, bon marché ;
- Elle est efficace pour de faibles concentrations en polluants ;
- Elle nécessite une faible consommation d'énergie.

**I.10. LE PENTACHLOROPHENOL****I.10.1. Définition**

Le pentachlorophenol (PCP) est un solide utilisé en solution dans des solvants organiques. Son emploi est interdit depuis 1994 mais des dérogations autorisent certaines utilisations. Il est donc utilisé pour la préservation du bois, dans l'imprégnation des fibres et tissus à usage non vestimentaire et le traitement des bâtiments historiques. Il est également utilisé comme intermédiaire de synthèse. La présence du PCP dans l'environnement est uniquement anthropique.

## I.9.2. Propriétés physicochimiques

Tableau I.3: Caractéristiques physicochimiques du PCP [38]

Substance chimique	Pentachlorophénol	$C_6Cl_5OH$
		
<b>Synonyme</b>	PCP 2,3,4,5,6 pentachlorophénol	
<b>Forme physique (*)</b>	Solide sous forme de cristaux, grains ou de paillettes	
<b>Masse molaire</b>	266,35 g/mol	
<b>Point d'ébullition</b>	302-312 °C	
<b>Point de fusion</b>	191 °C (anhydre) 174 °C (monohydraté)	
<b>Pression de vapeur (Pa)</b>	0,02 à 20 °C	
<b>Densité</b>		
- vapeur (par rapport à l'air)	9,20	
- liquide	1,978	

(\*) Dans les conditions ambiantes habituelles

## ❖ Solubilité dans l'eau

**Tableau I.4:** Influence de la température sur la solubilité [39]

T (°C)	0	20	50	70
Solubilité (mg L <sup>-1</sup> )	5	14	35	85

**Tableau I.5:** Influence de pH sur la solubilité à T = 27 °C [40]

pH	5	6	7
Solubilité (mg L <sup>-1</sup> )	10,8	161	2357

**I.10.3. Principe de production [41]**

Le pentachlorophénol est obtenu par chloration catalytique de phénol ou par hydrolyse alcaline d'hexa chlorobenzène. La première méthode se déroule suivant deux étapes :

- Barbotage de chlore gazeux entre 30 - 40 °C dans du phénol, du dichlorophénol ou autre polychlorophénol, avec production de 2, 4,6-trichlorophénol.
- Conversion en pentachlorophénol par une seconde chloration avec élévation progressive de la température et en présence de catalyseur (aluminium, antimoine,...).

La seconde méthode consiste en une hydrolyse alcaline d'hexachloro benzène à 130 - 170°C dans du méthanol, de l'eau ou dans un mélange de différents solvants.

**I.10.4. Utilisations [41]**

Malgré le décret du 27 juillet 1994 qui interdit la mise sur le marché de produits contenant 0,1 % en masse et plus de PCP des dérogations sont prévues. L'emploi du pentachlorophénol et de ses sels est donc admis dans les installations industrielles, notamment :

- Pour la préservation des bois, sauf ceux servant à la fabrication de meubles ou de conteneurs alimentaires ;
- Pour l'imprégnation de fibres et textiles non destinés à l'habillement et à l'ameublement ;
- Comme intermédiaire de synthèse ou de transformation dans des procédés industriels ;
- Pour le traitement des bâtiments d'intérêt historique et culturel (soumis à autorisation).

Le pentachlorophénol peut être utilisé en émulsion huileuse ou en solution dans un solvant organique.

### I.10.5. Toxicité

Chez l'homme, l'absorption du PCP est rapide par voie orale. Dans le sang, il se lie aux protéines plasmatiques, seule une faible proportion est métabolisée au niveau plasmatique. La majorité est éliminée par voie urinaire. Chez l'animal, le PCP est rapidement absorbé par la peau (10 à 50 %), par le tractus respiratoire (88 %) ou par l'appareil digestif (100 %). Bien que le PCP se lie aux protéines plasmatiques, il se distribue dans le foie, les reins et le cerveau. Seule une faible proportion de PCP est métabolisée au niveau hépatique. Il est éliminé essentiellement par voie urinaire sous forme libre ou glucuro conjuguée.

En général, les hommes sont exposés au penta dans le lieu de travail, dans les maisons en bois traité, aires d'intérieur et extérieur, eau potable et nourriture. Le pentachlorophénol pénètre le corps par inhalation, ingestion de nourriture souillée en eau, ainsi que par le contact de la peau avec le bois traité. L'agence de protection de l'environnement des Etats-Unis, EPA, a estimé que la peau humaine absorbe 50 % de la quantité de PCP.

C'est un contaminant significatif du sol, des eaux de surface et des eaux souterraines. Parmi les effets les plus sévères sur la santé, dus à l'exposition au PCP, nous pouvons citer l'anémie, la leucémie, les aberrations chromosomiques ainsi qu'une certaine neuro toxicité. L'Organisation Mondiale de la Santé a recommandé une valeur limite de 10 ppb, dans les eaux de boissons [42]. Les concentrations limites admises dans les différents milieux sont regroupées dans le tableau I.6.

**Tableau I.6 :** Concentration limite du PCP dans les différents milieux.

Milieu	Concentration
Air	1 ng/m <sup>3</sup>
Eau	0,1 à 1 mg/L
-eau douce de surface (rivières, lacs)	< 1 mg/L
-eau de pluie et neige fondue	< 1 mg/L
-eau souterraine	< 1 ng/L

**I.11. LA TETRACYCLINE**

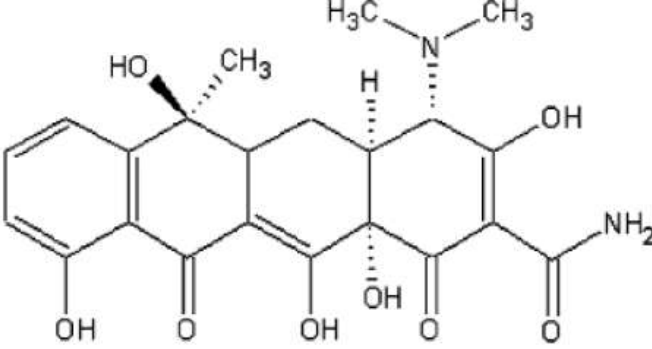
La tétracycline (TC) est un antibiotique utilisé pour le traitement et la prévention de maladies infectieuses. C'est un agent bactéricide qui agit en inhibant la synthèse de la protéine bactérienne et il présente une activité contre une large gamme de micro-organismes. La TC est très utilisée dans les élevages d'animaux sains en l'incorporant à leur nourriture. Les doses ingérées ne sont pas complètement métabolisées par les êtres humains et les animaux. En effet, approximativement 90% de la TC ingérée se retrouvent dans l'environnement par le biais de l'urine. Par conséquent, sans un pré-traitement adéquat des rejets contaminés par ce médicament, la présence de cet antibiotique en quantités appréciables dans la nature peut entraîner le développement d'une résistance des micro-organismes à cet antibiotique [43].

Les principaux antibiotiques de la famille des tétracyclines sont la tétracycline, l'oxytétracycline et la chlorotétracycline [44-45]. Les tétracyclines sont utilisées en médecine humaine pour le traitement des ulcères stomacaux et des infections bactériennes pulmonaires, cutanées, génitales et urinaires [45]. L'action antibactérienne des tétracyclines engendre l'inhibition de la synthèse des protéines chez les bactéries et subséquemment une diminution de leur croissance et de leur multiplication. En médecine vétérinaire, des dérivés d'oxytétracycline et de la chlorotétracycline sont administrés aux élevages agricoles pour stimuler la croissance et pour traiter le stress, les allergies, les maladies osseuses, respiratoire et intestinales ainsi que les infections bactériennes entériques et rénales des bétails. L'oxytétracycline est aussi utilisée comme pesticide pour le contrôle des parasites et des maladies bactériennes fongiques affectant les végétaux et les cultures céréalières. En aquaculture, cet antibiotique est principalement utilisé pour favoriser la croissance des élevages et pour traiter des maladies infectieuses affectant les poissons.

**I.11.1. Structure et propriétés physico-chimiques**

La structure et les propriétés physico-chimiques de la tétracycline sont rassemblées dans le Tableau I.7 [45-46].

Tableau I.7: Structure et les propriétés physico-chimiques de la tétracycline.

Nom	Tétracycline
Structure	
$\lambda_{\max}$ (nm)	258,2
Masse Molaire (g/mol)	444 ,4
pK <sub>a</sub>	3.32 ; 7.78 ; 9.58
Solubilité (mg.L <sup>-1</sup> )	22

La tétracycline possède trois groupes fonctionnels acides distincts (Fig.I.4) :

Le tricarbonyl méthane (pK<sub>a1</sub> 3.32), le dicétone phénolique (pK<sub>a2</sub> 7.78) et enfin le diméthyle-ammonium cationique (pK<sub>a3</sub> 9.6) [47].

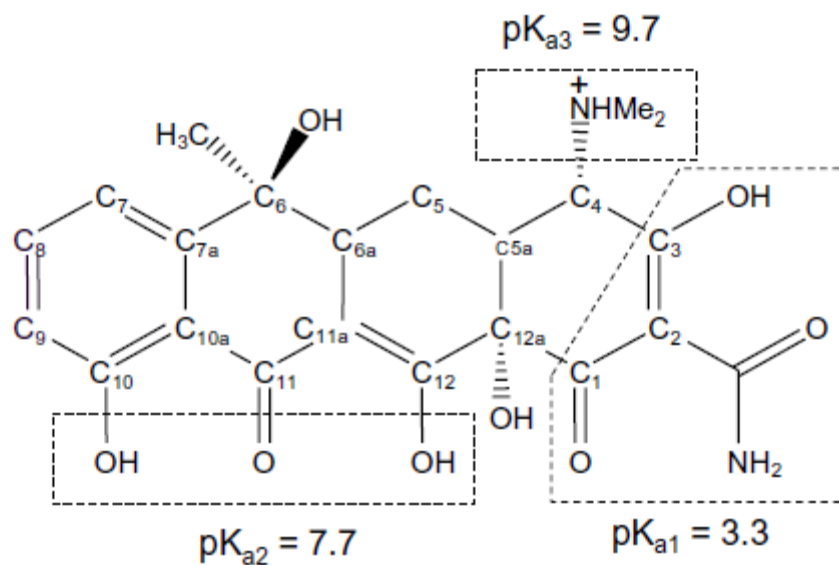
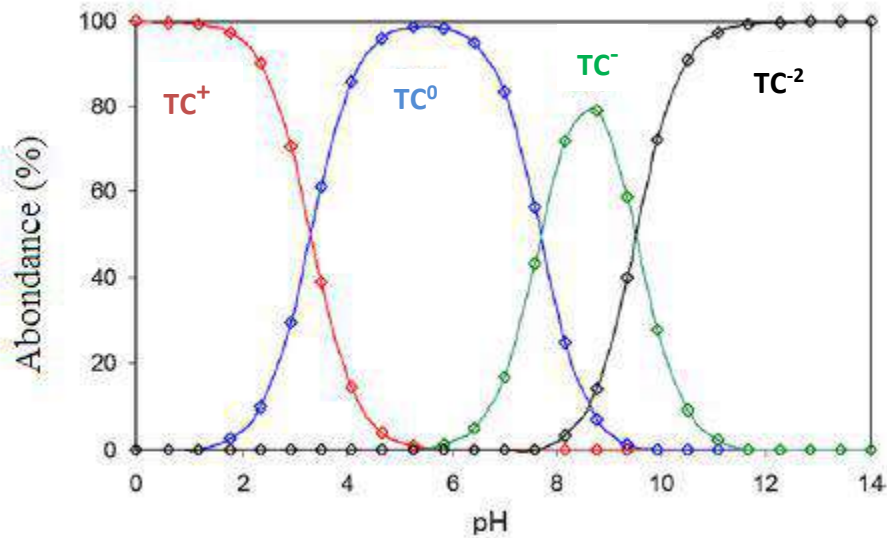


Figure I.4: Structure de tétracycline.



**Figure I.5 :** Diagramme de spéciation de la tétracycline en fonction du pH.

La tétracycline (TC) est un groupe d'antibiotiques amphotères en raison de la présence du groupe diméthylammonium (C<sub>4</sub>), du groupe dicétone phénolique (C<sub>10</sub>-C<sub>12</sub>) et du groupe tricarbonyle (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>) (**Fig.I.5**).

À ce titre, TC existera principalement en tant que :

- Un cation, (TC<sup>+</sup>), inférieur à pH 3,3 ;
- Comme zwitterion, TC<sup>+</sup>, entre pH 3,3 et 7,7 ;
- Comme anion, (TC<sup>-</sup>), entre pH 7,7 et 9,9 ;
- Et double anionique (TC<sup>-2</sup>) à partir de pH=9,9 [48].

### I.11.2. Classification de la tétracycline

La famille des tétracyclines (TCs) contient 4 molécules antibiotiques principales : l'oxytétracycline (OTC), la tétracycline (TC), la chlortétracycline (CTC) et la doxycycline (DC) qui sont représentés dans le tableau I.8.

Tableau I.8: Famille des tétracyclines (TCs) [49]

Type de tétracycline	Structure
Tétracycline hydrochloride (TC) $C_{22}H_{24}N_2O_8HCl$	
Oxytétracycline (OTC) $C_{22}H_{24}N_2O_9$	
Chlorotétracycline (CTC) $C_{22}H_{23}N_2O_8Cl$	
Doxycycline (DC) $C_{22}H_{24}N_2O_8$	

### I.11.3. Utilisations [46]

La tétracycline (TC) est un antibiotique important, fortement utilisé dans la médecine pour le traitement des maladies infectieuses, pour le traitement de fond en dermatologie de certaines formes d'acné sévère et de psoriasis. Et comme additif alimentaire dans l'élevage des animaux. La TC peut pénétrer dans l'environnement par l'application agricole de boues d'épuration, ainsi que par les effluents urbains et les déchets du sol.

### I.11.4. Devenir des antibiotiques tétracyclines dans l'environnement

Dans les sols et les sédiments, les antibiotiques tétracyclines sont considérés comme très mobiles du fait qu'ils sont très solubles (230 à 630 mg/L). Les tétracyclines sont reconnues comme persistantes dans les sols et les sédiments et les temps de résidence de ces substances varient en fonction des conditions physico-chimique locale des milieux. De manière générale, les demi- vie estimées ou mesurées des tétracyclines dans les sols sont inférieures à 360 jours

et varient entre 9 et 1620 jours dans les sédiments [44-45]. Les effets toxiques de la tétracycline chez divers organismes sont donnés dans le tableau I.9.

**Tableau I.9:** Effets toxiques de la tétracycline chez divers organismes [50-56]

Molécules	Organismes testés	Toxicités	Durée des tests	Effets observés	Références
Tétracycline	Daphnia magna	CSEO= 340 mg/L	96 h	inhibition de la mobilité	[50]
	Salvelinus namaycush	CL <sub>50</sub> = 220 mg/L	96 h	Mortalité	[51]
	Morone saxatilis	CL <sub>50</sub> > 182 mg/L	96 h	Mortalité	
	Vibrio fisheri (bactérie)	CE <sub>50</sub> = 25µg/L	24h	inhibition de la biosynthèse des protéines	[52]
	Selenastrum capricornutum	CE <sub>50</sub> = 2.2 mg/L	7 jours	inhibition de la croissance	[53]
	Lemma minor	CME0= 1µg/L CE <sub>50</sub> = 1.06 mg/L	5 jours 7 jours	Stimulation de croissance inhibition de la croissance	[54]
	Synechocystis sp.	CME0= 10µg/L	5 jours	inhibition de la croissance	
	Bactéries sol	CME0= 1-10µg/L	Non Spécifiée	inhibition de la croissance	[55]
	Boues municipales	CE <sub>50</sub> = 0.08 mg/L	21 jours	inhibition de la reproduction	[56]

CSEO: (Concentration sans effet observé), désigne la concentration expérimentale juste inférieure à la plus basse concentration testée dont l'effet nocif est statistiquement significatif.

CL<sub>x</sub>: (Concentration létale), désigne la concentration associée à une réponse de x%.

CME0: (Concentration minimale avec effet observé).

CE<sub>x</sub>: (Concentration efficace), désigne la concentration associée à une réponse de x%.

## **CONCLUSION**

Ce chapitre porte sur la dolomie, son origine et son application en tant qu'adsorbant et catalyseur. Une attention particulière a été portée à la dolomie de Djebel Télioualt, sa composition chimique et son traitement thermique. Ce chapitre traite également les procédés faisant appel à la catalyse notamment la photodégradation. De nombreux catalyseurs sont cités. Enfin une ultime partie a été consacrée au pentachlorophénol et tétracycline : propriétés physico-chimiques, utilisations et toxicité.

Dans ce contexte, pour la suite de nos travaux, il sera question d'éliminer ces deux composés par adsorption et photodégradation, en utilisant la dolomie comme adsorbant et catalyseur. Au préalable, cette dernière subira un traitement thermique à 700 et 800 °C ensuite une modification chimique.

## Bibliographie

- [1] F. Tzompantzi, Y. Piña, A. Mantilla, O. Aguilar-Martínez, F. Galindo-Hernández, X. Bokhimi, A. Barrera, Hydroxylated sol-gel  $\text{Al}_2\text{O}_3$  as photocatalyst for the degradation of phenolic compounds in presence of UV light, *Catal Today*, 220 (2014), 49–55.
- [2] M. Sánchez-Cantú, R. Peralta, B. Alejandra, G. Rodríguez, P.L. Edgar, R. Efraín, M.C. Gómez, F. Tzompantzi, Calcium-containing materials as alternative catalysts in advanced oxidation process, *Fuel*, 198 (2017), 76-81.
- [3] S. Kumar Tripathy, Y. Rama Murthy, L. Panda, V. Singh, P.K. Banerjee, A. Bhatnagar, A review on dolomite: Genesis, application and processing, *Mines, Metals and Fuels*, 62 (2013), 93-102 .
- [4] M. Mehmood, 1 M. Yaseen, E. Khan, M. Jehangir Khan, dolomitization model - a short review, *Hydro*, 2 (2018) 549–553.
- [5] M. Mehmood, M. Yaseen, E. Khan, M. J. Khan, Dolomite and dolomitization model – short Review, *Hydro*. 2 (2018) 549–553.
- [6] P. Marteau, dolomite, magnésite et produits derives à usage industriel et agricole 89 SGN 522 GEO (1989).
- [7] C. Sadika, O. Moudden, A. El Bouaria, I. El Amrani , Review on the elaboration and characterization of ceramics refractories based on magnesite and dolomite, *Asian Ceramic.Soc*, 4 (2016), 219–233
- [8] K. H. Shah, M. Ayub, M. Fahad, M. Bilal, B. A. Zafar Amin, Z. Hussain Natural dolomite as a low-cost adsorbent for efficient removal of As(III) from aqueous solutions, *Mater. Res. Express*, 6 (2019), 085535.
- [9] J. Li, B. Li, H. Huang, X. Lv, D. Zhang, Removal of phosphate from aqueous solution by dolomite-modified biochar derived from urban dewatered sewage sludge, *Sci. Total Environ*, 687 (2019), 460-469.
- [10] A. Gruszecka-Kosowska, P. Baran, M. Wdowin, W. Franus, Waste dolomite powder as an adsorbent of Cd, Pb(II), and Zn from aqueous solutions, *Environ Earth Sci*, 76 (2017), 521.
- [11] Aouda Khalfa, Senia Mellouk, Kheira Marouf- Khelifa, Amine Khelifa, Removal of catechol from water by modified dolomite: performance, spectroscopy, and mechanism, *Water Sci. Technol*, 77 (2018), 1920–19301930.

- [12] Elham K. Shirazi, J. W. Metzger, Kl. Fischer, A. H. Hassani, Simultaneous removal of a cationic and an anionic textile dye from water by a mixed sorbent of vermicompost and Persian charred dolomite, *Chemosphere*, 234 (2019), 618-629.
- [13] J. Taheri-Shakib, S.A. Hosseini, E. Kazemzadeh, V. Keshavarz, M. Rajabi-Kochi, H. Naderi, Experimental and mathematical model evaluation of asphaltene fractionation based on adsorption in porous media: Dolomite reservoir rock, *Fuel*, 245 (2019), 570-585.
- [14] F. J. S. Barros, J. A. Cecilia, R. Moreno-Tost, M. F. de Oliveira, E. Rodríguez-Castellón, F. M. T. Luna, R. S. Vieira, Glycerol Oligomerization Using Low Cost Dolomite Catalyst, *Waste and Biomass Valorization*, Nature B.V. (2018), 1-14.
- [15] S. Zhao, S. Niu, H. Yu, Y. Ning, X. Zhang, X. Li, Y. Zhang, C. Lu, K. Han, Experimental investigation on biodiesel production through transesterification promoted by the La-dolomite catalyst, *Fuel*, 257 (2019), 116092.
- [16] T. Xu, B. Xiao, G. G. Moyo, F. Li, Z. Chen, X. Wang, Z. Hu, S. Liu, M. Hu, Syngas production via chemical looping reforming biomass pyrolysis oil using NiO/dolomite as oxygen carrier, catalyst or sorbent, *Energy Conversion and Management*, 198 (2019), 111835.
- [17] B. Valle, N. García-Gómez, A. Remiro, A. G. Gayubo, J. Bilbao, Cost-effective upgrading of biomass pyrolysis oil using activated dolomite as a basic catalyst, *Fuel Process. Technol.*, 195 (2019), 106-142.
- [18] X. Ma, Xue Zhao, J. Gu, J. Shi, Co-gasification of coal and biomass blends using dolomite and olivine as catalysts, *Renewable Energy*, 132 (2019), 509-514.
- [19] C.P.B. Quitete, M.M. Souza, Application of Brazilian dolomites and mixed oxides as catalysts in tar removal system, *App. Catal. A*, 536 (2017), 1-8.
- [20] SONAREM, Résultats des travaux de prospection réalisés sur le gisement de dolomies de Dj. TEIOUALT. Rapport interne. Inédit, (1976-1977), 31.
- [21] A. Khalfa, Elimination de dérivés phénoliques par une dolomie modifiée, these de doctorat, Université de Mostaganem, (2018)
- [22] C. Pulgarin, N. Adler, P. Peringer, C. Comninellis, Electrochemical detoxification of a 1,4-benzoquinone solution in wastewater treatment, *Water Res*, 28 (1994), 887-893.
- [23] D.T. Cromer, K. Herrington, The Structures of Anatase and Rutile, *ACS*, 77 (1955), 4708-4709.

- [24] H. Le Roux, L. Glasser, Transferable potentials for the Ti-O system, *Mater. Chem*, 7 (1997), 843-851.
- [25] A. Sclafani, J.M. Herrmann, Comparison of the Photoelectronic and Photocatalytic Activities of Various Anatase and Rutile Forms of Titania in Pure Liquid Organic Phases and in Aqueous Solutions, *Physi. Chem*, 100 (1996), 13655-13661.
- [26] A.G. Rincón, C. Pulgarin, Effect of pH, inorganic ions, organic matter and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on E. coli K12 photocatalytic inactivation by TiO<sub>2</sub>: Implications in solar water disinfection, *Appl Catal B: Environ*, 51 (2004), 283-302.
- [27] M. Bekbölet, I. Balcioglu, Photocatalytic degradation kinetics of humic acid in aqueous TiO<sub>2</sub> dispersions: The influence of hydrogen peroxide and bicarbonate ion, *Water Sci. Technol*, 34 (1996), 73-80.
- [28] H. Elamari, Etudes sur la catalyse de la réaction de Huisgen et nouvelles applications synthétiques, thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie et de l'Université de Carthage, Tunisie, (2013).
- [29] D. Cornu, Étude des paramètres influençant la réactivité de bases inorganiques faibles. Application à la catalyse hétérogène de transestérification, thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris, (2012).
- [30] E. Troconi, A. S. Elmi, N. Ferlazzo, P. Forzatti, G. Busca, P. Tittarelli, *Ind. Eng. Chem. Res*, 26 (1987), 1269.
- [31] F. Haber, *The Synthesis of Ammonia From its Elements*, Oslo, Suède, Fondation Nobel, (1920), 15.
- [32] Pots catalytiques et dépollution automobile, fondation Internationale de la Maison de la Chimie internationale, Union des industries chimiques des Industries. *Water Sci. Technol*, 34 (1996), 73-80.
- [33] D. Świerczyński, Elaboration et développement d'un catalyseur Ni/Olivine pour la production d'hydrogène par gazéification de la biomasse en lit fluidisé, thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg, (2004).
- [34] Sheng-Li Niu, Meng-Jia Huo, Chun-Mei Lu, Meng-Qi Liu, Hui L, An investigation on the catalytic capacity of dolomite in transesterification and the calculation of kinetic parameters, *Bioresource Technol*, 158 (2014), 74–80.

- [35] Ibrahim Korkut, Mahmut Bayramoglu, Ultrasound assisted biodiesel production in presence of dolomite Catalyst, *Fuel*, 180 (2016), 624–629.
- [36] Yelian Miao, Jun Xue, Fajun Xia, Xiuli Yin, Chuangzhi Wu, Utilization of porous pellets for the catalytic decomposition of acetic acid, *Biomass and Bioenergy*, 34 (2010), 1855–1860.
- [37] U.S. Environmental Protection Agency. Pentachlorophenol (non wood Uses) Special Review Washington, DC: Office of Pesticides and Toxic Substances, 1984 (November) I-5, I-6.
- [38] W. J. Hayes, E. R. Laws, *Handbook of Pesticide Toxicology, Classes of Pesticides*, Academic Press, 3 (1991), 1206–1216.
- [39] S. S. Shim, K. Kawamoto, Enzyme production activity of *Phanerochaete chrysosporium* and degradation of pentachlorophenol in a bioreactor, *Water Research*, 36 (2002), 4445–4454.
- [40] C. M. Kao, C. T. Chai, J. K. Liu, T. Y. Yeh, K.F. Chen, S.C. Chen, Evaluation of natural and enhanced PCP biodegradation at a former pesticide manufacturing plant, *Water Research*, 38 (2004), 663–672.
- [41] J. Gunlazuardi, W. A. Lindu, Photocatalytic degradation of pentachlorophenol in aqueous solution employing immobilized TiO<sub>2</sub> supported on titanium metal, *Photochem. and Photobiol. A: Chemistry*, 173 (2005), 51–55.
- [42] L. K. Weavers, N. Malmstadt, M. R. Hoffmann, Kinetics and Mechanism of Pentachlorophenol Degradation by Sonication, Ozonation, and Sonolytic Ozonation, *Environ. Sci. Technol*, 34 (2000), 1280-1285.
- [43] A. C. Martins, O. P. André, L. Cazetta, K. C. Bedin, D. A.S. Yamazaki, G. F.G. Bandoch, T. Asefa, J. V. Visentainer, V. C. Almeida, Removal of tetracycline by NaOHactivated carbon produced from macadamia nut shells: Kinetic and equilibrium studies, *Chem. Eng*, 260 (2015), 291–299.
- [44] I. Yahiaoui, Dégradation de composés organiques récalcitrants (phénol, colorants et antibiotiques) par oxydation électrochimique directe sur électrode de plomb couplée à un traitement biologique, Thèse de Doctorat, Université A. Mira-Bejaia, Algérie (2013).

- [45] N. Prado, Gestion globale du lisier frais par bioréacteur a membranes immergées - impact et devenir des antibiotiques vétérinaires au sein du réacteur. Thèse de Doctorat, Université de Rennes 1, (2008).
- [46] B. Halling-Sorensen, S. Nors nielsen, P.F. Lanzky, F. Ingerslev, H.C. Holten Lutzhoft. S.E. Jorgensen, Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment - A review, *Chemosphere*, 36 (1998), 357-393.
- [47] Z. Li, L. Schulz, C. Ackley, N. Fenske, Adsorption of tetracycline on kaolinite with pH-dependent surface charges, *Colloid Interface. Sci*, 351 (2010), 254-260.
- [48] Z. Zhang, H. Lan, H.Liu, H.Li,J.Qu, Iron-incorporated mesoporous silica for enhanced adsorption of tetracycline in aqueous solution, *RSC. Adv*, 5 (2015) 42407.
- [49] H. Sanderson, F. Ingerslev, R. A. Brain, B. Halling-Sørensen, J. Bestari, C.J. Wilson, D.J. Johnson, K.R. Solomon, Dissipation of oxytetracycline, chlortetracycline, tetracycline and doxycycline using HPLC–UV and LC/MS/MS under aquatic semi-field conditions, *Chemosphere*, 60 (2005), 619–629.
- [50] C. Carlsson, A. k. Johansson, G. Alvan, K. Bergman, T. Kuhler, Are pharmaceuticals environmental pollutants? Part I: Environmental risk assessments of selected active pharmaceutical ingredients . *Sci. Total Environ*, 364 (2006), 67– 87.
- [51] S. Webb, A data bases perspective on the environmental risk assessment of human pharmaceuticals. Aquatic risk characterization. In: Kummerer, K. Ed, 2001, first edition, *Pharmaceuticals in the environment. Sources, fate, effects and risks*, Springer-Verlag, Berlin, 205-219.
- [52] T. Backhaus, L.H. Grimme, The toxicity of antibiotic agents to the luminescent bacterium *Vibrio fischeri*, *Chemosphere*, 14 (1999), 3291-3301.
- [53] B. Halling-Sorensen, S. Nors nielsen, P.F. Lanzky, F. Ingerslev, H.C. Holten Lutzhoft. S.E. Jorgensen, Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment - A review, *Chemosphere*, 36 (1998), 357-393.
- [54] F. Pamonti, A.G. Netting, D.I. Calama, B.A. Neilan, Effects of erythromycin, tetracycline and ibuprofen on the growth of *Synechocystis* sp and *Lemna minor*, *Aquatic Toxicology*, 3 (2004), 387-396.
- [55] S. Thiele-Bruhn, Pharmaceutical antibiotic compounds in soils, *Plant Nutri. Soil Sci*, 166 (2003), 145-167.
- [56] L. Wollenberger, B. Halling-Sorensen, K.O. Kusk, Acute and chronic toxicity of veterinary antibiotics to *Daphnia magna*, *Chemosphere*, 7 (2000), 723- 730.

## *Chapitre II- Caractérisation de la dolomie.*

II.1. INTRODUCTION .....	30
II.2. TRAITEMENT THERMIQUE DE LA DOLOMIE.....	30
II.2.1. Introduction.....	30
II.2.2. Procédure .....	30
II.2.3. Analyse par diffraction des rayons X .....	32
II.2.4. Caractérisation morphologique .....	34
II.3. CARACTERISATION TEXTURALE .....	38
II.3.1. Généralités .....	38
II.3.2. Isothermes d'adsorption d'azote .....	38
II.3.3. Aire spécifique .....	41
II.4. MODIFICATION CHIMIQUE DE LA DOLOMIE .....	43
II.4.1. Introduction .....	43
II.4.2. Protocole expérimental .....	43
II.4.3. Analyse par diffraction des rayons X .....	44
II.4.4. Caractérisation morphologique (MEB/EDS) .....	45
II.5. ANALYSE PAR SPECTROPHOTOMETRE UV SOLIDE .....	46
CONCLUSION.....	50
BIBLIOGRAPHIE.....	51

**CHAPITRE II****CARACTERISATION DE LA DOLOMIE****II.1. INTRODUCTION**

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser au traitement thermique de la dolomie, effectué à 700 et 800 °C. Les échantillons obtenus sont nommés, par la suite, D700 et D800. Le choix de ces températures sera justifié en se basant sur l'analyse thermique. L'analyse structurale de D700 et D800 est rendue possible par DRX. La caractérisation morphologique des cristallites dolomitiques est réalisée par microscopie électronique à balayage (MEB). L'analyse texturale est effectuée par adsorption d'azote à 77 K. L'échantillon traité thermiquement à 800 °C subira également une modification chimique par le nitrate de calcium. Le matériau obtenu sera caractérisé par DRX, EDS et analyse spectroscopique UV/Vis. Cette dernière permettra de déterminer la bande gap.

**II.2. TRAITEMENT THERMIQUE DE LA DOLOMIE****II.2.1. Introduction**

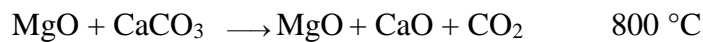
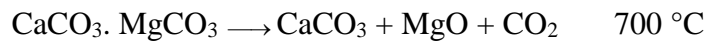
Le traitement thermique d'un matériau permet d'améliorer ses propriétés physico-chimiques à savoir les propriétés adsorptives et catalytiques. De nombreuses études ont porté sur le traitement thermique de la dolomie [1]. Laura et al ont traité ce dernier thermiquement à 700 et 800°C, en 1<sup>ère</sup> étape de décomposition, ils ont obtenu la calcite  $\text{CaCO}_3$  et la périclase (MgO), résultat de la dissociation de  $\text{MgCO}_3$  et comme 2<sup>ème</sup> étape, la décomposition de  $\text{CaCO}_3$  en CaO [2]. Un résultat identique est obtenu par Yang et al, dans le cas de la calcination de la dolomie, et ont confirmé que le traitement à 800°C est bénéfique pour l'adsorption des colorants [3] La dolomie calcinée peut être utilisée comme adsorbant dans la récupération des fluorures [4] des colorants [3], le Ni et Zn [2]. Elle s'avère un excellent catalyseur pour la réaction de transestérification de l'huile de canola et du méthanol [5], l'oligomérisation de glycérol [6], pyrolyse combinée au craquage catalytique de déchets solides municipaux [7] et la co-gazéification catalytique des déchets de palme [8].

**II.2.2. Procédure**

La dolomie a été calcinée, à l'air libre, de la température ambiante jusqu'à 1200 °C avec une vitesse de chauffe de 10 °C/min (**Fig.II.1**) [9]. La courbe ATD présente un pic

endothermique, ce qui montre que la décomposition de la dolomie de Téioualt se déroule en une étape. La décomposition se produit en une seule phase, chaque fois que la quantité d'échantillon soumis à l'analyse thermique est faible [10], soit dans notre cas 40 mg.

La perte de poids (courbe ATG) débute à partir de 500 °C et met en évidence un changement de concavité vers 700 °C. A partir de 790 °C, aucune perte n'est à signaler de sorte qu'on peut admettre qu'à partir de 800 °C toute la matière volatile a été éliminée. Comme la dolomie est constituée d'un double carbonate de Ca et Mg ( $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ), on peut affirmer que la totalité de  $\text{CO}_2$  a été éliminée à 800 °C, correspondant à une perte totale de 45,2 %. Le poids d'inflexion à 700 °C a une signification particulière. Il indique que le  $\text{CO}_2$  éliminé avant et après 700 °C n'est pas combiné au même cation alcalino-terreux. Comme la distance Mg–O est plus petite que Ca–O, la liaison Mg–O est plus forte. L'oxygène lié à Mg est, dans ce cas, fortement impliqué avec Mg et, donc, faiblement lié à  $\text{CO}_2$ . L'inverse se produit pour le  $\text{CO}_2$  combiné à CaO. Ces considérations prouvent qu'à 700 °C, c'est le  $\text{CO}_2$  lié à  $\text{MgCO}_3$  qui est éliminé, tandis qu'à 800 °C c'est celui associé à  $\text{CaCO}_3$  qui se volatilise. Soit les réactions suivantes :



Sur cette base, la dolomie a été traitée à 700 et 800 °C, deux températures caractéristiques correspondant respectivement à une demie et à une totale décomposition.

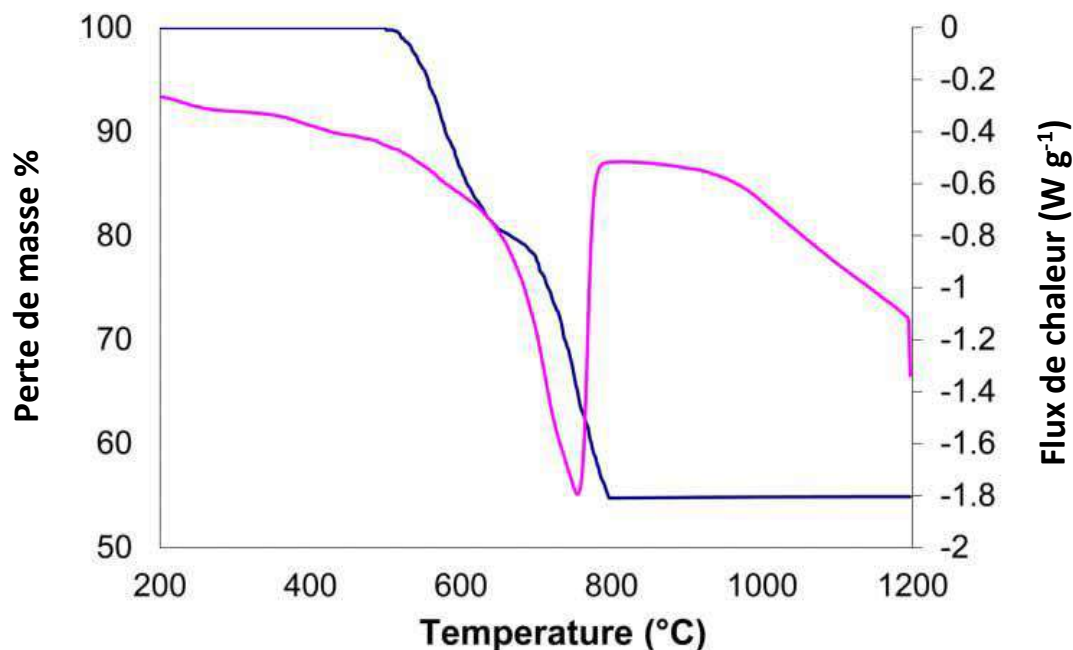


Figure II.1: ATD et ATG de la dolomie de la dolomie Djbel Teioualt

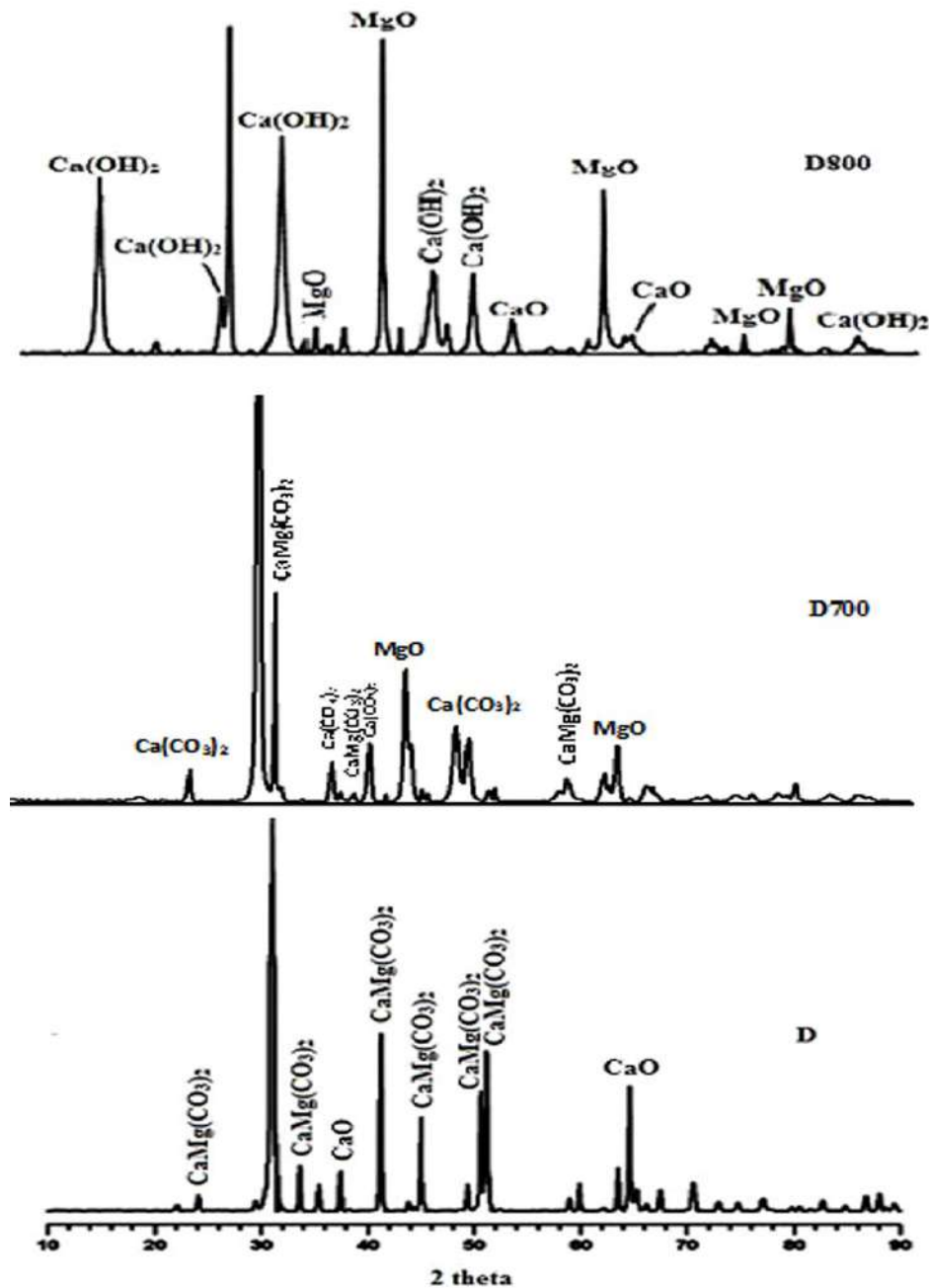
### II.2.3. Analyse par diffraction des rayons x

L'échantillon à analyser est exposé aux rayons X provenant de l'anticathode de cuivre qui émet à une longueur d'onde de  $1,7889 \text{ \AA}$ . Chaque échantillon nécessite une durée d'analyse de 25 minutes, le domaine de balayage se situe entre 3 et 120 degrés. Cet intervalle a été choisi afin d'identifier les pics principaux et secondaires.

Les conditions du traitement thermique ainsi qu'une caractérisation par DRX, relatives à la dolomie brute ainsi que celles traitées, sont reportées sur le tableau II.1 Les diffractogrammes sont également représentés sur la figures II.2.

**Tableau II.1:** Conditions du traitement thermique et caractérisation par DRX

Echantillon	Mode de préparation	Espèce minéralogique	Perte de poids %
Dolomie brute	-	Dolomite(D),calcite(C)quartz (Q)	-
D700	Cuite 2h à 700 °C	MgO, Ca(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	21,53
D800	Cuite 2h à 800 °C	MgO,CaO	43



**Figure II.2:** Diffractogrammes de la dolomite brute, D700 et D800.

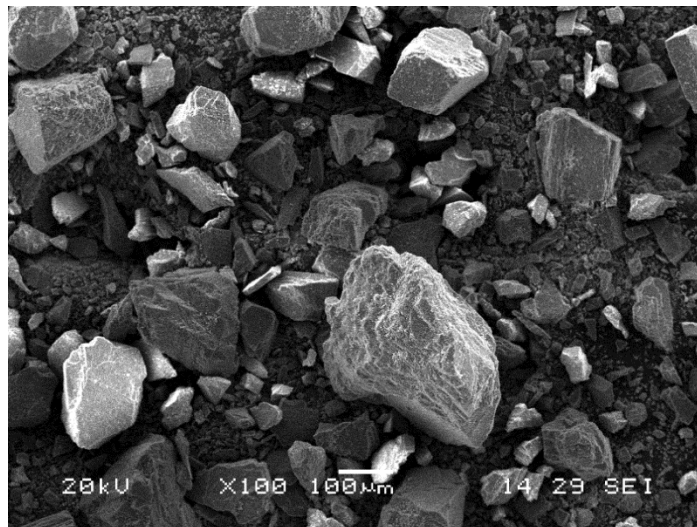
Le diffractogramme relatif à la dolomie brute montre des pics intenses qui correspondent respectivement aux réflexions (de gauche à droite) (012), (104), (006), (113), (021), (018) et (116). Le tracé de la dolomie non traitée met également en évidence deux pics attribués à la chaux ( $\text{CaO}$ ). L'échantillon traité à  $700^\circ\text{C}$  (**Fig.II.2**) montre une modification structurale, comparativement à la dolomie brute (Dbrute), départ de  $\text{CO}_2$  associé à Mg. A  $800^\circ\text{C}$ , la dolomite se transforme en oxyde de magnésium et de calcium, l'intensité des pics de ce dernier

devenant de plus en plus importante. Une recherche bibliographique a montré que le traitement à 800°C, d'une dolomie provenant de Pologne, a également abouti aux pics caractéristiques de CaO et MgO [11].

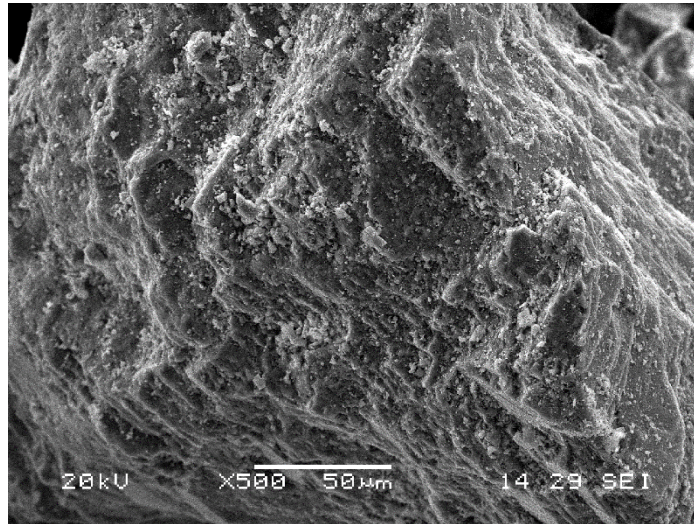
La décomposition de la dolomie, à 800, entraîne non seulement un changement dans la composition minéralogique mais également la création de la porosité au sein du minéral. Cette dernière devient de plus en plus importante au fur et à mesure que la température de calcination augmente [12].

#### II.2.4. Caractérisation morphologique

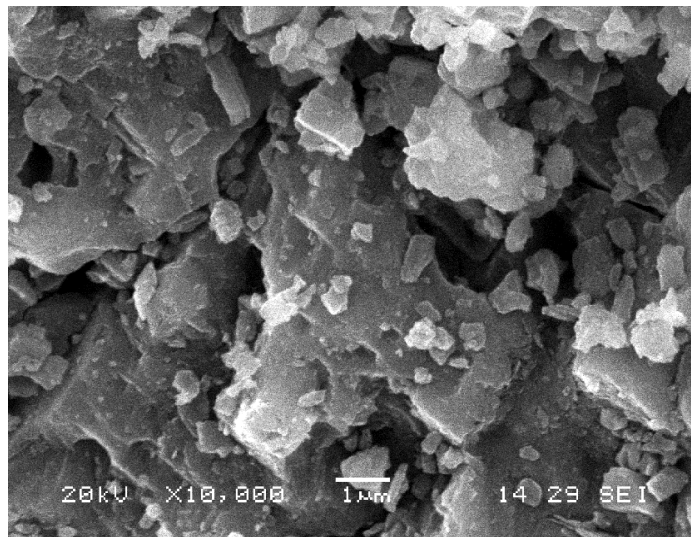
La caractérisation de la morphologie de la dolomie brute et celles traitées thermiquement, a été faite à l'aide d'un microscope électronique à balayage de type JSM-6360. Les clichés relatifs à la dolomie brute sont représentés sur les figures II.3 (a, b, et c). Pour les agrandissements 500 et 10000 (Fig.II.3b et II.3c), les images montrent une surface plane et compacte.



**Figure II. 3a:** Cliché de la dolomie brute × 100.

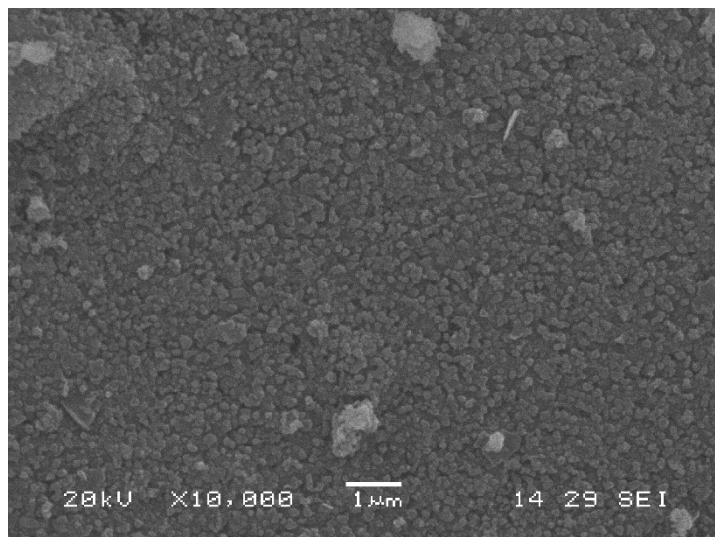


**Figure II.3b:** Cliché de dolomie brute  $\times 500$ .

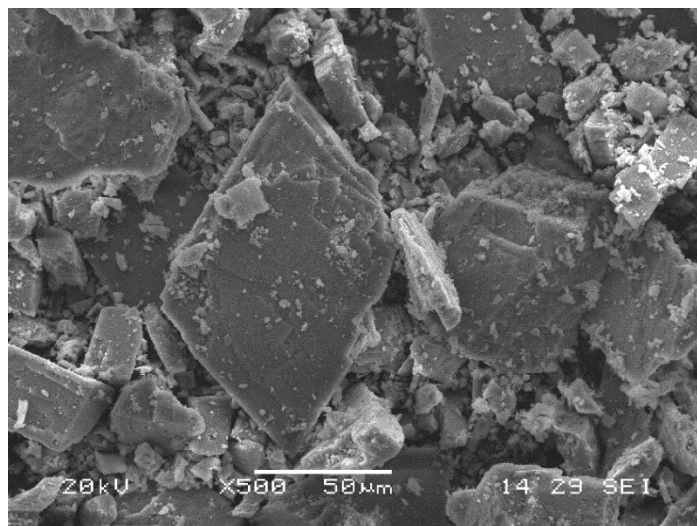


**Figure II.3c:** Cliché de dolomie brute  $\times 10\,000$ .

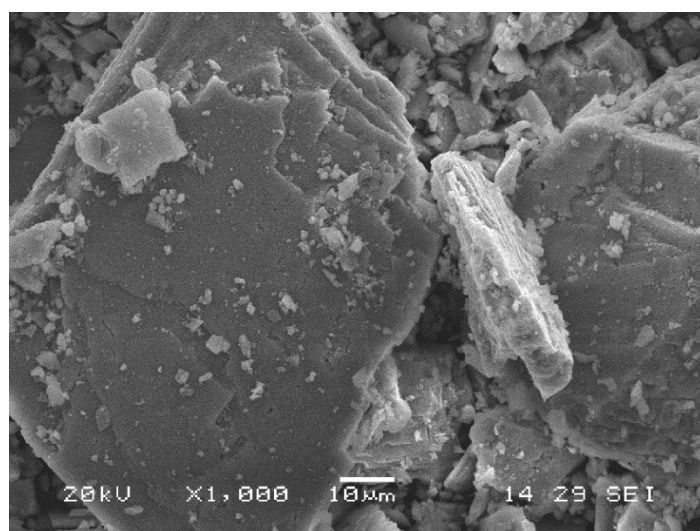
La figure II.3a montre la présence des points lumineux vraisemblablement dus à l'existence d'inclusion de calcite ou de quartz [11].



**Figure II.4a:** Cliché de D700 × 10 000.



**Figure II.4b :** Cliché de D700 × 500.



**Figure II.4c :** Cliché de D700 × 1000.

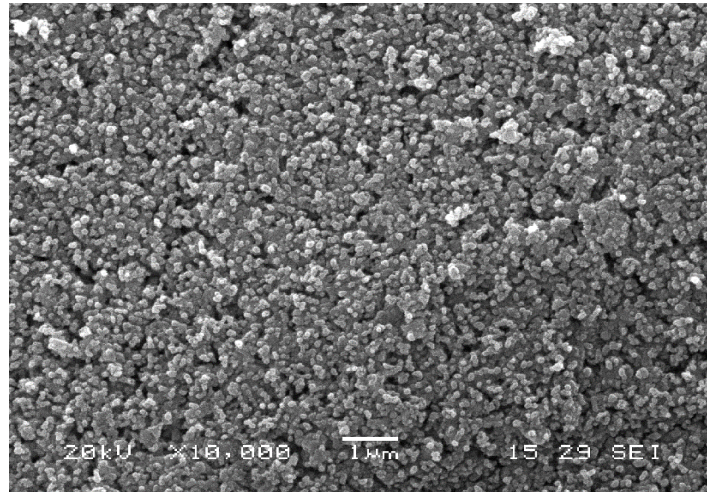


Figure II.5a : Cliché de D800 × 10 000.

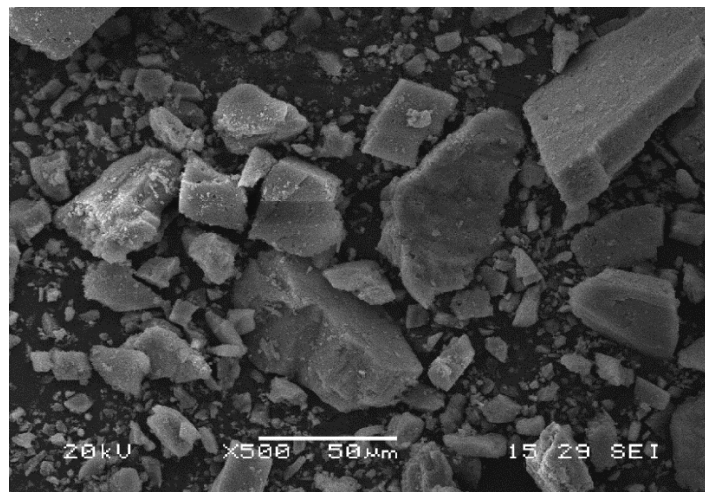


Figure II.5b : Cliché de D800 × 500.

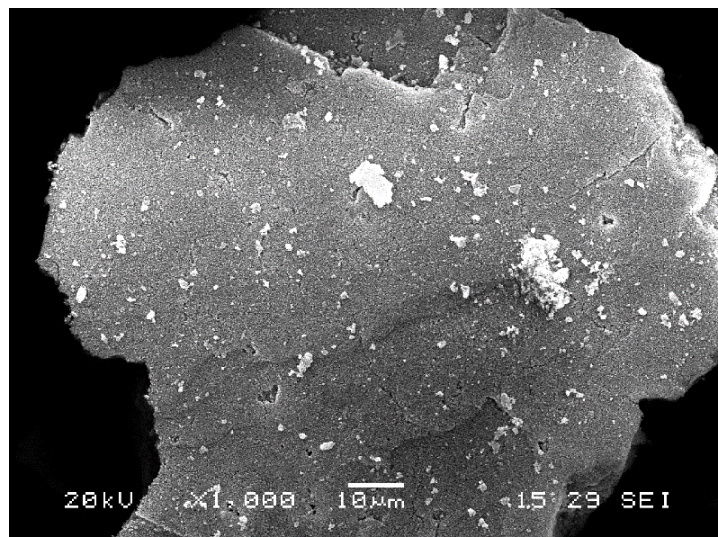


Figure II.5c : Cliché de D800 × 1000.

La figure II.4a illustre l'image de la dolomie traitée à 700°C, avec un agrandissement de 10000 fois. On observe une structure moins compacte avec une création d'une porosité due au départ de CO<sub>2</sub> associé à MgO.

La figure II.5a représente l'image de l'échantillon traité à 800°C, agrandie 10000 fois. Comparativement à la dolomie brute (figure II.3a), les grains de D800 se présentent sous une forme réduite, pointue et coupante.

Les figures II.5b et II.5c ont trait à D800 avec un agrandissement respectif de 500 et 1000. Elles révèlent un état de surface plus friable et un élargissement de la taille des pores, vraisemblablement causés par le départ de CO<sub>2</sub> associé à CaO.

Une analyse, effectuée par microscopie électronique à balayage, sur une autre dolomie traitée également à différentes températures, a abouti aux mêmes résultats que les nôtres [11].

C'est ainsi que les images de D700 et D800 ont mis en évidence la création de nouveaux pores avec élargissement des fentes initialement présentes.

## **II.3. CARACTERISATION TEXTURALE**

### **II.3.1. Généralités**

L'adsorption de gaz s'avère une des méthodes de caractérisation les plus utilisés actuellement et paraît particulièrement adaptée au contrôle des échantillons. L'adsorbat choisi est l'azote qui ne présente aucune difficulté à pénétrer dans la dolomie. L'adsorption d'azote est effectuée à 77 K.

### **II.3.2. Isothermes d'adsorption d'azote**

L'adsorption d'azote a été effectuée à 77 K, à travers l'utilisation de l'appareil de mesure volumétrique ASAP 2010 de la société Micromeritics, Norcross, GA, USA. Les isothermes d'adsorption d'azote par la dolomie brute et traitée à différentes températures : 700 °C, 800 °C, sont représentées en coordonnées Volume adsorbé (cm<sup>3</sup>/g STP) = f (pressions d'équilibre), sur les figures II.6 à II.8.

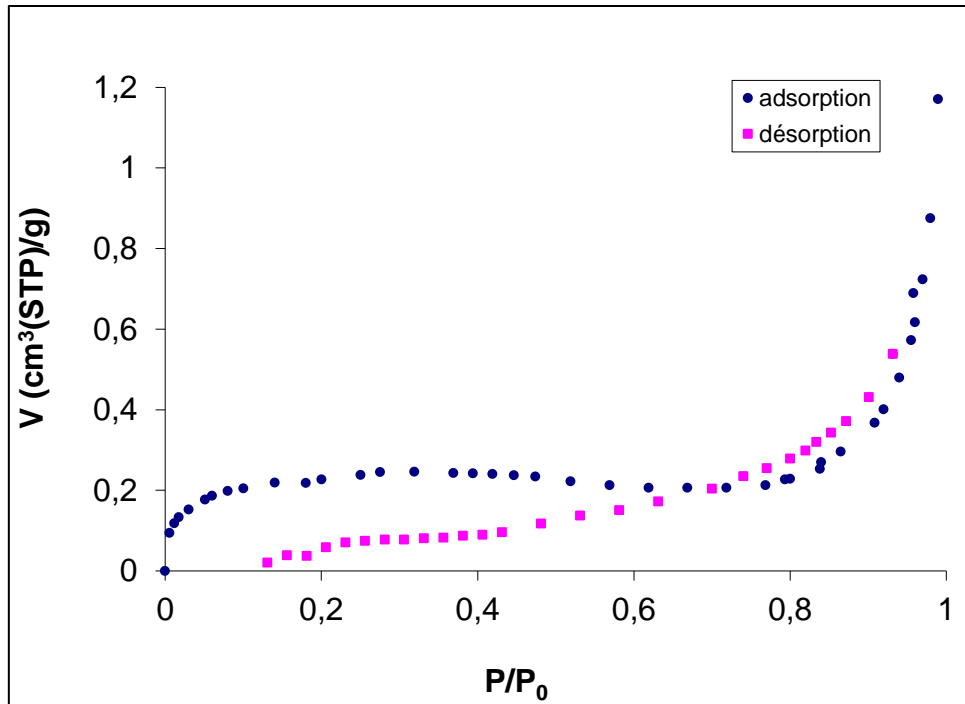


Figure II.6: Isotherme d'adsorption-désorption d'azote par la dolomie brute.

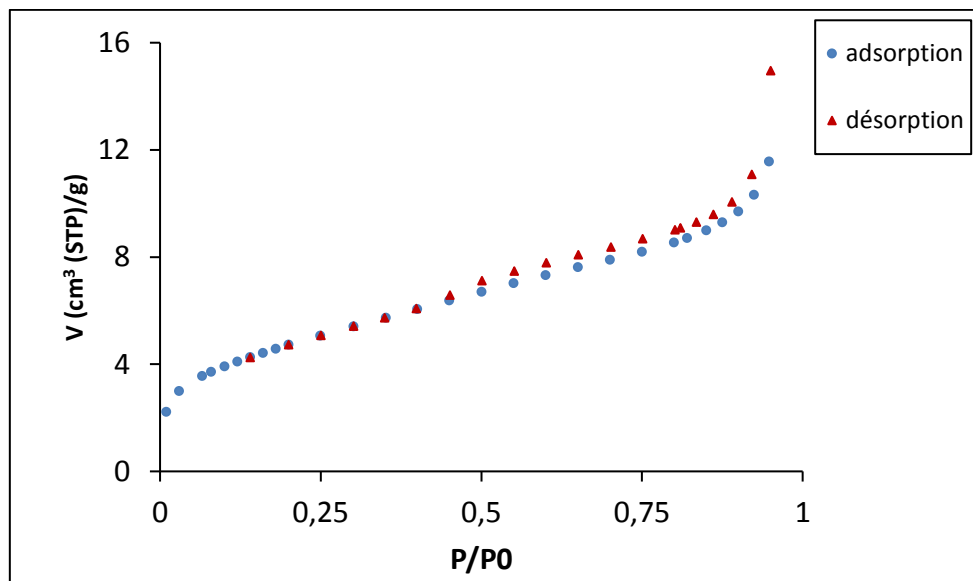


Figure II.7: Isotherme d'adsorption-désorption d'azote par D700.

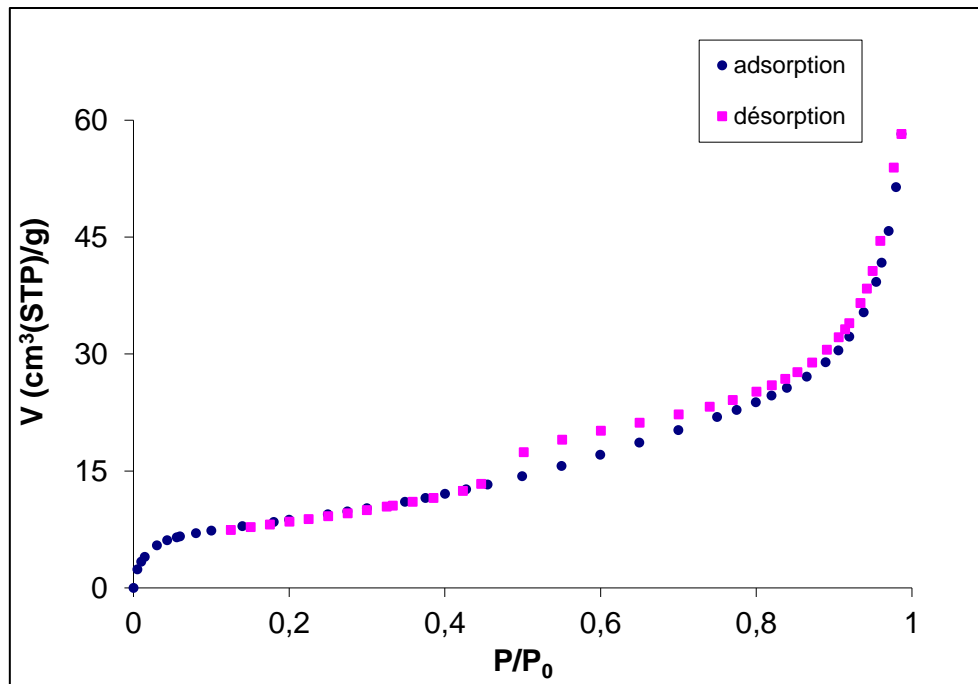


Figure II.9: Isotherme d'adsorption-désorption d'azote par D800.

Pour les 3 isothermes d'adsorption-désorption, nous remarquons que la branche de désorption ne coïncide pas avec celle d'adsorption à l'exception de Dbrute. Les isothermes obtenues sont ainsi de type IV d'après la classification IUPAC. De ce fait les solides dolomitiques présentent une structure mésoporeuse.

Nous avons regroupé les différentes isothermes dans la figure II.10.

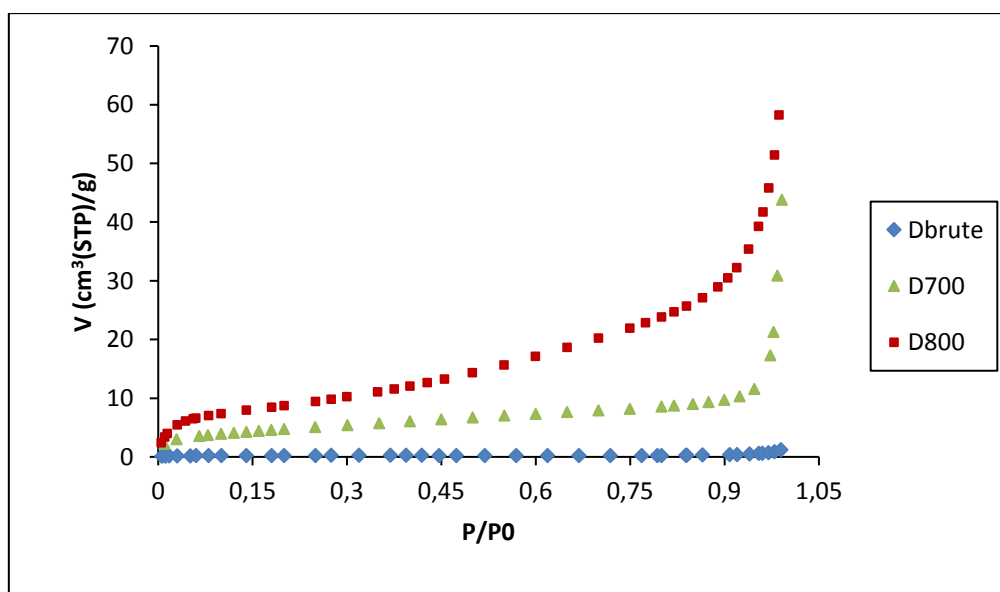


Figure II.10: L'affinité de l'adsorption de la dolomie traitée thermiquement.

Nous remarquons que l'affinité évolue selon la séquence :

D800 > D700 > Dbrute.

La figure III.10 montre que la quantité d'azote adsorbée par la dolomie brute est faible par rapport aux autres échantillons. D800 mettent ainsi en évidence une capacité d'adsorption plus grande, comparativement à D brute et D700. Ceci pourrait être attribué à la décomposition de la dolomie en calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) et MgO, suite au départ du dioxyde de carbone associé à la magnésite ( $\text{MgCO}_3$ ), entre 700 °C et 900 °C.

### II.3.3. Aire spécifique

Pour déterminer la surface spécifique, il est nécessaire de définir la capacité de la monocouche (interface adsorbat-adsorbant). Cette capacité est la quantité de gaz (adsorbat) nécessaire pour couvrir le solide (adsorbant) d'une monocouche complète. L'aire spécifique est déterminée par la formule suivante :

$$SU = 0,269.Vm.S \quad (\text{II.1})$$

avec :

SU: aire spécifique ( $\text{m}^2/\text{g}$ )

Vm: volume de la monocouche ( $\text{cm}^3 \text{ TPN/g}$ )

S: la surface occupée par une molécule ( $\text{Å}^2$ )

La molécule d'azote occupe, à 77 K, une surface de  $16,2 \text{ Å}^2$ .

➤ Selon le modèle de Brunauer Emmet et Teller (B.E.T)

Brunauer Emmet et Teller développèrent l'équation suivante :

$$\frac{P}{V(P_s - P)} = \frac{1}{Vm.C} + \frac{(C-1).P}{Vm.C.P_s} \quad (\text{II.2})$$

où :

V : quantité d'adsorbat fixée à la pression P exprimée en  $\text{cm}^3 \text{ TPN}$  par gramme

$P_s$  : pression de vapeur saturée du gaz

Vm : capacité de la monocouche

C : constante liée aux énergies d'adsorption sur la première couche  $E_1$  et de liquéfaction  $E_L$  :

$$C = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right) \quad (\text{II.3})$$

L'équation (II.2) représente l'isotherme d'adsorption qui présente le plus souvent une partie linéaire, pour des pressions relatives,  $P/P_s$ , comprises entre 0,05 et 0,30. L'aire spécifique

des différents échantillons est calculée à l'aide de l'équation proposée par Brunauer Emmet et Teller (B.E.T). On applique cette formule en traçant  $P/V(P_s-P)$  en fonction de  $P/P_s$ . On obtient une droite dont la pente est désignée par A et l'intersection de cette droite avec l'axe des ordonnées, par B.

L'aire spécifique est obtenue par la formule ci-dessous:

$$SU = \frac{0,2687.S}{(A + B)} \quad (II.4)$$

**Tableau II.1:** Aire spécifique selon la méthode de B.E.T

Echantillon	SU (B.E.T) (m <sup>2</sup> /g)	Coefficient de détermination	Equation des isothermes
Dolomie brute	0,79	R <sup>2</sup> = 0,998	y=5,526x+0,001
D700	17,31	R <sup>2</sup> = 0,999	y=0,248x+0,0035
D800	31,89	R <sup>2</sup> = 1	y=0,134x+0,001

Les résultats obtenus montrent que la dolomie brute présente la plus faible valeur de l'aire spécifique, tandis que D800 manifeste la plus grande affinité vis à vis d'azote. La dolomie brute a une surface spécifique de 0,79 m<sup>2</sup>/g et, après traitement à 800°C, augmente jusqu'à 31,89 m<sup>2</sup>/g, soit un rapport d'environ 40.

La dolomie de Djbel Teioualt possède une surface spécifique moyennement élevée par rapport à celles existantes dans différentes régions du monde. A titre d'exemple, on a relevé les valeurs de 0,14 m<sup>2</sup>/g, pour une dolomie originaire d'Erzurum (Turquie) [13], 0,693 m<sup>2</sup>/g pour celle provenant de Kosice Bankov (Slovaquie) [14] et 2,8 m<sup>2</sup>/g pour un gisement situé en Aude (France) [15]. Les valeurs susmentionnées sont relatives à la méthode B.E.T.

La valeur relativement faible de dolomie brute, s'explique par l'existence d'une seule phase, la dolomite, sans modification de la composition entre la température ambiante et 700 °C. A 800 °C, il y a une forte augmentation de la surface, suite à la décomposition de la dolomie en deux phases : CaO et MgO, avec départ de CO<sub>2</sub>.

## II.4. MODIFICATION CHIMIQUE DE LA DOLOMIE

### II.4.1. Introduction

Dans le but d'améliorer encore les propriétés physicochimiques de la dolomie, nous avons entrepris la modification de D800. Ce dernier possède la surface spécifique la plus élevée et a la plus grande capacité d'adsorption. La modification a été rendue possible par un traitement chimique en utilisant des cations tels que le calcium, magnésium, strontium et le baryum à partir des sels de nitrates.

### II.4.2. Protocole expérimental : préparation du catalyseur [16]

Le protocole consiste à :

- Mélanger 1g D800 (dolomie traitée à 800°C) avec le  $\text{Ca}^{2+}$  à raison de 2 mmol de cation par 1g de dolomie;
- Agiter pendant 8h à une température de 60 °C;
- Calcination à 800°C pendant 2h.

### II.4.3. Analyse par diffraction des rayons x

Les diffractogrammes de la dolomie brute (D) et de produits calcinés à 800 °C (D800) et modifiés par  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  (CaD800) sont illustrés sur la figure II.11.

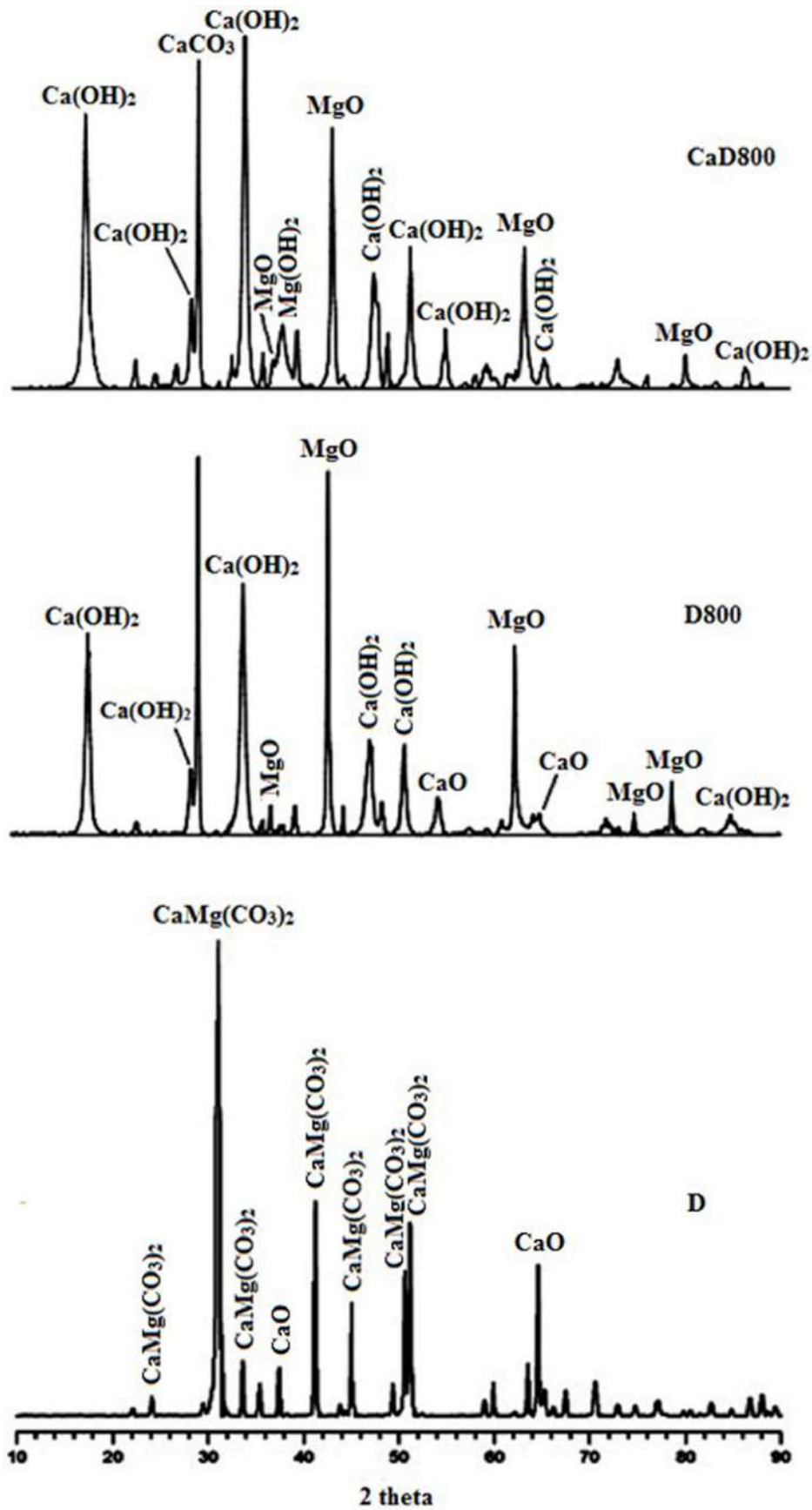
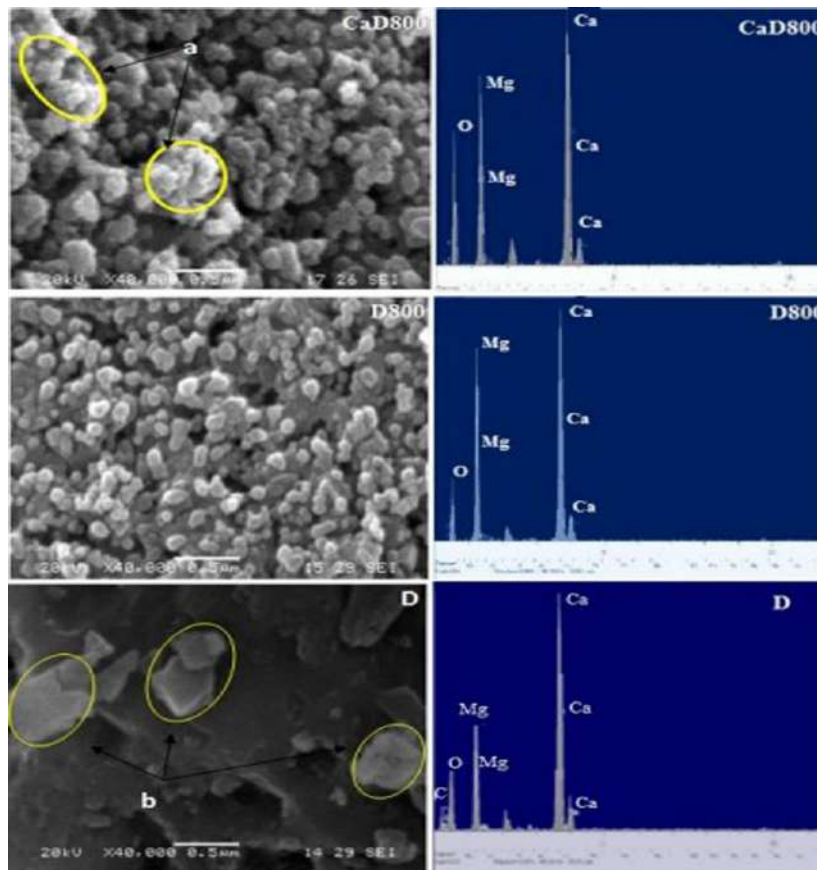


Figure II.11: Diffractogrammes de la dolomite brute (D), D800 et CaD800.

L'analyse par DRX de la dolomie brute montre l'existence de deux pics correspondant à la chaux CaO. Après calcination à 800 °C, le diffractogramme de D800 fait apparaître les pics de MgO, CaO et Ca(OH)<sub>2</sub>. Ces derniers sont dus à la capacité de CaO à s'hydrater facilement. Après réaction avec Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CaD800 indique un nouveau pic dû au CaCO<sub>3</sub>. Il s'agit de la réflexion (104) de la phase calcite dont l'intensité relative est de 100%. D'autres réflexions de calcite de moindre intensité n'ont pas été représentées sur le diffractogramme de CaD800. L'émergence du pic de calcite pourrait s'expliquer par l'excès de CaO, dû à la combinaison Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, qui réagirait avec le CO<sub>2</sub> après exposition à l'air même après traitement thermique [17].

#### II.4.4. Caractérisation morphologique (MEB/EDS)

La caractérisation de la morphologie de la dolomie brute, D800 et CaD800, a été faite à l'aide d'un microscope électronique à balayage de type JSM-6360. Les clichés sont représentés sur la figure II.12.



**Figure II.12:** analyses MEB et EDS de dolomie brute (D), D800 et CaD800.

Le cliché MEB de la dolomie brute montre une morphologie caractéristique affinée. En ce sens, une autre image du même matériau indique des clivages et une orientation préférentielle apparente des cristaux de dolomie le long de l'axe c [18]. L'apparition de zones plus claires (b) est due au CaO, conformément aux données DRX. La micrographie de D800 montre une structure moins compacte et plus aérée, suite à une décarbonatation complète à 800 °C. En conséquence, de nouveaux pores et fentes sont apparus. Après modification chimique par  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , la topographie de la surface du CaD800 change légèrement avec la présence de zones plus claires (a) synonyme de matière dense, probablement CaO introduit en excès par rapport au MgO. Les atomes à numéro atomique élevé possèdent plus d'électrons autour de leur noyau, et donc plus d'électrons incidents seront dispersés. Il en résulte des zones plus claires pour ces espèces. La réduction de la résolution exprimée par un manque de netteté du solide CaD800 est liée à une perte de cristallinité due à l'introduction d'un nouveau composé ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ) dans une structure déjà formée [19].

Une analyse par spectroscopie aux rayons X à dispersion d'énergie (Fig.II.11) a donné des rapports Ca/Mg de 1,64, 1,29 et 1,44 pour D, D800 et CaD800, respectivement. Le rapport trouvé pour la dolomie non traitée se situe dans la gamme de 1,3-1,8 rapportée dans la littérature [20]. Un rapport molaire de 1,64 est supérieur à la valeur stoechiométrique de la dolomie. Ce phénomène est fréquemment rencontré dans la dolomie brute parce qu'il se produit, dans notre cas, en conjonction avec le CaO tel que révélé par DRX et MEB analyses.

Le traitement thermique à 800 C réduit le Ca/Mg à 1,29. Après calcination à 800 °C, une surface riche en magnésium est produite, conséquence d'un taux de diffusion plus rapide de Mg vers la surface en raison de son rayon ionique plus petit (0,66 Å) par rapport à Ca (0,99 Å). Puisque la composition chimique en Ca et Mg ne change pas significativement après calcination, on suppose que l'ensemble de l'échantillon devrait être riche en Ca [21]. Comme certaines couches atomiques peuvent être détectées par l'EDS, le Ca/Mg d'une dolomie calcinée ne pouvait être que faible. A cet égard, le ratio de 1,44 de CaD800 (contre 1,29 pour D800) s'expliquerait par l'excès chimique de Ca combiné avec D800.

## II.5. ANALYSE PAR SPECTROPHOTOMETRIE UV SOLIDE

L'analyse UV solide permet de mesurer les réflectances, qui seront converties en absorbance en fonction de la relation Kubelka-Munk [22].

$$\alpha = \frac{1-R^2}{2} * R \quad (\text{II.5})$$

où  $\alpha$ : est l'absorbance ;

R: la réflectance.

Pour déterminer la valeur de la bande interdite, le paramètre alpha est tracé en fonction de l'énergie suivant la réaction suivante :

$$(\alpha \cdot h \cdot \nu)^n = C_{Tauc}(h\nu - E_g) \quad (II.6)$$

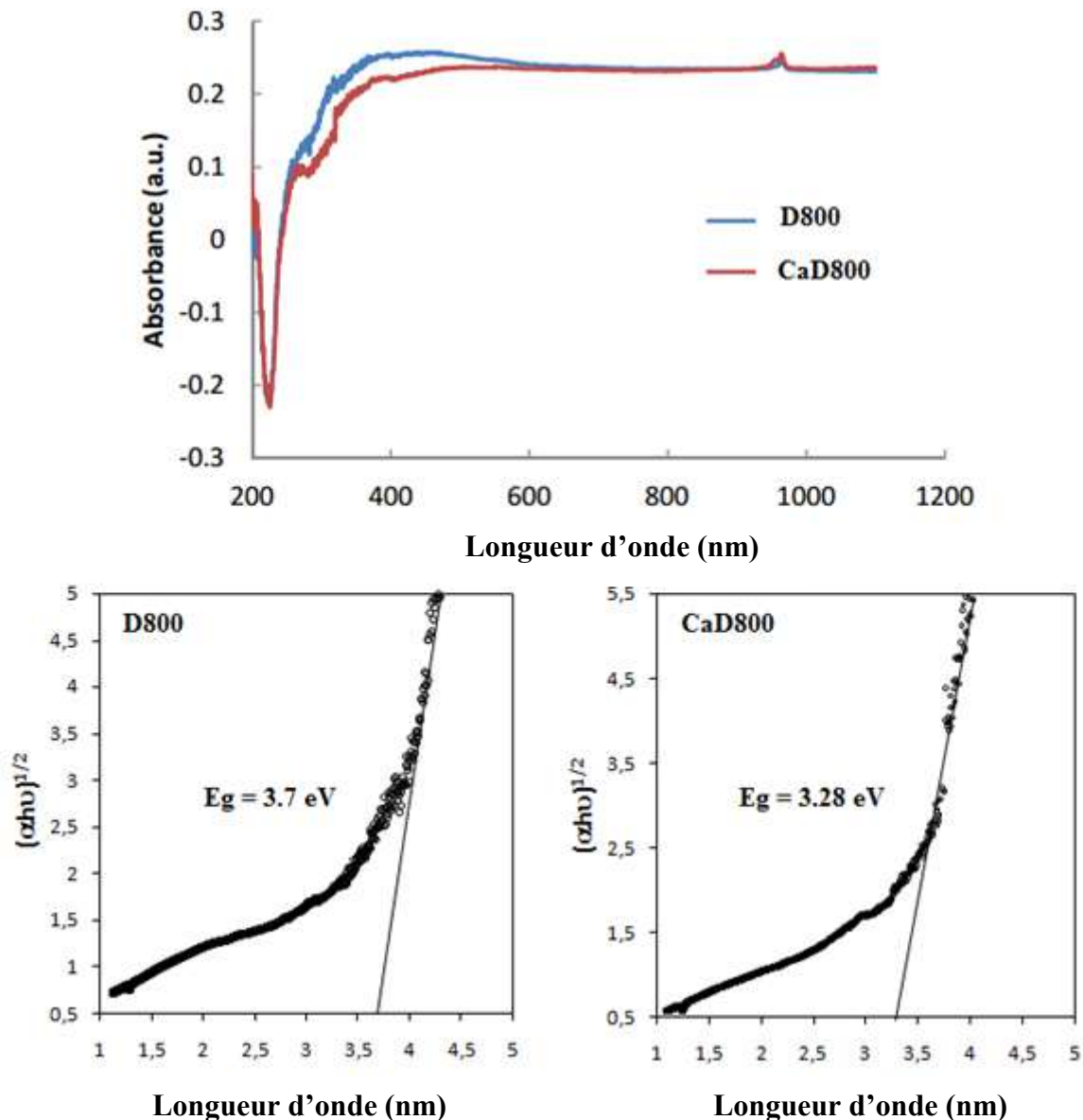
où  $C_{Tauc}$ : est la constante spécifique du matériau ;

$E_g$ : est l'énergie bande interdite;

n: est un paramètre dépendant de la transition

type: la transition indirecte,  $n=1/2$ .

En traçant  $(\alpha \cdot h \cdot \nu)^n$  en fonction de  $h\nu$ , on obtient l'évolution de l'énergie de la bande interdite de chaque catalyseur par rapport à l'intersection de la tangente, au point d'inflexion de la courbe, avec l'axe des x. Nous avons trouvé 3,7 et 3,28 eV pour D800 et CaD800, respectivement. La figure II.13 illustre le spectre d'absorption UV/Vis de D800 et CaD800.



**Figure II.13:** Spectre d'absorption UV/Vis de D800 et CaD800.

Il y a forte absorption évidente et dans la gamme de lumière UV pour les deux matériaux, qui s'étend jusqu'à dans la gamme des courtes longueurs d'onde de la lumière visible, pour les CaD800. Le spectre est similaire en apparence à celui obtenu par Zhang [23] pour un hydroxyde de calcium ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) synthétisé par précipitation. Il a été démontré que la bande interdite de la dolomie est de 5 eV [24]. Le traitement thermique à 800 °C de la dolomie de Teioualt a conduit à une décarbonatation complète avec CaO-MgO ce qui donne une bande interdite de 3,7 eV (D800). Cette diminution de 5 à 3,7 eV s'explique par la présence de CaO, qui a un effet bénéfique sur cette propriété optique [25]. Le traitement chimique de D800 avec

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  entraîne un excès de  $\text{CaO}$ . Ceci a pour conséquence la réduction de la bande interdite de  $\text{CaD800}$  pour atteindre 3,28 eV.

Pozan & Kambur ont également réalisé une réduction de l'écart de bande passant de 3,2 à 2,8 eV pour  $\text{TiO}_2$  dopé avec  $\text{CaO}$  et  $\text{MgO}$ . [26] En parallèle, la présence de calcite identifiée par DRX pourrait également être responsable de cette diminution [27].

## CONCLUSION

La dolomie provenant Djbel Teioualt, Ain M'lila, situé dans la région d'Oum El Bouaghi, est constituée essentiellement de MgO et CaO, avec présence d'une quantité négligeable d'impuretés ne dépassant pas 1%. L'analyse par diffraction des rayons X a révélé que la dolomie brute est constituée essentiellement du minéral dolomite. A 700°C, la dolomie se décompose en oxyde de magnésium et en carbonate de calcium sous forme de calcite. A 800°C, la décomposition se poursuit et on obtient les oxydes de magnésium et de calcium. A 800 °C, la dolomite se décompose en oxyde de magnésium. A ce stade-là, seuls les pics de CaO et de MgO sont observés avec apparition d'autres pics dus à l'apparition de Ca(OH)<sub>2</sub>. Ce dernier est le résultat de l'hydratation de CaO.

Les images obtenues à partir de la microscopie électronique à balayage montrent que la dolomie brute a une surface plane, peu poreuse et lisse. Cette surface devient moins compacte et beaucoup plus aérée avec développement d'une porosité pour la dolomie traitée à 700 °C (D700) et 800 °C (D800). La porosité est plus élevée pour D800.

Les isothermes d'adsorption d'azote, à 77 K, montrent que D-brute présente les plus faibles valeurs de volume adsorbé. Les quantités fixées augmentent en fonction de la température de calcination. D800 manifeste ainsi la plus grande capacité d'adsorption, par rapport D700 et Dbrute.

Les résultats trouvés à travers l'aire spécifique, mettent en évidence la séquence suivante : D800 > D700 > D-brute.

Les valeurs relativement faibles de dolomie brute, s'expliquent par l'existence d'une seule phase, la dolomite. A partir de 700 °C, il y a une forte augmentation de la capacité d'adsorption, jusqu'à 800 °C, suite à la décomposition de la dolomite en deux phases : CaCO<sub>3</sub> et MgO, avec départ de CO<sub>2</sub>. La capacité de fixation maximale obtenue pour le solide D800 est due à la libération de CO<sub>2</sub>, associé à la calcite, aboutissant ainsi à une structure de type Ca + Mg. Le départ consécutif de CO<sub>2</sub> associé à MgCO<sub>3</sub> et CaCO<sub>3</sub>, libère de l'espace, de sorte à promouvoir une certaine porosité et, de ce fait, entraîner une augmentation de la capacité de rétention. Les solides dolomitiques présentent une mésoporosité appréciable, par rapport à la microporosité. L'adsorption d'azote s'effectue en bonne partie sur la surface interne des mésopores.

La modification de D800 par le nitrate de calcium a conduit à un nouveau solide dolomitique CaO-MgO-CaO. D'après l'EDS, le ratio obtenu en Ca/Mg est de 1,44 pour le CaD800 contre 1,29 pour D800. Ce résultat s'expliquerait par l'excès chimique de Ca combiné avec D800. Par ailleurs, l'analyse par spectrophotométrie UV/Vis du solide a révélé que la valeur de la bande gap (interdite) de D800 et CaD800 est de 3,7 et 3,28 respectivement.

Au final, pour le reste des travaux, les solides dolomitiques brute, D700 et D800 seront utilisés pour récupérer le pentachlorophénol et la tétracycline. Cette partie fera l'objet du chapitre III. Pour le chapitre IV, il sera question d'étudier la dégradation photocatalytique des deux composés en présence de D800 et CaD800 comme catalyseurs.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] B.K. Shahraki, B. Mehrabi, R. Dabiri, THERMAL BEHAVIOR OF ZEFREH DOLOMITE MINE (CENTRAL IRAN), *Mining. Metal*, 45 (2009), 35 – 44.
- [4] V. Chaudhary, S. Prasad, Rapid removal of fluoride from aqueous media using activated dolomite, *RSC*, (2015).
- [3] S. Yanshu, Q. Wang, J. liu, W. Huo, J. Yang, Y. Hug, Synthesis, characterization and adsorption properties of low –cost porous calcined dolomite microspheres for removal of dyes, *Technol. Mater. Sci*, 3 (2019), 507-515.
- [2] L. Laura, C. Carmen, M. Neculita, T. Genty, B. Bussiére, R. Potvin, Performance of thermally activated dolomite for the treatment of Ni et Zn.
- [5] O. Ilgen, Reaction kinetics of dolomite catalyzed transesterification of canola oil and methanol, *Fuel Process. Technol*, 95 (2012) 62–66.
- [6] F. J. S. Barros, J. A. Cecilia, R. Moreno- Tost, M. F. de Oliveira<sup>1</sup>, E. Rodríguez- Castellón, F. M. T. Luna, R. S. Vieira, Glycerol Oligomerization Using Low Cost Dolomite Catalyst, *Waste and Biomass Valorization*, Nature B.V. (2018), 1-14.
- [7] A. Veses, O. Sanahuja-Parejo, M. Soledad Callén, R. Murillo, T. García, A combined two-stage process of pyrolysis and catalytic cracking of municipal solid waste for the production of syngas and solid refuse-derived fuels, *Waste Manage*, 101 (2020), 171-179.
- [8] M. Inayat, S. A.Sulaiman a, M. Shahbaz, B. A. Bhayo, Application of response surface methodology in catalytic co-gasification of palm wastes for bioenergy conversion using mineral catalysts, *Biomass and Bioenergy*, 132 (2020), 105418.
- [9] A. Khalfa, S. Mellouk, K. Marouf-Khelifa, A. Khelifa, Removal of catechol from water by modified dolomite: performance, spectroscopy, and mechanism, *Water Sci Technol* 77 (2018), 1920-1930.
- [10] R. Otsuka, Recent studies on the decomposition of the dolomite group by thermal analysis. *Thermochim Acta*, 100 (1986), 183–189.
- [11] E. Stefaniak, R. Dobrowolski, P. Staszczuk, *Adsorp. Sci. Technol*, 18 (2000), 107.
- [12] C. Jouenne, *Traité de céramiques et matériaux minéraux*, Ed. Septima, Paris, (1984), 251.
- [13] J.Skvarla, S. Kemet, *Colloids Surfaces A. Physicochem. Eng. Aspects*, 111 (1996), 153.

- [14] O. Pokrovsky, J. Schott, F. Thomas, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63 (1999), 3133.
- [15] S.J. Gregg, K.S.W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, London, (1982).
- [16] C. Ngamcharussrivichai, W. Wiwatnimit, S. Wangnoi, Modified dolomites as catalysts for palm kernel oil transesterification, *Mol. Catal. A: Chem*, 276 (2007), 24–33.
- [17] J. Ji, Y. Ge, W. Balsam, J.E. Damuth, Rapid identification of dolomite using a Fourier Transform infrared spectrophotometer (FTIR): A fast method for identifying Heinrich events in IODP Site U1308, *Mar. Geol.*, 258 (2009), 60–68.
- [18] S. Ziane, F. Bessaha, K. Marouf-Khelifa, A. Khelifa, Single and binary adsorption of reactive black 5 and Congo red on modified dolomite: Performance and mechanism, *Mol. Liq.*, 249 (2018), 1245–1253.
- [19] D.C. Joy, *J. Microsc.*, The observation of crystalline materials in the scanning electron microscope (SEM), *Microscopy* 103 (1975), 1–23.
- [20] C.P.B. Quitete, M.M.V.M. Souza, Application of Brazilian dolomites and mixed oxides as catalysts in tar removal system, *Appl. Catal. A* 536, (2017), 1–8.
- [21] K. Sasaki, X. Qiu, Y. Hosomomi, S. Moriyama, T. Hirajima, Effect of natural dolomite calcination temperature on sorption of borate onto calcined products. *Microporous Mesoporous Mater.*, 171 (2017), 1–8.
- [22] G. Kortüm, W. Braun, G. Herzog, Principles and techniques of diffuse-reflectance spectroscopy, *Angew. Chem.*, 2 (1963), 333–404.
- [23] S. Zhang, A new nano-sized calcium hydroxide photocatalytic material for the photodegradation of organic dyes, *RSC Adv*, 4 (2014), 15835–15840.
- [24] F.M. Hossain, B.Z. Dlugogorski, E.M. Kennedy, I.V. Belova, G.E. Murch, First-principles study of the electronic, optical and bonding properties in dolomite, *Comput. Mater. Sci.* 50, (2011), 1037–1042.
- [25] G. Lakshminarayana, K.M. Kaky, S.O. Baki, A. Lira, P. Nayar, I.V. Kityk, M.A. Mahdi, Physical, structural, thermal, and optical spectroscopy studies of TeO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MoO<sub>3</sub>-ZnOR<sub>2</sub>O (R= Li, Na, and K)/MO (M= Mg, Ca, and Pb) glasses, *Alloys Compd.* 690 (2017), 799–816.

- [26] G.S. Pozan, A. Kambur, Removal of 4-chlorophenol from wastewater: preparation, characterization and photocatalytic activity of alkaline earth oxide doped TiO<sub>2</sub>, Appl. Catal. B, 129 (2013), 409–415.
- [27] F.S. Stone, Surface processes on oxides and their significance for heterogeneous Catalysis, Mol. Catal, 59 (1990), 147–163.

## ***Chapitre III- Récupération de Pentachlorophénol et Tétracycline***

III-1 INTRODUCTION.....	55
-------------------------	----

### ***PARTIE III.A : RECUPERATION DE PENTACHLOROPHENOL.***

III.A.1. INTRODUCTION .....	55
III.A.2. CONDITIONS OPERATOIRES .....	55
III.A.3. OBTENTION DE LA COURBE D'ETALONNAGE .....	57
III.A.4. CINETIQUE D'ADSORPTION .....	59
III.A.4.1. Modèle de pseudo premier ordre .....	61
III.A.4.2. Modèle de pseudo second ordre .....	63
III.A.4.3. Modèle de diffusion intra-particulaire .....	66
III.A.4.4. Modèle d'Elovich .....	69
III.A.5. ISOTHERME D'ADSORPTION .....	73
III.A.5.1. Affinité d'adsorption .....	74
III.A.6. DESCRIPTION DES ISOTHERMES .....	75
III.A.6.1. Généralités .....	75
III.A.6.2. Isotherme de Langmuir .....	75
III.A.6.3. Isotherme de Freundlich .....	79
III.A.6.4. Modèle Redlich-Pertersen .....	81
III.A.7. GRANDEURS THERMODYNAMIQUES .....	84
III.A.8. COMPARAISON AVEC D'AUTRES ADSORBANTS .....	87

### ***PARTIE III.B : RECUPERATION DE TETRACYCLINE PAR LES SOLIDES DOLOMITIQUES***

III.B.1. INTRODUCTION .....	88
III.B.2. CONDITIONS OPERATOIRES .....	89

III.B.3. OBTENTION DE LA COURBE D'ETALONNAGE .....	90
III.B.4. CINETIQUE D'ADSORPTION .....	92
III.B.4.1. Modèle de pseudo premier ordre .....	93
III.B.4.2. Modèle de pseudo second ordre .....	94
III.B.4.3. Modèle de diffusion intra-particulaire .....	96
III.B.4.4. Modèle d'Elovich .....	97
III.B.5. ISOTHERME D'ADSORPTION .....	98
III.B.6. AFFINITE D'ADSORPTION .....	100
III.B.7. DESCRIPTION DES ISOTHERMES .....	101
III.B.7.1. Isotherme de Langmuir .....	101
III.B.7.2. Isotherme de Frenlich .....	103
III.B.7.3. Isotherme de Langmuir-Frenlich .....	103
III.B.8. GRANDEURS THERMODYNAMIQUES .....	105
III.B.9. COMPARAISON AVEC D'AUTRES ADSORBANTS .....	106
CONCLUSION .....	107
BIBLIOGRAPHIE.....	109

**CHAPITRE III :****RECUPERATION DE PENTACHLOROPHENOL ET TETRACYCLINE****III.1. Introduction**

Le but de cette étude est d'examiner la possibilité d'utiliser la dolomie, en vue de récupérer des composés aromatiques à partir de phase aqueuse. Il s'agit d'un pesticide, le pentachlorophénol, et un antibiotique, la tétracycline. Différents paramètres sont considérés tels que le pH de la solution, la concentration et la température. Le travail entrepris consiste en une étude cinétique, une modélisation des isothermes d'adsorption ainsi qu'une étude thermodynamique.

**PARTIE III.A: RECUPERATION DE PENTACHLOROPHENOL****III.A.1. INTRODUCTION**

Le pentachlorophénol (PCP) est un contaminant significatif des sols, des eaux de surface et des eaux souterraines et très nocifs pour les humains et les organismes aquatiques. L'utilisation du PCP est actuellement limitée ou interdite dans de nombreux pays, mais de nombreuses régions du monde sont encore contaminées [1].

Pour cela, de nombreuses technologies de traitement telles que L'oxydation chimique, l'extraction par solvant et l'adsorption ont été effectuées. Parmi ces techniques, le procédé d'adsorption a été largement utilisé en raison de sa simplicité, de sa rentabilité et de son efficacité [2].

L'élimination du PCP de la solution aqueuse est un objectif préoccupant sur le plan environnemental et scientifique. Les techniques basées sur l'adsorption sont connues pour leur efficacité, leur sélectivité et leur sécurité dans les applications de traitement de l'eau. Le coût et l'efficacité de ces techniques sont réglementés par les adsorbants utilisés dans le procédé [3].

**III.A.2. CONDITIONS OPERATOIRES**

Pour chaque expérience d'adsorption, réalisée via un procédé de bain thermostat, 20 mg de matériau sont mélangés avec 20 ml de solution de pentaclorophénol à pH = 5,7 et à la

concentration désirée. La fluctuation de températures dans le bain est  $\pm 0,5$  K. L'équilibre est atteint au bout de 2 heures. Par la suite, le mélange est centrifugé et filtré. La quantité de pentachlorophénol adsorbée est déterminée par spectrophotométrie UV/Vis de type Shimadzu 1240. Les solutions de PCP sont préparées en mélangeant 200 mg L<sup>-1</sup> dans 0,004 mol L<sup>-1</sup> de NaOH. Pour chaque solution, le pH est ajusté à 5,7 par l'ajout de HCl (1N).

Le tableau III.1 regroupe l'ensemble des conditions opératoires.

La quantité adsorbée à l'équilibre (mg) par unité de masse d'adsorbant (g), est donnée par la relation suivante :

$$Q_e = (C_i - C_e) \times \frac{V}{M} \quad (\text{III.1})$$

Où

C<sub>i</sub>: Concentration initiale pentaclorophénol (mg L<sup>-1</sup>)

C<sub>e</sub>: Concentration du pentaclorophénol à l'équilibre (mg L<sup>-1</sup>)

V: Volume de la solution (L)

M: Quantité d'adsorbant (g)

Pour l'étude cinétique, Q<sub>e</sub> et C<sub>e</sub> ont été remplacés par Q<sub>t</sub> et C<sub>t</sub>, respectivement, avec:

Q<sub>t</sub>: Quantité adsorbée à l'instant t (mg g<sup>-1</sup>)

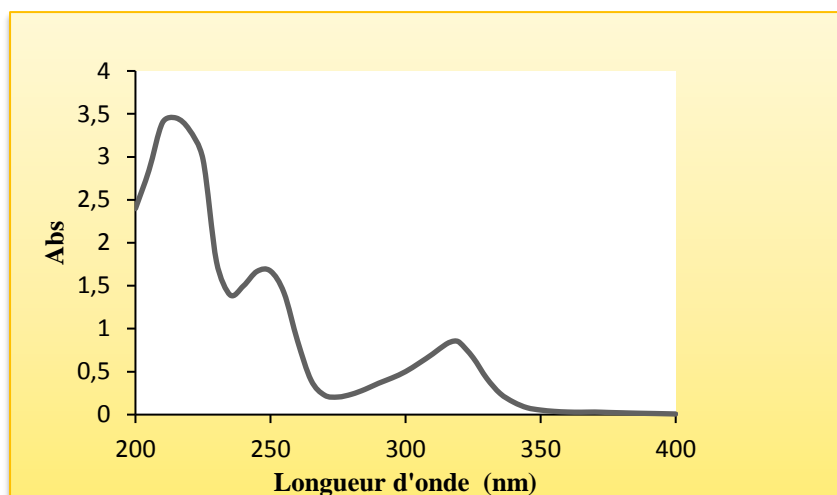
C<sub>t</sub>: Concentration à l'instant t (mg L<sup>-1</sup>)

**Tableau III.1:** conditions opératoires considérées.

<b>1 / Cinétique</b>				
<b>Temps de contact (mn)</b>	<b>Concentration de l'adsorbat (mg.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Concentration de l'adsorbant (g.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>pH de la solution</b>	<b>Température (°C)</b>
<b>3</b>	200	1	5,7	25
<b>5</b>				
<b>10</b>				
<b>20</b>				
<b>40</b>				
<b>60</b>				
<b>120</b>				
<b>240</b>				
<b>2 / Isothermes d'adsorption</b>				
<b>Temps de contact (h)</b>	<b>Concentration de l'adsorbat (mg.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Concentration de l'adsorbant (g.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>pH de la solution</b>	<b>Température (°C)</b>
2	<b>40</b>	1	5,7	25
	<b>60</b>			
	<b>80</b>			
	<b>100</b>			
	<b>150</b>			
	<b>200</b>			
	<b>300</b>			
	<b>400</b>			
Les adsorbants sont : Dolomie brute : Dbrute Dolomie traitée thermiquement : D700, D800				

**III.A.3. OBTENTION DE LA COURBE D'ETALONNAGE**

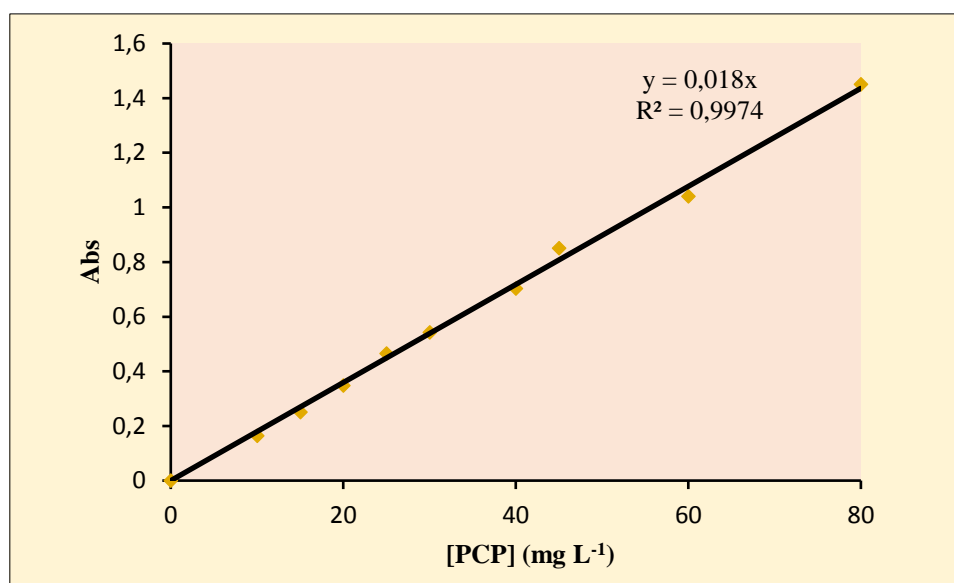
Pour déterminer la longueur d'onde caractéristique du pentachlorophénol, nous avons effectué un balayage de longueur d'ondes de 200 à 400 nm. Le spectre d'absorption,  $A = f(\lambda)$ , obtenu est représenté sur la figure III.1.



**Figure III.1:** Spectre d'absorption du pentachlorophénol.

L'analyse par spectrophotométrie UV/Vis a révélé l'existence de 3 bandes d'absorption, caractéristiques du pentachlorophénol. La première se situe à 220 nm, la seconde à 250 nm et la troisième à 318 nm. Les deux premières sont dues aux transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  tandis que la bande à 318 nm, est due à la transition  $n \rightarrow \pi^*$ . On remarque que la bande caractéristique du PCP se situe à 318 nm. Gunlazuardi et Lindu ont également détecté trois bandes d'absorption de PCP, à 220 nm, 250 nm et 320 nm [4].

Afin d'établir la courbe d'étalonnage, nous avons considéré les solutions étalons: 10, 15, 20, 25, 30, 40, 45, 60 et 80 mg L<sup>-1</sup>. Le dosage du PCP a été effectué à  $\lambda = 318$  nm, le tracé obtenu est représenté sur la figure III.2.



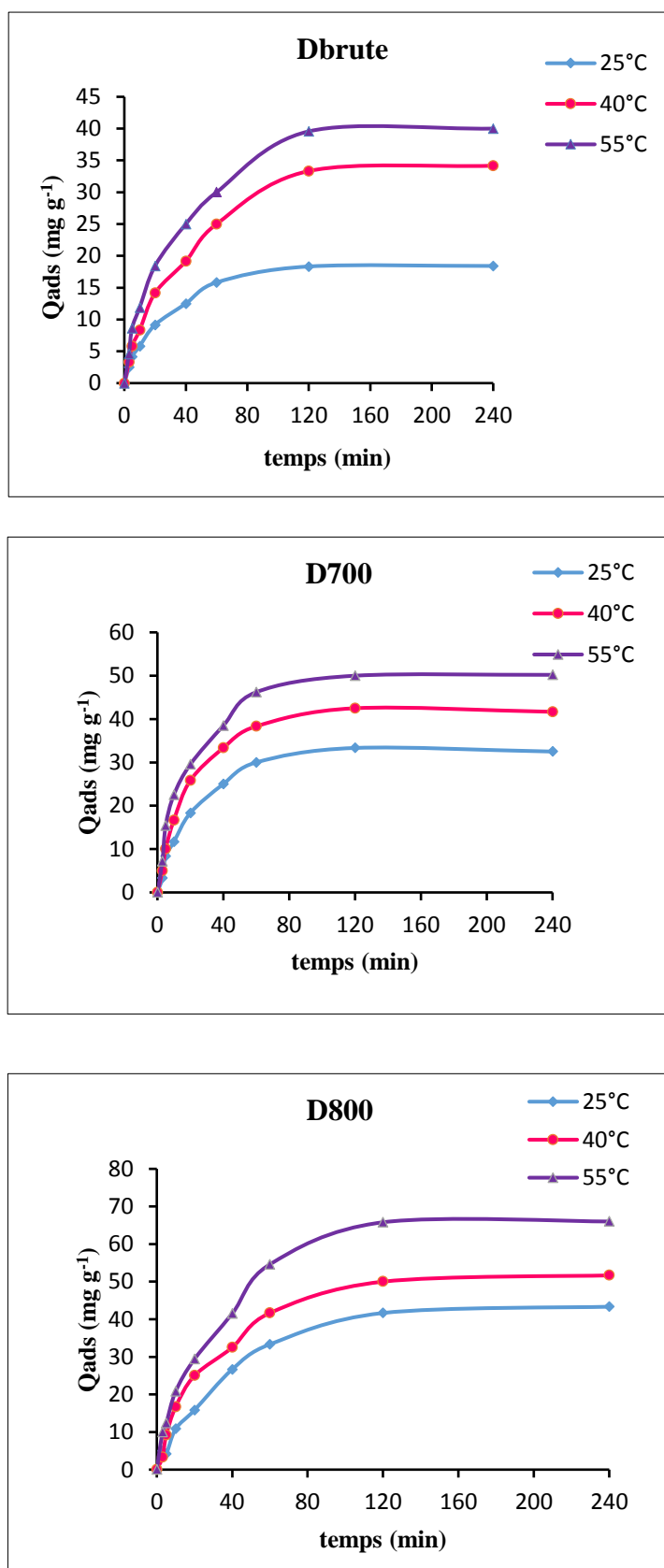
**Figure III.2:** Courbe d'étalonnage de pentachlorophénol à 318 nm.

L'évolution de la densité optique est linéaire jusqu'à  $80 \text{ mg L}^{-1}$ , avec un coefficient de détermination,  $R^2$ , égal à 0,997.

#### III.A.4. CINÉTIQUE D'ADSORPTION

La cinétique d'adsorption, exprimée en termes de taux de rétention de soluté en fonction du temps de contact, est l'une des plus importantes caractéristiques définissant l'efficacité d'une adsorption [5]. La célérité avec laquelle l'équilibre thermodynamique est atteint est fonction de la vitesse de diffusion de l'adsorbat et de l'interaction adsorbat-adsorbant [6].

L'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps d'agitation est représentée sur la figure III.3.



**Figure III.3:** Cinétique d'adsorption de PCP par les solides dolomitiques à différentes températures :  $[\text{PCP}]_0 = 200 \text{ mg L}^{-1}$  et  $\text{pH} = 5,7$ .

L'adsorption du pentachlorophénol est très rapide au cours des dix premières minutes, pour l'ensemble des échantillons. Les courbes tendent par la suite vers un palier. L'équilibre est atteint à l'issue d'une heure et demie de contact, car au-delà la variation n'est plus significative. De nombreux travaux, concernant la fixation du pentachlorophénol par différents matériaux, confortent nos résultats dans la mesure où l'adsorption est toujours très rapide lors des premières minutes [7-8].

On remarque que la meilleure température pour atteindre une quantité d'adsorption maximale est 55°C pour les trois adsorbants considérés. Cea et al ont obtenu le même résultat dans le cas de l'adsorption du PCP dans un sol [9]. Par ailleurs, quelle que soit la température le pentachlorophénol s'adsorbe sur les solides dolomitiques selon l'ordre :

$$D800 > D700 > Dbrute.$$

Cette fixation est due entre autre à l'interaction électrostatique entre la dolomie et le PCP. En effet, A pH <6, la dolomie se charge positivement (PZN =0 à pH =6), à cette même valeur de pH, le PCP se trouve sous la forme :  $PCP \rightleftharpoons PCP^- + H^+$  (III.1)

Pour déterminer la vitesse et le mécanisme contrôlant le phénomène d'adsorption, plusieurs modèles cinétiques sont mis à contribution.

#### III.A.4.1. Modèle de pseudo-premier ordre

L'équation de pseudo-premier ordre ou équation cinétique de Lagergren [10] est basée sur la supposition que le taux de rétention d'un soluté, au cours du temps, est proportionnel à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre et celle adsorbée à un instant t, soit:

$$dQ_t/dt = k_1 (Q_e - Q_t) \quad (III.2)$$

où  $Q_t = 0$  à  $t = 0$ , l'équation II.3 peut être intégrée comme suit:

$$\text{Log} (Q_e - Q_t) = \text{log} Q_e - (k_1 \cdot t / 2,303) \quad (III.3)$$

$Q_e$ : Quantité adsorbée à l'équilibre ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$Q_t$ : Quantité adsorbée au temps t ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$k_1$ : Constante de vitesse de pseudo-premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ )

t : Temps de contact (min)

Si la cinétique d'adsorption suit le modèle de pseudo-premier ordre, le tracé de  $\text{Log}(Q_e - Q_t)$  en fonction du temps est une droite de pente  $-k_1/2,303$ . L'application du modèle est illustrée sur la figure III.4, les paramètres de linéarisation figurent dans le tableau III.2.

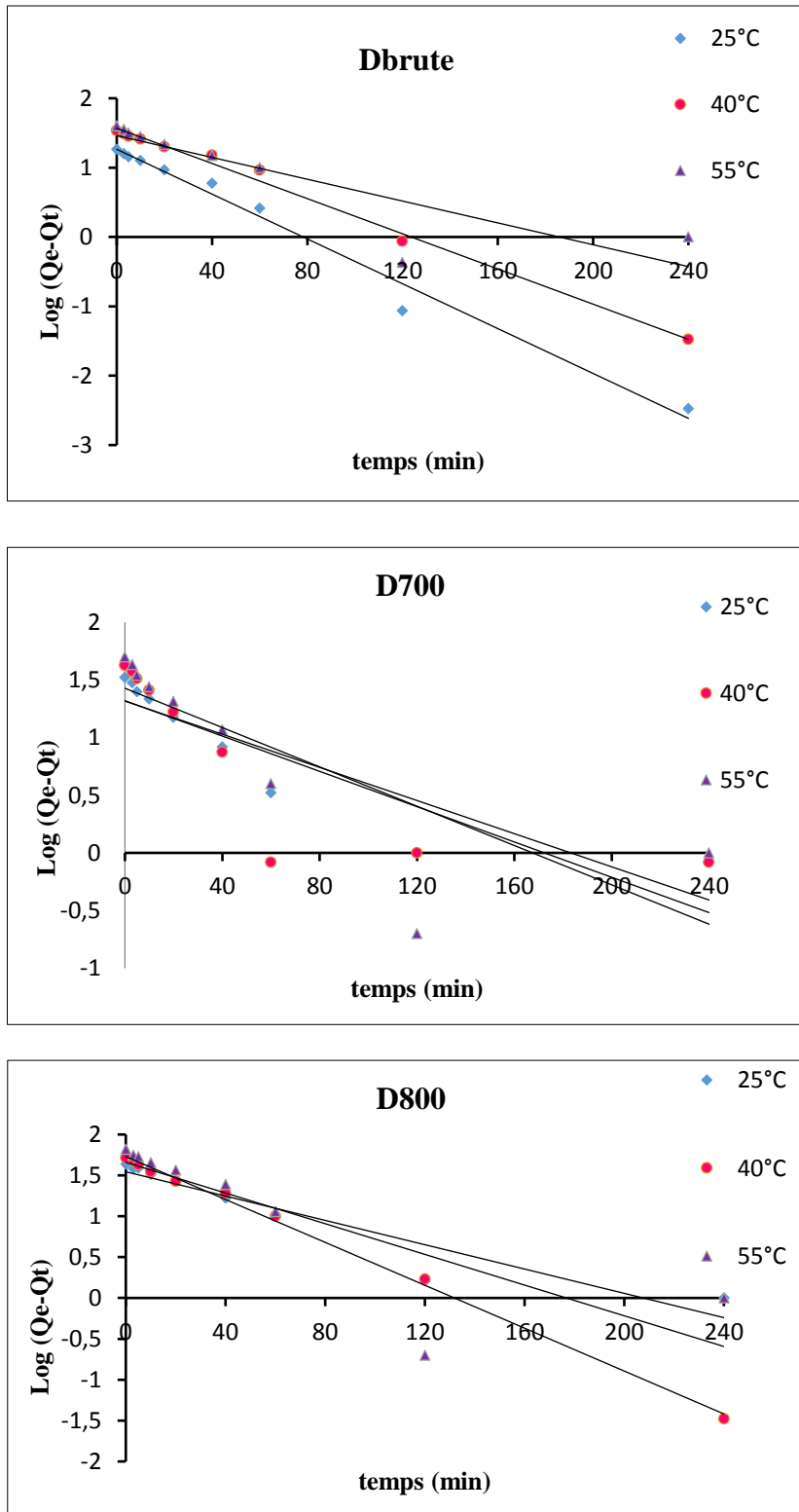


Figure III.4: Evolution de  $\text{Log}(Q_e - Q_t)$  en fonction du temps à différentes températures.

**Tableau III.2:** Paramètres cinétiques du pseudo-premier ordre.

Adsorbant		Modèle de pseudo-premier ordre				
		Q <sub>exp</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	Q <sub>ecal</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	K <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	Equation linéaire
<b>Dbrute</b>	25°C	18,42	18,37	0,037	0,984	y = -0,016x+1,264
	40°C	34,16	36,9	0,028	0,993	y = -0,012x+1,567
	55°C	40	28,97	0,016	0,575	y = -0,007x+1,462
<b>D700</b>	25°C	33,33	20,7	0,016	0,823	y = -0,007x + 1,316
	40°C	42,5	25,41	0,016	0,828	y = -0,007x+1,405
	55°C	50,20	26,8	0,018	0,661	y = -0,008x+1,428
<b>D800</b>	25°C	43,33	35	0,016	0,907	y = -0,007x + 1,544
	40°C	51,67	53,58	0,030	0,997	y = -0,013x+1,729
	55°C	66	45,60	0,021	0,693	y = -0,009x+1,659

Nous constatons que ce modèle n'est pas en bonne adéquation avec nos résultats (**Fig. III.4**). Une différence considérable existe entre les quantités adsorbées expérimentales, Q<sub>exp</sub>, et calculées, Q<sub>ecal</sub> (tableau III.2). L'évolution du coefficient de détermination confirme également le non validité de ce modèle.

#### **III.A.4.2. Modèle de pseudo-second ordre**

Ho et McKay [11] ont représenté le modèle cinétique de pseudo-second ordre par l'équation:

$$dQ_t/dt = k_2 (Q_e - Q_t)^2 \quad \text{(III.4)}$$

En intégrant l'équation III.5 et en notant que Q<sub>t</sub> = 0 à t = 0, l'équation obtenue après réarrangement devient :

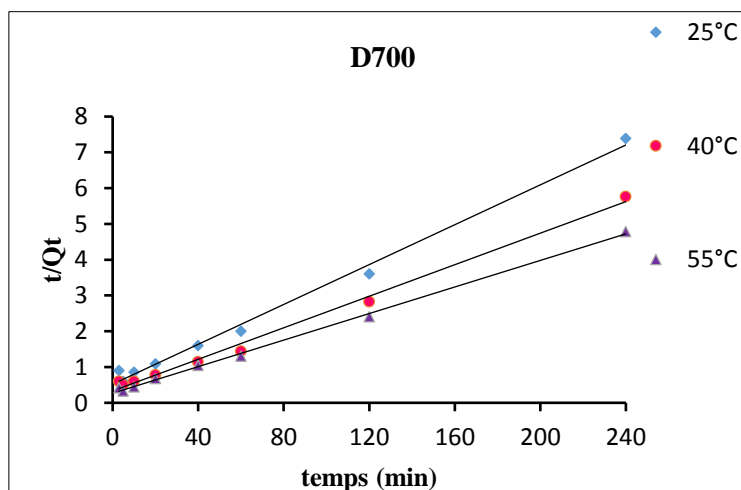
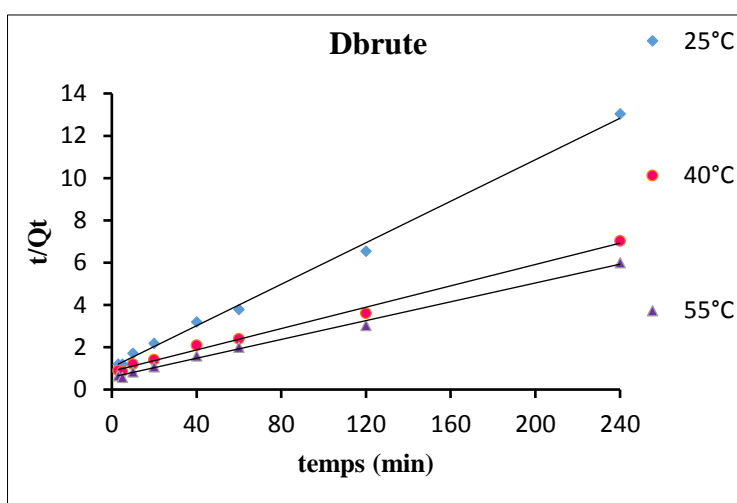
$$t / Q_t = (1 / k_2 \cdot Q_e^2) + t / Q_e \quad (III.5)$$

où  $k_2$  est la constante de vitesse de pseudo-second ordre (g /mg.min)

La vitesse initiale d'adsorption,  $h$ , à  $t \rightarrow 0$  est définie comme :

$$h = k_2 \cdot Q_e^2 \quad (III.6)$$

$h$ ,  $Q_e$  et  $k_2$  sont obtenus à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine du tracé linéaire de  $t / Q_t$  en fonction de  $t$  (Fig. III.5). Les paramètres sont présentés dans le tableau III.3.



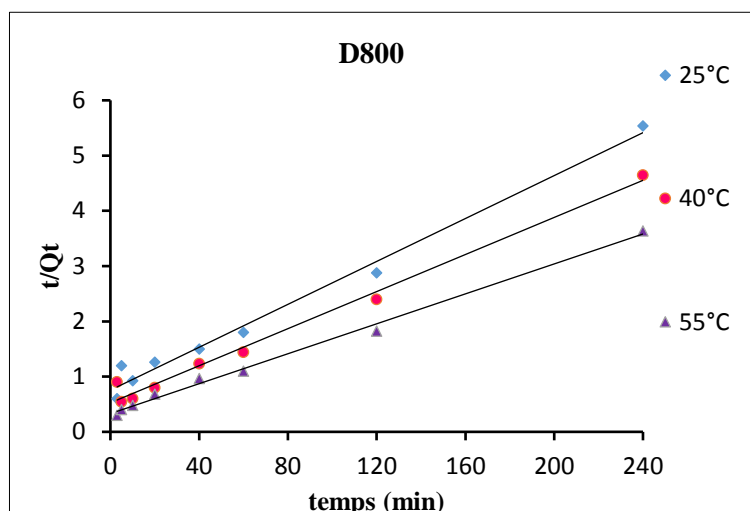


Figure III.5: Evolution de  $t/Q_t$  en fonction du temps et de la température.

Tableau III.3: Paramètres cinétiques du modèle de pseudo-second ordre.

Adsorbant		Modèle de pseudo-second ordre					
		$Q_{exp}(mg\ g^{-1})$	$Q_{ecal}(mg\ g^{-1})$	$H(mg/g\ min^{0.5})$	$K_2(min^{-1})$	$R^2$	Equation linéaire
Dbrute	25°C	18,33	18,73	0,96	0,0023	0,997	$y = 0,049x + 1,053$
	40°C	34,16	34,97	1,15	0,00072	0,994	$y = 0,025x + 0,863$
	55°C	40	40,89	1,69	0,00082	0,995	$y = 0,022x + 0,589$
D700	25°C	33,33	34,28	1,92	0,0014	0,993	$y = 0,027x + 0,52$
	40°C	42,5	42,75	3	0,00145	0,993	$y = 0,022x + 0,333$
	55°C	50,20	52,32	3,14	0,0012	0,998	$y = 0,018x + 0,318$
D800	25°C	43,33	45,16	1,36	0,00049	0,985	$y = 0,019x + 0,754$
	40°C	51,67	54,98	1,95	0,0005	0,988	$y = 0,016x + 0,525$
	55°C	66	69,56	3,10	0,00051	0,995	$y = 0,013x + 0,330$

Nous remarquons sur les différents tracés que l'évolution de  $t/Q_e$  en fonction du temps est linéaire avec un coefficient de détermination supérieur à 0,99. Nous déduisons, ainsi, que l'adsorption du pentachlorophénol suit parfaitement le modèle de pseudo-second ordre. Ce modèle suggère que l'adsorption dépend du couple adsorbat-adsorbant. Même résultat a été obtenu dans le cas de l'adsorption de ce polluant par Al-MCM-41 [12].

En considérant la vitesse initiale d'adsorption,  $h$ , le solide D800 adsorbe très rapidement. Cette vitesse est environ 2 fois plus grande, comparativement à la dolomie non traitée à 55°C. Shankar et al confirme nos résultats [3].

#### **III.A.4.3. Modèle de diffusion intra-particulaire**

Le procédé d'adsorption à partir d'une solution aqueuse vers des solides poreux, passe par plusieurs étapes:

- Transport dans la solution;
- Diffusion à travers le film liquide entourant la particule solide, connue sous le nom de diffusion externe ou diffusion de la couche limite ;
- Diffusion dans le liquide retenu dans le pore, connue sous le nom de diffusion interne ou diffusion intra-particulaire;
- Adsorption ou désorption sur la surface intérieure des sites.

La première étape n'a aucun effet sur la limitation de vitesse, puisque les expériences sont réalisées sous forte agitation. Des études antérieures [13] ont montré que la dernière étape s'effectue très rapidement pour l'adsorption de molécules organique dans des adsorbants poreux. En conséquence, les diffusions externe ou interne peuvent être des facteurs de contrôle de vitesse.

Pendant l'adsorption, le transfert de matière subit une série de résistances qui peuvent être externes, quand les molécules de soluté diffusent vers la surface externe des particules de l'adsorbant, à travers un film de soluté. Elles peuvent être aussi internes, lorsque les molécules de soluté diffusent vers les sites d'adsorption, à travers le liquide remplissant les pores.

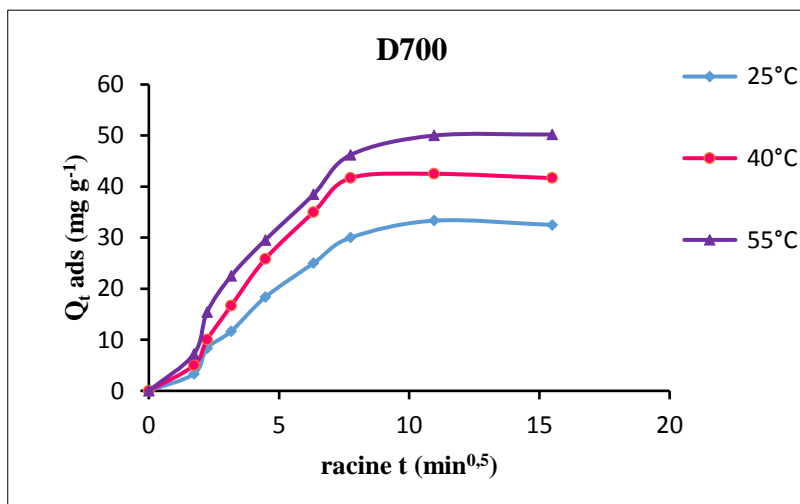
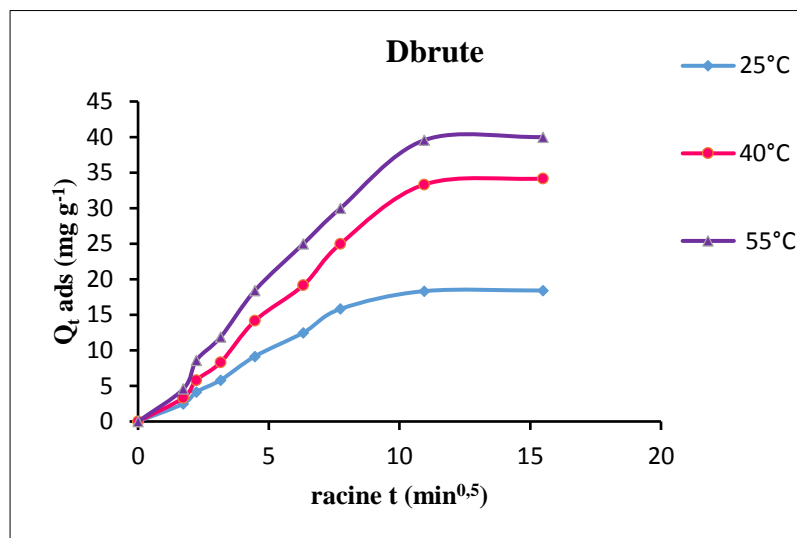
A partir de la seconde loi de Fick, Weber et Morris [14] ont indiqué que dans le cas où l'adsorption est influencée par la diffusion intra-particulaire, la rétention d'un adsorbat ( $Q_t$ ) varie linéairement avec  $t^{1/2}$ , selon l'équation:

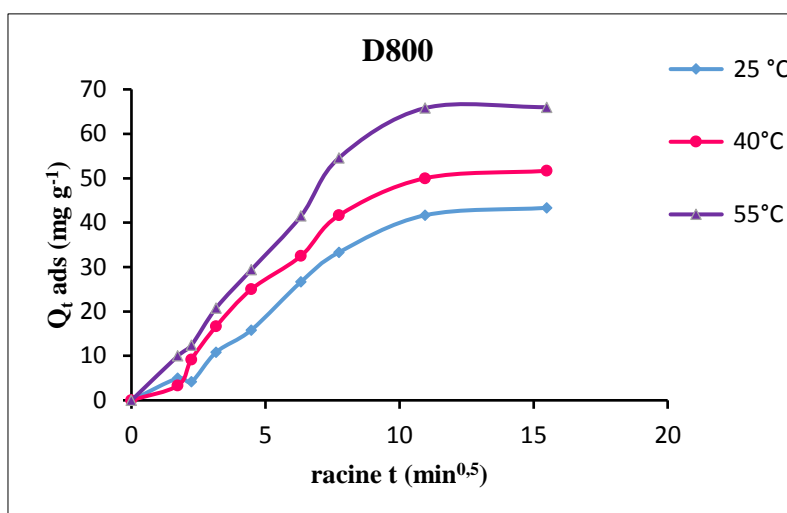
$$Q_t = k_{id} \cdot t^{1/2} + I \quad \text{(III.7)}$$

Où  $k_{id}$  est la constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ( $\text{mg/g min}^{1/2}$ )

L'ordonnée à l'origine,  $l$ , renseigne sur l'épaisseur de la couche limite: une grande valeur de  $l$  correspond à une couche limite épaisse.

Les résultats du modèle de diffusion intra-particulaire sont représentés sur la figure III.6 et dans le tableau III.4.





**Figure III.6:** Evolution de la quantité adsorbée en fonction de racine t.

Les tracés de la courbe:  $Q_t = f(t^{1/2})$  ne sont pas linéaires et mettent en évidence trois tronçons bien distincts. Une première portion linéaire, suivie par une incurvation pour atteindre par la suite un plateau. Cette segmentation révélerait l'existence de trois étapes successives d'adsorption. La première étape, étant plus rapide que la seconde, est attribuée à l'adsorption sur la surface externe. Elle correspond à la diffusion dans la couche limite des molécules de soluté, l'adsorbat migrant de la solution vers la surface externe de l'adsorbant. Le second tronçon est attribué à la diffusion intra-particulaire, laquelle détermine la vitesse de contrôle du mécanisme d'adsorption. Le plateau correspond à un état d'équilibre: la diffusion intra-particulaire ralentit, conduisant à un maximum d'adsorption et une très faible concentration d'adsorbat dans la solution.

Les coefficients de détermination du second tronçon, représentés dans le tableau III.4, sont  $\geq 0,96$ . Ils confirment bien la diffusion intra-particulaire. La pente du second tronçon caractérise la constante de vitesse de la diffusion intra-particulaire,  $k_{id}$ , l'ordonnée à l'origine,  $l$ , représentant l'épaisseur de la couche limite.

**Tableau III.4:** Paramètres cinétiques de la diffusion intraparticulaire

Adsorbant		Modèle diffusion intra-particulaire				
		Qe exp (mg g <sup>-1</sup> )	Kid (mg/g min)	l (mg g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	Equation linéaire
<b>Dbrute</b>	25°C	18,33	0,192	4,59	0,979	y = 0,192x + 4,59
	40°C	34,16	0,316	6,384	0,975	y = 0,316x + 6,384
	55°C	40	0,348	9,991	0,964	y = 0,348x + 9,991
<b>D700</b>	25°C	33,33	0,353	9,774	0,963	y = 0,353x + 9,774
	40°C	42,5	0,481	14,13	0,960	y = 0,481x + 14,13
	55°C	50,2	0,551	14,36	0,984	y = 0,551x + 14,36
<b>D800</b>	25°C	43,33	0,457	6,793	0,988	y = 0,457x + 6,793
	40°C	51,67	0,476	13,48	0,980	y = 0,476x + 13,48
	55°C	66	0,662	15,04	0,996	y = 0,662x + 15,04

L'épaisseur de la couche limite, *l*, croît avec le traitement chimique. Elle est ainsi 1,5 fois plus grande pour D800 que pour la dolomie brute à 55°C. L'augmentation de *l* révèle une prédominance de plus en plus accrue de l'effet de la couche limite sur la limitation de la cinétique d'adsorption. Ceci implique que la diffusion intra-particulaire n'est pas l'unique facteur responsable de la vitesse d'adsorption.

**III.A.4.4. Modèle d'Elovich**

L'équation d'Elovich est l'un des modèles les plus utilisés pour décrire une chimisorption. Elle s'exprime comme suit:

$$dQ_t/dt = \alpha \exp (-\beta Q_t) \tag{III.8}$$

Pour simplifier cette équation, Chien et Clayton [15] supposent  $\alpha\beta t \gg 1$ .

En appliquant les conditions:  $Q_t = 0$ , à  $t = 0$  et  $Q_t = Q_t$  à  $t = t$ , l'équation (III.8) devient :

$$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha.\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \tag{III.9}$$

Où :

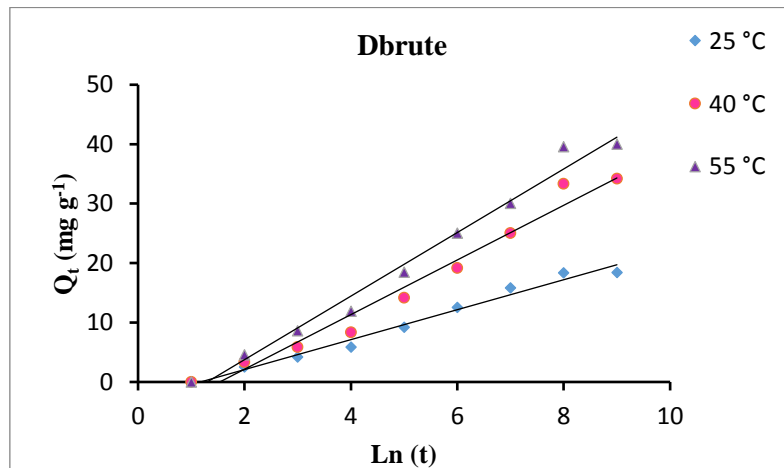
$Q_t$  : Quantité adsorbée au temps  $t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$\alpha$  : Vitesse d'adsorption initiale ( $\text{mg/g min}$ )

$\beta$  : Constante de désorption d'après l'équation de Chien et Clayton ( $\text{g mg}^{-1}$ )

Les coefficients  $\alpha$  et  $\beta$  sont calculés à partir du tracé  $Q_t = f(\ln t)$ .

L'équation d'Elovich est applicable dans le cas d'une chimisorption active sur une surface d'un solide hétérogène [16]. Les courbes sont représentées sur la figure III.7, tandis que les paramètres  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $R^2$  sont regroupés dans le tableau III.5.



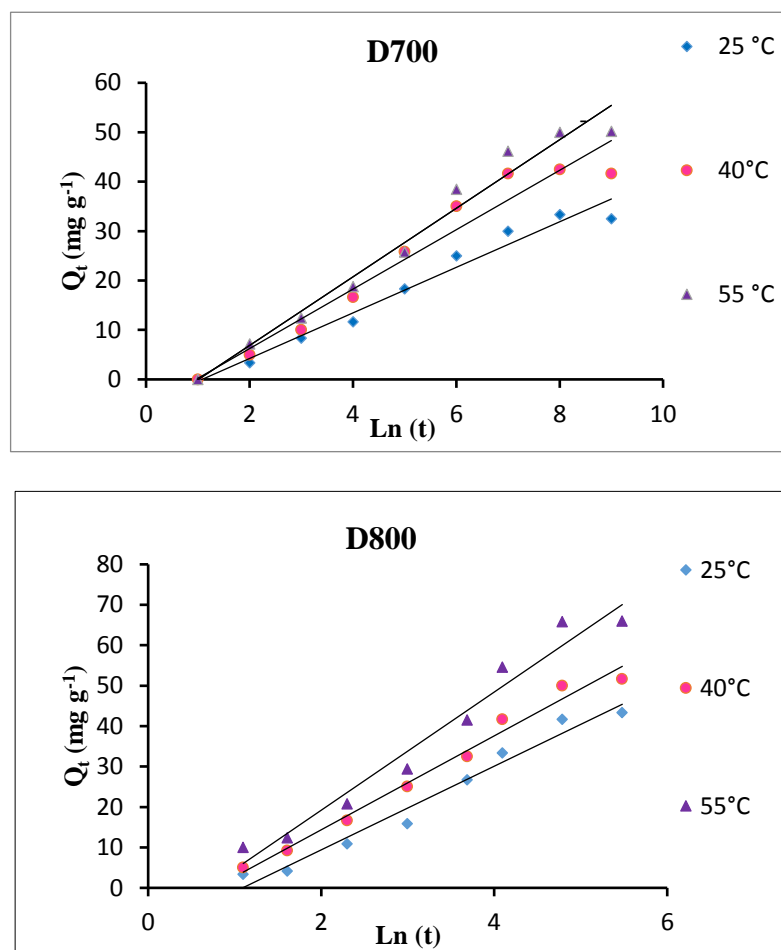


Figure III.7: Application du modèle d'Elovich à l'adsorption de PCP par les solides dolomitiques.

**Tableau III.5:** Paramètres cinétiques du modèle d'Elovich.

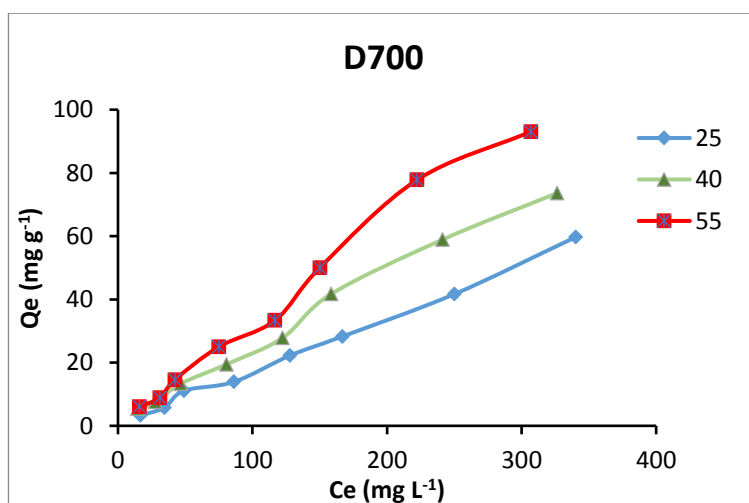
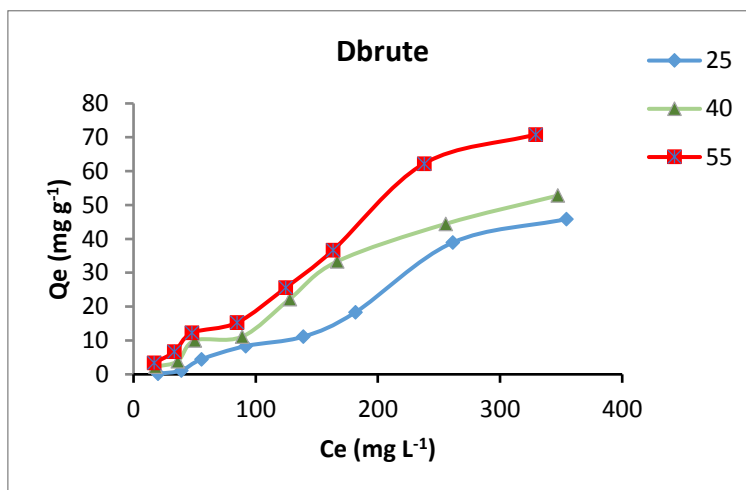
Modèle d' Elovich							
Adsorbant		Qe exp (mg g <sup>-1</sup> )	Qe cal (mg g <sup>-1</sup> )	$\alpha$	$\beta$	R <sup>2</sup>	Equation linéaire
<b>Dbrute</b>	25°C	18,33	10,85	0,78	0,4	0,982	y = 2,519x - 2,958
	40°C	34,16	18,13	0,99	0,217	0,972	y = 4,597x - 7,060
	55°C	40	22,36	1,46	0,187	0,984	y = 5,347x - 6,948
<b>D700</b>	25°C	33,33	20,27	1,56	0,22	0,973	y = 4,611x - 5
	40°C	42,5	27,15	2,3	0,17	0,953	y = 6,013x - 5,810
	55°C	50,2	31	2,52	0,14	0,974	y = 6,941x - 7,037
<b>D800</b>	25°C	43,33	45,37	3,46	0,1	0,971	y = 10,34x - 11,30
	40°C	51,67	54,75	5,41	0,09	0,984	y = 11,61x - 8,873
	55°C	66	70,04	7,35	0,07	0,966	y = 14,61x - 10,03

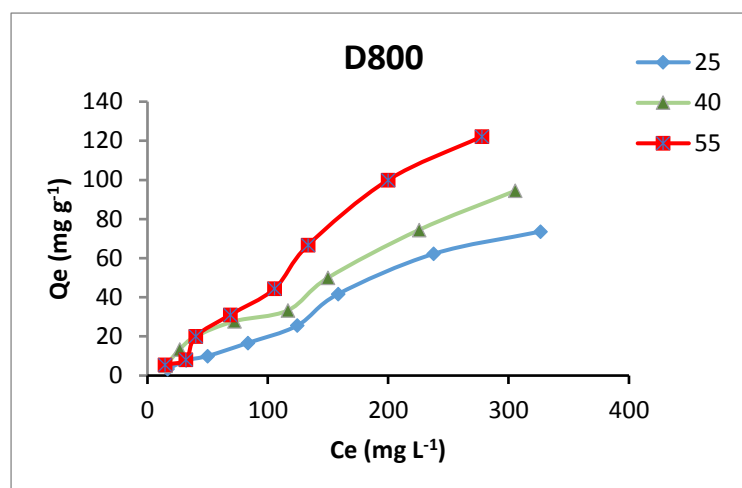
Nos résultats montrent que ce modèle décrit convenablement l'adsorption de PCP par les solides dolomitiques, car les valeurs du coefficient de détermination sont  $\geq 0,96$ . L'application de l'équation d'Elovich prouve également qu'il s'agit d'une chimisorption.

Les valeurs de  $\alpha$  plus grandes, obtenues pour D800, indiquent une diffusivité plus rapide de molécules de PCP dans leur réseau respectif. En revanche, les faibles valeurs de  $\beta$ , associées à ces matériaux, montrent qu'il est difficile de désorber les molécules de ce polluant, à partir de l'adsorbant dolomitique traité à 800 °C.

## III.A.5. ISOTHERMES D'ADSORPTION

Les isothermes d'adsorption du pentachlorophénol à 25, 40 et 55°C, par les dolomies brute et traitées, sont représentées sur les figures III.8, en coordonnées quantité adsorbée par gramme d'adsorbant,  $Q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ), en fonction de la quantité de PCP restante en solution à l'équilibre,  $C_e$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ). Suite à l'étude cinétique établie précédemment, un temps d'équilibre de 2h a été considéré pour la suite des travaux.





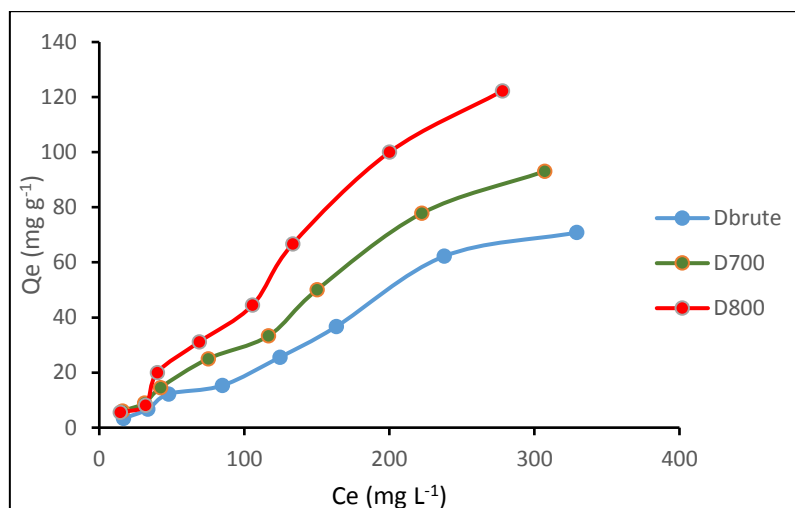
**Figure III.8:** Isothermes d'adsorption de PCP par les solides dolomitiques.

Dans l'intervalle de températures considéré, les isothermes mettent en évidence une augmentation de la quantité adsorbée au fur et à mesure que la température augmente, ce qui signifie que le processus mis en jeu est endothermique. A titre d'exemple, D800 adsorbe 73,6 mg g<sup>-1</sup> et 122,2 mg g<sup>-1</sup> à, respectivement, 25°C et 55°C. Une température élevée augmente considérablement l'efficacité de nos adsorbants.

Les isothermes d'adsorption ont été classées par Giles et al [17] en quatre principales classes, pour les solutions diluées. L'interprétation du mécanisme mis en jeu, associé à ces isothermes, est basée sur leur pente initiale et la forme de ces courbes aux fortes concentrations du soluté. En utilisant cette classification, les isothermes expérimentales obtenues sont de type S. Les isothermes de cette classe présentent un point d'inflexion révélateur d'au moins deux mécanismes d'adsorption. C'est le cas, par exemple, quand une première couche de soluté est d'abord adsorbée puis quand l'adsorption d'une ou plusieurs couches supplémentaires devient favorisée. Ce type d'isotherme est toujours le résultat d'au moins deux mécanismes opposés. Les composés organiques non polaires sont un cas typique; ils ont une basse affinité avec l'adsorbant, mais dès que sa surface est couverte par ces composés, d'autres molécules organiques sont adsorbées plus facilement ce phénomène est appelé l'adsorption coopérative.

### III.A.5.1. Affinité d'adsorption

L'affinité d'adsorption est la quantité de PCP, adsorbée par les échantillons, à une température donnée, par rapport à la concentration à l'équilibre. Cette affinité relative à notre différent solide dolomitique, mesurée à 55°C, est représentée sur la figure III.9.



**Figure III.9:** Affinité d'adsorption du PCP par les solides dolomitiques à 55°C.

Nous remarquons que le solide traité à 800°C présente la meilleure affinité d'adsorption. Comparativement à Dbrute, la capacité d'adsorption maximale pour D800 est de 1,7 fois.

## III.A.6. DESCRIPTION DES ISOTHERMES

### III.A.6.1. Généralités

L'ajustement des données expérimentales par les différentes équations d'isotherme représente un aspect important de l'analyse des données. La corrélation de ces derniers, à l'équilibre, par des équations empiriques ou théoriques est essentielle pour la simulation pratique de systèmes d'adsorption. Parmi les modèles disponibles, ceux de Langmuir et de Freundlich sont largement utilisés, grâce essentiellement à la simplicité avec laquelle on peut les linéariser à travers la méthode des moindres carrés. Nous examinerons ces deux modèles classiques, en vue de décrire les isothermes expérimentales.

III.A.6.2. Isotherme de Langmuir

Langmuir, considérant les hypothèses suivantes, une surface librement atteinte, des sites localisés sans interaction mutuelle et énergétiquement équivalent, propose dans le cas d'une adsorption mono moléculaire, la formule générale suivante:

$$\frac{Q_e}{Q_m} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{(III.10)}$$

Avec:

$Q_e$  : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg g<sup>-1</sup>)

$Q_m$  : Quantité adsorbée à saturation (capacité d'une monocouche) (mg g<sup>-1</sup>)

$C_e$  : Concentration à l'équilibre (mg L<sup>-1</sup>)

$K_L$  : Constante d'équilibre d'adsorption, dépendant de la température et des conditions expérimentales (L mg<sup>-1</sup>).

La forme linéaire de l'isotherme de Langmuir est représentée par l'équation suivante :

$$C_e/Q_e = 1/Q_m \cdot K_L + C_e / Q_m \quad \text{(III.11)}$$

Si cette équation est vérifiée, on doit obtenir en coordonnées  $C_e/Q_e = f(C_e)$  une droite de pente  $1/Q_m$  et d'ordonnée à l'origine  $1/Q_m \cdot K_L$ . Les principaux résultats figurent dans le tableau III.6.

La représentativité d'un modèle théorique vis-à-vis de données expérimentales est basée sur le coefficient de détermination,  $R^2$ , ainsi que sur l'erreur relative moyenne.

L'erreur relative moyenne,  $E_{rm}$ , est déterminée par la relation suivante:

$$E_{rm}(\%) = \frac{100}{N_{exp}} \sum_0^{N_{exp}} \frac{|Q_{exp} - Q_{cal}|}{Q_{exp}} \quad \text{(III.12)}$$

avec  $Q_{exp}$  : quantité adsorbée expérimentale,

$Q_{cal}$  : quantité adsorbée calculée,

$N_{exp}$  : nombre de données expérimentales.

**Tableau III.6:** Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir.

Echantillon	T (°C)	Q <sub>m</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	K <sub>L</sub> (L mg <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	Erm (%)	Equation linéaire
<b>Dbrute</b>	25	-5,65	-0,0034	0,296	35	Y= -0,177X+ 52,18
	40	-200	-0,0007	0,157	17	Y= -0,005X+ 7,414
	55	- 50	-0,004	0,209	1,14	Y= -0,02X+ 4,943
<b>D700</b>	25	500	0,00037	0,132	7,9	Y= 0,002X+5,358
	40	200	0,0017	0,514	99	Y= 0,005X+2,999
	55	-1000	-0,0003	0,218		Y= -0,001X+3,478
<b>D800</b>	25	-500	-0,0004	0,230	8,98	Y= -0,002X+ 4,811
	40	500	0,0008	0,228	13	Y= 0,002X+ 2,517
	55	500	0,0007	0,168	16	Y= -0,002X+ 2,739

On remarque que le modèle de Langmuir ne s'applique pas à l'adsorption du PCP par les solides dolomitiques car le coefficient de détermination, R<sup>2</sup>, est très faible et l'erreur Erm est très élevée.

Les caractéristiques de l'isotherme de Langmuir sont également définies par le facteur de séparation, R<sub>L</sub>, qui est calculé par la relation suivante :

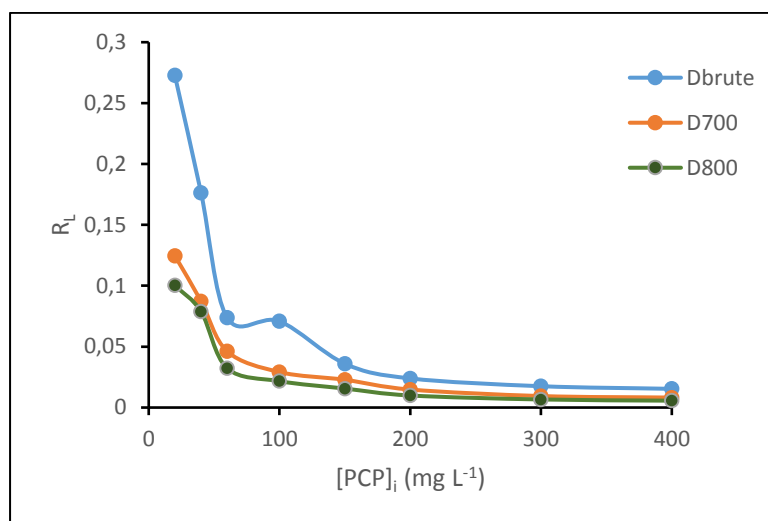
$$R_L = \frac{1}{1 + k_d \cdot C_0} \tag{III.13}$$

C<sub>0</sub> étant la concentration initiale de l'adsorbat dans la solution.

Les valeurs de R<sub>L</sub> renseignent sur le type d'adsorption qui peut être soit :

- Défavorable pour R<sub>L</sub> > 1
- Linéaire pour R<sub>L</sub> = 1
- Irréversible pour R<sub>L</sub> = 0
- Favorable pour 0 < R<sub>L</sub> < 1

L'évolution du facteur de séparation en fonction de la concentration initiale, à 55 °C et à un pH de 5,6, est représentée sur la figure III.10.



**Figure III.10:** Evolution du facteur de séparation en fonction de la concentration initiale.

La figure III.10 met en évidence la diminution du facteur de séparation en fonction de la concentration initiale. Les valeurs de ce paramètre ( $R_L$ ) pour tous les échantillons sont regroupées dans le tableau III.7.

**Tableau III.7:** les valeurs de  $R_L$ .

$R_L$ $C_0$ ( $mg\ L^{-1}$ )	D800	D700	Dbrute
20	0,1	0,125	0,273
60	0,079	0,087	0,176
100	0,032	0,046	0,074
150	0,022	0,029	0,071
200	0,016	0,023	0,036
400	0,01	0,015	0,024
600	0,007	0,009	0,018

Les valeurs de  $R_L$  sont toutes inférieures à 1. Ceci montre que l'adsorption de PCP par les différents solides dolomitiques est un processus favorable.

### III.A.6.3. Isotherme de Freundlich

Freundlich considère qu'il y a différents types de sites d'adsorption d'énergie différente, distribués selon une loi exponentielle en fonction de la chaleur d'adsorption. Cette distribution des énergies d'interaction s'explique par une hétérogénéité des sites [18]. L'équation de Freundlich ne prévoit pas de limite supérieure, ce qui confine son application aux milieux dilués. Bien que empirique, le modèle de Freundlich est très employé pour caractériser les systèmes solution-solide. Il se présente sous la forme:

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{III.14})$$

Avec:

$Q_e$  : Quantité adsorbée à l'équilibre ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$C_e$  : Concentration à l'équilibre ( $\text{mg L}^{-1}$ )

$K_F$  : Constante tenant compte de la capacité d'adsorption ( $\text{L g}^{-1}$ )

$n$  : Constante tenant compte de l'intensité d'adsorption

Les valeurs de  $n > 1$  indiquent une adsorption favorable, des valeurs de  $n < 1$  révèlent une faible adsorption.

Lorsque l'adsorption suit le modèle de Freundlich, le tracé de  $\ln Q_e$  en fonction de  $\ln C_e$  est une droite de pente  $1/n$  et d'ordonnée à l'origine  $\ln K_F$ . Les paramètres de linéarisation sont représentés dans le tableau III.8.

**Tableau III.8:** Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich.

Echantillon	T (°C)	K <sub>F</sub>	n	R <sup>2</sup>	Erm (%)	Equation linéaire
Dbrute	25	0,0012	0,536	0,949	29,7	Y=1,866x – 6,733
	40	0,0914	0,897	0,969	15,6	Y=1,114x – 2,392
	55	0,1729	0,951	0,988	7,9	Y=1,051x – 1,755
D700	25	0,1959	1,0124	0,989	6,85	Y=0,946x – 1,479
	40	0,6557	1,2391	0,977	10,5	Y=0,807x – 0,422
	55	0,2647	0,9606	0,994	6,7	Y=1,068x – 1,484
D800	25	0,1734	0,9469	0,990	9	Y= 1,056x – 1 ,752
	40	0,5969	1,1286	0,966	12	Y= 0,886x – 0,516
	55	0,1959	1,0121	0,97	14,9	Y= 1,113x – 1,350

D’après le tableau III.8, l’ajustement des données expérimentales par le modèle de Freundlich s’avère plus bon, comparativement au modèle de Langmuir. Le coefficient de détermination est en effet dans beaucoup de cas > 0,96. Le modèle de Freundlich est employé pour décrire l’hétérogénéité des systèmes et la réversibilité du processus d’adsorption. En général, ces deux modèles ont été utilisés par de nombreux auteurs pour l’adsorption de ce polluant [19-20]. Par ailleurs, les valeurs du paramètre n augmentent avec la température. Pour D700 et D800, n > 1, ce qui suggère un processus favorable.

**III.A.6.4. Modèle de Redlich-Peterson**

Le modèle de Redlich-Peterson [21], est applicable aux systèmes homogène et hétérogène, est représenté par la formule suivante:

$$Q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + a_{RP} C_e^\beta} \tag{III.15}$$

Avec :

$Q_e$ : Quantité adsorbée à l'équilibre ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

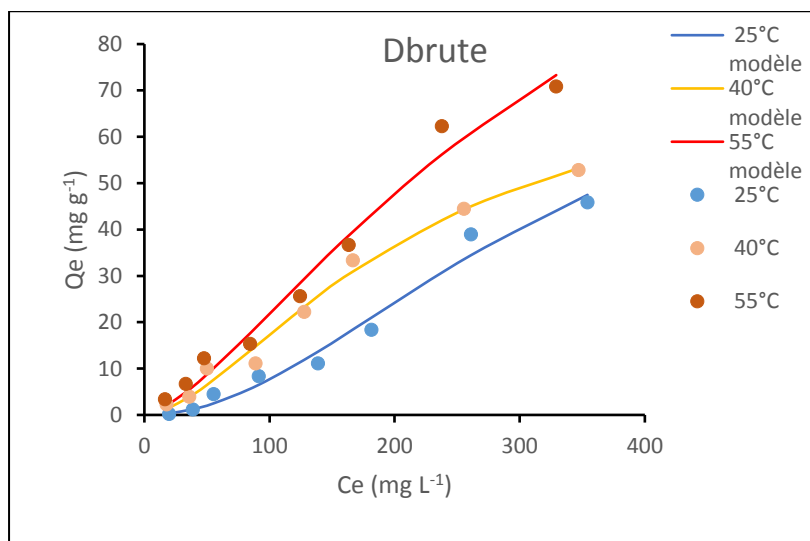
$C_e$ : Concentration de la solution à l'équilibre ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

$K_{RP}$  et  $a_{RP}$ : Paramètres du modèle de Redlich-Peterson.

$\beta$ : Facteur d'hétérogénéité dépendant des propriétés de surface du matériau.

L'ajustement des paramètres  $K_{RP}$ ,  $\beta$  et  $a_{RP}$ , par régression non linéaire, nous a permis de déterminer les isothermes théoriques et de les comparer à l'expérience.

La figure III.11 montre une bonne corrélation entre les données expérimentales et celles obtenues à travers le modèle de Redlich-Peterson. Les valeurs de ces 3 paramètres sont rapportées dans le tableau III.9.



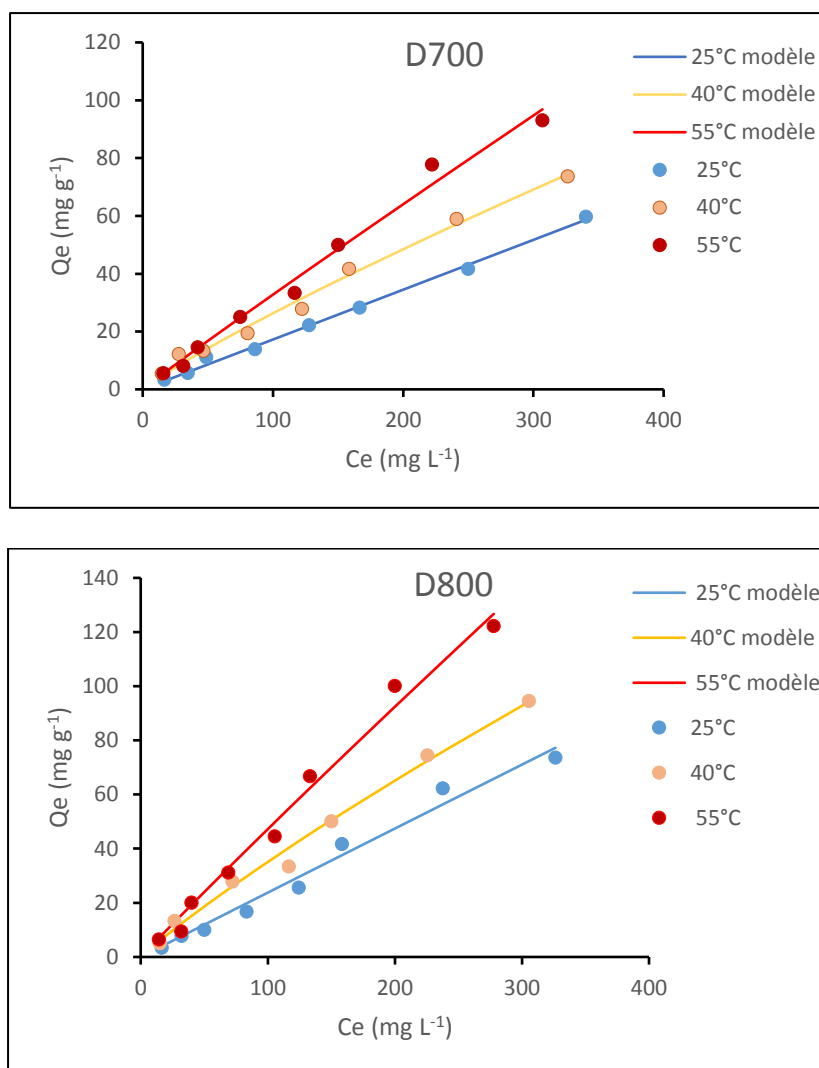


Figure III.11: Isothermes d'adsorption selon le modèle de RP (—) et expérimentales (●).

Tableau III.9: Paramètres de régression non linéaire relatifs au pentachlorophénol.

Echantillon	Température (°C)	Modèle	$K_{RP}$ ou $K_{LF}$ (L g <sup>-1</sup> )	$\beta$	$a_{RP}$ ou $a_{LF}$ (mg L <sup>-1</sup> ) <sup><math>\beta</math></sup>	$R^2$	Erm (%)
DBrute	25	L-F	0,0008	2,000	$9,8 \cdot 10^{-6}$	0,9797	18,6
	40		0,0109	1,655	$1,4 \cdot 10^{-4}$	0,9871	11,7
	55		0,0301	1,465	$2,1 \cdot 10^{-4}$	0,9828	14,9
D700	25	RP	0,1724	0,5093	$5,2 \cdot 10^{-12}$	0,9957	7,1
	40		0,5050	0,2358	0,3104	0,9901	10,1
	55		0,5450	0,0820	0,4548	0,9878	8,1
D800	25	RP	0,2393	0,3683	0,0013	0,9813	12,3
	40		0,4515	0,4307	0,0394	0,9873	12,2
	55		0,4965	0,5245	0,0046	0,9880	14,1

L'équation de Redlich-Peterson décrit très convenablement l'adsorption de PCP par D700, D800 (Fig.III.11). Les valeurs de Erm sont globalement <10% et  $R^2 > 0,97$ . A l'opposé, ce modèle ne convient pas pour Dbrute, le modèle de Langmuir-Freundlich qui s'applique avec  $R^2 > 0,97$ . Un bon accord entre des isothermes expérimentales et le modèle de Redlich-Peterson a été trouvé dans le cas du système PCP- coquille d'œuf [22]. Les valeurs de  $K_{RP}$  augmentent avec la température d'adsorption. Le paramètre  $\beta$  est compris entre 0 et 1, pour D700 et D800, indiquant une adsorption favorable sur des adsorbants hétérogènes. Le facteur d'hétérogénéité,  $\beta$ , dépend des propriétés de surface, du degré de cristallinité et de la distribution des sites actifs.

### III.A.7. GRANDEURS THERMODYNAMIQUES

Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence le changement de l'énergie libre de Gibbs,  $\Delta G$ , de l'enthalpie,  $\Delta H$ , et de l'entropie,  $\Delta S$ , permettent de prévoir la spontanéité d'un

processus d'adsorption. D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un effet thermique [24-25] qui peut être soit exothermique ( $\Delta H < 0$ ) ou endothermique ( $\Delta H > 0$ ). La mesure de la chaleur  $\Delta H$  est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption.

Les grandeurs thermodynamiques sont déterminées à partir de l'équation de Van't Hoff:

$$\ln K_d = (- \Delta H/R.T) + (\Delta S/R) \quad (III.16)$$

Où

$K_d$ : Coefficient de distribution

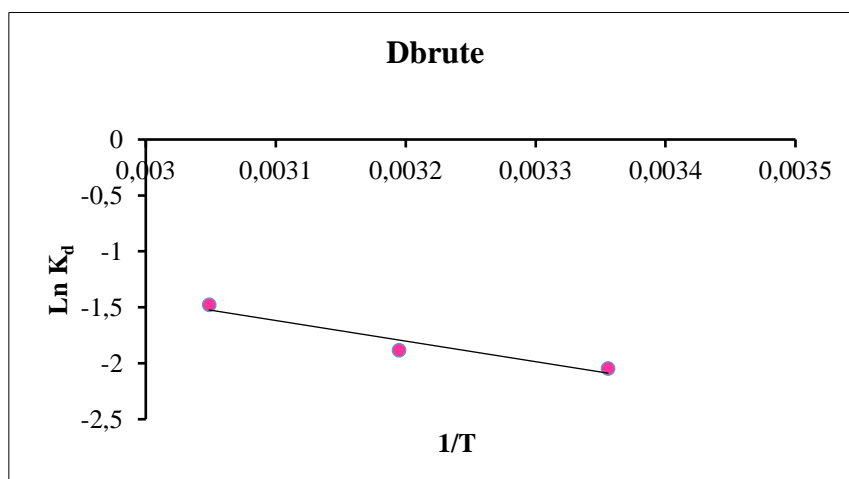
$\Delta H$ : Enthalpie (Joule/mole)

$\Delta S$ : Entropie (Joule/mole K)

T: Température absolue (K)

R: Constante des gaz parfaits (8,314 Joule/mole.K)

Le tracé de  $\ln K_d$  en fonction de  $1/T$  est représenté sur la figure III.12.



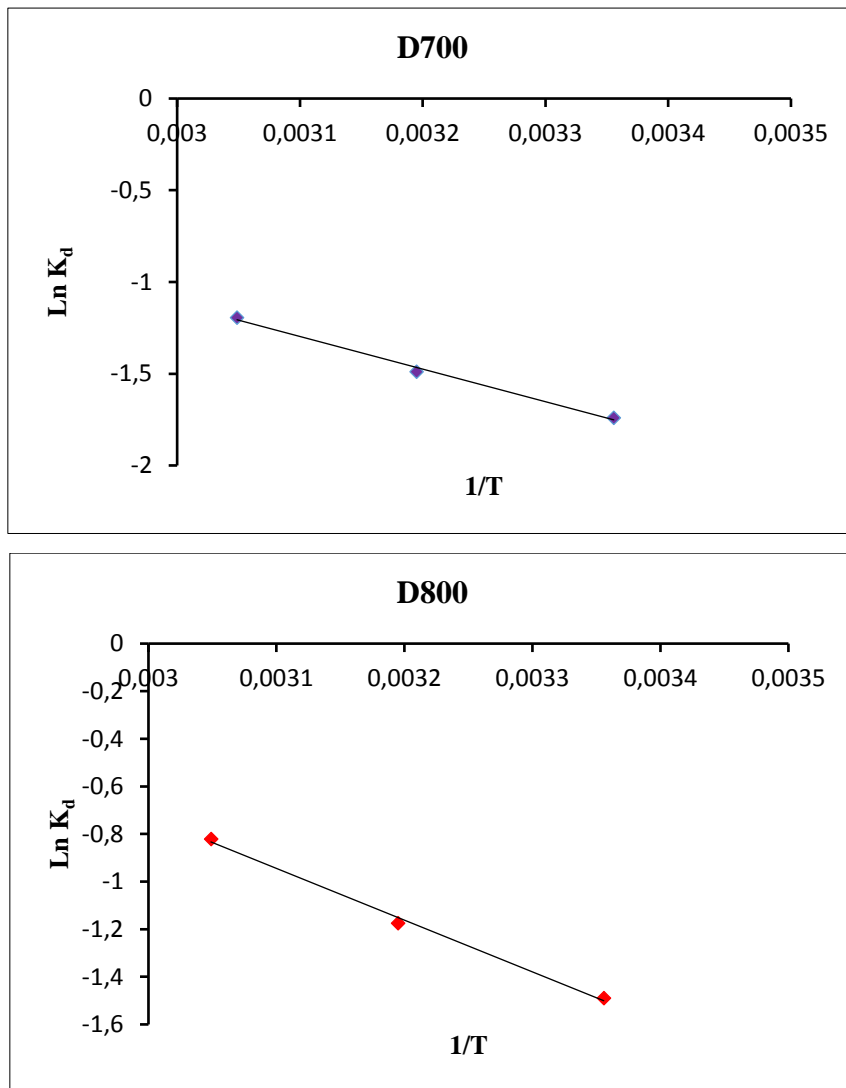


Figure III.12: Evolution de Ln K<sub>d</sub> en fonction de 1/T.

Le coefficient de distribution représente le rapport entre la quantité adsorbée à l'équilibre et la concentration dans la solution, soit:

$$K_d = Q_e / C_e \quad (\text{III.17})$$

Le tracé linéaire est obtenu en portant Ln K<sub>d</sub> en fonction de l'inverse de la température, l'enthalpie standard, ΔH, et l'entropie standard, ΔS, sont déduites de la pente et de l'ordonnée à l'origine, respectivement.

L'équation suivante donne l'énergie libre de Gibbs, ΔG:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (\text{III.18})$$

Le tableau III.10 regroupe les grandeurs thermodynamiques, pour les deux échantillons.

**Tableau III.10:** Grandeurs thermodynamiques

Echantillon	$\Delta H(\text{kJ/mole})$	$\Delta S(\text{kJ/mole.K})$	$\Delta G(\text{kJ/mole})$				
			25°C	40°C	55°C	R <sup>2</sup>	Equation linéaire
<b>Dbrute</b>	15,29	0,034	5,16	4,65	4,14	0,927	Y= -1840x+4,087
<b>D700</b>	14,8	0,035	4,37	3,85	3,32	0,994	Y= -1777x+4,213
<b>D800</b>	18,06	0,048	3,76	3,04	2,32	0,996	Y= -2173x+5,793

Les résultats obtenus sont fiables, car les coefficients de détermination sont  $> 0,927$ . Les valeurs positives de  $\Delta G$  montrent qu'il s'agit d'un processus non spontané. Ces valeurs diminuent avec la température, ce qui indique qu'on obtient une meilleure adsorption à haute température. La plus faible valeur de  $\Delta G$ , manifestée par D800 à 55 °C, confirme sa capacité d'adsorption maximale. L'adsorption de PCP par les solides dolomitiques est endothermique car les  $\Delta H$  sont positives avec une possibilité de chimisorption. De ce fait, le processus est favorisé par une augmentation de la température à travers l'activation des sites d'adsorption. Les valeurs positives de  $\Delta S$  suggèrent une augmentation du désordre à l'interface solide–solution. Nos résultats sont confortés par ceux de Cea et al [9].

### III.A.8. COMPARAISON AVEC D'AUTRES ADSORBANTS

Le tableau III.11 compare la quantité maximale adsorbée par D800 avec d'autres adsorbants.

**Tableau III.11:** Capacités de fixation de pentachlorophénol par différents adsorbants reportées dans la bibliographie.

Adsorbant	Qe (mg g <sup>-1</sup> )	Référence
Charbon de bois	25,14	[26]
Charbon actif	122,1	[27]
Montmorillonite modifiée	173,4	[28]
Bentonite	113,6	[29]
Charbon de coco fibreux	3,70	[30]
Surfactant non-ionique	17,2	[31]
Nanotubes de carbone	19,9	[32]
Sédiments superficiels	0,94	[33]
Chitosan modifiée	40	[3]
D800	122,2	<b>Cette étude</b>

## PARTIE III.B: RÉCUPÉRATION DE TETRACYCLINE PAR LES SOLIDES DOLOMITIQUES

### III.B.1. INTRODUCTION

La TC est considéré comme une substance toxique d'où il est nécessaire de l'éliminer. Il est difficile de récupérer ce polluant à forte concentration des eaux usées par les méthodes physicochimiques. Avec le développement de l'industrie des antibiotiques, ces substances sont devenues de graves problèmes environnementaux [34]. De nombreuses technologies, telles que la dégradation photocatalytique, l'échange d'ions, la filtration membranaire et l'adsorption, ont été étudiés pour l'élimination des antibiotiques de la solution aqueuse.

La recherche montre que l'adsorption est l'un des moyens les plus intéressants, parcequ'elle est plus simple et peu couteuse [35].

Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés à la récupération de Tétracycline (TC) par Dbrute, D700 et D800. Pour l'étude cinétique, nous nous sommes intéressées uniquement à D800. Ce dernier s'est avéré le meilleur adsorbant, parmi les adsorbants largement étudiés en raison de leurs propriétés exceptionnelles telles qu'une capacité d'adsorption élevée, un faible coût et une abondance géologique, et sans nuisance pour l'environnement [36].

### **III.B.2. CONDITIONS OPERATOIRES**

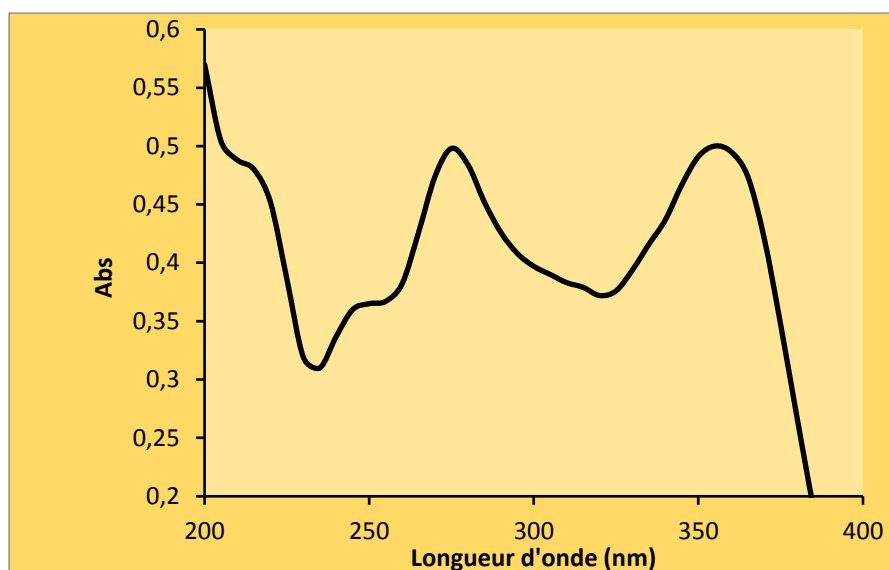
Pour chaque expérience d'adsorption, 20 mg de matériau sont mélangés avec 20 ml de solution de tétracycline à pH = 5,6. L'équilibre est atteint au bout de 4 heures. Par la suite, le mélange est centrifugé et filtré. La quantité de tétracycline adsorbée est déterminée par spectrophotométrie UV/Vis. Initialement, la solution de TC avait un pH de 3,4, pour atteindre la valeur 5,6, on a ajouté NaOH (0,1N). Le tableau III.12 regroupe l'ensemble des conditions opératoires.

**Tableau III.12:** conditions opératoires considérées.

<b>1 / Cinétique</b>				
<b>Temps de contact (mn)</b>	<b>Concentration de l'adsorbat (mg.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Concentration de l'adsorbant (g.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>pH de la solution</b>	<b>Température (°C)</b>
<b>3</b>	300	1	5,6	25
<b>5</b>				
<b>10</b>				
<b>20</b>				
<b>40</b>				
<b>60</b>				
<b>120</b>				
<b>240</b>				
<b>360</b>				
<b>480</b>				
<b>2 / Isothermes d'adsorption</b>				
<b>Temps de contact (h)</b>	<b>Concentration de l'adsorbat (mg.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Concentration de l'adsorbant (g.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>pH de la solution</b>	<b>Température (°C)</b>
4	<b>60</b>	1	5,6	25
	<b>100</b>			
	<b>150</b>			
	<b>200</b>			
	<b>300</b>			
	<b>400</b>			
	<b>500</b>			
	<b>600</b>			
Les adsorbants sont : Dolomie brute : Dbrute Dolomie traitée thermiquement : D700, D800				

**III.B.3. OBTENTION DE LA COURBE D'ETALONNAGE**

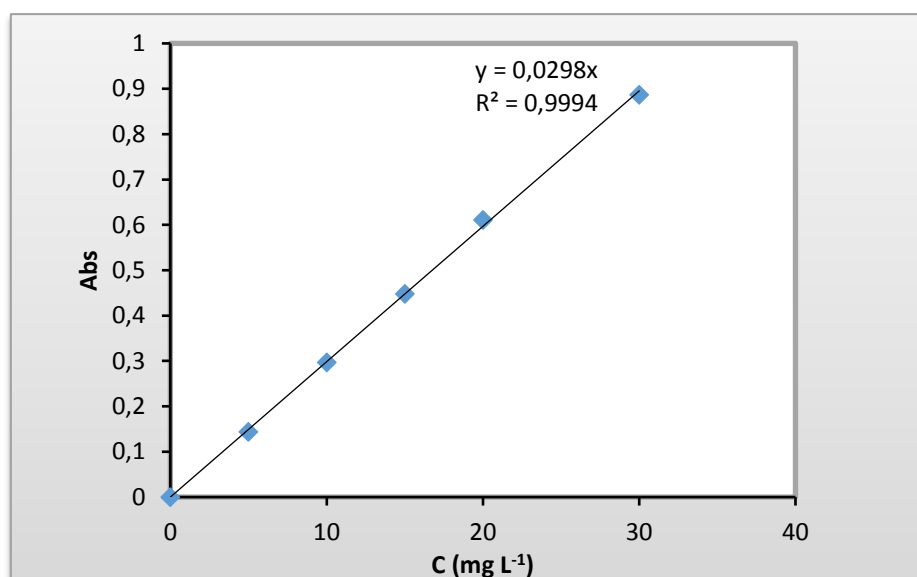
Afin d'établir la courbe d'étalonnage, il fallait tout d'abord déterminer la longueur d'onde maximale de tétracycline. A cet effet, nous avons effectué un balayage de longueur d'ondes de 200 à 400 nm. Le spectre d'absorption,  $A = f(\lambda)$ , obtenu est représenté sur la figure III.13.



**Figure III.13:** Spectre d'absorption de tétracycline à pH=5,6.

L'analyse par spectrophotométrie UV a révélé l'existence de 2 bandes d'absorption, caractéristiques de tétracycline. La première se situe à 275 nm et la seconde à 357,5 nm. Ma et al ont trouvé une bande d'absorption maximale de TC à 357 nm [37].

Dans le but de tracer la courbe d'étalonnage, nous avons considéré les solutions étalons: 5, 10, 15, 20, 25, et 30 mg L<sup>-1</sup>. Le dosage du TC a été effectué à  $\lambda = 357,5$  nm, le tracé obtenu est représenté sur la figure III.14.

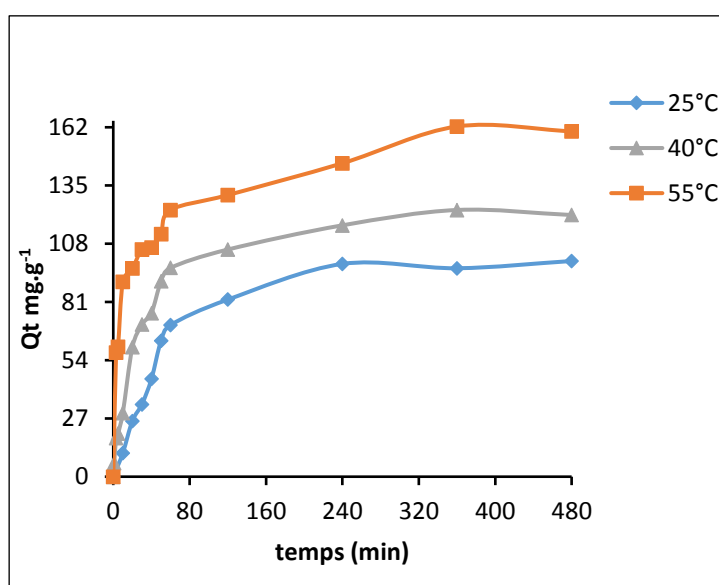


**Figure III.14:** Courbe d'étalonnage de tétracycline à 357,5 nm.

L'évolution de la densité optique est linéaire jusqu'à  $30 \text{ mg L}^{-1}$ , avec un coefficient de détermination,  $R^2$ , égal à 0,999.

### III.B.4. CINÉTIQUE D'ADSORPTION

La figure III.15 est obtenue en variant portant les quantités adsorbées de tétracycline au cours du temps. Elle montre que la quantité maximale adsorbée de tétracycline augmente en fonction du temps de contact jusqu'à atteindre un palier. L'équilibre est atteint à l'issue de 4 heures de contact, car au-delà la variation n'est plus significative.



**Figure III.15:** Cinétique d'adsorption de TC par D800 à différentes températures :

$$[\text{TC}]_0 = 300 \text{ mg L}^{-1} \text{ et pH} = 5,6.$$

L'adsorption de TC est très rapide au cours des vingt premières minutes. Les courbes tendent par la suite vers un palier. L'équilibre est atteint à l'issue de 240 minutes de contact, car, au-delà, la variation n'est plus significative. D'autres auteurs ont obtenu un équilibre en allant jusqu'à 24h [38] et 220 min [39]. De nombreux travaux, concernant la fixation de TC par différents matériaux, confortent nos résultats dans la mesure où l'adsorption est toujours très rapide lors des premières minutes, dans le cas de l'élimination de TC par le carboxyméthyl-chitosan [37] et par UiO-66 dopé par le CO [40]. En revanche, Zhou et al, ont montré que l'adsorption de TC sur du charbon modifié par un acide alcalin est rapide au cours des six premières heures [41].

On remarque que la meilleure température pour atteindre une quantité d'adsorption maximale est 55°C. Ce résultat est conforté par celui de Zhou et al [41].

Dans le but d'examiner le mécanisme du processus d'adsorption (transfert de masse, réaction chimique), des modèles cinétiques ont été considérés pour analyser les résultats expérimentaux obtenus.

La modélisation des données cinétiques expérimentales permet une description des mécanismes de fixation. Les modèles les plus couramment utilisés sont le modèle de pseudo premier ordre, le modèle de pseudo deuxième ordre, le modèle de diffusion intraparticulaire et le modèle d'Elovich.

#### III.B.4.1. Modèle de pseudo-premier ordre

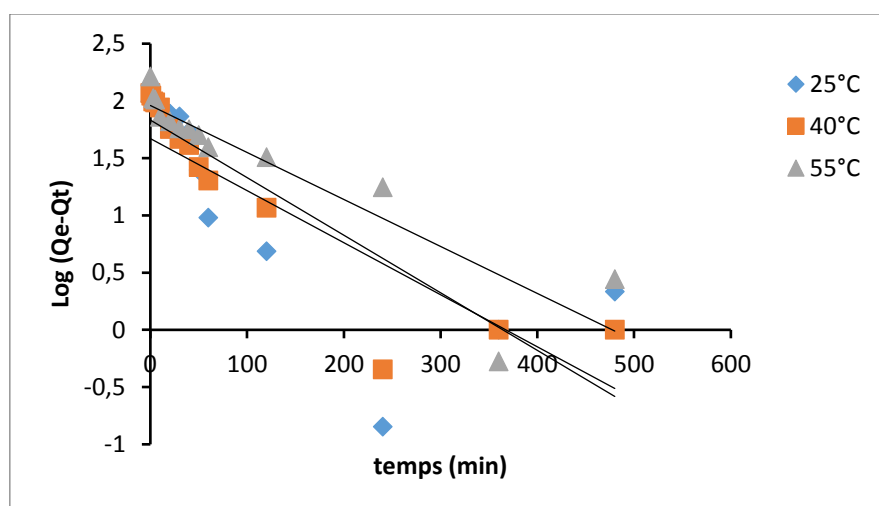


Figure III.16: Evolution de  $\text{Log}(Q_e - Q_t)$  en fonction du temps à différentes températures.

Tableau III.13: Paramètres cinétiques du pseudo-premier ordre.

Adsorbant		Modèle de pseudo-premier ordre				
		Q <sub>exp</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	Q <sub>ecal</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	K <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	Equation linéaire
D800	25°C	98,8	46,86	0,01	0,6	y = -0,0045x+1,671
	40°C	117	68,05	0,011	0,827	y = -0,005x+1,833
	55°C	162,9	91,2	0,009	0,834	y = -0,0041x+1,96

III.B.4.2. Modèle de pseudo-second ordre

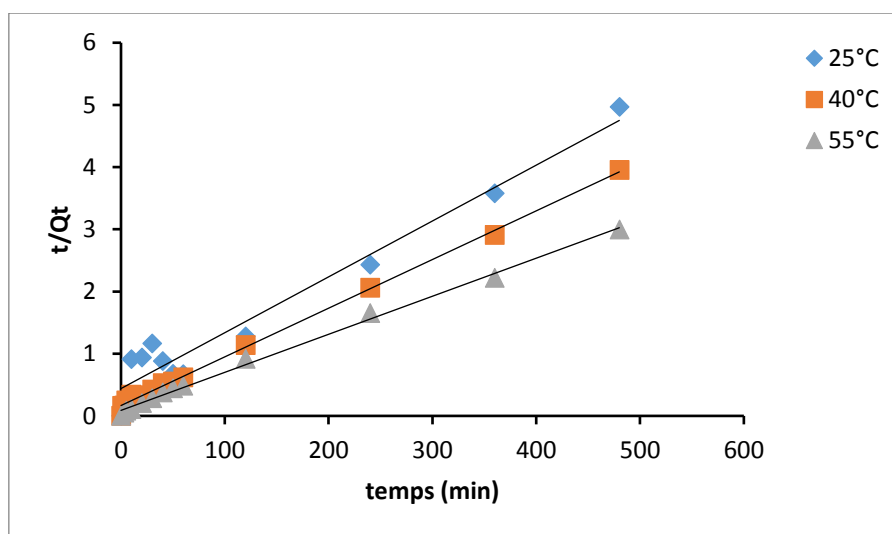


Figure III.17: Evolution de (t/Qt) en fonction du temps à différentes températures.

Tableau III.14: Paramètres cinétiques du pseudo-second ordre

Adsorbant		Modèle de pseudo-second ordre					
		Q <sub>eexp</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	Q <sub>ecal</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	H(mg/g min <sup>0.5</sup> )	K <sub>2</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	Equation linéaire
D800	25°C	98,8	111,11	2.276	0,0002	0,958	y = -0,0045x+1,671
	40°C	117	128,21	6.002	0,00036	0,997	y = -0,005x+1,833
	55°C	162,9	163,94	11.261	0,00042	0,996	y = -0,0041x+1,96

D'après les résultats obtenus (Fig.III.16-III.17 et Tableaux III.13-III.14) nous remarquons que le modèle qui décrit de manière favorable le processus d'adsorption de TC est le modèle de second- ordre. En effet, en comparant les coefficients de détermination des courbes obtenues en traçant les formes non linéaires des modèles, nous remarquons que les coefficients R<sup>2</sup> obtenus avec le modèle de pseudo-second-ordre sont plus proches de 1 que ceux du premier-ordre ce qui nous permet de conclure que la cinétique est de pseudo-second-ordre et que ce modèle suggère que l'adsorption dépend du couple adsorbat-adsorbant.

En considérant la vitesse initiale d'adsorption, h, le solide D800 adsorbe très rapidement. Cette vitesse est environ 5 fois plus grande à 55°C, comparativement à 25°C. Il peut s'agir, par ailleurs, d'une chimisorption.

III.B.4.3. Modèle de diffusion intra-particulaire

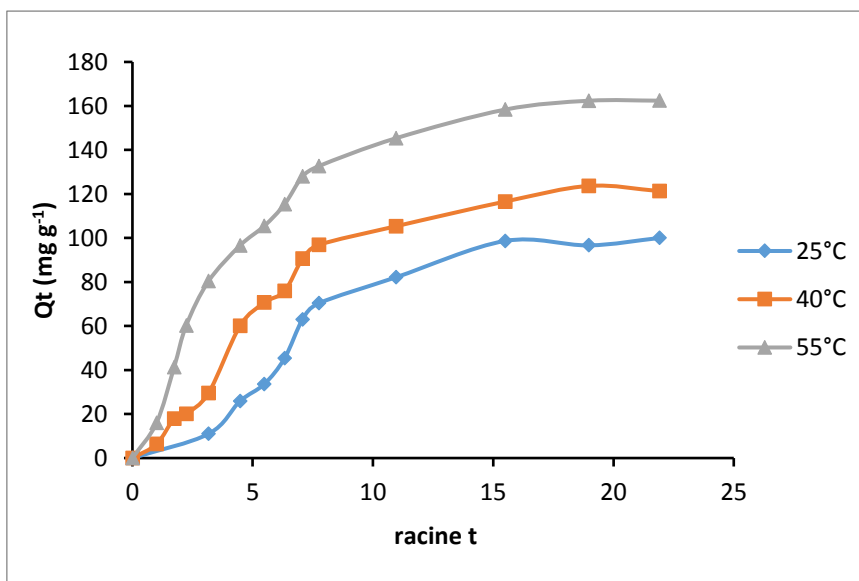


Figure III.18: Evolution de la quantité adsorbée en fonction de racine t.

Tableau III.15: Paramètres cinétiques de la diffusion intraparticulaire.

Adsorbant		Modèle diffusion intra-particulaire				
		Qe exp (mg g <sup>-1</sup> )	K <sub>id</sub> (mg/g min)	l (mg g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	Equation linéaire
D800	25°C	98,8	14,984	-34,311	0,99	y = 14,98x - 34,31
	40°C	117	11,042	19,186	0,974	y = 11,04x + 19,17
	55°C	162,9	11,543	43,709	0,993	y = 11,54x + 43,71

Pour la TC, les coefficients de détermination du second tronçon, représentés dans le tableau III.5, sont globalement  $\geq 0,97$ . Ils confirment bien la diffusion intraparticulaire. La pente du second tronçon caractérise la constante de vitesse de diffusion intraparticulaire,  $K_{id}$ , l'ordonnée à l'origine,  $l$ , représentant l'épaisseur de la couche limite.

L'épaisseur de la couche limite,  $l$ , croît avec la température d'adsorption. L'augmentation de  $l$  révèle une prédominance de plus en plus accrue de l'effet de la couche limite sur la limitation de la cinétique. Ceci implique que la diffusion intra-particulaire n'est pas l'unique facteur responsable de la vitesse d'adsorption. A l'instar de la diffusion externe, d'autres mécanismes pourraient intervenir [36].

#### III.B.4.4. Modèle d'Elovich

L'équation d'Elovich est applicable dans le cas d'une chimisorption active sur une surface d'un solide hétérogène [16]. Les courbes sont représentées sur la figure III.19, tandis que les paramètres  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $R^2$  sont regroupés dans le tableau III.16.

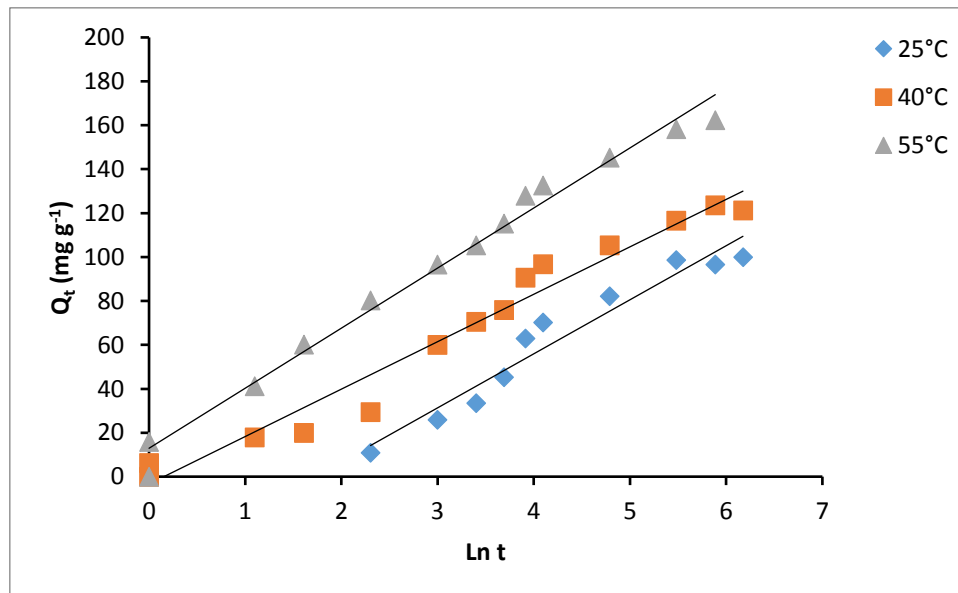


Figure III.19: Application du modèle d'Elovich à l'adsorption de TC par D800.

Tableau III.16: Paramètres cinétiques du modèle d'Elovich.

Adsorbant		Modèle d' Elovich					
		Qe exp (mg g <sup>-1</sup> )	Qe cal (mg g <sup>-1</sup> )	$\alpha$	$\beta$	R <sup>2</sup>	Equation linéaire
D800	25°C	98,8	74,28	4,273	0,041	0,943	y = 2,519x - 2,958
	40°C	117	100,75	18,653	0,046	0,967	y = 4,597x - 7,060
	55°C	162,9	142,33	43,601	0,037	0,985	y = 5,347x - 6,948

Nos résultats montrent que ce modèle décrit convenablement l'adsorption de TC par D800, car les valeurs du coefficient de détermination  $R^2 > 0,94$ . L'application de l'équation d'Elovich prouve également qu'on a affaire à une chimisorption.

Les valeurs de  $\alpha$  plus grandes, obtenues en augmentant la température, indiquent une diffusivité plus rapide de molécules de TC. En revanche, les faibles valeurs de  $\beta$ , associées à ce matériau, montrent qu'il est difficile de désorber les molécules de TC à partir de D800.

### III.B.5. ISOTHERMES D'ADSORPTION

Les isothermes d'adsorption de tétracycline à 25°C, 40°C et 55°C, par les dolomies brute et traitées, sont représentées sur les figures III.20, en coordonnées quantité adsorbée par gramme d'adsorbant,  $Q_e$  (mg g<sup>-1</sup>), en fonction de la quantité de TC restante en solution à l'équilibre,  $C_e$  (mg L<sup>-1</sup>). Suite à l'étude cinétique établie précédemment, un temps d'équilibre de 240 min a été considéré pour la suite des travaux, Chang et al ont trouvé un temps d'équilibre de 120 min [42].

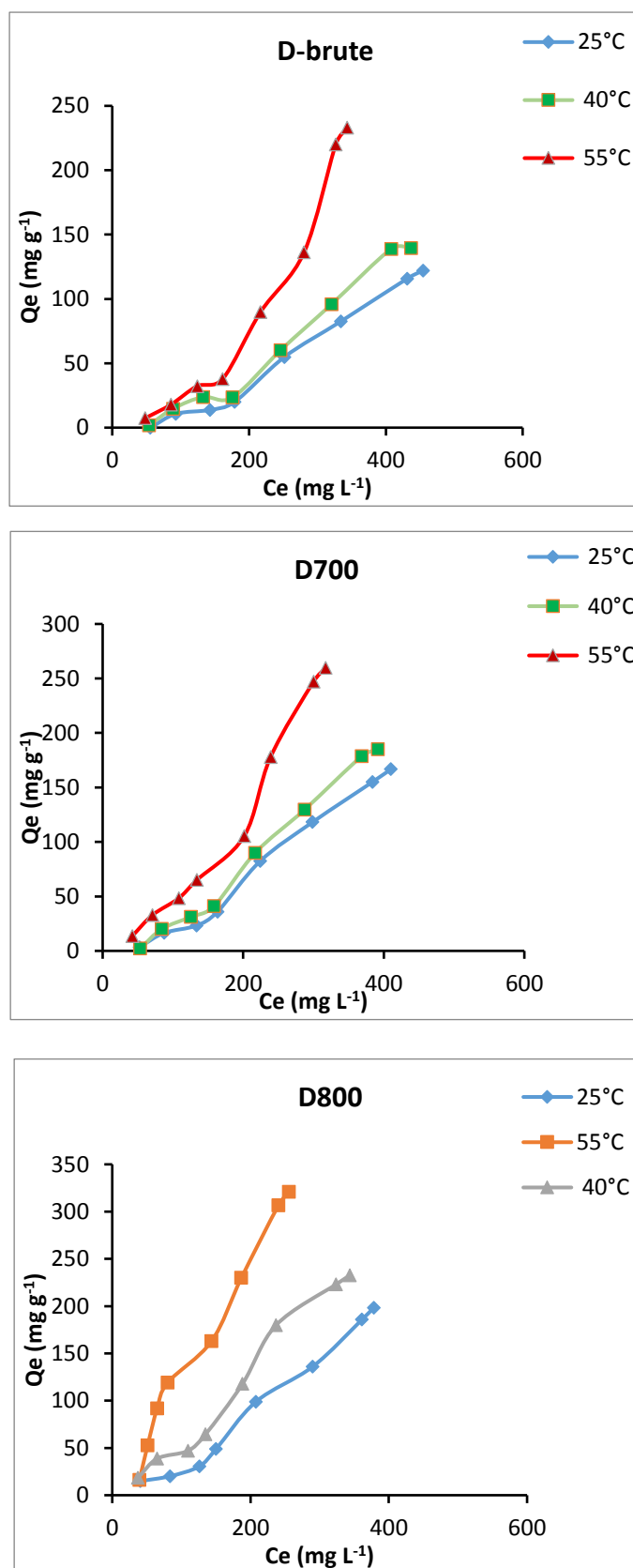


Figure III.20: Isothermes d'adsorption de TC par les solides dolomitiques.

Dans l'intervalle de températures considéré, les isothermes mettent en évidence une augmentation de la quantité adsorbée au fur et à mesure que la température augmente; ce qui signifie que le processus mis en jeu est endothermique. A titre d'exemple, D800 adsorbe 198,36 et 321 mg g<sup>-1</sup> à 25 et 55 °C, respectivement, à une concentration initiale  $C_i = 600 \text{ mg L}^{-1}$ . Une température élevée augmente ainsi considérablement l'efficacité des solides dolomitiques. Des résultats similaires ont été trouvés lors de l'adsorption de TC par un matériau composite le Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/polyacrylonitrile [35] et le chitosan [37].

Les isothermes expérimentales obtenues sont de type S. Les isothermes de cette classe présentent un point d'inflexion révélateur d'au moins deux mécanismes d'adsorption. C'est le cas, par exemple, quand une première couche de soluté est d'abord adsorbée puis quand l'adsorption d'une ou plusieurs couches supplémentaires devient favorisée. Ce type d'isotherme est toujours le résultat d'au moins deux mécanismes opposés. Les composés organiques non polaires sont un cas typique; ils ont une basse affinité avec l'adsorbant, mais dès que sa surface est couverte par ces composés, d'autres molécules organiques sont adsorbées plus facilement ce phénomène est appelé l'adsorption coopérative.

### **III.B.6. AFFINITE D'ADSORPTION**

L'affinité d'adsorption est la quantité de TC adsorbée par les échantillons, à une température donnée, par rapport à la concentration à l'équilibre. Cette affinité relative à nos différentes dolomies, mesurée à 55°C, est représentée sur la figure III.21.

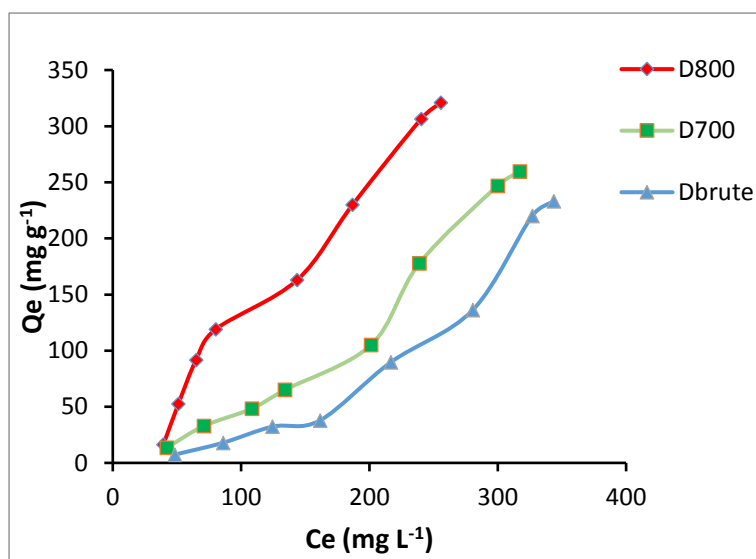


Figure III.21: Affinité d'adsorption de TC par les solides dolomitiques à 55°C.

Nous remarquons que l'échantillon traité à 800 °C présente la plus grande affinité d'adsorption. Tandis que Dbrute, manifeste la plus petite capacité de fixation.

. La séquence est la suivante:

$$D800 > D700 > Dbrute.$$

Une comparaison entre Dbrute et D800 montre que ce dernier a une capacité de récupération 1,4 fois plus élevée. Le traitement thermique entraîne un changement considérable dans les propriétés interfaciales des adsorbants dolomitiques.

### III.B.7. DESCRIPTION DES ISOTHERMES

#### III.B.7.1. Isotherme de Langmuir

Tableau III.17: Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir.

Echantillon	T (°C)	Q <sub>m</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	K <sub>L</sub> (L mg <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	Erm (%)	Equation lineaire
D800	25	-181,82	-0,0014	0,555	39	Y= -0,177X+ 52,18
	40	-454,55	-0,0010	0,482	11	Y= -0,005X+ 7,414
	55	- 444,83	-0,0021	0,190	30,5	Y= -0,02X+ 4,943

On remarque que le modèle de Langmuir ne décrit pas convenablement l'isotherme d'adsorption de TC par les solides dolomitiques car le coefficient de détermination,  $R^2 < 0.9$  et les valeurs de l'erreur Erm sont supérieures à 10%.

L'évolution du facteur de séparation en fonction de la concentration initiale, à 55 °C et à un pH de 5,6, est représentée sur la figure III.22.

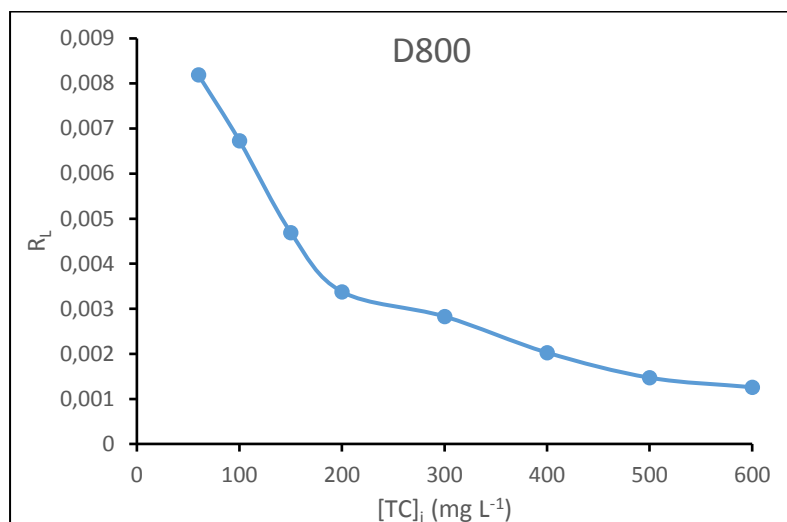


Figure III.22: Evolution du facteur de séparation en fonction de la concentration initiale.

La figure III.22 met en évidence la diminution du facteur de séparation en fonction de la concentration initiale. Les valeurs de ce paramètre ( $R_L$ ) pour D800 est regroupée dans le tableau III.18.

Tableau III.18: les valeurs de  $R_L$ .

$R_L$ $C_0$ (mg L <sup>-1</sup> )	D800
60	0,008
100	0,007
150	0,005
200	0,004
300	0,003
400	0,002
600	0,001

Les valeurs de  $R_L$  sont toutes inférieures à 1. Ceci montre que l'adsorption de TC D800 est un processus favorable.

**III.B.7.2. Isotherme de Freundlich**

**Tableau III.19:** Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich.

Echantillon	T (°C)	$K_F$	n	$R^2$	Erm (%)	Equation linéaire
D800	25	0,0012	0,536	0,949	29,7	$Y=1,866x - 6,733$
	40	0,0914	0,897	0,969	15,6	$Y=1,114x - 2,392$
	55	0,1729	0,951	0,988	7,9	$Y=1,051x - 1,755$

D'après le tableau III.19, l'ajustement des données expérimentales par le modèle de Freundlich s'avère plus adéquat, comparativement au modèle de Langmuir. Le coefficient de détermination est  $> 0,97$ . Le modèle de Freundlich indique l'hétérogénéité des systèmes et la réversibilité du processus d'adsorption. En général, ces deux modèles ont été utilisés par de nombreux auteurs pour l'adsorption de ce polluant [35]. Par ailleurs, les valeurs du paramètre n augmentent avec la température. Pour D800,  $n > 1$ , ce qui suggère un processus favorable. Sachant qu'il caractérise l'intensité, sa variation pourrait être due au caractère énergétiquement hétérogène des sites distribués à l'intérieur des dolomies modifiées.

**III.B.7.3. Isotherme de Langmuir-Freundlich**

L'adsorption n'est pas toujours un processus simple, car différentes interactions peuvent être à l'origine de l'association d'un produit chimique (adsorbat) à un solide (adsorbant). Ces interactions peuvent être électrostatiques, de type Van der Waals, liaison hydrogène, chimique, polaire, échange ionique, ... Le phénomène pour ce type de système est donc très complexe.

Les modèles à deux paramètres à ajuster, tels que ceux de Langmuir et de Freundlich, ne seraient pas en mesure d'expliquer les relations d'équilibre. Pour cette raison, nous avons fait appel au modèle de Langmuir-Freundlich afin de décrire les isothermes expérimentales.

Le modèle de Langmuir-Freudlich [43] est représenté par la formule suivante:

$$Q_e = \frac{K_{LF} C_e^\beta}{1 + a_{LF} C_e^\beta} \tag{III.20}$$

$Q$  : Quantité adsorbée à l'équilibre ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$K_{LF}$ : Constante d'équilibre de Langmuir-Freundlich

$C_e$ : Concentration à l'équilibre ( $\text{mg L}^{-1}$ )

$a_{LF}$  et  $\beta$ : paramètres du modèle de Langmuir-Freundlich

L'ajustement des paramètres  $K_{LF}$ ,  $\beta$  et  $a_{LF}$ , par régression non linéaire, nous a permis de déterminer les isothermes théoriques et de les comparer à l'expérience.

La figure III.23 montre une bonne corrélation entre les données expérimentales et celles obtenues à travers le modèle de Langmuir-Freundlich. Les valeurs de ces 3 paramètres sont

Le tableau III.20 regroupe les valeurs de ces 3 paramètres.

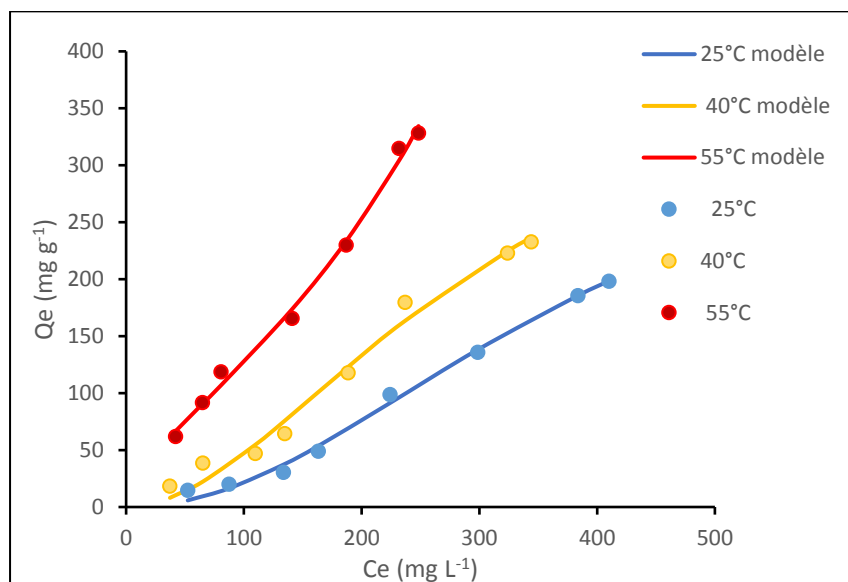


Figure III.23: Isothermes d'adsorption selon le modèle de L-F (—) et expérimentales (•).

Tableau III.20: Paramètres de Langmuir-Freundlich.

Echantillon	T (°C)	$K_{LF}$ ( $\text{L mg}^{-1}$ )	$\beta$	$a_{LF}$ ( $\text{L mg}^{-1}$ )	$R^2$	Erm (%)
D800	25	0,0016	2,0734	$4,32 * 10^{-6}$	0,9946	8,5
	40	0,0091	1,8807	$2,17 * 10^{-5}$	0,9844	13,2
	55	7,72	0,4911	-0,0436	0,9955	4,6

Le modèle de Langmuir-Freundlich décrit convenablement les isothermes d'adsorption de TC par D800 avec  $R^2 > 0,98$ . Ce modèle a été appliqué avec succès par d'autres auteurs pour l'adsorption de ce polluant [41-44].

### III.B.8. GRANDEURS THERMODYNAMIQUES

Pour déterminer les grandeurs thermodynamiques, il faut au préalable tracer  $\ln K_d$  en fonction de  $1/T$  (Fig.III.24).

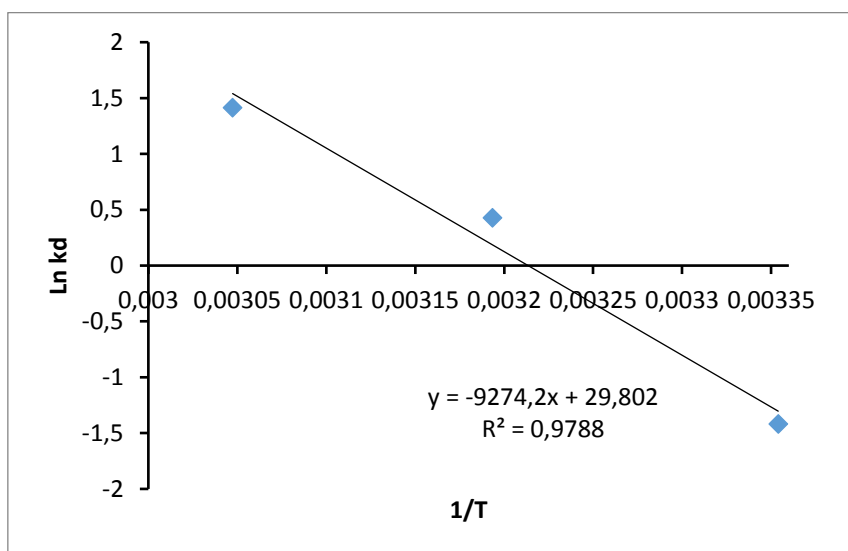


Figure III.24: Evolution de  $\ln K_d$  en fonction de  $1/T$ .

Le tableau III.21 regroupe les grandeurs thermodynamiques, pour le D800.

Tableau III.21: Grandeurs thermodynamiques

Echantillon	$\Delta H(\text{kJ/mole})$	$\Delta S(\text{kJ/mole.K})$	$\Delta G(\text{kJ/mole})$				
			25°C	40°C	55°C	$R^2$	Equation linéaire
D800	77,069	0,248	70,88	67,16	63,45	0,979	$Y = -9274,2x + 29,802$

Les résultats obtenus sont fiables, car les coefficients de détermination  $R^2$  sont  $> 0,979$ . Les valeurs positives de  $\Delta G$  montrent qu'il s'agit d'un processus non spontané. Ce caractère diminue avec la température, ce qui indique qu'on obtient une meilleure adsorption à haute

température. La plus faible valeur de  $\Delta G$ , manifestée par D800 à 55 °C, confirme sa capacité d'adsorption maximale. L'adsorption de TC est endothermique, car les valeurs de  $\Delta H$  sont positives. De ce fait, le processus est favorisé par une augmentation de la température à travers l'activation des sites d'adsorption. Les valeurs positives de  $\Delta S$  suggèrent une augmentation du désordre à l'interface solide-solution. L'évolution de ces grandeurs thermodynamiques révélerait une chimisorption. Même résultats ont été obtenus par Miao et al dans le cas de la fixation de TC par l'oxyde de graphène magnétique [34].

**III.B.9. COMPARAISON AVEC D'AUTRES ADSORBANTS**

Le tableau III.22 compare la quantité maximale adsorbée par D800 avec d'autres adsorbants.

**Tableau III.22:** Capacités de fixation de Tétracycline par différents adsorbants reportées dans la bibliographie

Adsorbant	Qa (mg g <sup>-1</sup> )	Temps d'équilibre(min)	Référence
Chitosan	104	1440	[37]
Silice contenant le fer	155,7	1440	[38]
Biochar	293	720	[41]
Oxyde de graphène magnétique	106,6	600	[34]
Charbon actif	< 300	600	[39]
Charbon actif	316,6	280	[45]
Vermiculite	36,8	240	[46]
Organo vermiculite	66,4	240	[46]
CMC-montmorillonite	178,57	120	[40]
D800	321	240	<b>Cette étude</b>

**CONCLUSION**

Dans ce chapitre, nous avons étudié la possibilité de récupérer le pentachlorophénol et la tétracycline, à partir de la phase aqueuse, par les solides dolomitiques D700 et D800. Ces derniers ont été obtenus suite à la calcination de la dolomie à 700 et 800°C.

L'étude cinétique a montré que l'adsorption des deux polluants est rapide au cours des dix premières minutes, pour les trois échantillons (Dbrut, D700 et D800). Les courbes tendent par la suite vers un palier. Le temps d'équilibre étant égal à 2 et 4 heures respectivement pour PCP et TC. Pour déterminer la vitesse et le mécanisme contrôlant le phénomène d'adsorption, quatre modèles cinétiques ont été mis à contribution, les modèles de pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre, diffusion intra-particulaire et Elovich. L'adsorption des deux polluants suit parfaitement le modèle de pseudo-second ordre. Ce modèle suggère que l'adsorption dépend du couple adsorbat-adsorbant. L'application de l'équation d'Elovich prouve également qu'on a affaire à une chimisorption. Les faibles valeurs de  $\beta$ , associées à ce modèle, montrent qu'il est difficile de désorber les molécules de PCP et TC, à partir des solides dolomitiques.

Les isothermes expérimentales mettent en évidence une augmentation de la quantité adsorbée avec la température du bain. D'après la classification de Giles et al, elles sont de type S pour PCP et TC. Ce dernier indique qu'il y a peu d'interaction entre les polluants et le solide à faible concentration. Cependant, à mesure que la concentration dans la phase liquide augmente, l'adsorption devient plus facile. Ce comportement s'explique par un effet synergique des molécules adsorbées qui facilitent l'adsorption de molécules supplémentaires grâce aux interactions adsorbat-adsorbant.

L'affinité d'adsorption vis-à-vis du PCP et de TC évolue selon la séquence suivante: D800 > D700 > Dbrute et ce quelque soit la température. Néanmoins, que ce soit pour le PCP ou la TC adsorbée sur D800, la quantité adsorbée en  $\text{mg g}^{-1}$  augmente avec l'augmentation de la température selon la séquence : 55°C > 40°C > 25°C.

Cette séquence pourrait être expliquée et corrélée avec les propriétés cristallographiques et le pourcentage de perte de poids de chacun de ces matériaux. La décomposition de la dolomie ( $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ) en MgO et CaO, la persistance d'une certaine teneur en calcite et une perte

au feu de 47%, expliqueraient l'adsorption maximale de D800. Ce dernier présente la plus grande capacité d'adsorption à cause de sa plus grande surface spécifique.

L'ajustement des données expérimentales a été réalisé à travers les équations de Langmuir, Freundlich, Redlich Petersen (RP) et Langmuir-Freundlich (L-F). Les deux derniers étant des modèles mathématiques à trois paramètres, ajustés par régression non linéaire, qui prennent en considération les propriétés de surface du matériau.

Le modèle de Freundlich s'est révélé le plus efficace. Il décrit convenablement l'adsorption des deux polluants par les solides dolomitiques. Les valeurs  $R^2$  sont supérieures à 0,97. Le modèle de RP s'avère plus adéquat pour l'adsorption de PCP avec  $R^2 > 0,97$ . Ce modèle suggère qu'il existe une hétérogénéité dans la surface du matériau ou dans les pores qui pourrait influencer l'adsorption du PCP. En revanche, les isothermes d'adsorption de la TC sont bien décrites par le modèle de L-F. En effet, les valeurs du coefficient  $R^2 > 0,99$ . Les deux modèles sont appliqués pour décrire un système hétérogène et une adsorption en multicouches.

Les valeurs des grandeurs thermodynamiques ont révélé un processus non spontané et endothermique, favorisé par une augmentation de la température à travers l'activation des sites d'adsorption. Les valeurs positives de  $\Delta S$  suggèrent une augmentation du désordre à l'interface solide/solution.

Pour comprendre le mécanisme qui régit l'interaction polluant-D800, nous avons examiné l'effet du pH d'adsorption sur le comportement de D800, PCP et TC.

Le point isoélectrique ( $pH_{iep}$ ) de la dolomie de Djbel Teioualt est de 6,8 [47], la charge de sa surface est positive en deçà de 6,8 et négative au-delà. L'adsorption du PCP, sur D800, a eu lieu à un pH aux alentours de 6. A Cette valeur, les molécules de PCP se chargent négativement ( $C_6Cl_5O^-$ ). Il pourrait, donc, s'agir d'une faible attraction électrostatique entre l'anion pentachlorophénolate et le D800. Pour l'adsorption de la TC, le pH était égal à 6, une valeur où la tétracycline est neutre. Dans ce cas, le processus n'est pas régi par l'attraction électrostatique.

En général, l'interaction PCP-D800 et TC-D800 obéit à d'autres considérations telles que la liaison hydrogène, par l'intermédiaire des groupements hydroxyles, dans le cas du pentachlorophénol [48] et la complexation de la sphère interne pour la tétracycline à travers le groupe amide [49].

**BIBLIOGRAPHIE**

- [1] H. León-Santesteban, K. Wrobel, S. Revahc, A. Tomasini, Pentachlorophenol removal by *Rhizopus oryzae* CDBB-H-1877 using sorption and degradation mechanisms, *Chem. Technol. Biotechnol*, 91 (2016), 65–71.
- [2] Ecologix Environmental systems LLC 120 Ansley way Roswell GA, 30075, Glossary Of termes commonly used with activated carbon.
- [3] L. M .Sun, F. Meunier, Adsorption, aspect théorique. *Technique de l'ingénieur*, J2730, 16, Mars 2003.
- [4] J. Gunlazuardi, W.A. Lindu, Photocatalytic degradation of pentachlorophenol in aqueous solution employing immobilized TiO<sub>2</sub> supported on titanium metal, *Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, 173 (2005), 51–55.
- [5] K.A. Krishnan, T.S. Anirudhan, *Water. SA*, 29 (2003), 147.
- [6] O. Bouras, Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles: Synthèse et caractérisation, Thèse de Doctorat, Université de Limoges, (2003).
- [7] X.k. Su, G. ming Zeng, G. he Huang, J. bing Lic, J. Liang, L. ling Wang, C. yan Du, Modeling research on the sorption kinetics of pentachlorophenol (PCP) to sediments based on neural networks and neuro-fuzzy systems, *Eng. Applications of Artificial Intelligence* 20 (2007), 239–247.
- [8] R. Leyva-Ramos, P.E. Diaz-Flores, J. Leyva-Ramos, R.A. Femat-Flores, Kinetic modeling of pentachlorophenol adsorption from aqueous solution on activated carbon fibers, *Carbon*, 45 (2007), 2280–2289.
- [9] M. Cea, J.C. Seaman, A. Jara, M.L. Mora, M.C. Diez, Kinetic and thermodynamic study of chlorophenol sorption in an allophanic soil, *Chemosphere*, 78 (2010), 86–91.
- [10] S. Lagergren, *Kungliga Svenska Vetenskaps akademiens, Handl*, 24 (1898), 1-39.
- [11] Y.S. Ho, G. McKay, *Process Biochem.* 34 (1999), 451-465.
- [12] K. Marouf-Khelifa, A. Khelifa, A. Belhakem, R. Marouf, F. Abdelmalek, A. Addou, The

- Adsorption of Pentachlorophenol from Aqueous Solutions onto Exchanged Al-MCM-41 Materials, *Adsorpt. Sci. Technol*, 22 (2004), 1-12.
- [13] M. Sarkar, P.K. Acharya, B. Bhatthacharya, *Colloid Interface Sci*, 268 (2003).
- [14] W.J. Weber, J.C. Morris, *sanitary. Eng*, 89 (1963), 31-60.
- [15] K.G. Bhattacharyya, S.S. Gupta, *Adsorption*, 12 (2006), 185-204.
- [16] A. Rodriguez, J. Garcia, G. Ovejero, M. Mestanza, *Hazar. Mater*, 72 (2009), 1311-1320.
- [17] C.H. Giles, T.H. Mac Ewan, S.N. Makhwa, D.J. Smith, *Chem. Soc*, 93 (1960), 3973.
- [18] H.M.F. Freundlich, *Phys. Chem*, 57 (1906), 385-470.
- [19] S. Zhenga, Z. Yanga, D.H. Jo, Removal of chlorophenols from groundwater by chitosan sorption, *Water. Research* 38 (2004), 2315-2322.
- [20] I. Peng, Y. HaiLang, X.M. Wang, Adsorption behavior and mechanism of pentachlorophenol on reed biochars: pH effect, pyrolysis temperature, hydrochloric acid treatment and isotherms, *Ecol. Eng*, 90 (2016), 225-233.
- [21] O. Redlich, D. L. Peterson, A useful adsorption isotherm, *Phys. Chem*, 63 (1959), 1024-1033.
- [22] K. Kuśmierk, P. Idźkiewicz, A. Świątkowski, L. Dąbek, Adsorptive removal of pentachlorophenol from aqueous solutions using powdered eggshell, *Arch. Environ. Protect*, 43 (2017), 10-16.
- [24] A. Seidel-Morgenstern, G. Guiochon, *Chem. Eng. Sci.* 48 (1993), 2787-2797.
- [25] G. Rytwo, E. Ruiz-Hitzky, *J. Therm. Anal. Calorim.* 71 (2003), 751.
- [26] L. Luo, L. Lou, X. Cui, B. Wu, J. Hou, B. Xun, X. Xu, Y. Chen, Sorption and desorption of pentachlorophenol to black carbon of three different origins, *Hazard. Mater*, 185 (2011), 639-646.
- [27] L. Zhou, S. Pan, X. Chen, Y. Zhao, B. Zou, M. Jin, Kinetics and thermodynamics studies of pentachlorophenol adsorption on covalently functionalized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> –

- MWCNTs core-shell magnetic microspheres, *Chem. Eng.* 257 (2014), 10-19.
- [28] M. Lezehari, M. Baudu, O. Bouras, J. P. Basly, Fixed-bed column studies of pentachlorophenol removal by use of alginate-encapsulated pillared clay microbeads, *Colloid. Interface. Sci.* 379 (2012), 101-106.
- [29] Y. Zhang, Y. Long, Z. Yuancheng, Y. Zhu, H. Wang, H. Wu, W. Lu, Effect of a mixed anionic-nonionic surfactant adsorption on bentonite structure and on distribution of pentachlorophenol, *Appl. Clay. Sci.* 69 (2012), 93-98.
- [30] Md. Ahmaruzzaman, Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: A review, *Adv. Colloid Interface. Sci.* 143 (2008), 48-67.
- [31] S.K. Park, A.R. Bielefeldt, Aqueous chemistry and interactive effects on non-ionic surfactant and pentachlorophenol sorption to soil, *Water. Res.* 37 (2003), 4663-4672.
- [32] M.A. Salam, R.C. Burk, Thermodynamics of pentachlorophenol adsorption from aqueous solutions by oxidized multi-walled carbon nanotubes, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2008), 1975-1981.
- [33] X. Wang, Y. Li, D. Dong, Sorption of pentachlorophenol on surficial sediments: The roles of metal oxides and organic materials with co-existed copper present, *Chemosphere*, 73 (2008), 1-6.
- [34] J. Miao, F. Wang, Y. Chena, Y. Zhu, Y. Zhou, S. Zhang, The adsorption performance of tetracyclines on magnetic graphene oxide: A Novel antibiotics absorbent, *Appl. Surf. Sci.* 475 (2019), 549-558.
- [35] Q. Liu, L. B. Zhong, Q. B. Zhao, C. Frear, Y.M. Zheng, Synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/polyacrylonitrile composite electrospun nanofiber mat for effective adsorption of tetracycline, *Appl. Mater. Interfaces*, (2015).
- [36] A. Khalfa, S. Mellouk, K. Marouf-Khelifa, A. Khelifa, Removal of catechol from water

- by modified dolomite: performance, spectroscopy, and mechanism, *Water. Sci. Tech.*, (2018).
- [37] J. Ma, Y. Lei, M. A. Khan, F. Wang, Y. Chu, W. Lei, M. Xia, S. Zhu, Adsorption properties, kinetics & thermodynamics of tetracycline on carboxymethyl-chitosan reformed montmorillonite, *Biol. Macromol.*, 124 (2019), 557-567.
- [38] Z. Zhang, H. Lan, H. Liu, H. Li, J. Qu, Iron-incorporated mesoporous silica for enhanced adsorption of tetracycline in aqueous solution, *RSC Adv.*, 5 (2015) 42407.
- [39] E. Yeşilova, B. Osman, A. Kara, E. Tümay Özer, Molecularly imprinted particle embedded composite cryogel for selective tetracycline adsorption, *Separation and Purification Technol.*, (2018).
- [40] J. Cao, Z. h. Yang, W. Xiong, Y. Zhou, Y. Peng, X. Li, C. Zhou, R. Xu, Y. Zhang, One-step synthesis of Co-doped UiO-66 nanoparticle with enhanced removal efficiency of tetracycline: simultaneous adsorption and photocatalysis, *Chem. Eng.*, (2018).
- [41] Y. Zhou, Y. He, Y. He, X. Liu, B. Xu, J. Yu, C. Dai, A. Huang, Y. Pang, L. Luo, Analyses of tetracycline adsorption on alkali-acid modified magnetic biochar: Site energy distribution consideration, *Sci. Total. Environ.*, 650 (2019), 2260-2266.
- [42] P. H. Chang, Z. Li, W. T. Jiang, C. Y. Kuo, J. S. Jean, Adsorption of tetracycline on montmorillonite: influence of solution pH, temperature, and ionic strength, *Desalination Water. Treat.*, 55 (2015), 1380-1392.
- [43] R. Acosta, V. Fierro, A. Martinez de Yuso, D. Nabarlitz, A. Celzard, Tetracycline adsorption onto activated carbons produced by KOH activation of tyre pyrolysis char, *Chemosphere*, 149 (2016), 168-176.
- [44] S. Cazalbou, G. Bertrand, C. Drouet, Tetracycline-Loaded Biomimetic Apatite: An adsorption study, *Phys. Chem.*, 119 (2015), 3014-3024.
- [45] J.A. Muthanna, Adsorption of quinolone, tetracycline, and penicillin antibiotics from aqueous solution using activated carbons, *Environ. Toxicol. Pharmacol.*, (2017).
- [46] S. Liu, P. Wu, L. Yu, L. Li, B. Gong, N. Zhu, Z. Dang, C. Yang, Preparation and characterization of organo-vermiculite based on phosphatidylcholine and adsorption of two typical antibiotics, *Appl. Clay. Sci.*, 137 (2017), 160-167.
- [47] R. Marouf, K. Marouf-Khelifa, J. Schott, A. Khelifa, Zeta potential study of thermally treated dolomite samples in electrolyte solutions, *Microporous Mesoporous Mater.*, 122 (2009), 99-104.

- [48] Y. Ekin Dolaksiz, F. Temel, M.Tabakci, Adsorption of phenolic compounds onto calix arene-bonded silica gels from aqueous solutions, *Reactive and Functional Polymers*, 126 (2018), 27-35.
- [49] Y. Yue Z. Peng, W. Wang, Y. cheng Cai, F. Tan, X. Wang, X. Qiao, Facile preparation of MgO-loaded SiO<sub>2</sub> nanocomposites for tetracycline removal from aqueous solution, *Powder Technol.*, 347 (2019), 1-9.

## ***Chapitre IV- Photodégradation catalytique de Pentachlorophénol et Tétracycline.***

IV.1. INTRODUCTION.....	114
IV.2. TRAITEMENT PHOTOCHEMIQUE.....	115
IV.2.1. Principe.....	115
IV.2.2. Méthodes analytiques utilisées .....	116

### ***PARTIE IV.A : PHOTODEGRADATION DE PENTACHLOROPHENOL***

IV.A.1. PHOTODEGRADATION DE PCP EN ABSENCE DE CATALYSEUR .....	117
IV.A.1.1. Analyse par spectrophotométrie UV/Vis.....	117
IV.A.1.2. Dosage de PCP.....	119
IV.A.1.3. Dosage des chlorures .....	120
IV.A.1.4. Suivi par la DCO .....	120
IV.A.1.5. Cinétique de la dégradation .....	122
IV.A.2. PHOTODEGRADATION DU PCP EN PRESENCE DE CATALYSEUR OU PHOTOCATALYSE .....	123
IV.A.2.1. Procédure expérimentale .....	124
IV.A.2.2. Optimisation de la quantité de CaD800 .....	125
IV.A.2.3. Traitement de PCP en présence de catalyseurs : D800 et CaD800 .....	127
IV.A.2.4. Cinétique de la photocatalyse .....	128
IV.A.2.5. Dosage des chlorure .....	129
IV.A.2.6. Suivi de la DCO .....	129
IV.A.2.7. Modélisation de la cinétique de dégradation .....	130
IV.A.3. ANALYSES PAR FTIR .....	134
IV.A.3.1. Analyses par FTIR de PCP/CaD800 .....	134

### ***PARTIE IV.B: PHOTODEGRADATION CATALYTIQUE DE TETRACYCLINE***

IV.B.1. INTRODUCTION.....	136
---------------------------	-----

IV.B.2. PHOTODEGRADATION DE TC EN ABSENCE DE CATALYSEUR .....	136
IV.B.2.1. Spectre expérimental .....	136
IV.B.2.2. Photolyse de tetracycline .....	137
IV.B.2.3. Dosage de TC .....	138
IV.B.2.4. Suivi de la DCO .....	139
IV.B.2.5. Cinétique de dégradation .....	140
IV.B.3. PHOTODEGRADATION CATALYTIQUE DE TC EN PRESENCE DE CATALYSEURS .....	140
IV.B.3.1. Optimisation de la quantité de CaD800.....	142
IV.B.3.2. Cinétique de la dégradation .....	143
IV.B.3.3. Suivi par la DCO .....	143
IV.B.3.4. Modélisation de la cinétique de dégradation .....	144
IV.B.4. ANALYSES PAR FTIR DE TC/CAD800 .....	146
IV.5. L'ACTIVITE CATALYTIQUE .....	147
CONCLUSION .....	150
BIBLIOGRAPHIE .....	151

**CHAPITRE IV*****PHOTODEGRADATION CATALYTIQUE DE PENTACHLOROPHENOL  
ET TETRACYCLINE.*****IV.1. INTRODUCTION**

Actuellement, les recherches se sont orientées vers un certain nombre de substances nommées polluants émergents. Ce terme regroupe les polluants d'origine chimique ou biologique, généralement sans statut réglementaire. Il s'agit de molécules, pas nécessairement d'usage nouveau et qu'on trouve dans l'environnement au fur et à mesure de l'amélioration de la surveillance et des techniques analytiques. Un très grand nombre de substances entrent dans cette catégorie : des stéroïdes, des résidus de médicaments (antibiotiques, hormones), des produits de dégradation de détergents non ioniques, des désinfectants, des phtalates, des retardateurs de flamme, des antioxydants, etc. De nombreux polluants émergents sont suspectés d'avoir des effets à long terme sur la santé, comme l'apparition de cancers, en raison de leur accumulation et de leur persistance, même à très faibles doses [1-2].

L'un des moyens les plus efficaces d'éliminer ces contaminants est la photodégradation en présence d'un catalyseur. Bien que le  $\text{TiO}_2$  soit le catalyseur le plus utilisé depuis des décennies, les travaux récents se sont orientés vers de nouveaux matériaux ayant une activité catalytique très intéressante. Parmi ces derniers, on trouve l'oxyde de calcium dont les propriétés photocatalytiques ont été étudiées soit en combinaison avec d'autres oxydes [3-4] soit en une seule phase [5-7]. Sous cette dernière forme, les nanoparticules synthétiques de  $\text{CaO}$  ont été achetées auprès d'entreprises chimiques ou synthétisées en laboratoire en plusieurs étapes qui ont nécessité beaucoup de temps. De plus, les résultats sont plutôt médiocres car les énergies de la bande interdite sont autour de 5 eV [5-7]. Or, il se trouve que ce même oxyde est l'un des composants de la dolomie calcinée, une matière première abondante. Pozan et Kambur ont constaté que l'imprégnation du  $\text{TiO}_2$  par  $\text{MgO}$  diminue la bande interdite du  $\text{TiO}_2$  et améliore l'efficacité de dégradation photocatalytique du chlorophénol sous la lumière UV, de sorte qu'une combinaison  $\text{CaO.MgO}$  pourrait avoir des propriétés intéressantes [8].

Les chlorophénols et surtout le pentachlorophénol sont des contaminants du sol et de l'eau et sont très nocifs pour les humains et les organismes aquatiques. L'utilisation du PCP est

actuellement limitée ou interdite dans de nombreux pays, mais de nombreuses parties du monde sont encore contaminées [9]. Le PCP a été utilisé comme fongicide, insecticide, herbicide et, surtout, comme agent antisalissure pour les peintures. Parmi ses principaux inconvénients, c'est un perturbateur endocrinien [10]. La photocatalyse de PCP a été rendu possible en utilisant un certain nombre de catalyseurs. On cite, les nanoparticules bimétalliques de Pd/Fe [11], les halogénures de métaux alcalins [12], le magnésium activé [13], et les catalyseurs à base d'oxyde de graphène [14].

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons à la possibilité d'utiliser une dolomie algérienne comme catalyseur dans la dégradation photocatalytique du pentachlorophénol (PCP) et la tétracycline (TC) sous irradiation par la lumière UV. Le processus de dégradation a été suivi en considérant les paramètres : temps de traitement, la demande chimique en oxygène (DCO), le dosage des chlorures libérés en solution et la concentration de PCP restante en solution. Les spectres FTIR du photocatalyseur avant et après photodégradation ont été interprétés et enfin l'activité catalytique a été discutée. L'étude sera complétée par une modélisation en utilisant le modèle de Langmuir- Hinshelwood (L.H.). Ce dernier permettra de déterminer la constante cinétique et la constante d'adsorption. Le chapitre est divisé en deux grandes parties A et B. La partie A est dédiée à la photodégradation du PCP et B à celle de la TC.

## **IV.2. TRAITEMENT PHOTOCHEMIQUE**

### **IV.2.1. Principe**

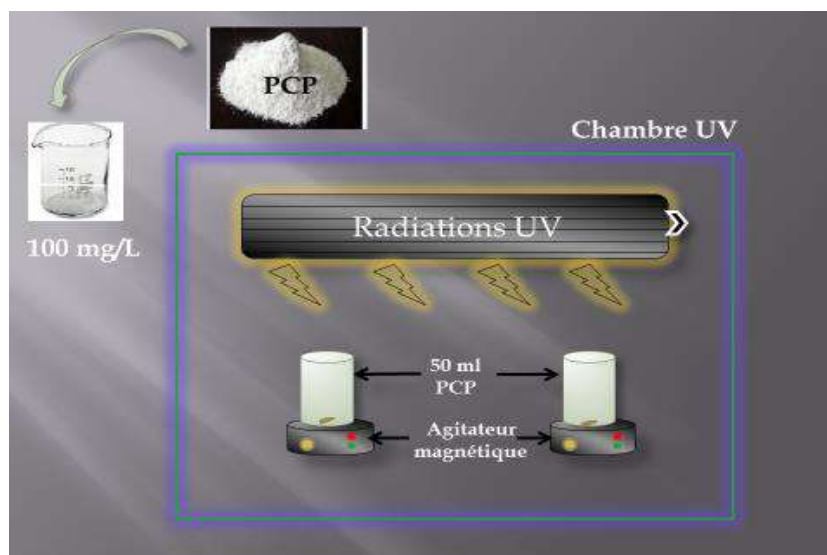
La dégradation des polluants organiques est possible par différents processus photochimiques qui exigent une lumière naturelle ou artificielle [15-16]. La plupart de ces méthodes nécessitent de longues périodes de traitement et réalisent rarement la dégradation complète des polluants. La réaction la plus commune observée, lorsque les polluants sont irradiés avec des irradiations UV, est la formation de nombreuses espèces radicalaires tels que les OH•. L'efficacité de dégradation des procédés d'oxydation avancée photochimique peut être considérablement augmentée en utilisant des catalyseurs en phase homogène ou hétérogène [17].

Pour la suite de notre travail, nous avons procédé à la photodégradation de pentachlorophénol et tétracycline en présence et en absence de catalyseur. La source d'irradiation lumineuse utilisée dans les traitements photochimiques (UV, UV/D800, UV/CaD800) est une lampe UV d'une puissance de 60 W protégée par un tube en quartz, émettant à une longueur d'onde de 365 nm. Le photoréacteur utilisé est un simple bécher de volume 50 mL se trouvant dans une chambre fermée.

Le dispositif expérimental est représenté sur les figures IV.1 et IV2.



**Figure IV.1:** Photographie du montage utilisé pour la photodégradation.



**Figure IV.2:** Schéma du dispositif expérimental pour la photodégradation.

#### **IV.2.2. Méthodes analytiques utilisées**

Les techniques analytiques utilisées sont le dosage des ions chlorures, par la méthode de Mohr, la mesure de la demande chimique en oxygène et la spectrophotométrie UV/Vis. La D.C.O.

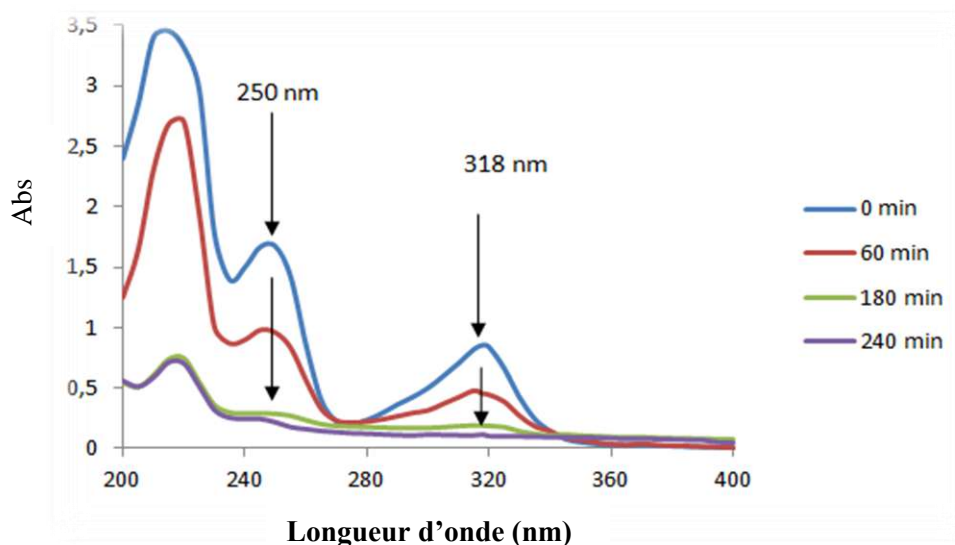
permet d'évaluer la dégradation des composés organiques. Sa détermination se fait par l'intermédiaire de l'oxydation à chaud, par le bichromate de potassium, des matières organiques de l'échantillon. Le dosage des ions chlorures est un dosage volumétrique basé sur le titrage par une solution de nitrate d'argent. Il permet de calculer les quantités de chlorures libérés au cours du traitement [18]. Le suivi de l'évolution des bandes d'absorption, caractéristique du processus de dégradation, est réalisé à travers la spectrophotométrie UV/Vis.

## **PARTIE IV.A : PHOTODEGRADATION DE PENTACHLOROPHENOL**

### **IV.A.1. PHOTODEGRADATION DE PCP EN ABSENCE DE CATALYSEUR**

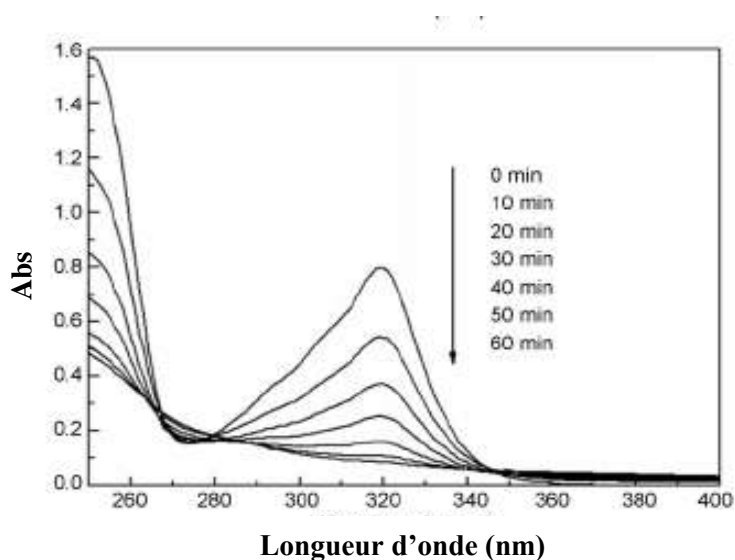
#### **IV.A.1.1. Analyse par spectrophotométrie UV/Vis**

Une solution de 50 ml de PCP de concentration égale à 100 mg L<sup>-1</sup> est exposée aux radiations UV pendant 240 min. Les échantillons traités subissent une analyse spectrophotométrique UV/Vis. Après chaque traitement, les échantillons sont centrifugés et filtrés. Le spectre obtenu après photolyse est représenté sur la figure IV.3.



**Figure IV.3:** Spectre UV de pentachlorophénol après photolyse.

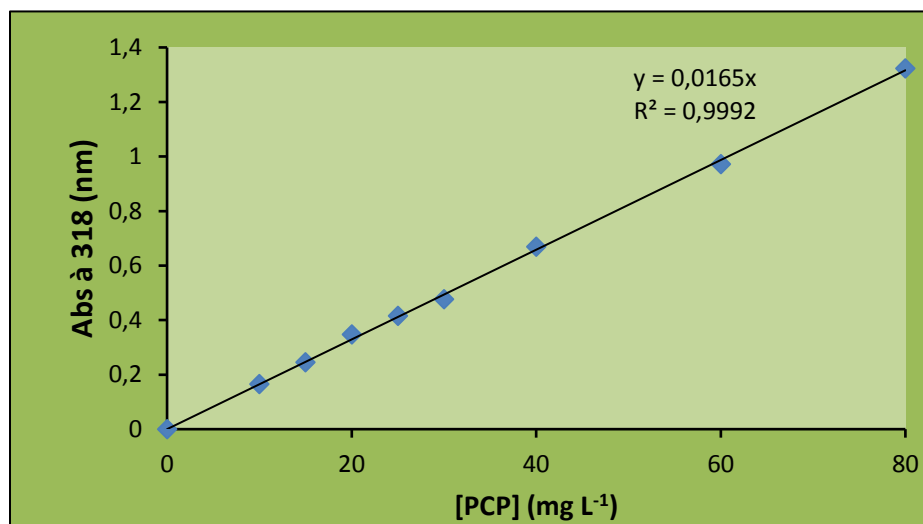
L'exposition à la lumière UV entraîne la diminution de l'intensité des bandes caractéristiques de PCP jusqu'à leur disparition après 4 heures, en particulier celles à 250 et 318 nm. Comparativement à nos résultats d'autres études ont obtenu la disparition de ces bandes après 16 h d'irradiation [19-20]. En parallèle le spectre représentant l'absorbance de PCP en fonction du temps de la photolyse est similaire à celui de Chang et al (Fig.IV.4) [21].



**Figure IV.4:** Spectre d'absorption de PCP après photodégradation en fonction du temps [21].

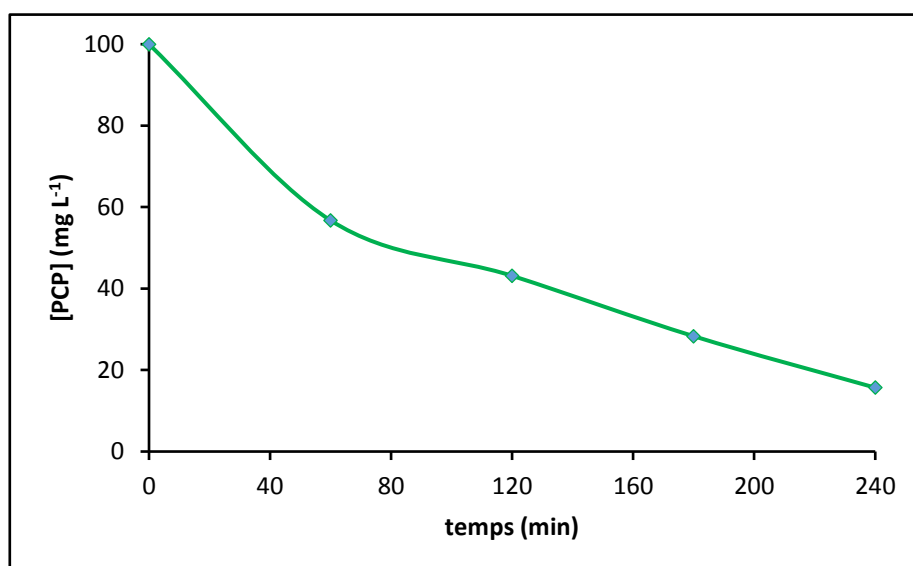
**IV.A.1.2. Dosage de PCP**

Pour déterminer les différentes concentrations résiduelles en fonction du temps, nous avons, au préalable, établi une courbe d'étalonnage à 318 nm longueur d'onde caractéristique du PCP (Fig.IV.5).



**Figure IV.5:** Courbe d'étalonnage de PCP.

L'évolution de la densité optique est linéaire jusqu'à 80 mg L<sup>-1</sup> avec un coefficient de détermination R<sup>2</sup> égal à 0,999. Les absorbances relevées à 318 nm ont permis de déterminer la concentration de PCP restante en solution en fonction du temps de traitement (Fig.IV.6).

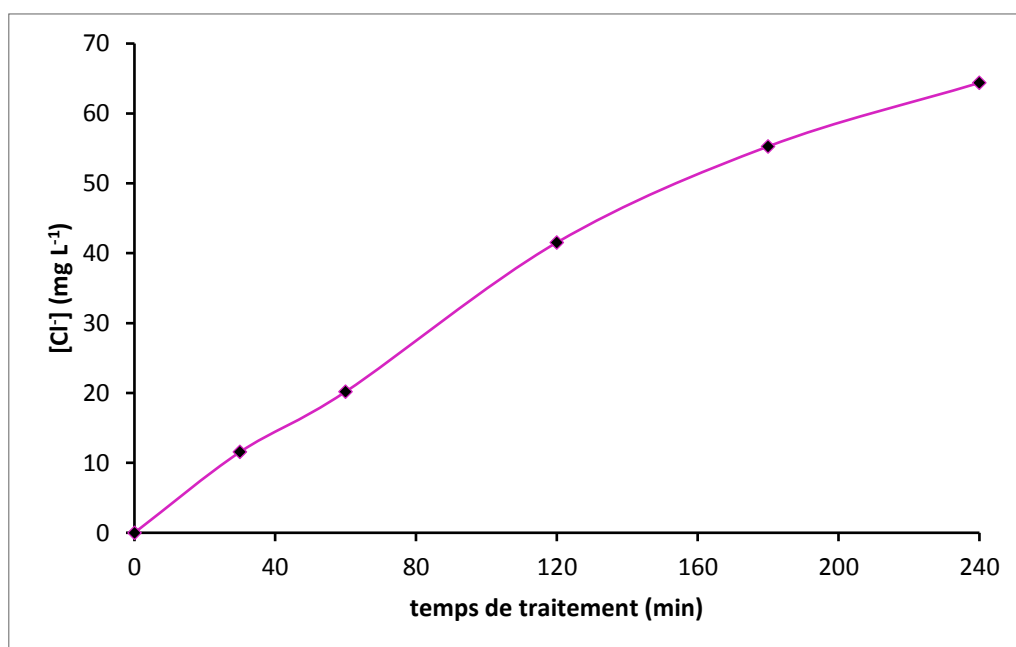


**Figure IV.6:** Concentration restante de PCP en fonction du temps de traitement.

La concentration de PCP en solution diminue progressivement avec le temps. Après 4 h, la quantité de PCP non dégradée est de  $15,68 \text{ mg L}^{-1}$ , ce qui correspond à un taux d'élimination de 84,3 %. Le traitement UV a été effectué à un pH initial de 11,5, ce qui est favorable à la dégradation du PCP. Il a été montré que la photolyse du PCP dans des systèmes homogènes sous lumière UV augmente avec l'augmentation du pH de la solution [22]. Au pH basique, des radicaux OH supplémentaires peuvent être générés, ce qui accélère la photolyse des molécules de PCP.

#### IV.A.1.3. Dosage des chlorures

En parallèle, la dégradation de PCP a été également suivie par le dosage des ions chlorure libérés en solution. Les concentrations obtenues sont représentées sur la figure IV.7.



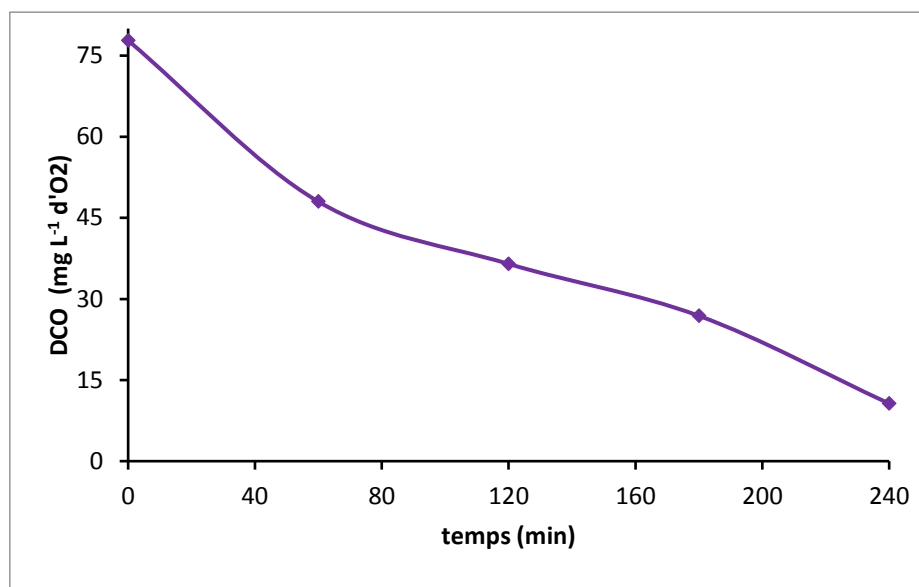
**Figure IV.7:** Evolution de la concentration des chlorures en fonction du temps de traitement.

La concentration des ions chlorures augmente avec le temps de traitement. Elle atteint une valeur maximale de  $64,4 \text{ mg L}^{-1}$  après 4 h, soit un taux de 97 %. La dégradation du PCP s'accompagne d'une libération continue de chlorures [23]. Xue et al ont montré que la première étape de la dégradation du PCP est la déchloration [24].

#### IV.A.1.4. Suivi par la DCO

La figure IV.8 met en évidence une diminution de la demande chimique en oxygène, au

fur et à mesure que le PCP est traité. La valeur de la DCO expérimentale, 77,8 mg d'O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>, est approximativement égale à celle calculée théoriquement, soit 84 mg d'O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>. A 4 heures de traitement, la valeur de DCO obtenue est de 10,66 soit un taux de dégradation de 86,3%.



**Figure IV.8:** Evolution de la DCO en fonction du temps.

La diminution de la DCO s'explique par l'oxydation de PCP par les espèces générées lors de l'irradiation de la solution par le rayonnement  $h\nu$ . En effet, l'irradiation de l'eau conduit à la formation des radicaux  $OH^\bullet$  selon:

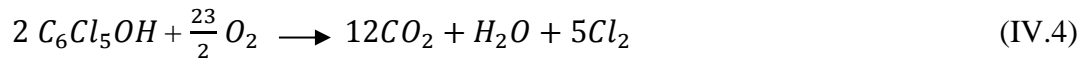


Egalement, durant la photochimie, les photons sont absorbés par le polluant, ce qui entraîne la rupture des liaisons chimiques entre les différents atomes constitutifs de ses molécules. Dans ce cas, on peut dire que la dégradation du PCP est due à la photolyse directe de PCP selon :



Cette photolyse est favorisée par l'augmentation du pH. Lan et al ont montré que la dégradation de PCP est accélérée lorsque le pH augmente [22]. Pour notre cas, le pH était de 11,5 ce qui explique le taux de dégradation de 85,2% trouvé. Par ailleurs, on remarque que la DCO expérimentale de PCP avant traitement est égale à 77,8 mg d'O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>. Cette valeur est presque identique à celle obtenue théoriquement.

Le calcul de la DCO théorique est basé sur la réaction d'oxydation globale de PCP qui s'écrit comme suit :



La DCO<sub>th</sub> théorique peut se calculer comme suit :

$$\left. \begin{array}{l} 2 \text{ moles } C_6Cl_5OH \rightarrow \frac{23}{2} O_2 \\ \frac{100}{266,4} \rightarrow x \end{array} \right\} x = \frac{100 \times 23}{266,4 \times 4}$$

$$\left. \begin{array}{l} 1 \text{ mole de } O_2 \rightarrow 32 \text{ g} \\ \frac{100 \times 23}{266,4 \times 4} \rightarrow x \end{array} \right\} x = 69,07 \text{ mg d}'O_2 L^{-1}$$

Pour notre cas, avec une concentration de 100 mg L<sup>-1</sup>, on a une DCO<sub>th</sub> égale à 69,07 mg d'O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>.

#### IV.A.1.5. Cinétique de la dégradation

Dans le but de déterminer l'ordre de la réaction de dégradation de PCP, nous avons tracé la variation de Ln ([PCP]<sub>0</sub>/[PCP]) en fonction du temps, α = 1 (Fig.IV.9)

[PCP]<sub>0</sub> : est la concentration initiale de PCP.

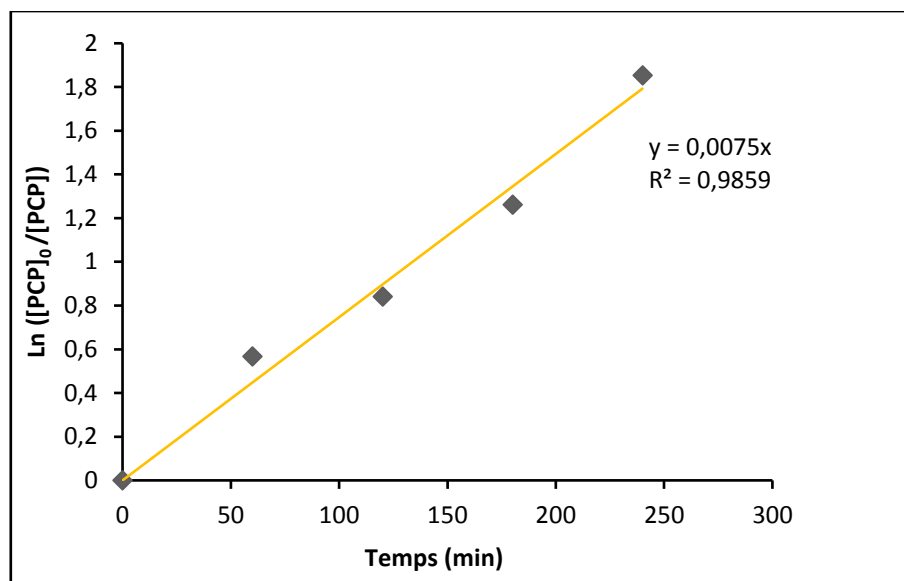
[PCP] : est la concentration de PCP à l'instant t

$$\text{D'où : } v = -\frac{dc}{dt} = k * C^\alpha \quad (IV.1)$$

v : la vitesse de réaction.

k : la constante de vitesse (min<sup>-1</sup>)

α : l'ordre de la réaction.



**Figure IV.9:** Cinétique d'élimination de PCP en fonction du temps.

L'évolution de  $\text{Ln} ([\text{PCP}]_0/[\text{PCP}])$  en fonction du temps est linéaire. Ce résultat montre que la dégradation de PCP suit une cinétique de pseudo premier ordre, avec une constante apparente de vitesse à  $0,0075 \text{ min}^{-1}$ .

#### **IV.A.2. PHOTODEGRADATION DU PCP EN PRESENCE DE CATALYSEUR OU PHOTOCATALYSE**

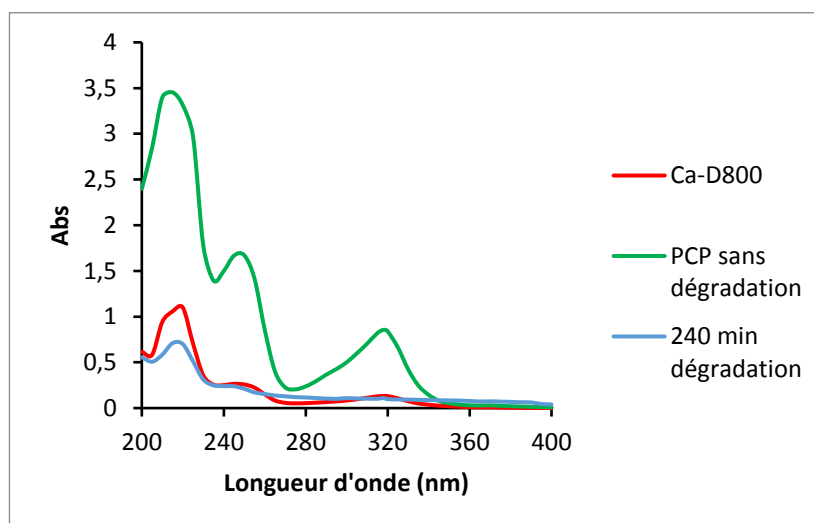
La photocatalyse a fait l'objet de beaucoup travaux de recherche dans le traitement des eaux et l'air [25-26-27]. L'emploi de catalyseur est toujours bénéfique puisqu'il améliore la dégradation en augmentant la vitesse de la réaction et en diminuant l'énergie d'activation. Ainsi, pour réduire le temps de traitement, nous avons utilisé le D800 et le CaD800 comme catalyseurs. Ce dernier est obtenu après modification chimique de D800. Le but est d'étudier l'activité catalytique de D800 avant et après sa modification sur la dégradation de PCP.

La dolomie calcinée a été utilisée comme catalyseur dans la réaction de transésterification de l'huile de palm et de canola respectivement [28-29]. L'oxyde de calcium a été également employé dans la photodégradation de la rhodamine 6G [30] combiné à NiO dans la photodégradation du bleu de méthylène [31]. A notre connaissance il n'existe aucun travail ayant traité à la photodégradation de PCP en présence de dolomie comme catalyseur.

**IV.A.2.1. Procédure expérimentale**

La modification de D800 a été rendue possible par des cations tels que le calcium [32]. Le solide obtenu (CaD800) a été utilisé comme catalyseur dans la photodégradation de PCP.

Un volume de 50 mL d'une solution, contenant  $100 \text{ mg L}^{-1}$  de PCP mélangé à  $1 \text{ g L}^{-1}$  de catalyseur, est soumis à l'irradiation pendant 1 heure. Les échantillons traités sont ensuite centrifugés pendant 30 minutes et filtrés. L'analyse spectrophotométrique a conduit aux spectres représentés sur la figure IV.10.



**Figure IV.10:** Spectre d'absorption du PCP en présence et en absence de CaD800.

La figure VI.10 montre l'évolution de l'absorbance de PCP en fonction de la longueur d'onde avant et après son irradiation par les UV en absence et en présence de CaD800 comme catalyseur. Nous remarquons que le spectre de PCP après 4 heures de traitement coïncide avec celui de PCP traité par les UV combiné à CaD800. La présence du solide dolomitique CaD800 a nettement amélioré le traitement par réduction du temps qui est passé de 4 heures à 1 heure. Pour la suite de nos travaux et avant d'entamer la cinétique de la photocatalyse, nous avons optimisé la quantité de CaD800.

**IV.A.2.2. Optimisation de la quantité de CaD800**

Afin de déterminer la concentration optimale, nous avons varié la quantité de CaD800 de  $0,2$  à  $2 \text{ g L}^{-1}$  en gardant, tous les autres paramètres constants (pH, température, concentration de (PCP)). Pour une concentration initiale de PCP égale à  $100 \text{ mg L}^{-1}$ , nous avons déterminé le taux

de dégradation (%) en fonction de la concentration de CaD800. Les résultats trouvés sont regroupés dans le tableau IV.1.

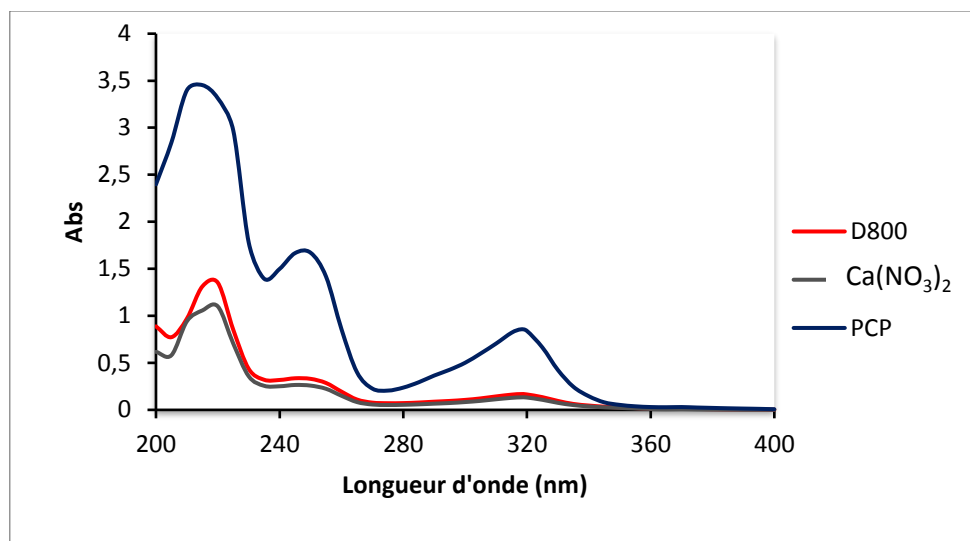
**Tableau IV.1:** Évolution du taux de dégradation de PCP en fonction de la quantité de CaD800.

t (min) CaD800 (mg.L <sup>-1</sup> )	Taux de dégradation de PCP (%)				
	200	500	1000	1500	2000
60	84,2	87,2	88,9	92	89,1

D'après les valeurs du tableau IV.1, nous remarquons une augmentation du taux de dégradation au fur et à mesure que la quantité de CaD800 augmente jusqu'à 1500 mg L<sup>-1</sup>. Au-delà de cette valeur, le taux diminue. Le maximum se situe, donc, à 1500 mg L<sup>-1</sup> pour une valeur égale à 92% et pour une durée de traitement de 1 heure.

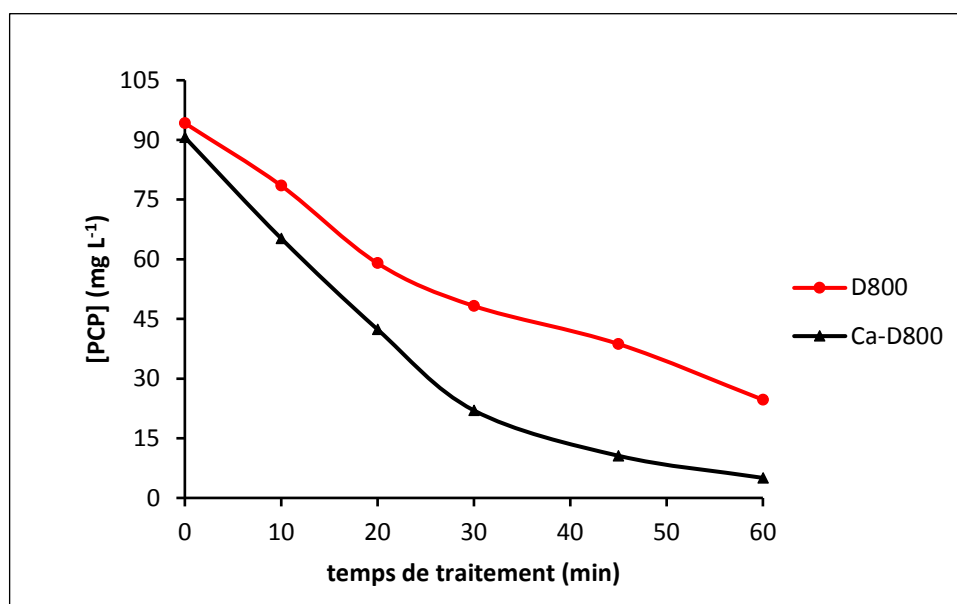
#### **IV.A.2.3. Traitement de PCP en présence de catalyseurs : D800 et CaD800**

Le protocole consiste à irradier 50 ml d'une solution de PCP de concentration 100 mg L<sup>-1</sup> en fonction du temps en présence de 1,5 g L<sup>-1</sup> de catalyseur (D800 ou CaD800). Après 1 heure de traitement les échantillons sont centrifugés et filtrés. Au préalable, les échantillons ont été maintenus à l'obscurité pendant 1 heure afin d'atteindre l'équilibre adsorption/ désorption et éliminer la contribution de l'adsorption dans la dégradation. Le suivi de la dégradation a été rendu possible par spectrophotométrie UV. Les spectres obtenus sont regroupés dans la figure IV.11.



**Figure IV.11:** Spectres d'absorption de PCP après 1 heure de traitement en présence de D800 et CaD800.

Les spectres représentés sur la figure IV.11 font apparaître clairement la diminution des bandes caractéristiques de PCP. En parallèle, aucune nouvelle bande n'apparaît qui signifie qu'un temps de 1 heure est suffisant pour la dégradation catalytique totale de PCP. Cette observation pourrait s'expliquer par le fait que les produits intermédiaires apparaissent et disparaissent aussitôt. Singh et Garg ont constaté que les intermédiaires formés sont de faible concentration [33]. L'absence des sous-produits montre que la dégradation de PCP en présence de D800 et CaD800 est très rapide. Les absorbances déterminées à 318 nm ont permis de calculer les concentrations de PCP restantes dans la solution après son exposition aux rayonnements UV. L'évolution de la concentration en fonction du temps est illustrée sur la figure IV.12.

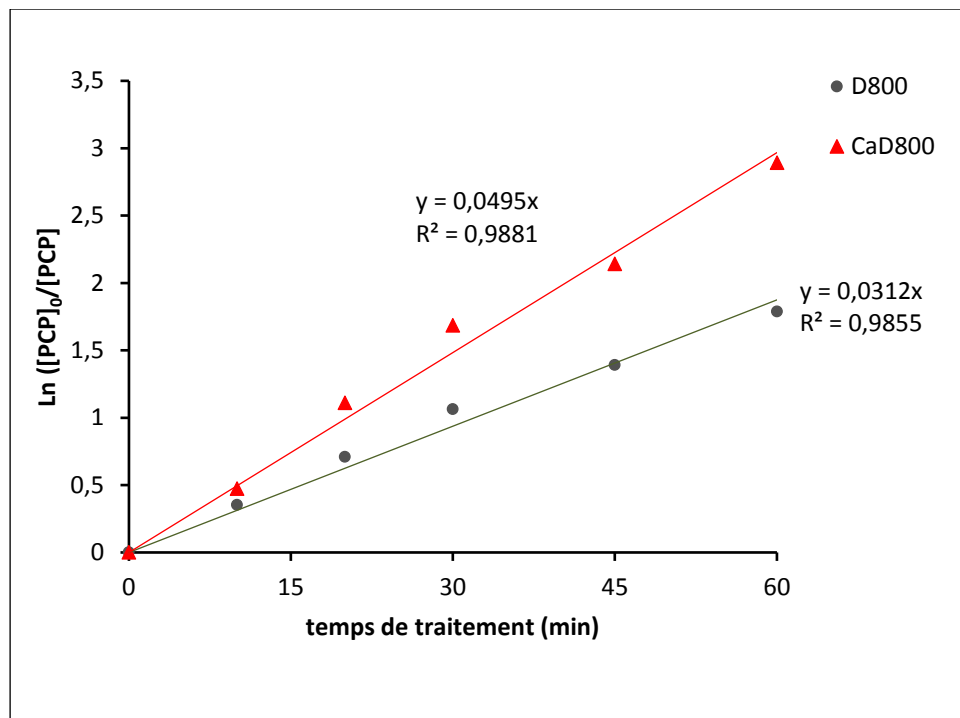


**Figure IV.12:** Evolution de la concentration de PCP en fonction du temps.

La diminution de la concentration est rapide, entraînant une dégradation de 83 % et 95 % après un temps d'exposition de 1 h, en présence de D800 et CaD800 respectivement. Ce résultat montre l'efficacité des solides dolomitiques en tant que catalyseurs. A titre comparatif, la photodégradation du PCP en présence de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO comme catalyseur a nécessité 4 h [34].

#### IV.A.2.4. Cinétique de la photocatalyse

La cinétique de la réaction de dégradation a été étudiée en traçant  $\ln ([PCP]_0/[PCP])$  en fonction du temps (Fig.IV.13).

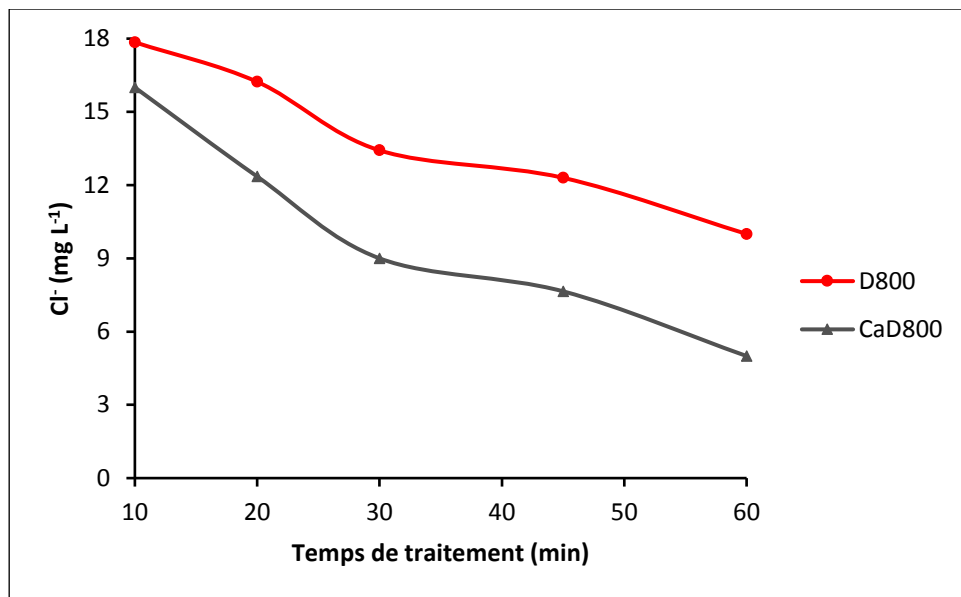


**Figure IV.13:** Ln ([PCP]<sub>0</sub>/[PCP]) en fonction du temps de traitement.

Des relations linéaires ont été obtenues avec des coefficients de détermination supérieurs à 0,980, ce qui indique que l'élimination du PCP suit une cinétique du pseudo premier ordre. Plusieurs auteurs ont obtenu une telle cinétique pour différents catalyseurs [35-36]. En calculant les constantes de vitesse,  $k$ , nous avons trouvé 0,007 en l'absence de catalyseur, 0,031 et 0,0495  $\text{min}^{-1}$  en présence de D800 et CaD800 soit un rapport de 4,4 et 7,1 respectivement. Bien que les deux catalyseurs accélèrent la photocatalyse, le CaD800 reste le meilleur.

#### IV.A.2.5. Dosage des chlorures

La dégradation du PCP s'accompagne d'une libération de chlorures en solution. La figure VI.14 met en évidence cette caractéristique.

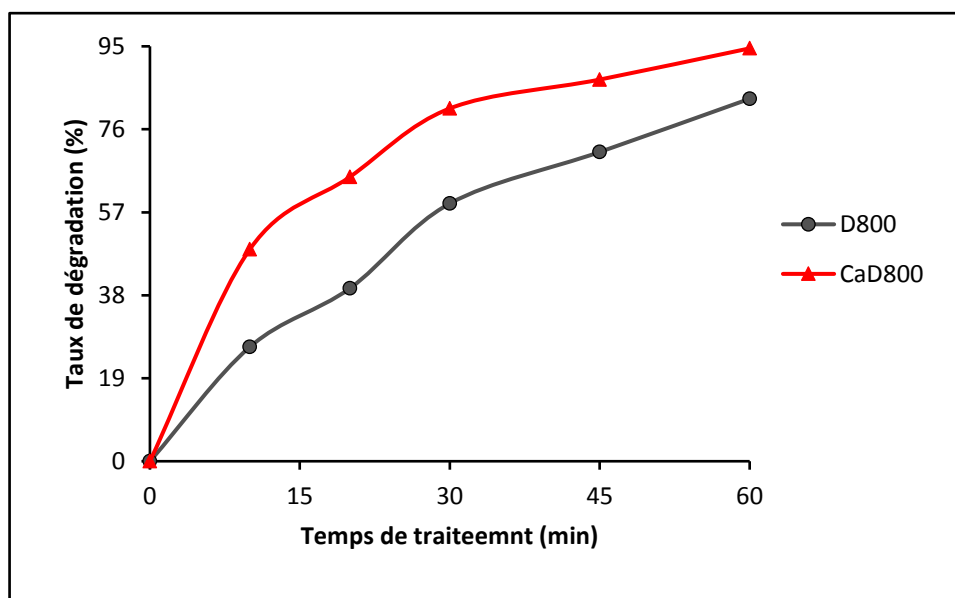


**Figure VI.14:** Concentration des chlorures libérés dans la solution en fonction du temps.

La concentration des chlorures diminue au fur et à mesure que le temps augmente. Cette diminution est causée par l'adsorption des ions  $\text{Cl}^-$  par D800 et CaD800. Il faut noter que cette réduction est plus significative pour le CaD800. Une étude précédente a montré que les chlorures s'adsorbent sur la portlandite ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) [37].

#### IV.A.2.6. Suivi par la DCO

L'évolution du taux de dégradation en fonction du temps a également été étudiée (Fig.IV.15). Les valeurs expérimentales de la DCO initialement trouvées sont 68,08 et 65,2  $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ , pour D800 et CaD800 respectivement.



**Figure VI.15:** Taux de dégradation en fonction du temps.

La Figure VI.15 montre une augmentation continue en % de la dégradation à mesure que le traitement progresse. Après 1 h d'exposition, la valeur du taux de dégradation est de 83 et 95 % pour D800 et CaD800 respectivement. Ceci prouve l'efficacité des oxydes alcalino-terreux en tant que catalyseurs lorsque des composés organiques réfractaires tels que le pentachlorophénol sont soumis aux rayonnements UV. Différents taux de dégradation ont été obtenus par certains auteurs. A titre comparatif, on cite 74,3 % à pH=7 au bout de 60 minutes [19], et 95 % à pH=6,7 à 120 minutes [20].

Le taux de dégradation de PCP évolue progressivement avec le temps du traitement atteignant 81% après 30 minutes d'irradiation. Au-delà de cette durée, le taux augmente pour atteindre une valeur de 95 % au bout de 60 min. Nous déduisons que la minéralisation du PCP est accélérée, en présence de CaD800, puisqu'une heure suffit, tandis que sans catalyseur, la dégradation nécessitait 4 heures, avec un taux de 85%.

#### IV.A.2.7. Modélisation de la cinétique de dégradation

La photocatalyse est une des formes de catalyse hétérogène mettant en jeu un processus de transfert électronique, couramment décrit par le modèle de Langmuir-Hinshelwood (L-H) dont les hypothèses fondamentales sont les suivantes [38-39].

- L'adsorption des molécules organiques obéit au modèle d'adsorption de Langmuir : monocouche, surface homogène, aucune interaction entre les molécules adsorbées ; Les étapes

d'adsorption et de désorption sont rapides par rapport à la réaction chimique, celle-ci est donc limitante;

- La transformation chimique n'implique que des espèces adsorbées et des sites libres.

Le modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood est largement admis pour décrire la cinétique de réaction de l'oxydation photocatalytique des polluants organiques. Le modèle permet d'évaluer la vitesse de dégradation d'un polluant organique à différentes concentrations. La vitesse de la réaction s'écrit :

$$r = \frac{dC}{dt} = \frac{k_r \cdot K \cdot C}{1 + K \cdot C} \quad (\text{IV.2})$$

où :

r: Vitesse de la réaction de dégradation de (mmol L<sup>-1</sup>min<sup>-1</sup>)

C<sub>0</sub>: Concentration initiale du composé organique (mmol. L<sup>-1</sup>)

C: Concentration du composé organique (mmol L<sup>-1</sup>)

t: Temps d'irradiation (min)

k<sub>r</sub>: Constante de vitesse spécifique pour l'oxydation du composé organique (mmol L<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>),

K<sub>LH</sub>: Constante d'équilibre d'adsorption (L mmol<sup>-1</sup>)

L'inverse de l'équation (1) conduit à :

$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{k_r} + \frac{1}{k_r K_{LH} \cdot C_0} \quad (\text{IV.3})$$

En reprenant l'équation de Langmuir-Hinshelwood, il est possible d'écrire

$$r_0 = \frac{k_r \cdot K \cdot C_0}{1 + K \cdot C_0} = k_{app} \cdot C_0 \quad (\text{IV.4})$$

Avec

$$k_{app} = \frac{k_r \cdot K}{1 + K \cdot C_0} \quad (\text{IV.5})$$

Soit, après modification

$$\frac{1}{k_{app}} = \frac{1}{K} C + \frac{1}{k_r K}. \quad (IV.6)$$

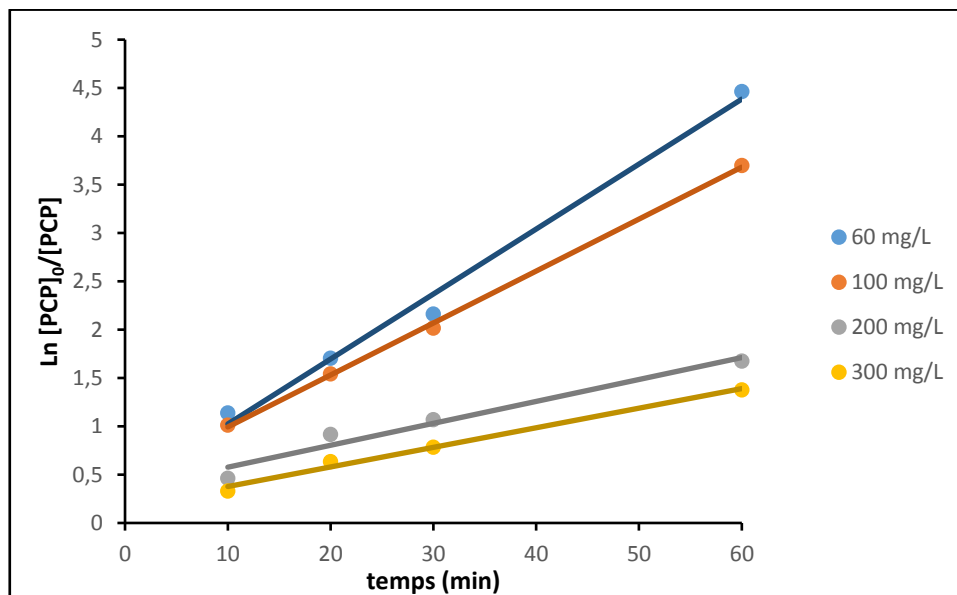
Cette dernière expression montre que  $1/k_{app}$  doit varier linéairement avec  $C$ . La concentration initiale du polluant organique a un effet fondamental sur le taux de dégradation, c'est-à-dire que la constante cinétique diminue avec l'augmentation de la concentration initiale du polluant organique [40].

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_{app} C \quad (IV.7)$$

L'intégration de cette équation (avec la même restriction de  $C = C_0$  à  $t = 0$ ,  $C_0$  étant la concentration initiale dans la solution et  $t$  le temps de réaction) conduira à la relation attendue:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k_{app} C \quad (IV.8)$$

Dans laquelle  $k_{app}$  est la constante de vitesse apparente du pseudo premier ordre et est affectée par la concentration de PCP. La figure IV.16 présente un schéma de  $\ln([PCP]_0/[PCP])$  par rapport au temps pour toutes les expériences avec différentes concentrations initiales du PCP.



**Figure IV.16:** Variation de  $\ln([PCP]_0/[PCP])$  en fonction du temps à différentes concentrations initiales du PCP.

L'évolution de  $\ln([PCP]_0/[PCP])$  en fonction du temps est linéaire et ce quelle que soit la concentration initiale. Ce résultat montre que la dégradation catalytique du PCP suit une réaction de pseudo premier ordre. Les constantes de vitesse apparente  $k_{app}$  sont déduites directement à

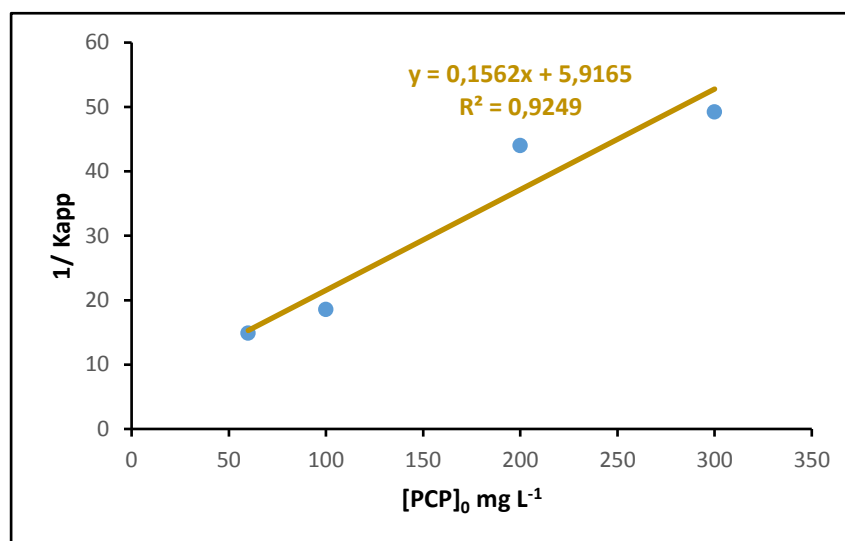
partir des pentes des droites obtenues. Les valeurs de  $k_{app}$ , correspondant aux différentes concentrations initiales, ainsi que celles du coefficient de détermination, sont indiquées dans le tableau IV.2.

**Tableau IV.2:** Valeurs de constantes apparentes du premier ordre pour les différentes concentrations initiales de PCP.

$C_0$ (mg L <sup>-1</sup> )	$K_{app}$ (min <sup>-1</sup> )	$R^2$
<b>60</b>	<b>0,0672</b>	<b>0,99</b>
<b>100</b>	<b>0,054</b>	<b>0,99</b>
<b>200</b>	<b>0,023</b>	<b>0,963</b>
<b>300</b>	<b>0,02</b>	<b>0,99</b>

D'après le tableau IV.2, nous constatons que la constante de vitesse diminue lorsque la concentration initiale du PCP augmente. Ceci pourrait s'expliquer par le fait qu'avec une concentration élevée, la génération de radicaux OH<sup>•</sup> à la surface du catalyseur est réduite puisque les sites actifs sont occupés par les molécules de PCP. Même observation a été faite par Konstantinou et Albanis dans le cas de la photodégradation d'un colorant [41]

Les constantes cinétiques du modèle de Langmuir-Hinshelwood sont déterminées par la représentation graphique de l'équation (Eq.VI.8). Le tracé de  $1/k_{app}$  en fonction de la concentration initiale  $C_0$  du PCP en présence de CaD800 est représenté sur la figure IV.17. La courbe de la figure montre une relation linéaire entre  $1/k_{app}$  et  $C_0$ . La pente de cette droite est égale à  $1/k_c$  et l'ordonnée à l'origine est égale à  $1/k_r K_{LH}$ .



**Figure IV.17:** Variation de la constante de vitesse en fonction de la concentration initiale de PCP.

La cinétique de dégradation photocatalytique de PCP montre un accord assez satisfaisant avec le modèle de Langmuir-Hinshelwood. Les valeurs de  $k_r$  et  $K_{LH}$ , calculées à partir de l'équation de la droite, sont  $6,402 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$  et  $0,026 \text{ L mg}^{-1}$  respectivement. Le coefficient de détermination  $R^2 = 0,925$  est satisfaisant, ce qui conforte les hypothèses faites et la validité du modèle pour ce type de traitement.

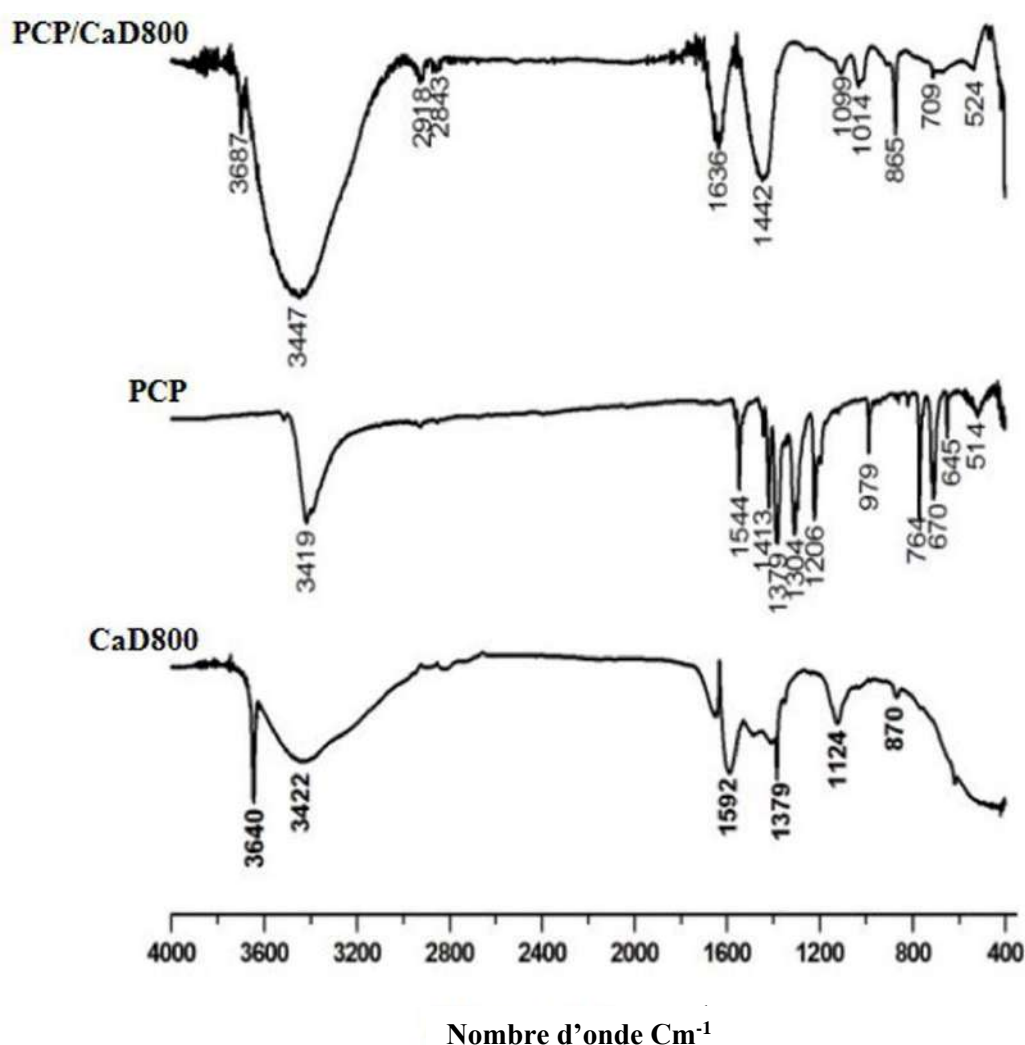
### IV.A.3. ANALYSES PAR FTIR

#### IV.A.3.1. Analyses par FTIR de PCP/CaD800

La dégradation photocatalytique du PCP a montré que le CaD800 est le catalyseur le plus efficace avec un taux d'élimination de 95%. Nous avons donc étudié les spectres FTIR de CaD800, PCP et de PCP adsorbé à la surface de CaD800 après dégradation (PCP/CaD800). Le spectre CaD800 Figure IV.18 montre une bande intense à  $3640 \text{ cm}^{-1}$  correspondant au  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  présent en excès [36], en corrélation avec les analyses DRX et EDS. La bande large de  $3422 \text{ cm}^{-1}$  appartient aux élongations asymétrique et symétrique des groupements hydroxyles appartenant aux molécules d'eau [37]. La vibration de déformation de l'eau a lieu à  $1592 \text{ cm}^{-1}$ , tandis que le pic à  $1379 \text{ cm}^{-1}$  résulte du  $\text{CO}_2$  récupéré. Le pic à  $1124 \text{ cm}^{-1}$  indique la présence de dypingite [ $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ] [38-39], une espèce hydratée composée de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  et  $\text{CO}_2$  récupéré par MgO.  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  et MgO ont toutes les deux été identifiés par DRX. La bande à  $870 \text{ cm}^{-1}$  est la conséquence de la vibration de déformation dans le plan des carbonates de calcite.

Le spectre PCP montre une large bande centrée à  $3419 \text{ cm}^{-1}$  correspondant à l'élongation de

la liaison hydrogène lié aux groupements OH lié à l'hydrogène. L'aspect aromatique apparaît à 1544 et 1413  $\text{cm}^{-1}$ , correspondant aux élongations de la double liaison C=C. Les pics à 1379 et 1206  $\text{cm}^{-1}$  résultent respectivement d'une déformation OH dans le plan et d'un étirement COH. Le pic intermédiaire à 1304  $\text{cm}^{-1}$  est dû à un couplage de l'étirement COH et de la déformation OH. Le pic pointu à 764  $\text{cm}^{-1}$  provient de l'élongation de la liaison CCl. La flexion hors plan de la liaison CC du cycle aromatique et celle de la liaison hydrogène lié aux OH apparaissent respectivement à 670 et 645  $\text{cm}^{-1}$ . L'attribution des bandes de pentachlorophénol était fondée sur différentes sources [40-41].



**Figure IV.18:** Spectre FTIR de CaD800, PCP and PCP/CaD800.

Le spectre du PCP/CaD800 présente des changements significatifs. La bande large intense à 3447  $\text{cm}^{-1}$  pourrait être attribuée à un sel d'acide carboxylique [42], résultant de la combinaison de  $\text{Na}^+$  et de l'ion carboxylate généré par la dégradation du PCP. La présence de  $\text{Na}^+$  est due au

fait que le PCP a été dissous dans une solution de NaOH. L'apparition de bandes faibles à 2918 et 2843  $\text{cm}^{-1}$  est induite par des tronçons asymétriques et symétriques de groupes méthylène. Les bandes de 1636 et 1442  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuées à l'élongation asymétrique et symétrique de l'ion carboxylate ( $\text{O}=\text{C}-\text{O}$ ) [41], respectivement. La présence des bandes indique l'ouverture du cycle et la dégradation du PCP. Dans cet ordre d'idées, la disparition des bandes à 1379 (déformation dans le plan des OH), 1206 (élongation de COH), 670 (flexion hors plan de CC de l'anneau benzénique) et 645  $\text{cm}^{-1}$  (flexion hors plan des OH) renforce l'hypothèse de l'ouverture du cycle. La présence de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  et de  $\text{Cl}^-$  dans un même milieu entraîne la formation d'espèces de  $\text{CaOHCl}$  [31], comme suit :



Parallèlement, l'association d'éléments attirant les électrons comme le  $\text{Cl}^-$  avec les espèces  $\text{CaOH}^+$  diminue l'intensité de la bande et en augmente la fréquence [43]. Sachant que le  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  et les chlorures apparaissent respectivement à 3640 et 764  $\text{cm}^{-1}$ , les bandes de 3687 et 865  $\text{cm}^{-1}$  pourraient être attribuées au  $\text{CaOHCl}$ . Cela expliquerait pourquoi la concentration des chlorures libérés en solution pendant le traitement a diminué (Fig.IV.14) et le pH de la solution augmente à 12.

## PARTIE IV.B: PHOTODEGRADATION CATALYTIQUE DE TETRACYCLINE

### IV.B.1. INTRODUCTION

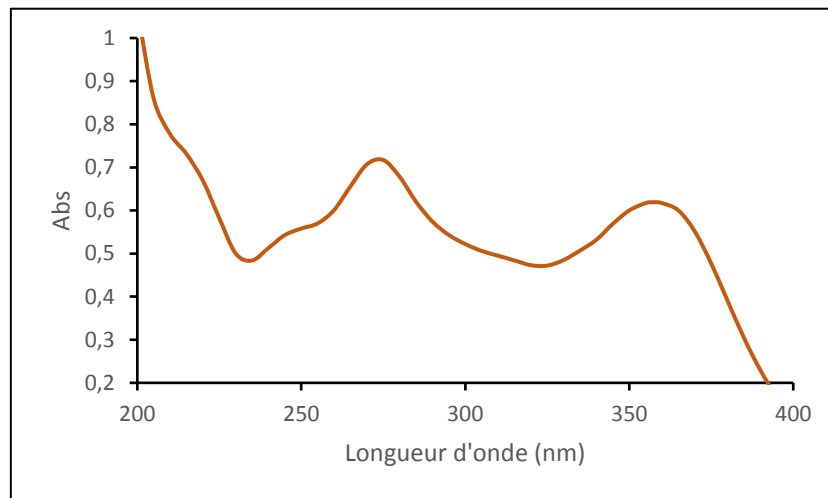
Pour le traitement de la tétracycline, nous avons procédé de la même manière que pour le pentachlorophénol c'est-à-dire en absence et en présence de catalyseur. Pour ce dernier, nous avons considéré uniquement le CaD800.

### IV.B.2. PHOTODEGRADATION DE TC EN ABSENCE DE CATALYSEUR

#### IV.B.2.1. Spectre expérimental

Etant donné que les longueurs d'onde d'absorption d'une substance changent en fonction du pH, on a refait le balayage de TC (Fig.IV.19). Le spectre expérimental UV/Visible de TC à pH 7,2 et pour une concentration de 100  $\text{mg L}^{-1}$ , montre qu'il est caractérisé par deux bandes d'absorption

à 275 et 357,5 nm. (Fig.IV.19).

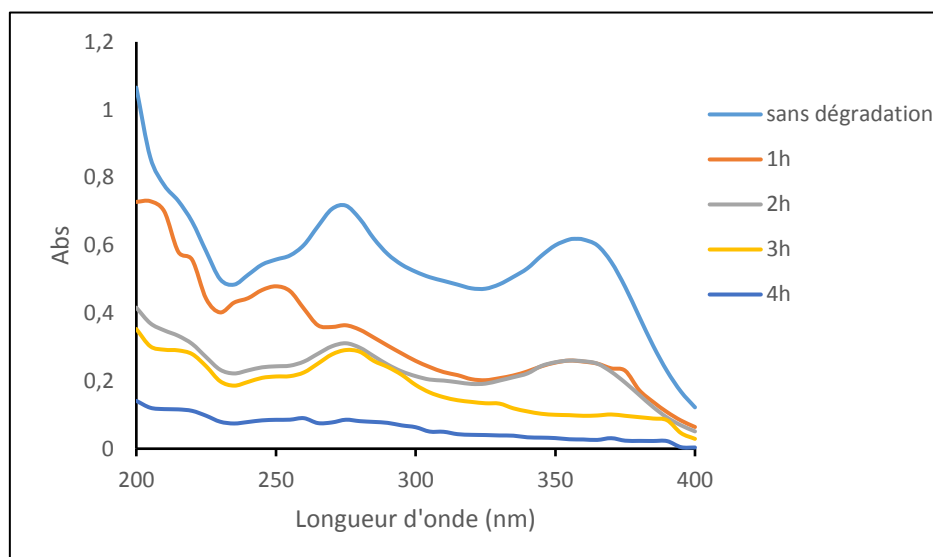


**Figure IV.19:** Spectre d'absorption UV/Visible de TC.

A titre comparatif, Lyu et al ont trouvé une bande caractéristique de TC à 359 nm [44].

#### IV.B.2.2. Photolyse de tetracycline

Une solution de TC de concentration  $100 \text{ mg L}^{-1}$  est exposée pendant 240 minutes à une irradiation UV. Une analyse par spectrophotométrie UV/Vis de l'échantillon est effectuée par un balayage entre 200 et 400 nm (Fig.IV.20).



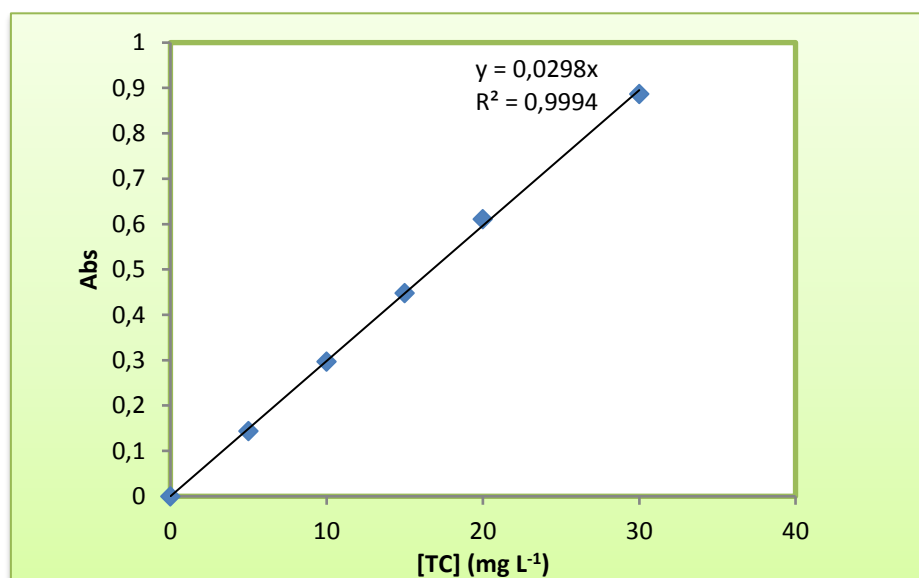
**Figure IV.20:** Spectre UV-Visible de TC après photolyse.

D'après la figure IV.20, nous remarquons dans les premières 60 minutes du traitement, la

diminution de la bande caractéristique de TC, le composé est photolysable. Après 240 minutes de photolyse directe, on obtient la disparition totale des bandes caractéristiques de la tétracycline. En parallèle, il y a eu apparition d'autres bandes de faibles intensités 390 nm (0.007) et 370 nm (0.097) 275 nm (0.0855).

#### IV.B.2.3. Dosage de TC

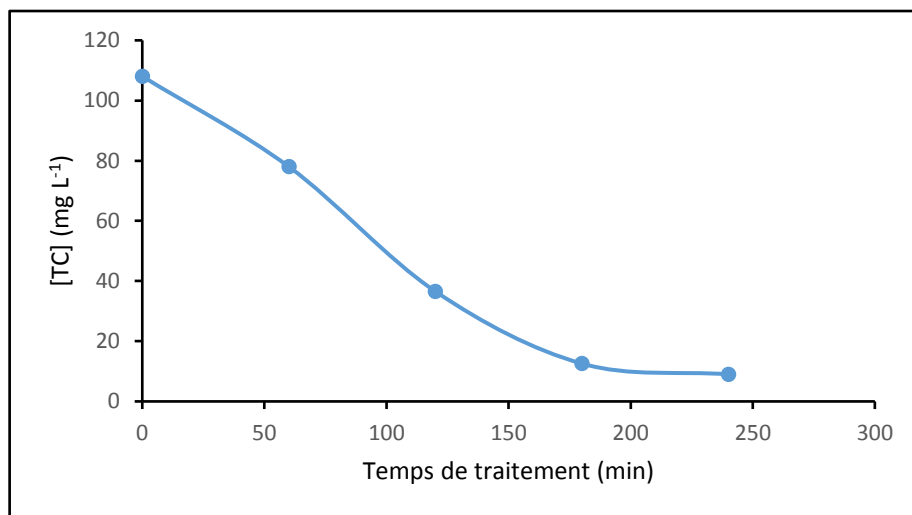
Pour déterminer les différentes concentrations résiduelles en fonction du temps, nous avons, au préalable, établi une courbe d'étalonnage à 357.5 nm longueur d'onde caractéristique de TC (Fig.IV.21).



**Figure IV.21:** Courbe d'étalonnage de TC.

L'évolution de la densité optique est linéaire jusqu'à 30 mg L<sup>-1</sup> avec un coefficient de détermination  $R^2$  égal à 0,999.

Les absorbances relevées à 357.5 nm ont permis de déterminer la concentration de TC restante en solution en fonction du temps de traitement (Fig.IV.22).

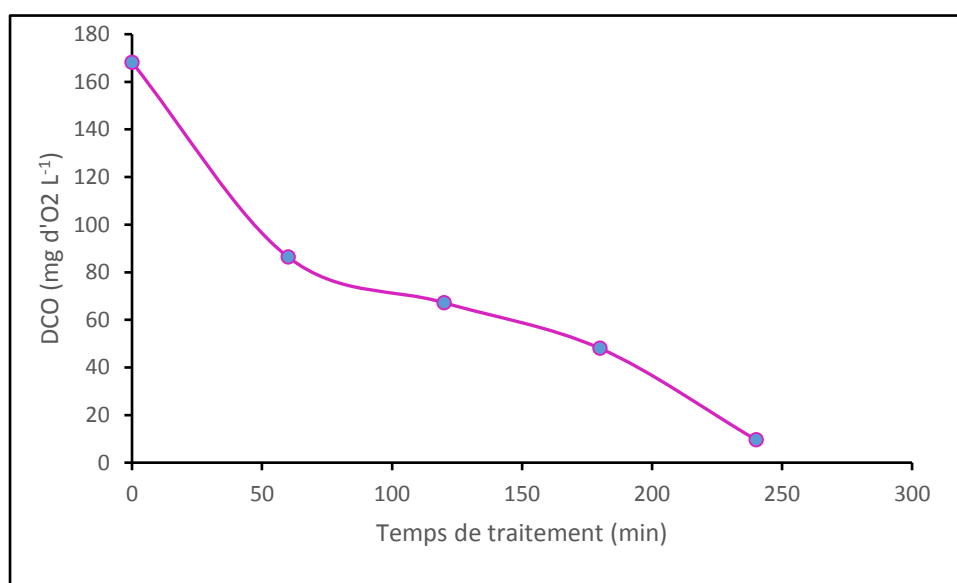


**Figure IV.22:** Concentration restante de TC en fonction du temps de traitement.

La concentration de TC en solution diminue progressivement avec le temps. Après 4 h, la quantité de TC non dégradée est de  $9 \text{ mg L}^{-1}$ , ce qui correspond à un taux d'élimination de 91,6 %.

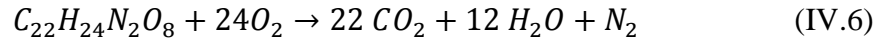
#### IV.B.2.4. Suivi par la DCO

La figure IV.23 montre une diminution de la demande chimique en oxygène, au fur et à mesure que le TC est traité. La valeur de la DCO expérimentale,  $168,2 \text{ mg d'O}_2\text{L}^{-1}$ , est approximativement égale à celle calculée théoriquement, soit  $172,8 \text{ mg d'O}_2\text{L}^{-1}$ . A 4 heures de traitement, la valeur de DCO obtenue est de 9,6 soit un taux de dégradation de 94,3%.

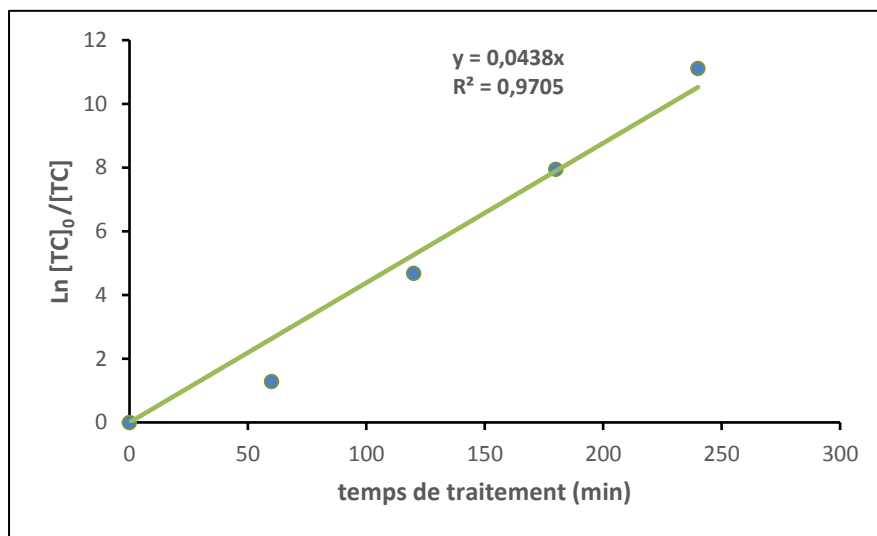


**Figure IV.23:** Evolution de la DCO en fonction du temps.

La mesure de la DCO expérimentale de TC, avant traitement, a conduit à une valeur de 168,2 mg d'O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>. Cette dernière est presque identique à celle obtenue théoriquement soit 172,8 mg d'O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>, en se basant sur la réaction suivante :



### IV.B.2.5. Cinétique de dégradation

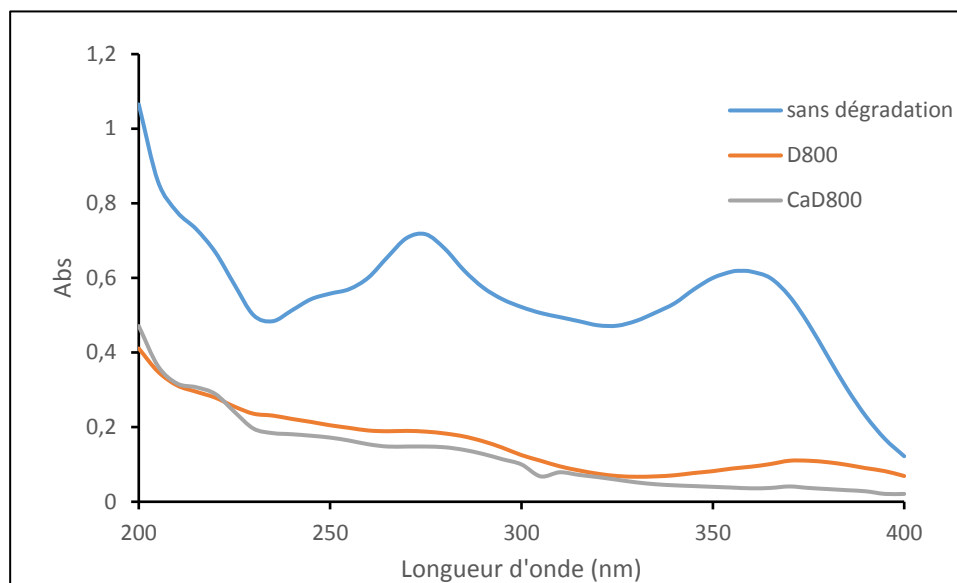


**Figure IV.24:** Ln ([TC]<sub>0</sub> / [TC]) en fonction du temps de traitement.

L'évolution de Ln ([TC]<sub>0</sub>/[TC]) en fonction du temps est linéaire (**Fig.IV.23**). Ce résultat montre que la dégradation de TC suit une cinétique de pseudo premier ordre, avec une constante apparente de vitesse à 0,0438 min<sup>-1</sup>.

### IV.B.3. PHOTODEGRADATION CATALYTIQUE DE TC EN PRESENCE DE CATALYSEURS

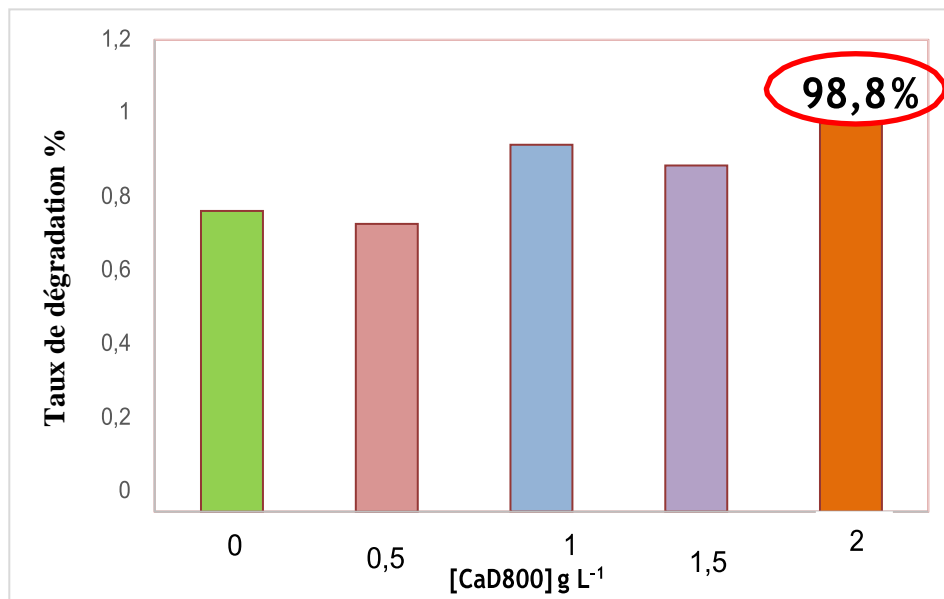
Une solution de 100 mg L<sup>-1</sup> de TC a été soumise aux rayonnements UV en présence de 1 g L<sup>-1</sup> de CaD800 et D800 comme catalyseurs et pour un pH=7,2. Les échantillons traités sont, centrifugés ensuite filtrés et analysés par spectrophotométrie UV-Vis dans un domaine de longueur d'onde allant de 200 à 400 nm (**Fig.IV.25**).



**Figure IV.25:** Spectre UV/Visible de TC traité par UV/D800 et UV/CaD800.

La figure IV.25 met en évidence l'atténuation totale des bandes caractéristiques de la tétracycline, aucune autre bande n'apparaît. Cette observation par la minéralisation de tétracycline. Ce résultat confirme l'efficacité de D800 et CaD800 à catalyser la dégradation photocatalytique de l'antibiotique. Néanmoins, l'analyse spectrale UV/Visible montre que le CaD800 manifeste une meilleure performance comparativement à D800. En calculant les concentrations restantes à 357,5 nm, on trouve 2,99 et 1,28 mg L<sup>-1</sup> respectivement pour D800 et CaD800. Le traitement par photolyse en présence de CaD800 a provoqué une diminution de l'absorbance des bandes caractéristique. Le suivi des absorbances à la longueur caractéristique nous a permis de faire une optimisation de la quantité de ce dernier présenté dans la figure IV.26.

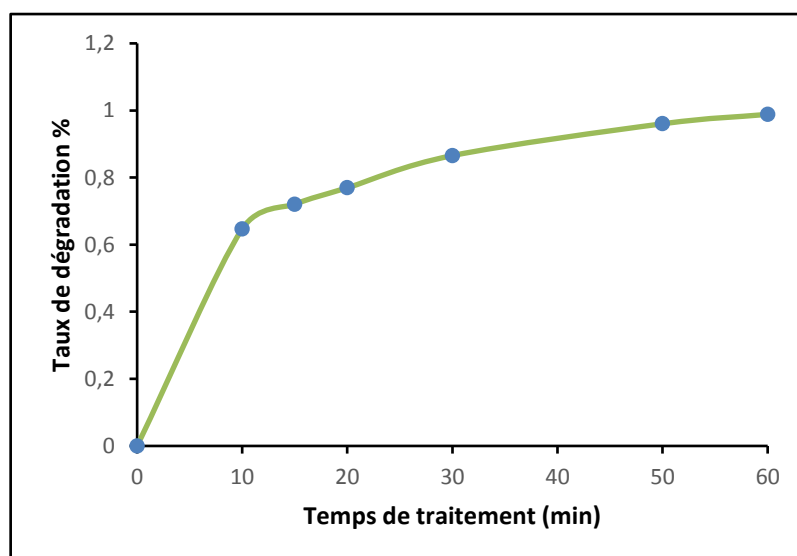
### IV.B.3.1. Optimisation de la quantité de CaD800.



**Figure IV.26:** Taux de dégradation de TC en fonction de la concentration de CaD800.

Nous avons noté que le meilleur taux de dégradation soit une valeur de 98,8%, est obtenu pour une concentration de CaD800 égale à 2g L<sup>-1</sup>, De là, on a procédé à varier le taux en fonction du temps de traitement (**Fig.VI.27**)

$$Taux \% = \frac{C_i - C_t}{C_i} \times 100.$$



**Figure IV.27:** Taux de dégradation de TC par CaD800 en fonction du temps de traitement.

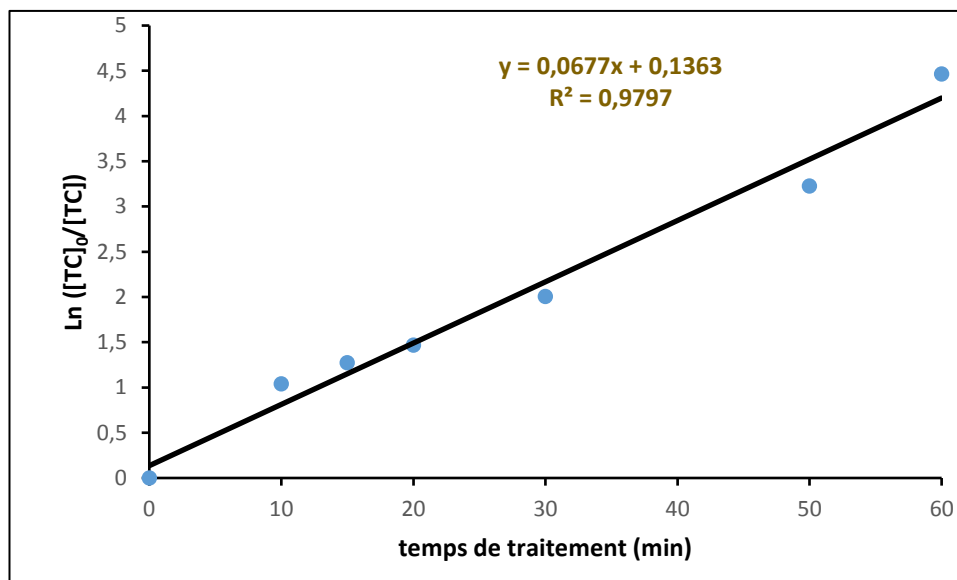
Nous remarquons l'augmentation du taux d'élimination de TC au cours du temps de traitement. Ainsi, à 60 minutes, nous avons obtenu 98,8% de dégradation par rapport au traitement en absence de CaD800 comme catalyseur où nous avons obtenu 91,6 % pendant 240 min de traitement.

### IV.B.3.2. Cinétique de la dégradation

Dans le but de déterminer l'ordre de la réaction de dégradation de TC, nous avons tracé la variation de  $\ln ([TC]_0/[TC])$  en fonction du temps (**Fig.IV.28**)

$[TC]_0$ : est la concentration initiale de TC.

$[TC]$ : est la concentration de TC à l'instant t.

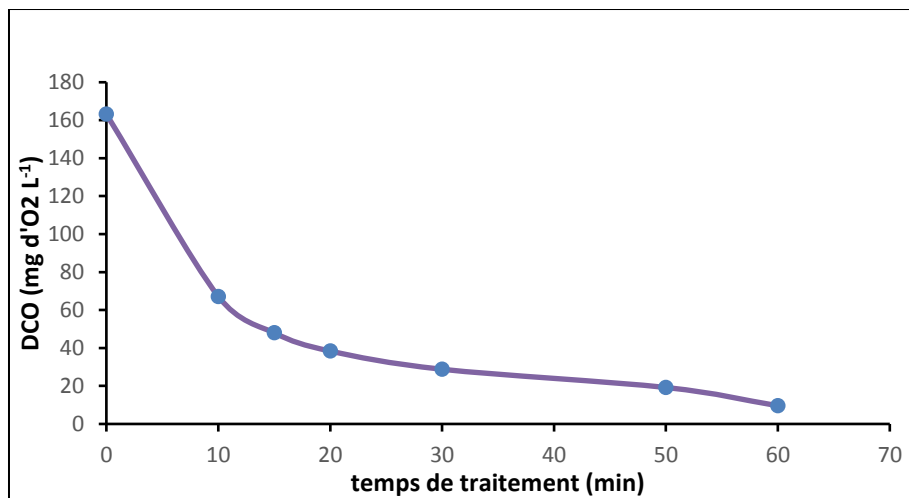


**Figure IV.28:** Cinétique d'élimination de TC en présence de CaD800.

La dégradation suit un ordre apparent de 1, la cinétique est de pseudo premier ordre, avec une constante de vitesse apparente de  $0,067 \text{ min}^{-1}$ .

### IV.B.3.3. Suivi par la DCO

Le suivi de la dégradation de la tétracycline a été rendu possible en mesurant la DCO en fonction du temps. Les résultats sont reportés sur la figure IV.29 Au préalable, nous avons mesuré la DCO initiale de la TC après avoir en considération l'équilibre adsorption/désorption de cette dernière sur CaD800. La valeur de la nouvelle DCO est de  $160,43 \text{ mg d'O}_2 \text{ L}^{-1}$  qui correspond à une DCO théorique de  $156,4 \text{ mg d'O}_2 \text{ L}^{-1}$ .

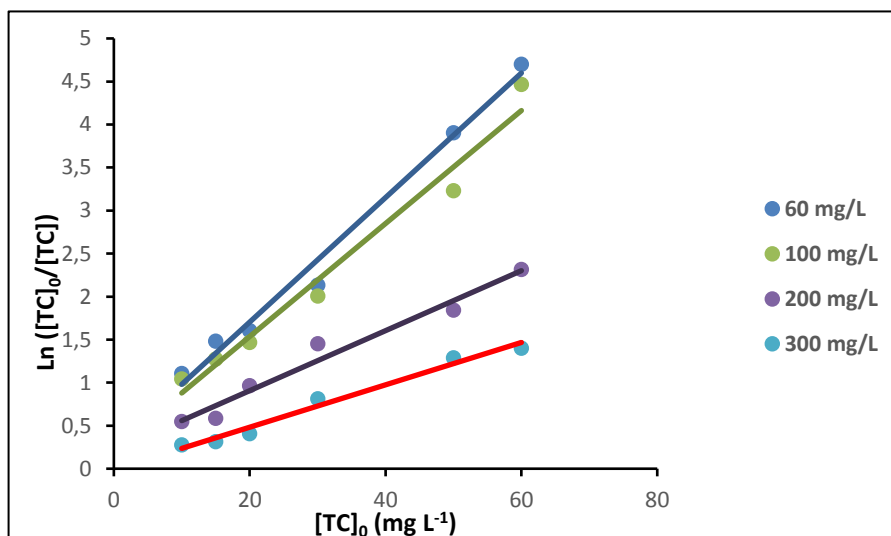


**Figure IV.29:** Evolution de la DCO de TC en présence de CaD800 en fonction du temps.

Les résultats trouvés pour l'analyse de DCO révèlent une amélioration dans le taux de dégradation par rapport à celui trouvé sans catalyseur 94%. La dégradation photocatalytique de TC a abouti à un taux de 96 % au bout de 60 minutes. La présence de catalyseur a diminué le temps de 4 fois.

#### IV.B.3.4. Modélisation de la cinétique de dégradation

Nous avons repris la même procédure suivie dans le cas de PCP. La figure IV.30 présente l'évolution de  $\ln ([TC]_0/[TC])$  en fonction du temps pour toutes les expériences avec différentes concentrations initiales de TC.



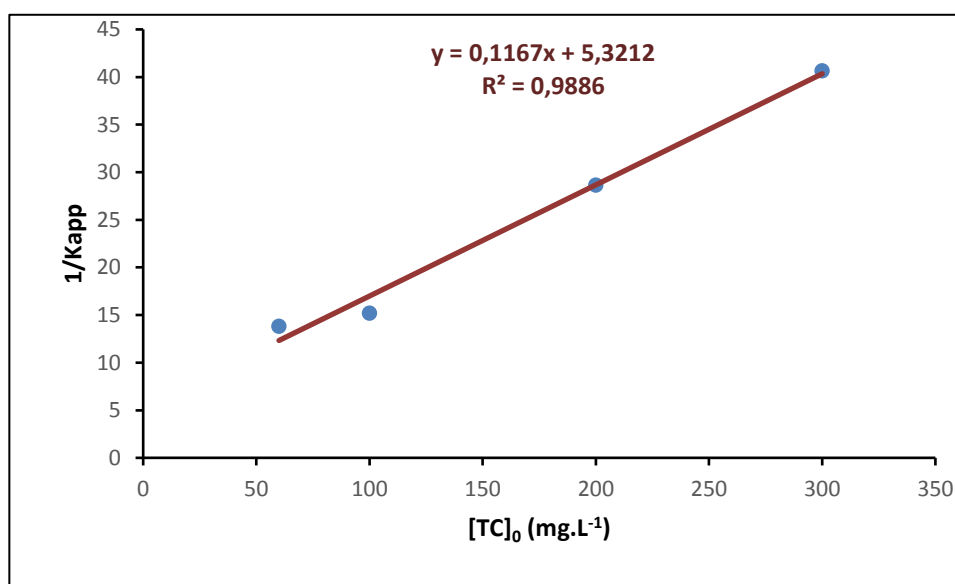
**Figure IV.30:** Variation de  $\ln ([TC]_0/[TC])$  en fonction du temps et de concentration initiale de TC.

Les valeurs des  $k_{app}$  peuvent être obtenues directement à partir de l'analyse de régression de la courbe linéaire du graphique. Les valeurs qui correspondent aux différentes concentrations initiales, ainsi que les coefficients de régression, sont indiqués dans le tableau IV.3.

**Tableau IV.3:** Valeurs de constantes apparentes du premier ordre en fonction des concentrations initiales.

$C_0$ (mg L <sup>-1</sup> )	$K_{app}$ (min <sup>-1</sup> )	$R^2$
60	0,0747	0,989
100	0,0677	0,98
200	0,0368	0,974
300	0,0245	0,985

Les constantes cinétiques du modèle de Langmuir-Hinshelwood sont déterminées par la représentation graphique de l'équation (Eq.IV.8). Le tracé de  $1/k_{app}$  en fonction de la concentration initiale  $C_0$  de TC en présence de CaD800 est montré sur la figure IV.31.



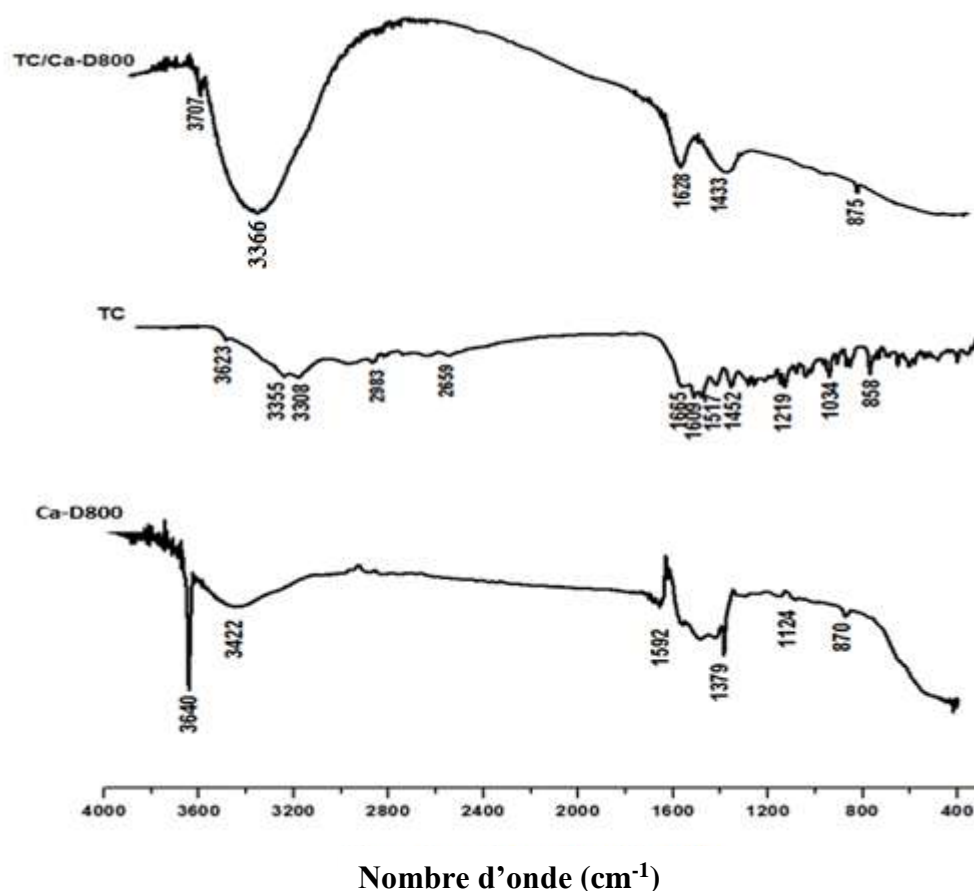
**Figure IV.31:** Variation de la constante de vitesse par rapport aux différentes concentrations initiales de TC.

La cinétique de dégradation photocatalytique de TC montre un accord assez satisfaisant avec le modèle de Langmuir-Hinshelwood. Les valeurs de  $k_r$  et  $K_{LH}$ , calculées à partir de l'interception et de la pente de la ligne droite sont respectivement de 8,569 mg L<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup> et de 0,022

L mg<sup>-1</sup>. Le coefficient de corrélation  $R^2 = 0,988$  est très satisfaisant, ce qui conforte les hypothèses faites et la validité du modèle pour ce type de traitement.

### IV.B.4. ANALYSES PAR FTIR DE TC/CAD800

L'analyse par spectroscopie FTIR a été utilisée pour comprendre le mécanisme de photocatalyse. Les spectres IR de Ca-D800 et de tétracycline (TC), avant et après photocatalyse (TC/CaD800), ont été enregistrés dans l'intervalle 4000-400 cm<sup>-1</sup> (Fig.IV.32).



**Figure IV.32:** Spectre FTIR de CaD800, TC and TC/CaD800.

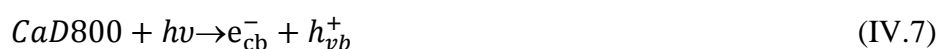
Le spectre relatif à la tétracycline met en évidence un certain nombre de bandes caractéristiques. Celles situées à 3623 et 3355-3308 cm<sup>-1</sup> sont assignées respectivement à l'élongation des groupes hydroxyle et amine. Les fréquences à 1665 et 1517 cm<sup>-1</sup> correspondent aux vibrations d'élongation de C=O de la fonction amide et C=C du noyau aromatique. Les bandes à 1609 et 1452 cm<sup>-1</sup> sont dues à la vibration C=C du noyau benzénique. Les bandes à 1219 et 1034 cm<sup>-1</sup> sont assignées aux élongations antisymétrique et symétrique d'aryle-O, aryle étant le carbone

associé au noyau benzénique. Sur le spectre TC/CaD800 représentant la dégradation photocatalytique de la tétracycline à l'issue d'une heure, on observe la disparition des bandes caractéristiques du cycle aromatique telles que 1609, 1452, et 1034  $\text{cm}^{-1}$ . Ceci confirmerait l'ouverture du cycle. La forte bande centrée à 3366  $\text{cm}^{-1}$  est vraisemblablement due à l'apparition d'un acide carboxylique [45-46-47]. La dégradation photocatalytique de la tétracycline conduit probablement à l'élimination de l'amine suivie de l'ouverture du cycle [48]. Cette constatation est en accord avec l'analyse par spectrophotométrie UV/Vis qui a montré l'abatement des bandes caractéristiques et n'a fait apparaître aucune autre bande.

#### IV.5. L'ACTIVITE CATALYTIQUE

L'activité catalytique est liée à la valeur de la bande interdite d'un catalyseur. Pour le CaD800, il est de 3,28 eV, ce qui est inférieur à l'énergie d'irradiation de la lampe utilisée (3,40 eV) (Fig.IV.24). Dans ce contexte, son activité catalytique est due à la présence d'un excès de CaO, comme le révèle l'analyse EDS, qui en milieu aqueux, s'hydrate en produisant du  $\text{Ca(OH)}_2$ . Plusieurs auteurs ont signalé que le  $\text{Ca(OH)}_2$  a une activité catalytique élevée et a été utilisé efficacement dans la photodégradation des colorants organiques et comme alternative dans les procédés d'oxydation avancés [28,49]. A titre d'exemple, Ruiz Peralta et al ont montré que le CaO n'était pas la phase active réelle de la photodégradation de la rhodamine 6G mais le  $\text{Ca(OH)}_2$  [7].

Lorsque la surface du CaD800 est irradiée par des photons UV, un électron  $e^-_{cb}$  se déplace de la bande de valence vers la bande de conduction, générant des trous positifs ( $h_{vb}^+$ ). En milieu aqueux hautement alcalin et en présence de  $\text{Ca(OH)}_2$ , il se produit les réactions suivantes:

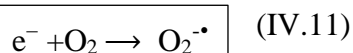


Les radicaux  $\text{OH}^\bullet$  peuvent également être produits par l'action de  $h_{vb}^+$  sur l'eau adsorbée à la surface



Dans les milieux alcalins, ce qui est le cas dans cette étude, une plus grande concentration d'ions hydroxyde, susceptible de réagir avec des trous photocréés, est présente près de la surface du

catalyseur, ce qui devrait conduire à une génération plus efficace de radicaux hydroxyles. Comme il s'agit d'oxydants forts, la photodégradation du PCP en présence de CaD800 peut être améliorée en solution alcaline. Cependant, la génération du couple électron/trou positif n'explique pas à elle seule la dégradation presque complète du PCP (95%) et de TC (96,2%), puisque la différence entre la bande interdite du CaD800 (3,28 eV) et l'énergie de la lampe (3,40 eV) est réduite. La dégradation catalytique peut également être due à un processus d'électrodonation connu pour les composés phénoliques. Ces derniers sont des donneurs d'électron. A titre illustratif, lorsque la solution de PCP est irradiée par la lumière UV, il se produit une excitation qui donne lieu à un don d'électrons, à la suite de la libération d'électrons par l'anion pentachlorophénolate ( $C_6Cl_5O^-$ ) [50]. L'électron libéré réagit avec l'oxygène (dissous dans l'eau) adsorbé sur la surface du CaD800 pour donner le radical superoxyde ( $O_2^{\cdot-}$ ) selon [7] :



Sachant que ce superoxyde est un excellent oxydant, il contribue également à la dégradation du PCP. Une étude bibliographique a montré que 53 % de la dégradation du PCP est induite par un transfert d'électrons et 47 % par addition de radicaux hydroxyles [51].

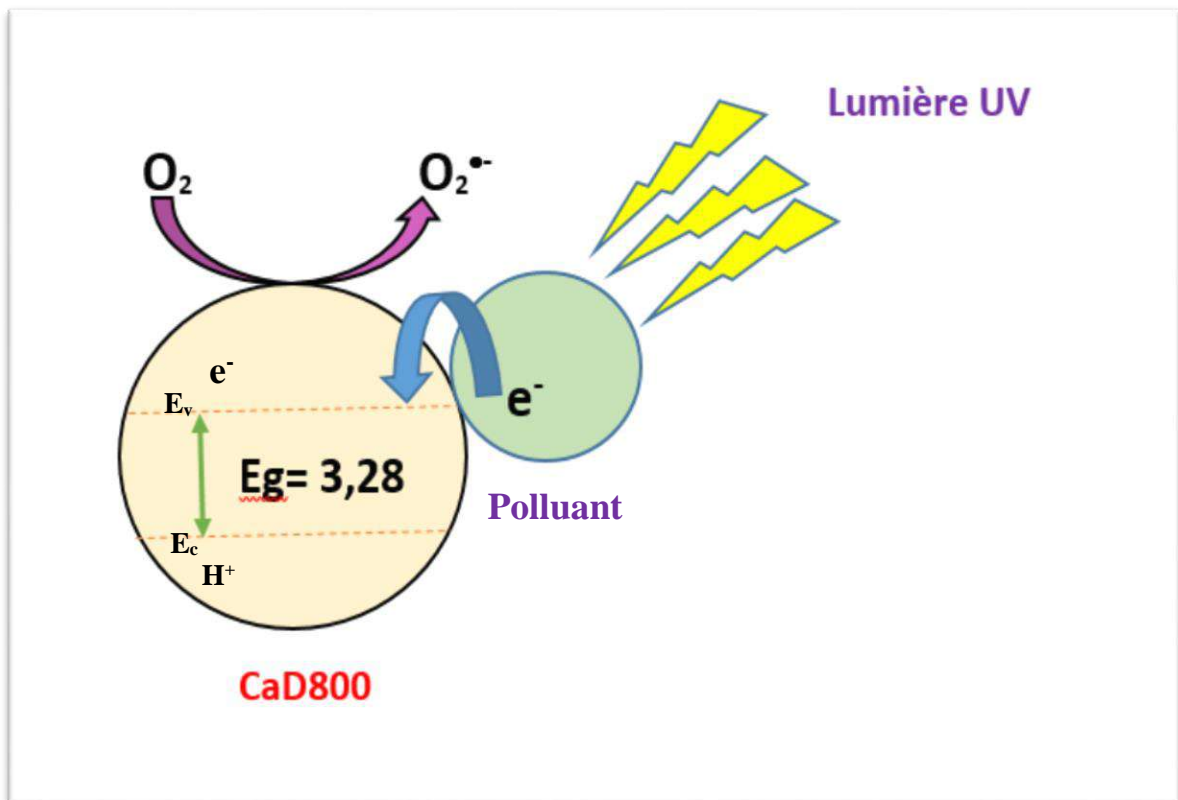


Figure IV.33: Schéma descriptif de la photodégradation catalytique.

**CONCLUSION**

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressées à la dégradation de pentachlorophénol et la tétracycline. Le traitement a été entrepris en absence et en présence de catalyseur. En absence de catalyseur, la photolyse du PCP a nécessité une durée de 4 heures pour un taux de dégradation de 84%. En présence de D800 comme catalyseur, le même taux a été obtenu pour un temps de traitement de 1h seulement.

Dans le but d'augmenter l'efficacité catalytique de D800, un nouveau photocatalyseur a été développé. La modification chimique de D800 avec du  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  a conduit au solide CaD800. Ce dernier est composé de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaO}$  et  $\text{MgO}$  avec un rapport Ca/Mg de 1,44 (contre 1,29 pour D800) et une énergie de bande interdite de 3,28 eV. La dégradation photocatalytique PCP et de TC en présence de CaD800, a conduit à un taux de dégradation de 95 et 98,8 % respectivement et ce à l'issue d'une 1 h seulement. Le taux de dégradation a été amélioré de 1,61 fois para rapport au traitement en présence de D800.

L'étude par infrarouge, dans le cas de PCP, a montré l'implication du  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  dans la formation des espèces de  $\text{CaOHCl}$ , la génération d'ions carboxylate et donc l'ouverture du cycle. Un surplus de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  a entraîné un excès d'anions ( $\text{OH}^-$ ) et donc de radicaux hydroxyles ( $\text{OH}^\bullet$ ), sous l'irradiation UV. L'activité catalytique s'explique par l'action simultanée des radicaux hydroxyles ( $\text{OH}^\bullet$ ) et superoxyde ( $\text{O}_2^-$ ).

L'étude cinétique montre que la dégradation catalytique suit le modèle de pseudo ordre. La description du mécanisme de la dégradation a été rendu possible en appliquant le modèle de Langmuir-Hinshelwood. Ce dernier suggère que la vitesse de réaction est contrôlée par la réaction des molécules adsorbées à la surface du catalyseur. La valeur de  $K_{\text{LH}}$  ( $0,026 \text{ L mg}^{-1}$ ) trouvée pour le PCP est supérieure à celles de TC ( $0,022 \text{ L mg}^{-1}$ ). Ceci pourrait s'expliquer par le fait que le PCP s'adsorbe mieux à la surface du catalyseur et par conséquent sa dégradation est plus facile.

Au final, l'ensemble de ces résultats, montre que la photocatalyse hétérogène en présence de CaD800 est une technique efficace pour la dégradation des polluants organiques de type aromatique tels que les pesticides et les antibiotiques. Notre matériau préparé à partir d'une matière première abondante et bon marché s'est avéré être un bon catalyseur et devrait améliorer les réactions de dégradation d'autres polluants émergents.

**BIBLIOGRAPHIE**

- [1] M.A.M. Onsy, E.K. Paleologos, Chapter 10: Emerging Pollutants: Fate, Pathways and Bioavailability, In: *Fundamentals of Geoenvironmental Engineering*, (2018), 327–358.
- [2] A.B. Leite, C. Saucier, E.C. Lima, G.S. Reis, C.S. Umpierrez, B.L. Mello, M. Shirmardi, S.L.P. Dias, C.H. Sampaio, Activated carbons from avocado seed: optimisation and application for removal of several emerging organic compounds, *Env. Sci. Poll. Res*, 25 (2018), 7647–7661.
- [3] M. Zhou, D. Han, X. Liu, C. Ma, J. Yang, Enhanced visible light photocatalytic activity of alkaline earth metal ions-doped CdSe/rGO photocatalysts synthesized by hydrothermal method, *Appl. Catal. B*, 172–173 (2015), 174–184.
- [4] D.S. Shtare, A.V. Shtareva, A.V. Syuy, M.V. Pereginiak, Synthesis and photocatalytic properties of alkaline earth metals bismuthates–bismuth oxide compositions, *Light Electron. Opt*, 127 (2015), 1414–1420.
- [5] N. Madhusudhana, K. Yogendra, K.M. Mahadevan, A comparative study on photocatalytic degradation of Violet GL2B azo dye using CaO and TiO<sub>2</sub> nanoparticles, *Eng. Res. Appl*, 2 (2012), 1300–1307.
- [6] K.D. Veeranna, M.T. Lakshamaiah, R.T. Narayan, Photocatalytic degradation of indigo carmine dye using calcium oxide, *Photochem*, (2015), 530570.
- [7] M.L. Ruiz Peralta, M. Sánchez-Cantú, E. Puente-López, E. Rubio-Rosas, F. Tzompantzi, Evaluation of calcium oxide in Rhodamine 6G photodegradation. *Catal. Today*, 305 (2018), 75–81.
- [8] G.S. Pozan, A. Kambur, Removal of 4-chlorophenol from wastewater: Preparation, characterization and photocatalytic activity of alkaline earth oxide doped TiO<sub>2</sub>, *Appl. Catal., B* 129 (2013), 409–415.
- [9] H. León-Santiesteban, K. Wrobel, S. Revahc, A. Tomasini, Pentachlorophenol removal by *Rhizopus oryzae* CDBB-H-1877 using sorption and degradation mechanisms. *Chem. Technol. Biotechnol*, 91 (2016), 65–71.
- [10] L.M.L. Nollet, Pentachlorophenol, Benzophenone, Parabens, Butylated Hydroxyanisole, and Styrene. In: L.M.L. Nollet ed, *Analysis of Endocrine Disrupting Compounds in Food*. Chapter 20. Blackwell Publishing Ltd.

- [11] Y. Shih, M. Chen, Y. Su, C. Tso, Concurrent oxidation and reduction of pentachlorophenol by bimetallic zerovalent Pd/Fe nanoparticles in an toxic water, *Hazard. Mater.* 30 (2016), 416–423.
- [12] Z. Khuzwayo, E.M.N. Chirwa, The impact of alkali metal halide electron donor complexes in the photocatalytic degradation of pentachlorophenol, *Hazard. Mater.* 321 (2018), 424–431.
- [13] A.M. Garbou, C.A. Clausen, C.L. Yestrebky, Comparative study for the removal and destruction of pentachlorophenol using activated magnesium treatment system, *Chemosphere* 166 (2017), 267–274.
- [14] C. Marinescu, M. Ben Ali, A. Hamdi, Y. Cherifi, A. Barras, Y. Coffinier, S. Somacescu, V. Raditoiu, S. Szunerits, R. Boukherroub, A highly efficient catalyst for heterogeneous activation of peroxymonosulfate for rhodamine B and pentachlorophenol degradation, *Chem. Eng.* 336 (2018), 465–475.
- [15] P. Baldoni-Andrey, Etude comparative de l'oxydation de composés aliphatiques en milieu aqueux par les procédés Fenton et photon-Fenton, thèse de doctorat, Université de Poitiers, Novembre (2001).
- [16] M. Rodriguez, Fenton and UV-vis based advanced oxidation processes in wastewater treatment Degradation, mineralization in wastewater treatment degradation, mineralization and biodegradability enhancement, Doctorat Université de Barcelone, Avril (2003).
- [17] M.C. Edelahi, Contribution à l'étude de dégradation in situ des pesticides par procédés d'oxydation avancés faisant intervenir le fer, Application aux herbicides phénylurées, Doctorat, Université de Marne-La-Vallée septembre (2004).
- [18] Eaux: Méthodes d'essai, recueil de normes françaises, Afnor Tec&Doc Ed., Paris, (1986).
- [19] Q. Lan, H. Liu, F. Li, F. Zeng, C. Liu, Effect of pH on pentachlorophenol degradation in irradiated iron/oxalate system, *Chem. Eng.* 168 (2011), 1209–1216.
- [20] M. Antonopoulou, D. Vlastos, I. Konstantinou, Photocatalytic degradation of pentachlorophenol by N-F-TiO<sub>2</sub>: identification of intermediates, mechanism involved, genotoxicity and ecotoxicity evaluation, *Photochem. Photobiol. Sci.* 14 (2015), 520–527.
- [21] X. Chang, G. Ji, Q. Sui, J. Huang, G. Yu, Rapid photocatalytic degradation of PCP–Na over NaBiO<sub>3</sub> driven by visible light irradiation, *Hazardous, Mater.* 166 (2009), 728–733.
- [22] X. Xue, K. Hanna, M. Abdelmoula, N. Deng, Adsorption and oxidation of PCP on the surface of magnetite: Kinetic experiments and spectroscopic investigations, *Appl. Catal. B.* 89 (2009),

- 432–440.
- [23] C. Ngamcharussrivichai, W. Wiwatnimit, S. Wangnoi, Modified dolomites as catalysts for palm kernel oil transesterification, *Mol. Catal. A: Chem*, 276 (2007), 24–33.
- [24] O. Ilgen, Reaction kinetics of dolomite catalyzed transesterification of canola oil and methanol, *Fuel. Process. Technol.* 95 (2012), 62–66.
- [25] M. Sánchez-Cantú, Ma. De Lourdes Ruiz Peralta, A.B. Galindo-Rodríguez, E. Puente- López, E. Rubio-Rosas, C.M. Gómez, F. Tzompantzi Calcium-containing materials as alternative catalysts in advanced oxidation process, *Fuel*, 198 (2017), 76-81.
- [26] L. Song, S. Zhang, A simple mechanical mixing method for preparation of visible-light-sensitive NiO–CaO composite photocatalysts with high photocatalytic activity, *Hazardous. Mater.* 174 (2010), 563–566.
- [27] J. Xie, Z. Zhou, Y. Liana, Y.J. Hao, P. Li, Y. Wei, Synthesis of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO composites for photocatalytic degradation of pentachlorophenol under UV–vis light irradiation, *Ceram. Int.* 41 (2015), 2622–2625.
- [28] S. Zhang, A new nano-sized calciumhydroxide photocatalytic material for the photodegradation of organic dyes, *RSC Adv.* 4 (2014), 15835–15840.
- [29] M. Antonopoulou, D. Vlastos, I. Konstantinou, Photocatalytic degradation of pentachlorophenol by N–F–TiO<sub>2</sub>: identification of intermediates, mechanism involved, genotoxicity and ecotoxicity evaluation, *Photochem. Photobiol. Sc.* 14 (2015), 520–527.
- [30] C. Ngamcharussrivichai, W. Wiwantnimit, S. Wangnoi, Modified dolomites as catalysts for palm kernel oil transesterification, *Mol. Catal. A: Chem*, 276 (2007), 24-33.
- [31] M. Mainguy, O. Coussy, Propagation fronts during calcium leaching and chloride penetration, *Eng. Mech.* 126 (2000), 250–257.
- [32] J. Saien, S. Khezrianjoo, Degradation of the fungicide carbendazim in aqueous solutions with UV/TiO<sub>2</sub> process; optimization, kinetics and toxicity studies, *Hazardous Mater.* 157 (2008), 269-276.
- [33] S. Singh, A. Garg, Performance of Photo-catalytic Oxidation for Degradation of Chlorophenols: Optimization of Reaction Parameters and Quantification of Transformed Oxidized Products, *Hazard. Mater.* 361 (2019), 73-84.
- [34] C.G. Silva, J.L. Faria, Photochemical and photocatalytic degradation of an azo dye in aqueous solution by UV irradiation, *Photochem. Photobiol A : Chem*, 155 (2003), 133–143.
- [35] I. K. Konstantinou, T. A. Albanis, TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations, *Appli. Catal. Environ.* (2004).

- [36] F. Bodéan, P.H. Deniard, Characterization of flue gas cleaning residues from European solid waste incinerators: assessment of various Ca-based sorbent processes. *Chemosphere* 51 (2003), 335–347.
- [37] K. Mehdi, S. Bendenia, G.L. Lecomte-Nana, I. Batonneau-Gener, F. Rossignol, K. Marouf-Khelifa, A. Khelifa, A new approach about the intercalation of hexadecyltrimethylammonium into halloysite: preparation, characterization, and mechanism, *Chem. Pap*, 73 (2019), 131–139.
- [38] J.A. Surface, P. Skemer, S.E. Hayes, M.S. Conrad, In situ measurement of magnesium carbonate formation from CO<sub>2</sub> using static high-pressure and -temperature <sup>13</sup>C NMR, *Environ. Sci. Technol*, 47 (2013), 119–125.
- [39] N.V. Chukanov, A.D. Chervonnyi, *Infrared Spectroscopy of Minerals and Related Compounds*. Springer, Switzerland, (2016).
- [40] R.M. Silverstein, G.C. Bassler, T.C. Morrill, *Spectrometric Identification of the Organic Compounds*, fifth ed, De Boeck Université, Bruxelles, (1998), (in French).
- [41] B.D. Mistry, *A Handbook of Spectroscopic Data Chemistry*, Oxford Book Company, Jaipur, India, (2009).
- [42] *Sadtler Spectra Handbook & Bio-Rad laboratories*, (2005) p. 143.
- [43] N.B. Colthup, L.H. Daly, S.E. Wiberley, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, 3rd ed, Academic Press, London, (1990).
- [44] YanWang, Qiang Gao, Qingliang You, Guiying Liao, Hua Xia, DongshengWang, Porous polyimide framework: A novel versatile adsorbent for highly efficient removals of azo dye and antibiotic, *Reactive and Functional Polymers* 103 (2016) 9–16.
- [45] B.C. Smith, *Infrared spectral interpretation : a systematic approach*, CRC Press LLC (1999) USA.
- [46] E. Pretsch, P. Bühlmann, M. Badertscher, *Structure Determination of Organic Compounds*, 4<sup>ème</sup> ed, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2009).
- [47] P. Larkin, *Infrared and raman spectroscopy: principles and spectral interpreta*, Elsevier Inc. (2011) USA.
- [48] X. Wang, J. Jia, Y. Wang, Combination of Photocatalysis with Hydrodynamic Cavitation for Degradation of Tetracycline, *Chemical Engineering Journal*, 315 (2017) 274-282.
- [49] M. Sánchez-Cantú, Ma. de Lourdes Ruiz Peralta, A.B. Galindo-Rodríguez, E. Puente-López, E. Rubio-Rosas, C.M. Gómez, F. Tzompantzi, Calcium-containing materials as alternative

catalysts in advanced oxidation process, *Fuel*, 198 (2017), 76–81.

[50] Z. Rappoport, *The Chemistry of Phenols, Part 1*, John Wiley & Sons Ltd, London, (2003).

[51] X. Fang, H.P. Schuchmann, C. Von Sonntag, The reaction of the OH radical with pentafluoro-, pentachloro-, pentabromo- and 2,4,6-triiodophenol in water: electron transfer vs. addition to the ring, *Chem. Soc.*, 2 (2000), 1391–1398.

### **CONCLUSION GENERALE**

L'objectif de cette thèse consistait à étudier l'élimination de pentachlorophénol (PCP) et la tétracycline (TC), par une dolomie modifiée. Il s'agit d'une dolomie, provenant du Djbel Téioualt (Ain M'lila), de formule  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  qui a été traitée à 700 et 800 °C. Les solides obtenus, nommés D700 et D800, ont été caractérisés par différentes techniques. Le choix de températures n'est pas arbitraire mais obéit à des considérations développées tout au long du chapitre II. La dolomie du Djbel Téioualt est constituée de MgO et de CaO. La perte au feu représente le pourcentage de dioxyde de carbone associé à ces deux oxydes. La valeur trouvée est de 46,5%, soit environ la moitié de la composition chimique globale. Le pourcentage d'impuretés est insignifiant, ne dépassant pas 1%.

La dolomie brute ne présente pas d'intéressantes propriétés telles que la surface spécifique et la porosité. Le traitement thermique permet l'amélioration de ces caractéristiques. Pour notre étude, nous avons choisi les températures 700 et 800 °C pour le traitement thermique de la dolomie car la décomposition de la dolomie commence à partir de 700°C selon la réaction suivante :



Le départ consécutif de  $\text{CO}_2$  associé à  $\text{MgCO}_3$  et  $\text{CaCO}_3$ , libère de l'espace, de sorte à promouvoir une certaine porosité et, de ce fait, entraîner une augmentation de la capacité de rétention.

La caractérisation par diffraction des rayons X a révélé que la dolomie brute est constituée, principalement, de  $\text{CaCO}_3$  et  $\text{MgCO}_3$ . A 700 °C, la dolomie se décompose en oxyde de magnésium et en carbonate de calcium sous forme de calcite. La décomposition totale de la calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) en CaO se manifeste à 800 °C. L'analyse par microscopie électronique à balayage, MEB, de la dolomie brute indique la présence de clivages ainsi qu'une orientation préférentielle des cristaux. Pour D800 et D700, les clichés mettent en évidence une texture moins compacte, plus aérée, due au départ de  $\text{CO}_2$  associé à CaO et/ou MgO.

L'adsorption d'azote à 77 K aboutit à des isothermes de type IV, d'après la classification IUPAC. Les solides dolomitiques présentent, de ce fait, une structure mésoporeuse. La détermination de la surface spécifique par BET a montré que le D800 possède la plus grande

## *Conclusion générale*

---

surface ( $32 \text{ m}^2/\text{g}$ ) suivi de D700 dont la valeur est de  $17 \text{ m}^2/\text{g}$ . La plus petite surface est attribuée à la dolomie brute avec une valeur de  $0,79 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Par la suite, nous avons examiné la possibilité d'utiliser les solides dolomitiques dans la récupération du PCP et de TC. L'étude cinétique a montré qu'un temps de 120 minutes est suffisant pour atteindre l'équilibre pour PCP et 240 min pour TC. Pour déterminer la vitesse et le mécanisme contrôlant le phénomène, quatre modèles cinétiques ont été mis à contribution: les modèles de pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre, diffusion intra-particulaire et Elovich. Les résultats montrent que l'adsorption suit le modèle de pseudo-second ordre. Ce modèle suggère que l'adsorption dépend du couple adsorbat-adsorbant. La quantité adsorbée augmente avec la température qui laisse entendre qu'il pourrait s'agir d'une chimisorption. Cette suggestion a été confirmée par le modèle d'Elovich qui s'applique parfaitement. Les faibles valeurs de  $\beta$ , associées à ce modèle, montrent qu'il est difficile de désorber les molécules de PCP et TC, à partir des solides dolomitiques.

Les isothermes sont de type S pour le PCP et la TC, d'après la classification de Giles et al. Ce type indique qu'il y a peu d'interaction entre les polluants et le solide à faible concentration. Cependant, à mesure que la concentration dans la phase liquide augmente, l'adsorption devient plus facile. Ce comportement s'explique par un effet synergique des molécules adsorbées qui facilitent l'adsorption de molécules supplémentaires grâce aux interactions adsorbat-adsorbat. Les isothermes sont décrites de façon convenable par le modèle de Freundlich pour les deux polluants. L'application du modèle de Redlich-Peterson convient parfaitement à l'adsorption du PCP sur les solides D700 et D800. En revanche, celui de Langmuir-Freundlich s'applique à l'adsorption de la TC sur Dbrute, D700 et D800. Un tel résultat était quelque peu attendu, car il s'agit de modèles qui tiennent compte des propriétés de surface du matériau, à travers le facteur d'hétérogénéité  $\beta$ . Les valeurs positives de  $\Delta G$  montrent que le processus mis en jeu est non spontané avec une possibilité de chimisorption. Ces valeurs diminuent avec la température, ce qui indique qu'on obtient une meilleure adsorption à haute température. La plus faible valeur de  $\Delta G$ , manifestée par D800 à  $55^\circ\text{C}$ , confirme sa capacité d'adsorption maximale dans le cas d'adsorption des deux polluants.

L'adsorption de PCP par les solides dolomitiques est endothermique car les  $\Delta H$  sont positives. De ce fait, le processus est favorisé par une augmentation de la température à travers l'activation des sites d'adsorption. Les valeurs positives de  $\Delta S$  suggèrent une augmentation du désordre à l'interface solide-solution.

## *Conclusion générale*

---

L'affinité évolue selon la séquence : D800 > D700 > Dbrute

D800 présente une excellente capacité d'adsorption, de l'ordre de 122,2 et 321 mg g<sup>-1</sup> pour le PCP et la TC, respectivement. Il adsorbe aussi très rapidement au cours des premières minutes du processus. Cette séquence pourrait s'expliquer par le fait que D800 possède la plus grande surface spécifique.

En plus des capacités adsorptives fort importantes de D800, nous avons voulu, également, évaluer ses performances en tant que catalyseur. Comme réaction catalytique, nous avons choisi la photodégradation de PCP et TC. Au préalable, le solide D800 a été modifié chimiquement par Ca<sup>2+</sup> en utilisant une solution de nitrate de calcium.

Le D800 étant composé d'oxydes de calcium et de magnésium CaO-MgO. L'introduction du cation dans la structure aboutit à la formation de l'oxyde CaO-MgO-CaO nommé CaD800.

La dégradation en absence de catalyseur a nécessité 4 heures de traitement avec un taux de dégradation de 85 %. L'élimination de PCP et TC en présence des différents solides dolomitiques montre que le meilleur catalyseur est l'échantillon échangé par le calcium CaD800. Ce dernier est composé de Ca(OH)<sub>2</sub>, CaO et MgO avec un rapport Ca/Mg de 1,44 (contre 1,29 pour D800) et possède une énergie de bande interdite de 3,28 eV. En présence de ce dernier, la photodégradation de PCP et TC a nécessité 1 heure seulement pour atteindre un taux de dégradation de 95 et 96,2%, respectivement.

L'emploi simultané de la photodégradation et des catalyseurs hétérogènes tels que le CaD800 permet de réduire considérablement la durée de la dégradation. L'avantage de la photocatalyse est le fait qu'il y a une importante production de OH<sup>•</sup> provenant des rayonnements UV et du catalyseur. La présence de ces radicaux, en excès, explique la dégradation accélérée du PCP et de la TC. Ce résultat est dû à l'activité catalytique de CaD800. L'excitation de CaD800 par des radiations UV génère un couple électron/trou positif qui participe à la formation des radicaux OH<sup>•</sup>. Ce processus n'explique pas à lui seul la dégradation presque complète du PCP (95%) et de TC (96,2%), puisque la différence entre la bande interdite du CaD800 (3,28 eV) et l'énergie de la lampe (3,40 eV) est réduite. La dégradation catalytique peut, également, être due à un processus d'électrodonation. En effet, les composés phénoliques sont connus comme étant des donneurs d'électron.

Au final, ce travail entre dans le cadre de la valorisation des matières naturelles locales qui peuvent s'avérer d'excellents adsorbants et photocatalyseurs pour la dépollution et catalyseurs pour les réactions telles que l'estérification.

## *Conclusion générale*

---

Comme perspectives, nous proposons :

- 1- Modification chimique de la dolomie à des fins catalytiques, sans passer par le traitement thermique ;
- 2- Extraction de MgO à partir de la dolomie ;
- 3- Adsorption de polluants en mode multisolutés.